

國立交通大學

顯示科技研究所

碩士論文

遲滯現象於雙極性有機薄膜電晶體中的抑制

**Suppression of Hysteresis in Ambipolar Organic  
Thin-Film Transistors**



研究生：余威寬

指導教授：陳方中 博士

中華民國九十八年七月

遲滯現象於雙極性有機薄膜電晶體中的抑制

# Suppression of Hysteresis in Ambipolar Organic Thin-Film Transistors

研究生：余威寬

Student : Wei-Kuan Yu

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  
National Chiao Tung University  
In Partial Fulfillment of the Requirements  
For the Degree of Master

In

Display

July 2009

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十八年七月

# 遲滯效應於雙極性有機薄膜電晶體中的抑制

學生：余威寬

指導教授：陳方中 博士

國立交通大學顯示科技研究所碩士班

## 中文摘要

本論文利用pentacene與PTCDI-C8兩種有機半導體作為主動層，製作成雙層結構的雙極性有機薄膜電晶體。由於在大氣環境下受到水、氧的影響，使N型通道電性難以在SiO<sub>2</sub>介電層上呈現，但若將介電層改為有機高分子材料後，即能夠在大氣環境下呈現N型通道的電性。由於介電層表面上可能含有氫氧根或其它電荷缺陷，造成電性上的遲滯現象，因此選用無氫氧根的高分子PVCN作為介電層可改善雙極性有機薄膜電晶體的遲滯現象。另外，經過電容特性曲線分析後，發現與傳統的單一極性點晶體不同，雙極性有機薄膜電晶體在正負閘極偏壓都會累積載子。最後將兩顆相同的雙極性有機薄膜電晶體串接作成反相器，發現其能夠操作在第一與第三象限，如此的雙極性反相器可以大量簡化複雜的電路設計。

# Suppression of Hysteresis in Ambipolar Organic Thin-Film Transistors

Student: Wei-Kuan Yu

Advisor: Dr. Fang-Chung Chen

Display Institute  
National Chiao Tung University

## Abstract

Suppression of hysteresis in ambipolar organic thin-film transistors (OTFTs) made of pentacene / N,N'-Dioctyl-3,4,9,10-perylenedicarboximide (PTCDI-C8) heterojunction structure have been demonstrated. Under ambient conditions, the n-channel performance is easily affected by water and oxygen, the devices made on SiO<sub>2</sub> surface only exhibited ambipolar properties in inert condition. However, using the hydroxyl-free polymers as the insulators, the devices could exhibit ambipolar characteristics under ambient condition. More importantly, we also observed that the hysteresis has been suppressed. Furthermore, from the capacitance-voltage measurements, we observed the ambipolar OTFTs 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

首先感謝我的指導教授陳方中博士，從一開始進來實驗室的時候，即很有耐心教導對於這塊領域還完全沒有概念的我，從基礎實驗上一步步跟著老師的腳步慢慢走向前去、逐漸地了解何謂雙極性有機薄膜電晶體？不時也在做實驗之餘，開導、分享一些自己的人生與實驗經驗。除了感謝老師在這兩年的時間內不但提供了眾多實驗機台、金錢也花了不少時間不只是教導我做實驗應該有的態度，也教導我在做人處事上應該注意的地方。

接著，感謝這兩年研究生生涯裡，有國璋、孝信、上傑、志力、喬舜、兆峰、立煒、一德、羅傑學長的指導與關心，在實驗方向與技巧上有你們的陪伴都是我的榮幸。尤其感謝國彰、孝信、上傑、志力，除了實驗上的問題常常找你們討論，讓你們花了很多時間在我身上，也常與我互相分享一些心情，讓我在苦悶的時候有一個抒解心情的窗口。

再來感謝呈祥、昱仁、太獅、曉芬、永軒、煒棋、政豪、信展、阿北、小黑、謹瑋、OYO、阿魯巴、志宇、涵味、阿干在我平常的日子裡增添不少活力、歡笑與憂愁，足足讓我在這小小地新竹的生活中彩繪上許多亮麗的顏色。

再來感謝我的同學，炳瑞、佳霖、文哲、冠霖、鈞銘、慙吉、歐陽、淑玲、麗芬、芸婷、浩翔、小揚、小賴、弋哥、丞富、毓筠、致維、TJ、益興、高銘、BBC、尤伯、歐趴、小白、柯柯、國徑、士豪，沒有你們一起分享這兩年的各種酸甜苦辣、一起奮鬥、一起努力、一起前進的話，心中將會少了很多東西。我只能說有你們在真好。

再來要感謝學弟，樂咖、阿達、阿凱、紹唐、浩智，有你們在我碩二趕畢業的時候陪我聊聊天、講講八卦、散散心，真的感謝你們給予我的歡笑。除了要在這麼緊湊的情況下進入狀況，也在之後人手不足的情況下要一人負責多項機台，真是辛苦你們了，之後的日子有困難我也會盡量幫忙。

最後感謝我的家人，沒有他們最後最後默默地一直支持，我也不可能會完成這麼多事情。未來，家人將是我不斷要回饋的地方，父母的偉大真的一生都報答不完。最後的最後，也感謝熊芮華在我畢業的這個時期闖進我的生活、陪伴著我度過畢業前這段時間。

## 目錄

中文摘要.....	iii
Abstract.....	iv
誌謝.....	v
目錄.....	vi
表目錄.....	viii
圖目錄.....	ix
第一章 序論.....	1
1.1 前言.....	1
1.2 有機薄膜電晶體發展史.....	3
1.2.1P 型有機薄膜電晶體.....	4
1.2.2N 型有機薄膜電晶體.....	6
1.3 有機薄膜電晶體之介電材料、相關結構與元件特性.....	7
1.3.1 有機薄膜電晶體之介電層材料.....	7
1.3.2 有機薄膜電晶體之結構.....	7
1.3.3 有機薄膜電晶體之操作模式.....	10
1.4 有機半導體材料的導電機制.....	10
1.4.1 偏極子(plaron)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).....	13
1.5 CMOS 反相器(CMOS inverter).....	14
1.6 電晶體量測上的各項重要參數.....	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.....	23
3.3 雙極性有機薄膜電晶體製作流程.....	26
3.3.1 基板清洗.....	26
3.3.2 有機介電層的製備.....	28
3.3.3 蒸鍍有機主動層.....	28
3.3.4 蒸鍍汲極和源極金屬.....	28
3.3.5 inverter 製作.....	29
第四章 實驗結果與討論.....	30
4.1 介電層的製備與比較.....	30
4.2 pentacene 在不同介電層上的表現.....	36
4.3 PTCDI-C8 在不同介電層上的表現.....	41
4.4 雙層結構在不同介電層上的表現.....	48

4.5 雙層結構之 Ambipolar OTFTs 電容特性探討.....	53
4.6 CMOS-like inverter.....	59
第五章 結論.....	63
第六章 未來展望.....	64
第七章 參考文獻.....	65



## 表目錄

表 3-1 實驗儀器目錄.....	23
表 4-1 PVCN 與 PMMA 的製程參數.....	30
表 4-2 接觸角量測儀器所使用的三種液滴之各個參數.....	35
表 4-3 SiO <sub>2</sub> 、PMMA、PVCN 介電層上不同液滴的接觸角角度及其表面能.....	35
表 4-4 40 nm 厚的 pentacene 在 SiO <sub>2</sub> 、PMMA、PVCN 介電層上，惰性環境和大氣 環境下的量測數據結果綜合比較.....	40
表 4-5 40 nm 厚的 PTCDI-C8 在 SiO <sub>2</sub> 、PMMA、PVCN 介電層上，惰性環境和大氣 環境下的量測數據結果綜合比較.....	47
表 4-6 大氣環境下，不同介電層上 ambipolar 之 N 型與 P 型電性量測結果.....	52
表 4-7 大氣環境下，PMMA 與 PVCN 介電層上 CMOS-like inverter 增益與雜訊邊際....	61





## 圖目錄

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	高分子有機介電層材料.....	7
圖 1-7	傳統 MOSFET 和 TFT 的結構圖.....	8
圖 1-8	有機薄膜電晶體結構圖，Top Contact 與 Bottom Contact.....	9
圖 1-9	(a)和(b)為局部化的 $\pi$ 鍵，(c)為非局部化的 $\pi$ 鍵.....	11
圖 1-10	能帶中 polaron 的產生機制示意圖.....	12
圖 1-11	載子自分子間傳導(hopping)示意圖.....	13
圖 1-12	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..	14
圖 1-13	OTFT 元件參數粹取示意圖.....	15
圖 1-14	OTFT 元件遲滯電性示意圖.....	18
圖 2-1	常見的雙極性有機薄膜電晶體結構.....	19
圖 2-2	(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 $I_d$ - $V_d$ .....	20
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.....	25
圖 3-3	FTIR 原理示意圖.....	26
圖 3-4	清潔矽基板順序.....	27
圖 3-5	清潔玻璃基板順序.....	27
圖 3-6	有機元件製作順序.....	29
圖 4-1	曝光後 PVCN 薄膜的 E-J 圖、PVCN 曝光前後結構式的變化與 Chan Eon Park 團隊實驗的 E-J 圖.....	31
圖 4-2	曝光前後 PVCN 薄膜之 FTIR 圖(上曲線為曝光後的光譜，下曲線為曝光前的光譜)。右邊則是鹽片(KBr)上 PVCN 薄膜的曝光示意圖.....	32
圖 4-3	$\text{SiO}_2$ 、ITO、PMMA、PVCN 表面的 AFM 圖.....	33
圖 4-4	$\text{SiO}_2$ 、PMMA 與 PVCN 表面上的 DI water 接觸角，其分別是 $24.1^\circ$ 、 $70.5^\circ$ 、 $86.7^\circ$ .....	33
圖 4-5	Owens-Wendt-Rabel & Kaelble 公式及線性關係圖.....	34
圖 4-6	惰性環境下， $\text{SiO}_2$ 、PMMA、PVCN 介電層上 40nm 厚 pentacene 之元件 I-V 量測結果.....	37
圖 4-7	大氣環境下， $\text{SiO}_2$ 、PMMA、PVCN 介電層上 40 nm 厚 pentacene 之元件 I-V 量測結果.....	38

圖 4-8	惰性環境下與大氣環境下，SiO <sub>2</sub> 、PMMA、PVCN 介電層上 40 nm 厚 pentacene 之元件 I-V 量測結果綜合比較(在 I <sub>D</sub> V <sub>D</sub> 與 I <sub>D</sub> V <sub>G</sub> 圖中 V <sub>G</sub> 與 V <sub>D</sub> 皆為 60 V).....	39
圖 4-9	(a)表面缺陷態的行程 (b)SiO <sub>2</sub> 介電層上經過各種 siloxane self-assembled monolayers (SAMs)修飾後的 F8BT 之 N 型通道特.....	41
圖 4-10	惰性環境下，SiO <sub>2</sub> 、PMMA、PVCN 介電層上 40nm 厚 PTCDI-C8 之元件 I-V 量測結果.....	42
圖 4-11	大氣環境下，SiO <sub>2</sub> 、PMMA、PVCN 介電層上 40 nm 厚 PTCDI-C8 之元件 I-V 量測結果.....	43
圖 4-12	惰性環境下與大氣環境下，SiO <sub>2</sub> 、PMMA、PVCN 介電層上 40 nm 厚 PTCDI-C8 之元件 I-V 量測結果綜合比較(在 I <sub>D</sub> V <sub>D</sub> 與 I <sub>D</sub> V <sub>G</sub> 圖中 V <sub>G</sub> 與 V <sub>D</sub> 皆為 60 V).....	45
圖 4-13	SiO <sub>2</sub> 、PMMA、PVCN 介電層上 7 nm 厚 PTCDI-C8 的 AFM 圖.....	46
圖 4-14	SiO <sub>2</sub> 、PMMA、PVCN 介電層上 40 nm 厚 PTCDI-C8 的 AFM 圖.....	46
圖 4-15	大氣環境下，SiO <sub>2</sub> 、PMMA、PVCN 介電層上雙層結構的 ambipolar I-V 電性圖....	49
圖 4-16	雙層結構中，底層的 pentacene 與上層的 PTCDI-C8 分別在 SiO <sub>2</sub> 、PMMA、PVCN 介電層上的 AFM 圖.....	51
圖 4-17	大氣環境下，SiO <sub>2</sub> 、PMMA、PVCN 介電層上的 ambipolar I-V 電性綜合比較圖.	52
圖 4-18	大氣環境下 SiO <sub>2</sub> 介電層上 MIS 結構的 C-V 特性曲線，(a) pentacene (5 nm)，(b) pentacene (5 nm) / PTCDI-C8 (30 nm)。其量測頻率為 100 Hz.....	54
圖 4-19	大氣環境下 PMMA 介電層上 MIS 結構的 C-V 特性曲線，(a) PTCDI-C8 (30 nm)，(b) pentacene (5 nm)。其量測頻率為 100 Hz.....	55
圖 4-19	大氣環境下 PMMA 介電層上 MIS 結構的 C-V 特性曲線，(c)雙層結構 pentacene (5 nm) / PTCDI-C8 (30 nm)。其量測頻率為 100 Hz.....	56
圖 4-20	大氣環境下 PVCN 介電層上 MIS 結構的 C-V 特性曲線，(a) PTCDI-C8 (30 nm)，(b) pentacene (5 nm)。其量測頻率為 100 Hz.....	57
圖 4-20	大氣環境下 PVCN 介電層上 MIS 結構的 C-V 特性曲線，(c)雙層結構 pentacene (5 nm) / PTCDI-C8 (30 nm)。其量測頻率為 100 Hz.....	58
圖 4-21	1988 年 Neudeck 團隊提出由 Ambipolar a-Si:H TFT 組成的 CMOS-like inverter 操作原理.....	59
圖 4-22	雜訊邊際的公式與電壓反轉曲線上定義 V <sub>OH</sub> 、V <sub>OL</sub> 、V <sub>IH</sub> 、V <sub>IL</sub> 位置圖.....	60
圖 4-23	大氣環境下，PMMA 介電層上的雙極性有機薄膜反相器特性曲線.....	61
圖 4-24	大氣環境下，PVCN 介電層上的雙極性有機薄膜反相器特性曲線.....	62
圖 6-1	Donghang Yan 團隊實驗的 I-V 電性圖與反相器特徵曲線.....	64

# 第一章 序論

## 1.1 前言

現今人類的生活已經和電子產品息息相關，相關電子技術也以增進人類的福祉與因應人類的需求為目標而研究發展。有機電子(Organic Electronics)因為具有輕、薄、短、小，以及可撓曲的特性，在近年來受到研究單位和業界的注目與研究。自從 1977 年 Macdiarmid<sup>[1]</sup>等人利用碘蒸氣參雜聚乙炔(Polyacetylene)可使其導電度大幅提升後，有機半導體和高分子材料從此迅速地研究開發。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, OTFT)<sup>[3]</sup>、有機太陽能電池(Organic Solar Cells)<sup>[4]</sup>等電子元件中。

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 使用於低階的無線射頻識別系統(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 1-6 新力發表的全彩可撓式顯示器(<http://www.ledinside.cn/node/255>)。

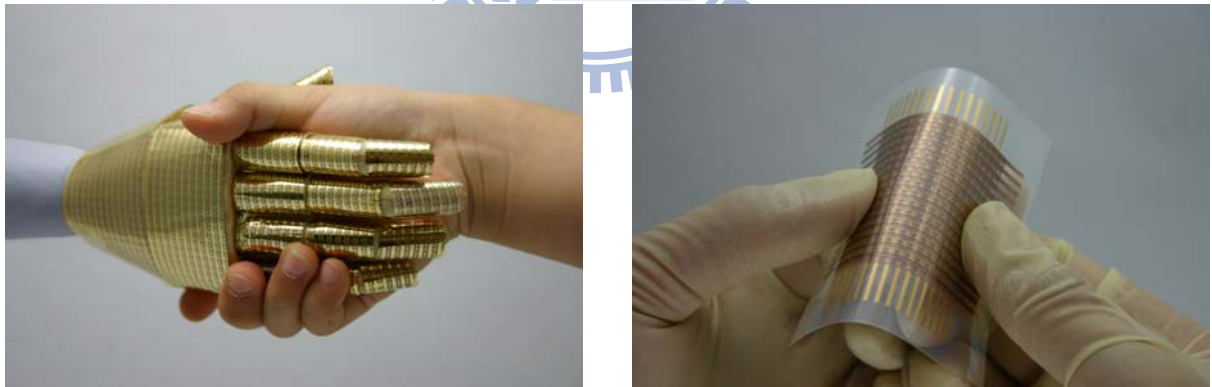


圖 1-7 電子機械手臂與壓力感測器(<http://www.ntech.t.u-tokyo.ac.jp/>)。

## 1.2 有機薄膜電晶體發展史

有機薄膜電晶體(OTFT)發展至今，已有二十多年的歷史。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，產生的是電洞通道或電子通道。

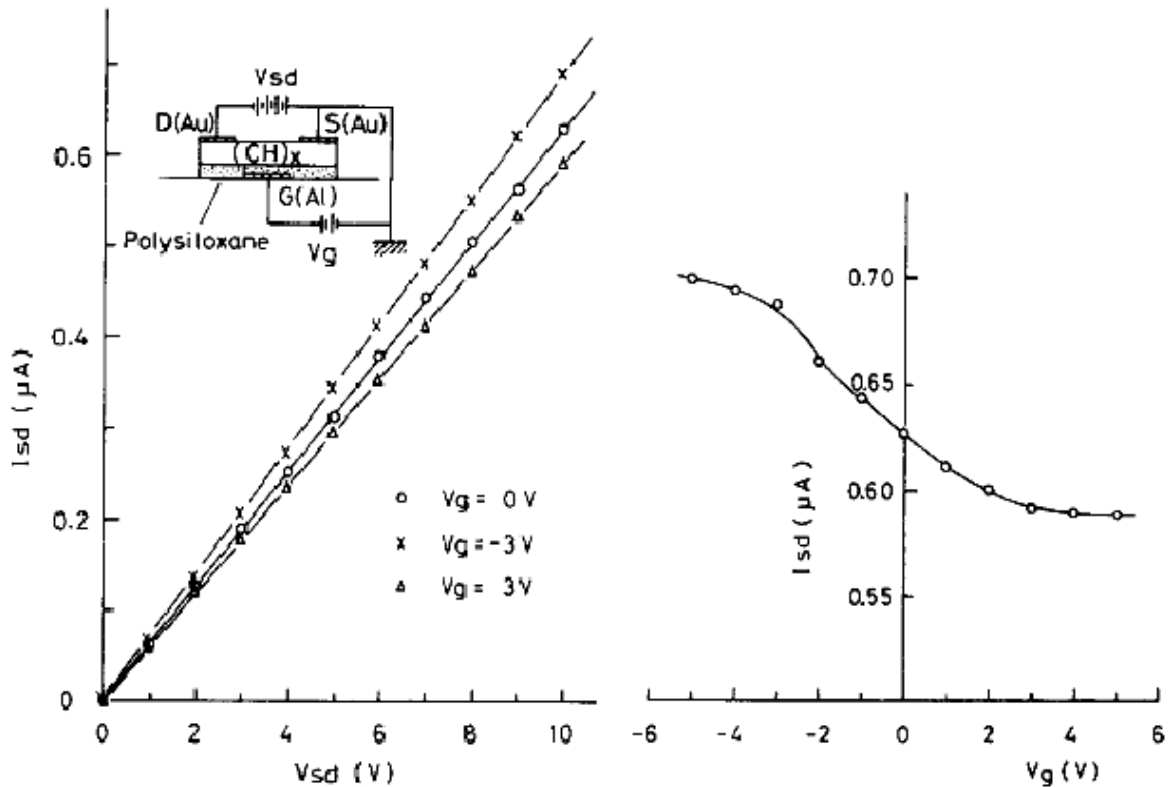


圖 1-8 1983 年的第一個 OTFT。<sup>[13]</sup>

### 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大氣環境下的穩定性為主，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大氣環境下中沒有良好的電性，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，可以在大氣環境下中穩定操作，且載子遷移率可達  $0.14 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ，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。

pentacene 為最常被使用的小分子半導體材料，其元件擁有極高的遷移率。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π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、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>

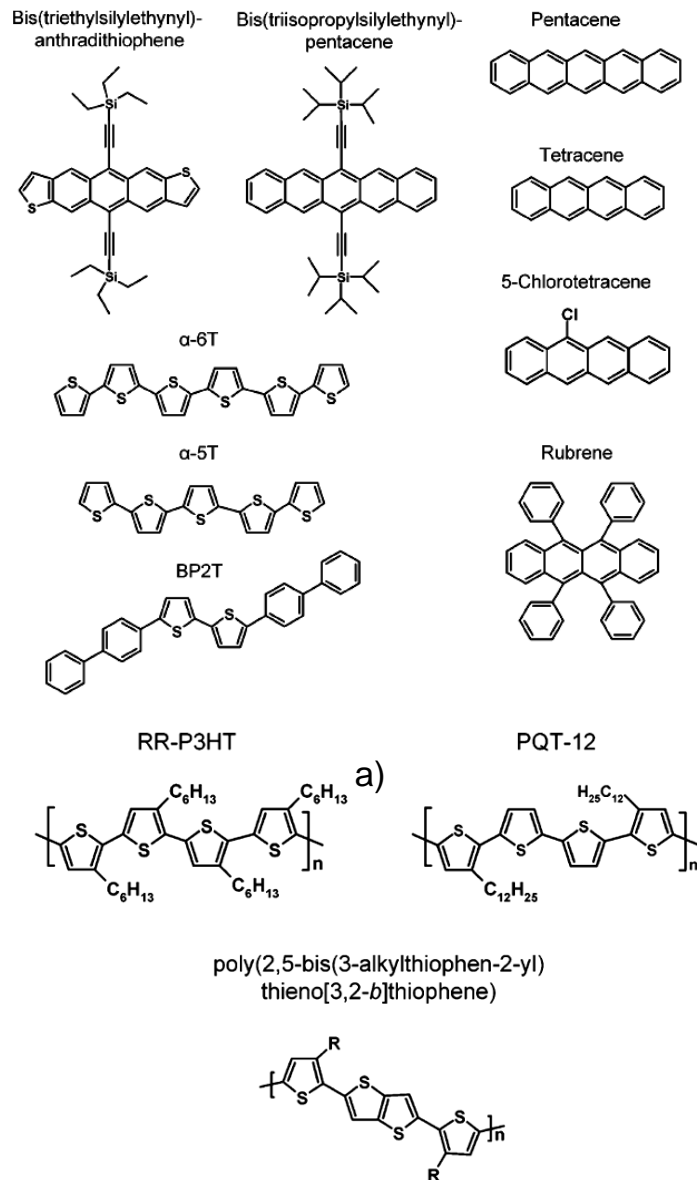


圖 1-9 P 型有機半導體材料(a)小分子(b)高分子。<sup>[21]</sup>

### 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 型元件要好的很多。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。

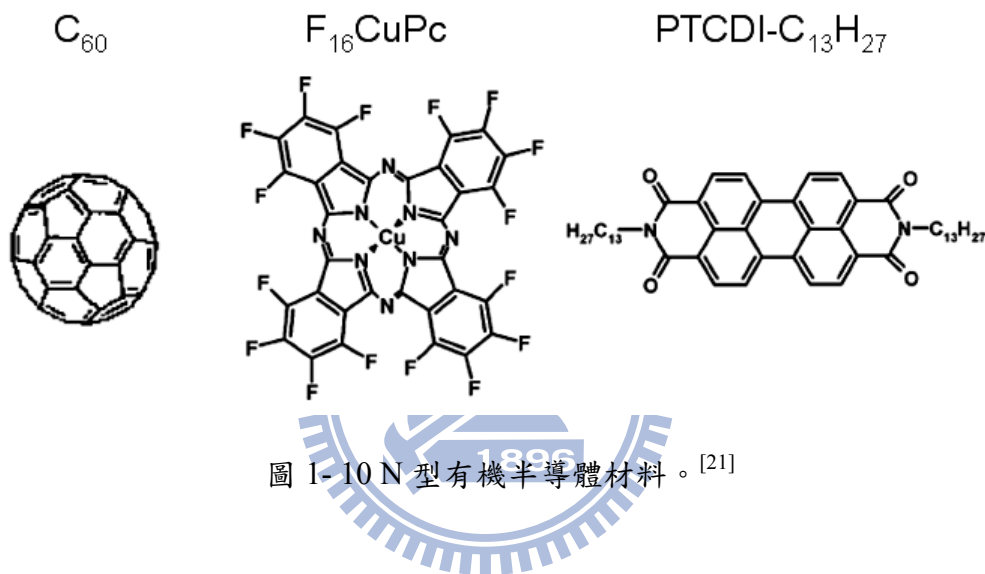


圖 1-10 N 型有機半導體材料。[21]

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大氣環境下中無法穩定量測，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-C8 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，為了解決大氣環境下穩定性的問題，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，例如氟原子，可提高電子親和力，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 天後仍可以在大氣環境下中穩定的操作。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>等人利用有機介電層 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大氣環境下中量測，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 有機薄膜電晶體之介電材料、相關結構與元件特性

#### 1.3.1 有機薄膜電晶體之介電層材料

一般傳統的場效電晶體以 SiO<sub>2</sub> 為介電層，然而大氣環境下的水、氧容易與有機半導體分子反應，對元件電性造成影響與衰減。在大氣環境下，SiO<sub>2</sub> 表面容易形成氫氧根 (SiOH) 的電子缺陷(traps)，導致 N 型通道的有機半導體元件電性特性難以呈現。因此利用有機高分子材料修飾或著是作為介電層，企圖不但改善 P 型通道的電性也使 N 型通道電性在大氣下能夠呈現，是每個實驗室團隊在努力研究的目標。目前為止，在有機薄膜電晶體中常見之修飾或介電層的高分子有機介電層有，PVP、PVA、Pams、PMMA、PVCN 等等。

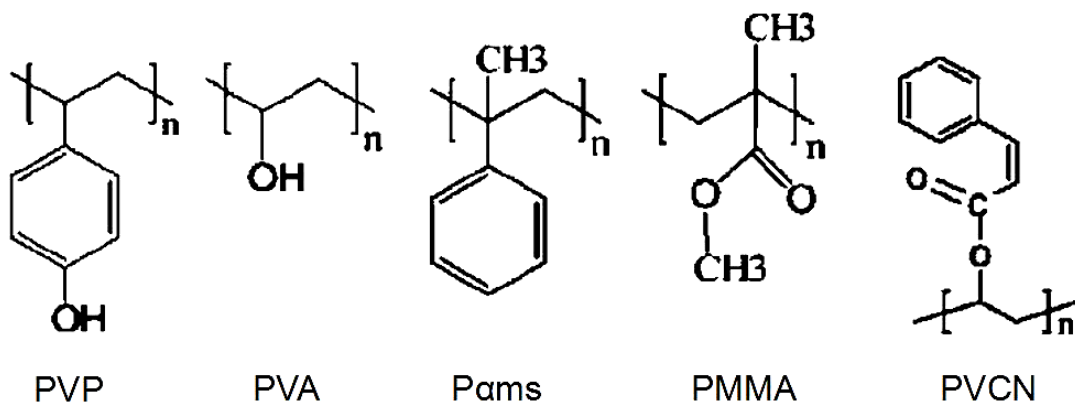


圖1-6 高分子有機介電層材料。<sup>[67][61]</sup>

#### 1.3.2 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。其構造最見的是金屬-介電層-半導體場效電晶體，介電層的部分若是氧化層 (Oxide)，即常見的金氧半場效電晶

體 (Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistors, MOSFETs), 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。若主動層選用無機的半導體材料, 則是一般的無機薄膜電晶體。

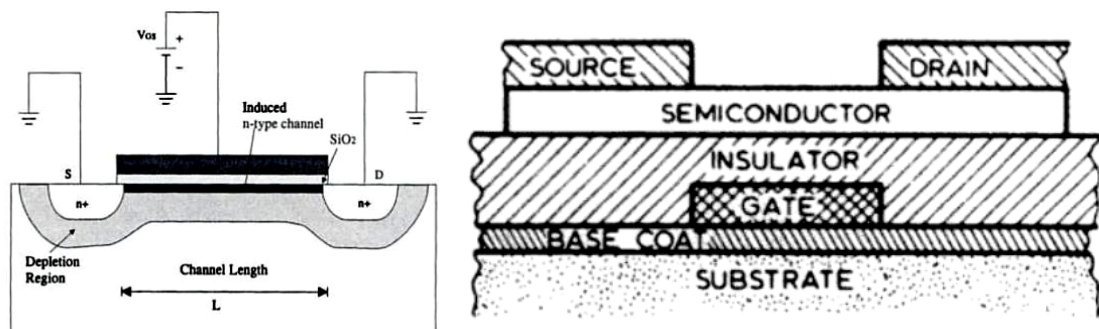


圖 1-7 傳統 MOSFET<sup>[59]</sup>和 TFT<sup>[60]</sup>的結構圖。

通常無機薄膜電晶體使用的材料為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,

後者僅可達約 $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 左右。這限制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。若將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)。第一個OTFT則是在1983年被製造出來，載子遷移率極低。之後隨著各種材料的合成與尋找具有更高載子遷移率的材料、更佳介電特性的介電層、改善電晶體結構、不同的製程方式等，逐漸將有機薄膜電晶體的效能提升，其中介電層合成要朝高阻值、高穩定性（減少水氣和氧氣的影響）、漏電流小、表面粗糙度小、載子捕捉缺陷少等方向發展。而使用有機材料的優點，除了上述的低溫製程、製程簡單、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上需要改進，第一：載子移動率通常不到 $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ，比起使用a-Si:H作為主動層的薄膜電晶體還更低，第二：操作與起始電壓偏高，會造成功率消耗過大，第三： $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$  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）。

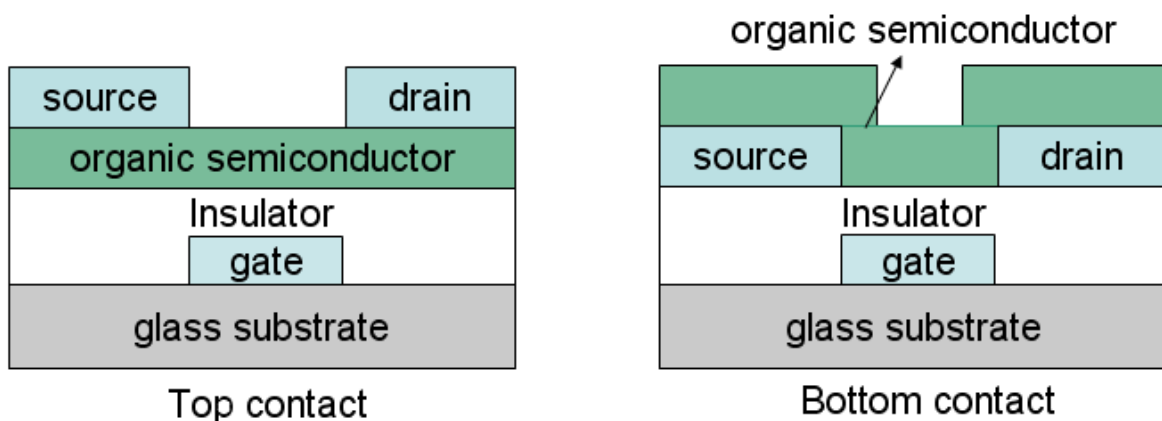


圖 1-8 有機薄膜電晶體結構圖，Top Contact 與 Bottom Contact。

若在製作元件時，先沉積電極後再蒸鍍有機主動層在電極上，稱此種構造為 bottom contact。相反，先蒸鍍有機主動層再沉積汲極和源極則稱為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附著性不佳，進而影響之後蒸鍍有機材料的成長，使界面電阻較大而影響元件特性。然而，top contact也有其缺點，因已經先蒸鍍了有機半導體材料，故很難使用微影方式來定義圖案，因此大多是利用shadow mask來定義元件的通道長度，如此就很難達到極小的線寬（極限約為40 $\mu\text{m}$ ）。因此若是希望作小尺寸元件的話，則需使用 bottom contact結構。由於 bottom contact的有機層是最後才成長的，因此可利用微影方式先定義極小的線寬後，再沉積有機層而達到小尺寸元件。

### 1.3.3 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。當閘極施加負偏壓時，半導體層與介電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，達特定的臨界電壓(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，轉變成具導通電子的 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。

## 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，若可以從原子和原子之間的 $\pi$ 鍵找出額外之電子，而並非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。然而 $\pi$ 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。

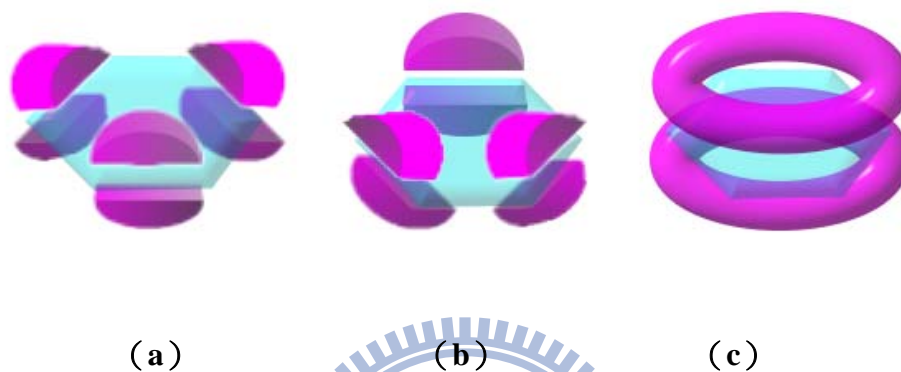


圖 1-9 (a)和(b)為局部化的 $\pi$ 鍵，(c)為非局部化的 $\pi$ 鍵。<sup>[27]</sup>

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。

目前有機材料中的載子傳導機制仍不明，尚未有一個科學家能夠真正的証實載子是如何傳導。而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。

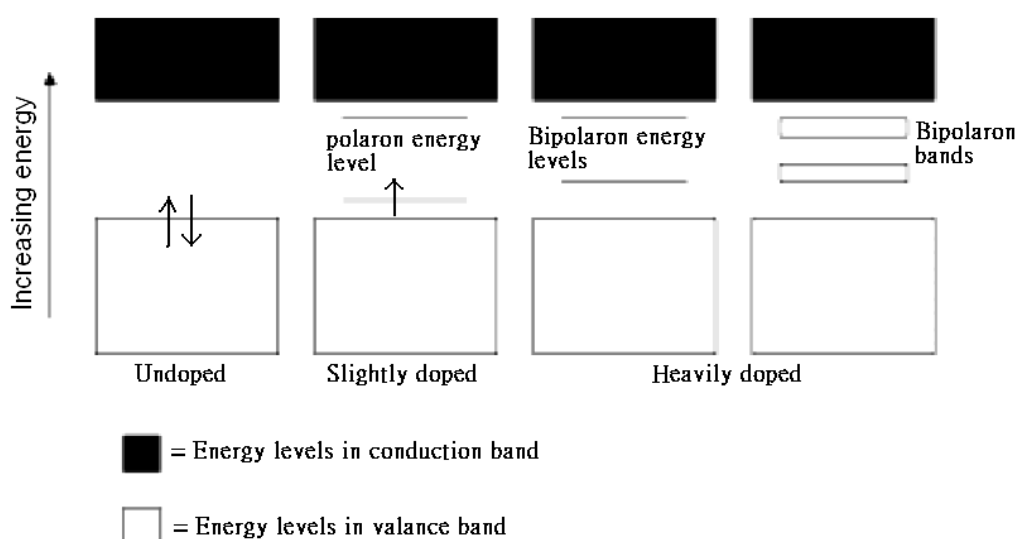


圖 1-10 能帶中 polaron 的產生機制示意圖。<sup>[28]</sup>

### 1.4.2 Hopping Model

共軛有機材料中電子是處於非局部狀態。Hopping model 將載子視為視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。這是因為載子的跳躍跟聲子有關，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。

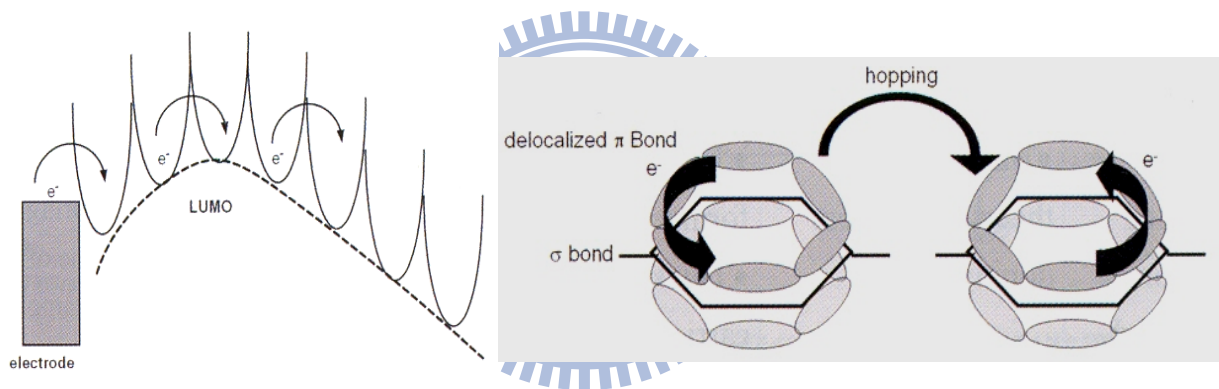


圖 1-11 載子自分子間傳導(hopping)示意圖。 [35]

### 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 目前是最常被用來計算 a-Si 中的電荷傳導方式。

### 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。

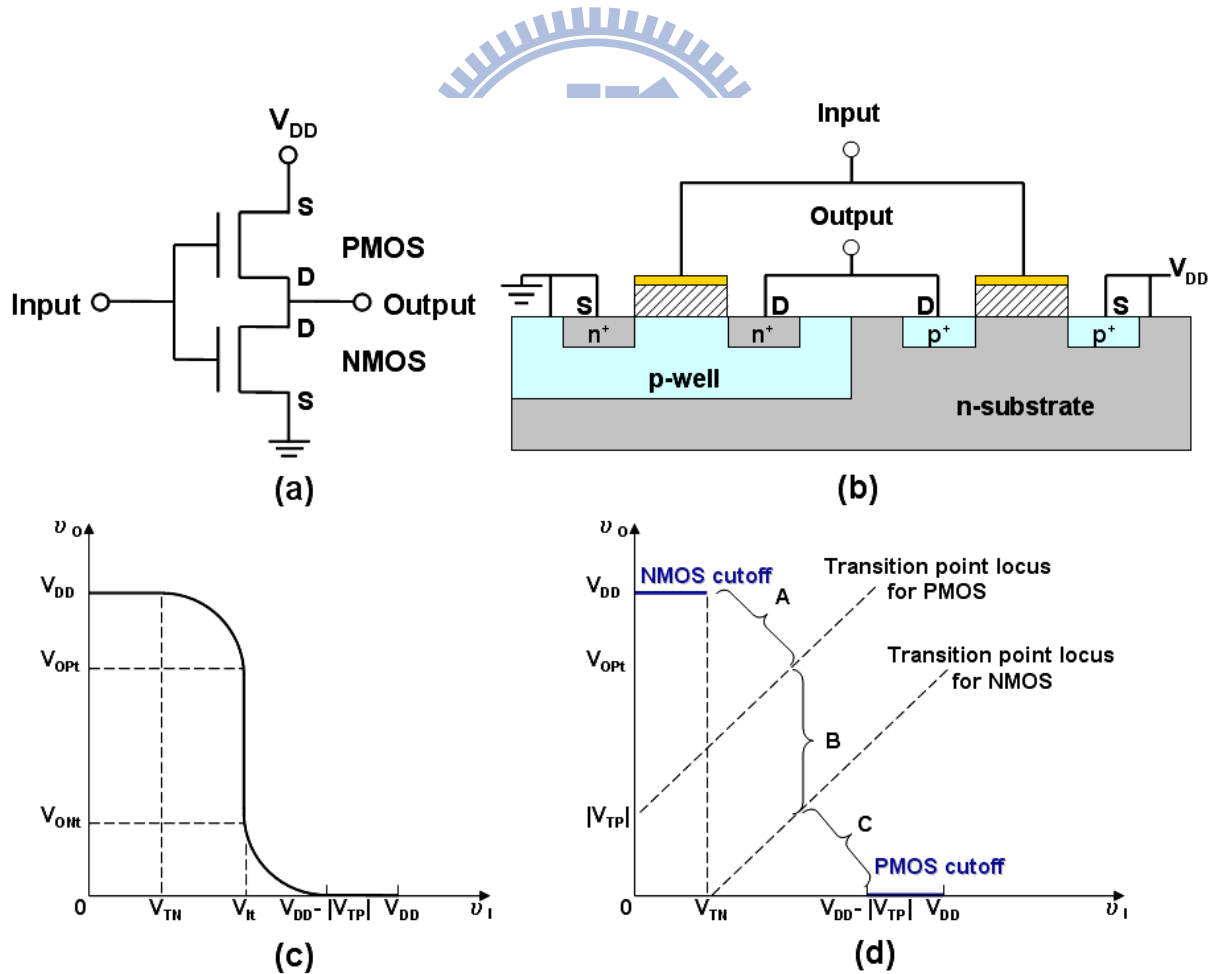


圖 1-12 CMOS inverter 的(a)電路圖、(b)結構圖、(c)電性圖和(d)內部電晶體操作狀態。<sup>[36]</sup>



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，是非常重要的一个參數，關係著小訊號的放大倍率，其中，NMOS 在 A 區和 B 區(見圖 1-13(d))是操作在飽和狀態，在 C 區則是操作在未飽和狀態，而 PMOS 卻是在 B 區和 C 區操作在飽和狀態，在 A 區則是未飽和狀態。現今，即便是再複雜的電路也是利用這基本的 CMOS inverter 原理去組織，藉由 0 和 1 的邏輯單位來傳遞和接收訊號。

## 1.6 電晶體量測上的各項重要參數

要判斷一顆有機薄膜電晶體的好壞，如同一般場效電晶體的主要判斷依據。不外乎載子遷移率(mobility)要大、起始電壓(threshold voltage)要低、整流開關比(on/off ratio)要高，以及遲滯效應(hysteresis)要小，亦都是電晶體是否優良且能夠穩定操作的重要依據。

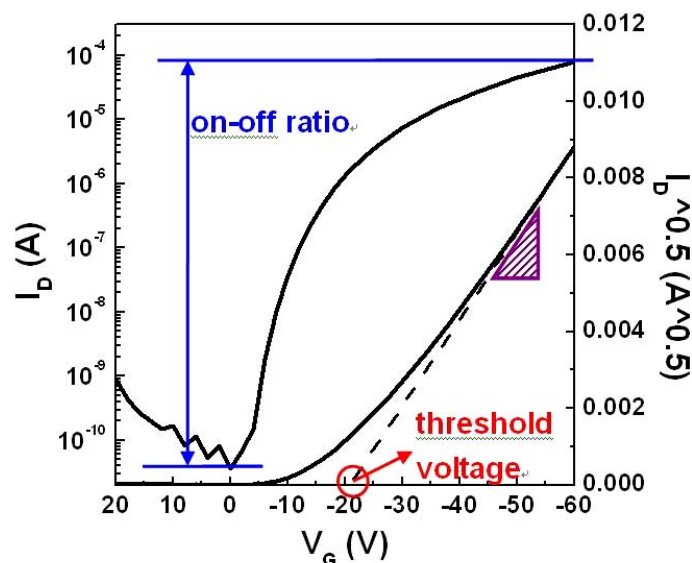


圖 1-13 OTFT 元件參數粹取示意圖。<sup>[21]</sup>

### (1) 載子遷移率 (mobility)

在外加電場下，載子在半導體材料中的傳輸能力，稱之為載子遷移率。載子遷移率值的求法又分為線性區和飽和區兩種，以下將一一介紹。

- (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、 $C_i$  則是介電層的電容值、 $\mu$  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：

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

將斜率與  $V_G$  作關係圖，可由圖中得到另一線性的斜率，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。閘限電壓值的求法亦分為線性區與飽和區兩種，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，其在薄膜電晶體中是相當重要的參數，這對於能否應用在電路上相當的重要。以圖 1-14 為例，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，是為一

顆良好的薄膜電晶體元件。

#### (4) 遲滯 (hysteresis)

遲滯是當對電晶體施加閘極電壓使其從關閉到開啟，再從開啟回到關閉來回掃描下臨界電壓值的改變。當閘極來回掃描時，其汲極走向卻不一致也就是所謂的遲滯迴路，如此將造成電晶體開關工作區之間的不穩定。

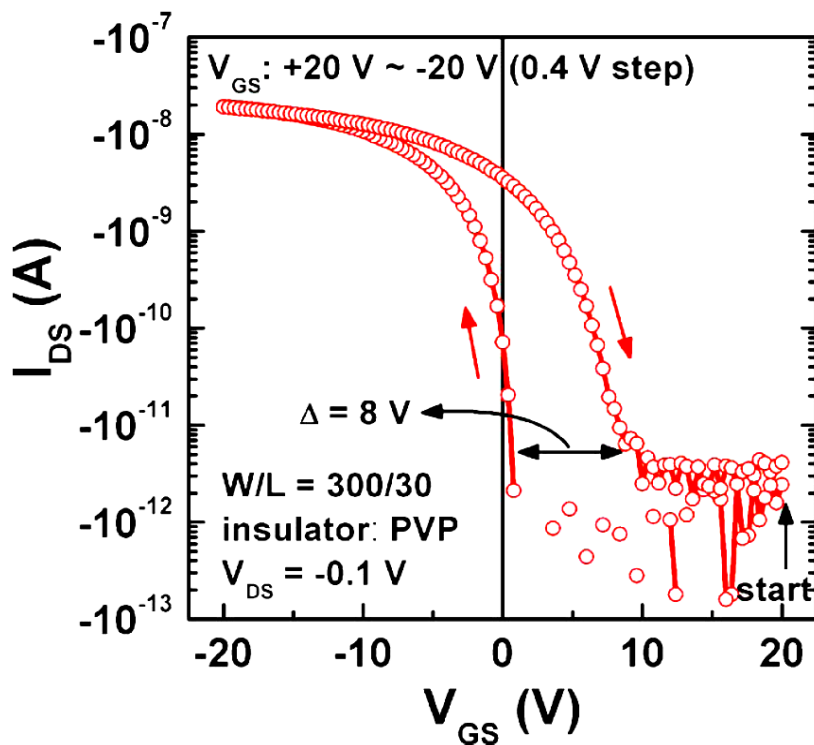


圖 1-14 OTFT 元件遲滯電性示意圖。<sup>[57]</sup>

## 第二章 研究背景與動機

由於有機材料有別於一般傳統無機材料的雙極性載子傳輸(ambipolar conduction)，多以單一載子的傳輸為主(unipolar)，因此若電路使用有機材料做為半導體主動層會造成設計上的許多困難與步驟繁複。有機材料有其成本低，製程簡單的優點，若能夠達到雙極性載子傳輸的話，對於未來的電路設計將會節省很多成本。目前雙極性有機薄膜電晶體主要有三種結構(圖 2-1)，雙層結構(bilayer)、混合結構(blend)和單一結構(single-component)。混合結構與單一結構都只有單層主動層，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。單一結構則是只有一種半導體材料卻可感應出兩種電性。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，呈現雙極性載子傳輸的特性。

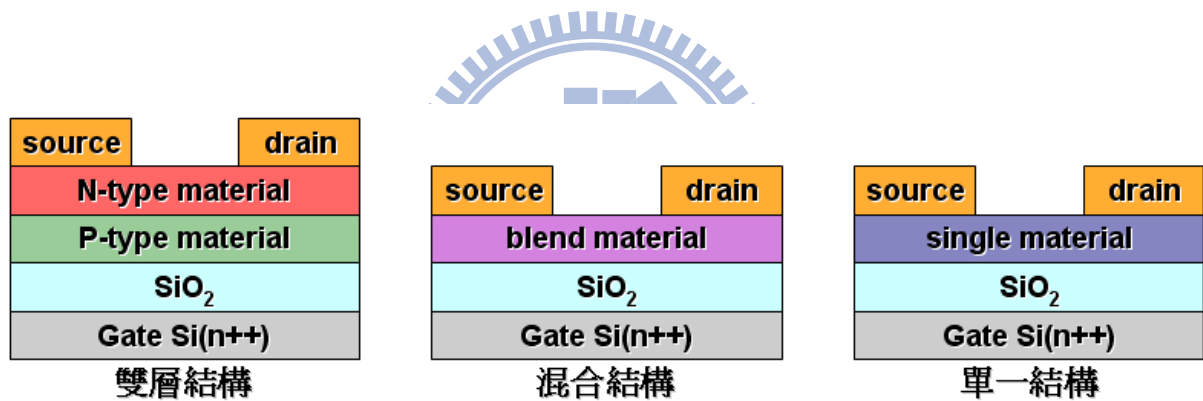


圖 2-1 常見的雙極性有機薄膜電晶體結構。

雙極性有機薄膜電晶體的工作原理如圖 2- 2<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。

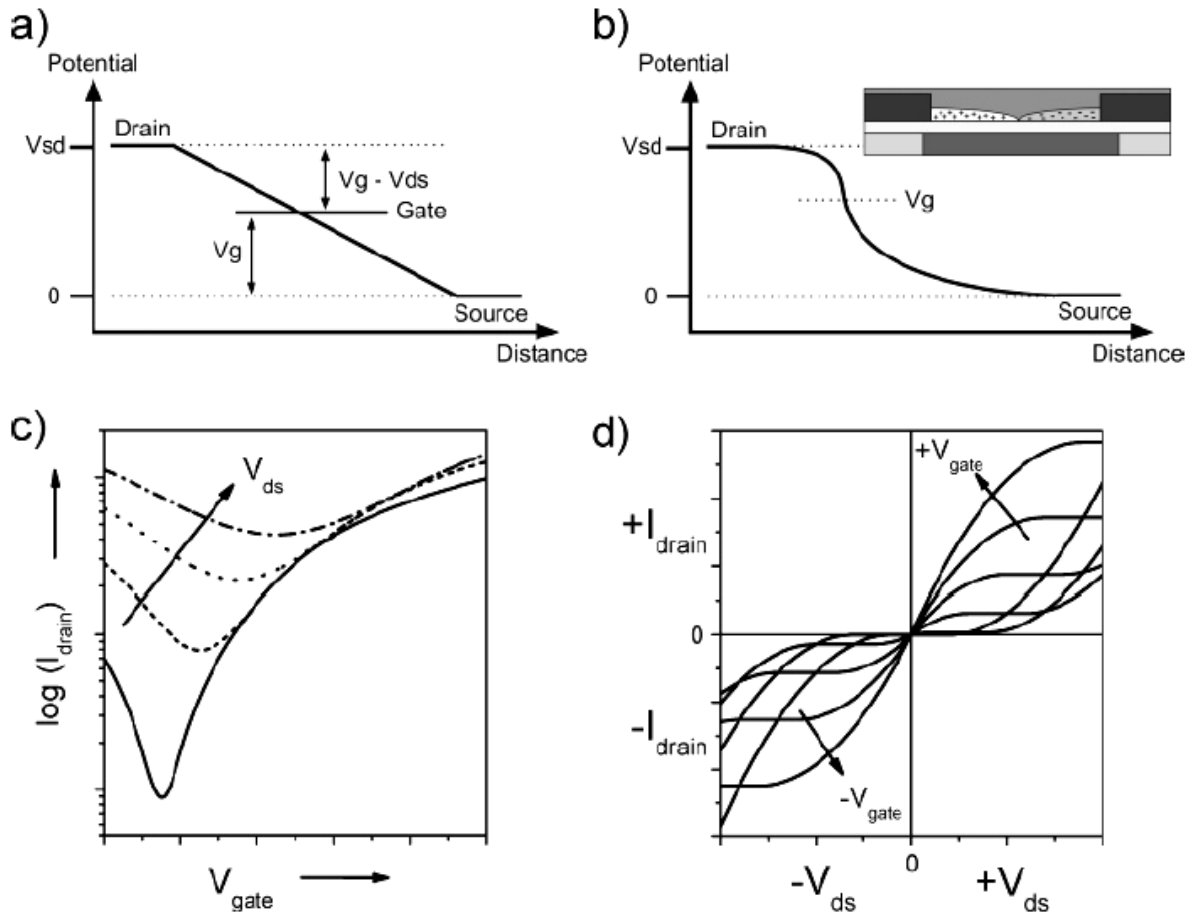
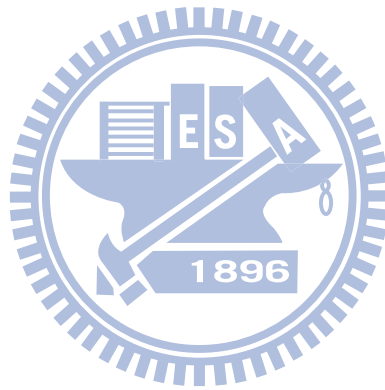


圖 2-2 (a)源極與汲極間通道對應的電位關係；(b)當源極與汲極和閘極間有一特定的電位時，通道中會同時累積電子和電洞；(c)(d)分別為雙極性電晶體的  $I_D-V_G$  和  $I_D-V_D$  圖。[21]

最近有關有機薄膜電晶體之雙極性傳輸研究中有研究團隊發現，影響該有機薄膜電晶體是P型或N型的因素，除了通道層的有機材料之外，還有一個關鍵因素是在閘極介電層之上<sup>[56]</sup>。一般常見的有機薄膜電晶體是以P型為主，除了因為N型有機材料在大氣中較不穩定易受水氧影響而較難以製備外，在閘極外加偏壓下，電洞的累積比起電子的累積更容易形成，因此一般常見的有機薄膜電晶體常常是僅具P型通道的特性。據研究中發現，位於閘極介電層與有機半導體通道層間之官能基是造成電子之捕捉 (traps) 捕缺的主因，因此提出以無捕陷 (trap-free) 的高分子有機層作為介電層，進而使得N型通道更易產生，使N型有機薄膜電晶體的製作更加簡易。

本論文將利用 pentacene 和 N,N'-Dioctyl-3,4,9,10-perylenedicarboximide (PTCDI-C8) 兩種有機材料製作成雙層結構的雙極性有機薄膜電晶體。其中，pentacene 屬於 P 型通道且在大氣環境下中穩定的有機半導體材料；PTCDI-C8 則是 N 型通道但難以在大氣環境下中不穩定的材料。我們利用 poly(methyl methacrylate) (PMMA) 與 poly(vinyl cinnamate) (PVCN) 作為有機介電層，使 N 型通道不但可以順利出現在大氣環境下呈現，且使電性上達到接近無遲滯現象。最後將 Ambipolar OTFTs 製作成反相器 (inverter)，且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

本實驗用重摻雜的 Si 晶圓或 ITO 玻璃，作為元件中的閘極。分別熱成長二氧化矽在晶圓上作為介電層與塗佈有機層介電層阻絕漏電流。我們主動層選用 pentacene、N,N'-Dioctyl-3,4,9,10-perylenedicarboximide (PTCDI-C8)分別為 P 型通道、N 型通道的有機半導體材料，分別自 Fluka 和 Adrich 購入。有機介電層的材料則用 poly(methyl methacrylate) (PMMA)與 poly(vinyl cinnamate) (PVCN)，也是自 Adrich 購入。PMMA 與 PVCN 的溶劑分別為甲苯(toluene)與二氯苯(DCB)。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( $H_2SO_4$ )、過氧化氫( $H_2O_2$ )、DI water、異丙醇(isopropanol, IPA)和丙酮(acetone)分別拿來清洗基板與培養皿。

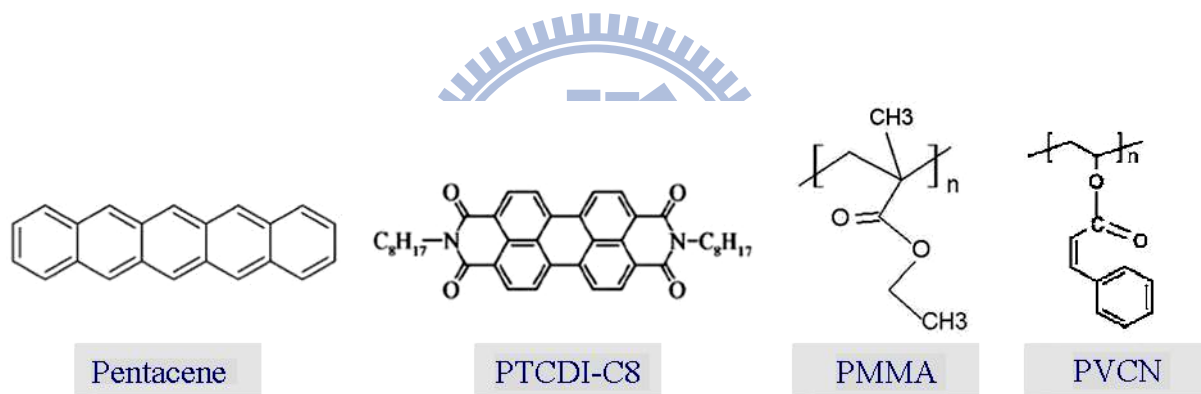


圖 3-5 本實驗所使用的有機材料。



### 3.2 實驗儀器

表 3-1 實驗儀器目錄。

中文名稱 (英文名稱)	廠牌型號	用途
紫外臭氧機 (UV-Ozone)	Jelight company Model No.42	去除基版表面有機物 殘留
旋轉塗佈機 (Spin coater)	Chemat Technology, KW-4A	高分子介電層之旋轉 塗佈
手套箱 (N <sub>2</sub> Glove Box)		在無水、無氧的環境下 做電性量測
紫外光曝光機 (UV light)	美國 UVP, UVGL-25	高分子介電層曝光光 源
熱蒸鍍機 (Thermal coater)	ULVAC, CRTM-6000	蒸鍍 pentacene、 PTCDI-C8 和金
原子力顯微鏡 (Atomic Force Microscope)	DI3100	量測薄膜表面形貌、厚 度
電流-電壓量測機台 (I-V parameter analyzer)	Keithley 4200	量測元件基本電性 以及電容
電容量測機台 (C-V measurement)	HP4284A	量測 MIM 與 MIS 電容
傅立葉轉換紅外光光譜儀 (FTIR)	Nicolet 380	藉紅外線光譜分析以 定性與定量定有機物
接觸角量測儀 (Contact angle)	Kruss Universal Surface Tester, GH100	量測薄膜表面的接 觸角與表面能

(1) UV-Ozone 紫外臭氧機：

藉紫外光照射氧氣分子形成臭氧，以臭氧燃燒基板上的有機污染物，並通入大量的乾淨空氣去除污染分解物。

(2) Spin Coater 旋轉塗佈機：

藉離心力的原理成膜，由轉速大小和塗佈時間控制薄膜厚度。

(3) N<sub>2</sub> Glove Box 手套箱：

由於一般有機半導體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，實驗中部分電性量測即在手套箱中進行。

(4) UV light 紫外光曝光機：

產生紫外光光源，用來對介電層曝光使其反應，光源分 254nm 以及 365nm。

(5) Thermal Evaporator 熱蒸鍍機：

一般的小分子有機材料或金屬材料，因為難溶於溶劑中成液態而無法使用藉由旋轉塗佈成膜。此時，常見的方法就是利用熱蒸鍍的方式成膜。在熱蒸鍍機腔體中，置入欲蒸鍍的材料(例如 pentacene)和基板後，將腔體抽至高真空的狀態，以避免高溫加速氧化和提高蒸鍍品質。待至高真空狀態後，通電使坩鍋受熱而蒸發氣化 pentacene 成膜，並透過遮罩去定義元件圖形。

(6) Atomic Force Microscope(AFM) 原子力顯微鏡：(Dimension 3100)

原子力顯微鏡(AFM)購於 DI instrument，屬於掃描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。

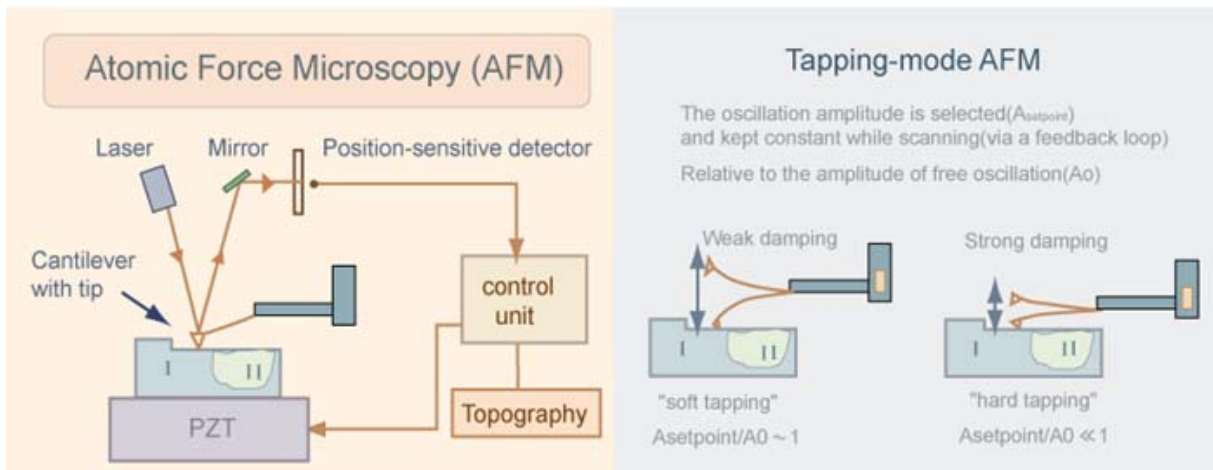


圖 3-2 AFM 基本架構與 Tapping-mode AFM 基本原理。<sup>[43]</sup>

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

常見的半導體元件量測機台。藉探針去接觸元件表面，以通電壓或電流擷取所想要的資訊。例如：量測二極體電性、電晶體的  $I_d-V_d$  和  $I_d-V_g$  特性曲線等。

(8) C-V measurement 電容量測機台：(HP4284A)

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

(9) Fourier Transform Infrared Spectroscopy(FTIR)傅立葉轉換紅外光光譜儀：(Nicolet 380)

FTIR利用干涉儀產生干涉波，照射至樣品後，再由電腦轉換成紅外光光譜。藉助於紅外線光譜的分析，以確定有機物的定性與定量。相較於傳統的IR光譜儀，FTIR光譜除了高解析度之外( $<0.1\text{cm}^{-1}$ )，其頻率的再現性也非常高。此外，輸出能量大、頻率高準確度、高精準度以及光譜掃描時間短也都是FTIR的優點。本實驗藉FTIR確定PVCN曝光前後的鍵結情形。

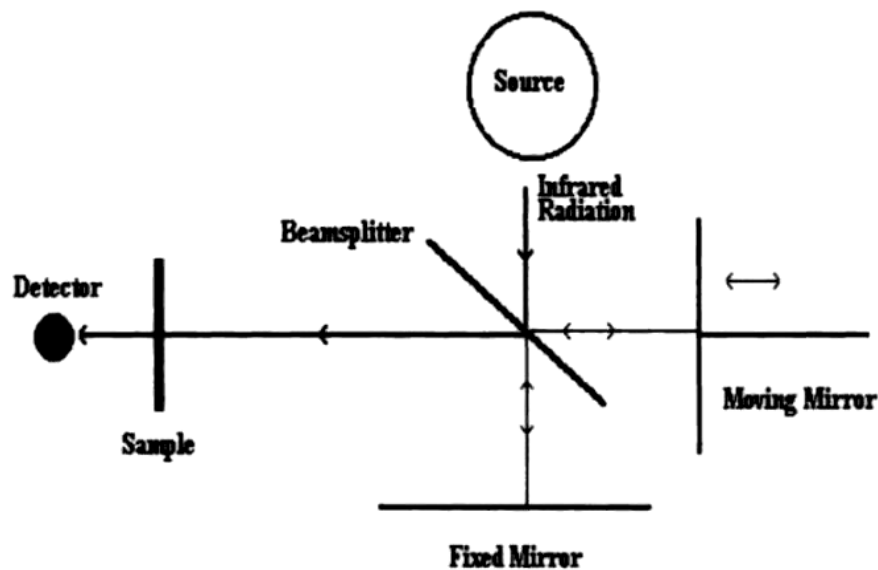


圖 3-3 FTIR 原理示意圖。[58]

(10) Contact angler 接觸角量測儀：

利用三種液體，去離子水(DI Water)、二碘甲烷(diiodo-Methane)、[乙二醇](#)(Ethylene glycol)滴在基板表面量測其接觸角，再利用其之表面張力(Surface Tension)、分散相(Disperse Part)、極性向(Polar Part)參數套用公式求基板的表面能。其中接觸角藉由 Young- Laplace公式法估算交角度大小；基板的表面能藉由Owens-Wendt-Rabel & Kaelble公式法求得。

### 3.3 雙極性有機薄膜電晶體製作流程

矽基版的部份，以 n 型重摻雜的矽晶圓作為元件的閘極，經由高溫爐管成長 2000Å 的 SiO<sub>2</sub> 作為閘極介電層。玻璃基板的部份，以片電阻為 7~10 Ω/sq 的 ITO 作為元件的閘極。兩者皆切割成 20 mm×20 mm 的破片後，經過基板清洗、有機介電層製備、蒸鍍有機主動層、蒸鍍汲極與源極金屬，雙極性有機薄膜電晶體便製作完成。

#### 3.3.1 基板清洗

由於本實驗的矽基板已長有 SiO<sub>2</sub>，所以清洗矽基板的 RCA clean 的步驟為依據做簡

化。首先將基板固定於鐵氟龍架，置入燒杯，沖洗 DI water 5 分鐘，再置入硫酸杯，浸泡於  $H_2SO_4:H_2O_2=3:1$  (450 ml:150 ml) 的混合溶液中，利用  $H_2SO_4$  去除  $SiO_2$  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  $100^\circ C$  的烘箱內 8 小時以上去除表面剩餘的水分。

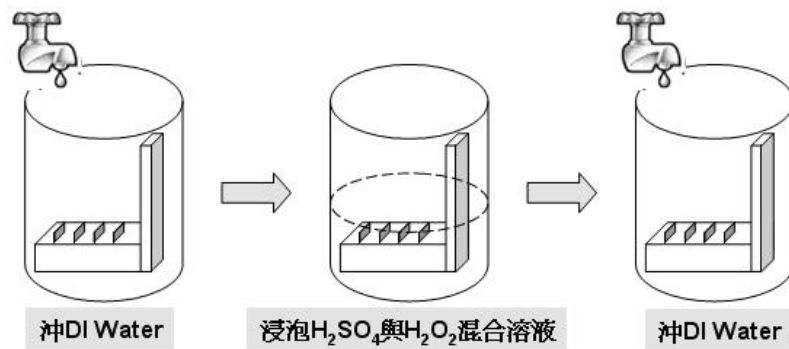


圖 3-4 清潔矽基板順序。

玻璃基板以 detergent 搓洗數次後，再以 DI water 沖洗乾淨。將元件基板固定於鐵氟龍架，浸泡於 acetone 的燒杯中用石英震盪器清洗 20 分鐘後，再浸泡於 IPA 的燒杯中用石英震盪器清洗 20 分鐘。用氮氣槍將基板吹乾。最後將基板置於約  $100^\circ C$  的烘箱內 8 小時以上去除表面剩餘的水分。

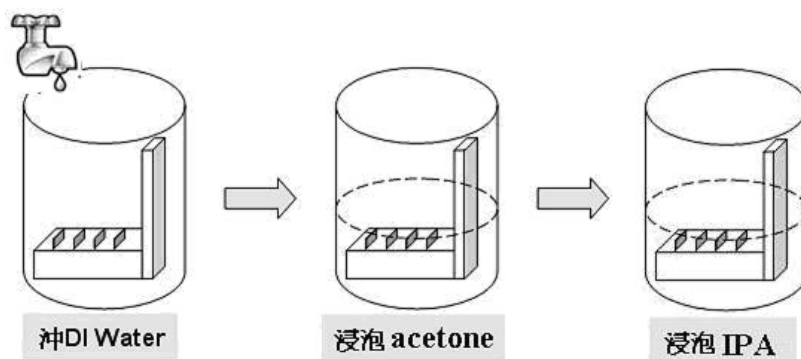


圖 3-5 清潔玻璃基板順序。

### 3.3.2 有機介電層的製備

本實驗選用的有機介電層為 poly(methyl methacrylate) (PMMA) 與 Poly(vinyl Cinnamate) (PVCN)，各自溶於無水的 toluene 和 Dichlorobenzene (DCB) 溶劑中，配成約 7 wt% 與 11 wt% 濃度的溶液等待溶解均勻。塗佈有機介電層前，先將基板經過 UV-Ozone 清潔處理，接著各用不同的塗佈時間和轉速於基板上成膜。塗佈完畢後，PMMA 的基板置於加熱器上加熱 100°C 烤 60 分鐘，以完全去除 toluene。PVCN 則是加熱 80°C 預烤 10 分鐘後，用光源為 254 nm 的曝光機下曝光 90 分鐘，再用 100°C 烤 60 分鐘，以完全去除 DCB。

### 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 PTCDI-C8 製作之電晶體在惰氣環境下量測電子載子遷移率可達  $0.6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ，以 Ambipolar 電性匹配的目標下，此材料之載子遷移率比較能夠和 pentacene 匹配。將基板和裝滿主動層有機材料的坩鍋置入熱蒸鍍機，將腔體的壓力抽至約  $3 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-6}$  torr 後，先蒸鍍 pentacene 再蒸鍍 PTCDI-C8，皆是利用鎢絲線圈加熱坩鍋以氣化蒸鍍有機材料，待鍍率穩於  $0.4 \text{ \AA/s}$  時，打開遮板開始蒸鍍到想要的厚度。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。

### 3.3.4 蒸鍍汲極和源極金屬

金屬蒸鍍的部份，將 Au 錠置於鎢舟上，控制通過鎢舟的交流電流使鎢舟加熱至高溫將 Au 熔化蒸發，控制蒸鍍速率約  $1.5 \text{ \AA/s}$ ，附著於有機主動層上，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  $800 \text{ \mu m}$ ，通道長度(channel length)為  $70 \text{ \mu m}$ 。

### 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，差別僅是蒸鍍金屬時，選用不同的 shadow mask，使兩顆相同元件的汲極相連接起來。

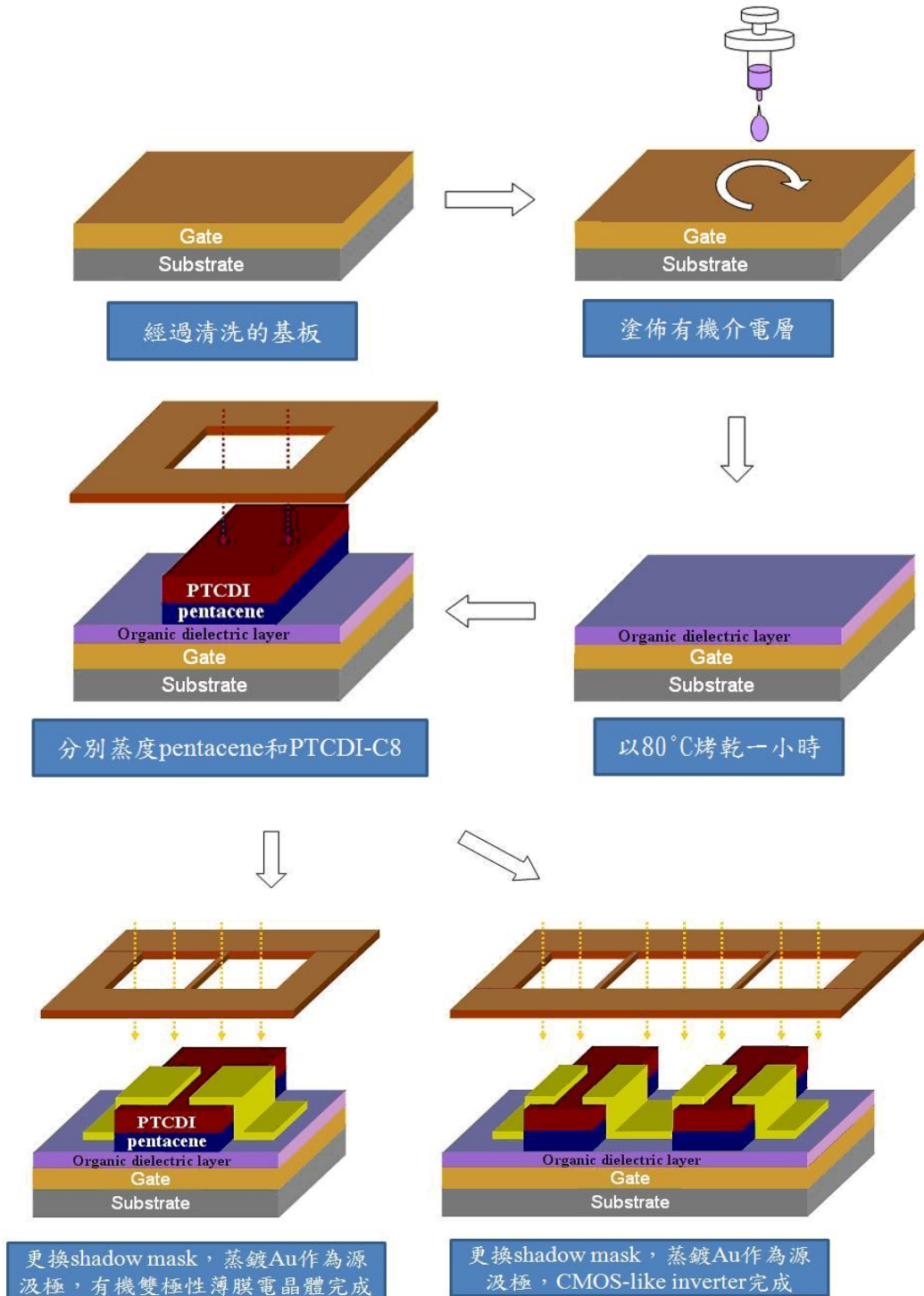


圖 3-6 有機元件製作順序。

## 第四章實驗結果與討論

本實驗探討的是不同介電層下雙層結構的 Ambipolar OTFTs。根據研究發現，閘極介電層與有機半導體之間的官能基會造成電荷捕捉(traps)<sup>[63]</sup>，因此我們嘗試用無捕捉(trap-free)效應的高分子有機材料作為介電層以改善 Ambipolar OTFTs 的遲滯效應。高分子有機物上，我們選用 PMMA 和 PVCN 作為介電層，並與 SiO<sub>2</sub> 為介電層的元件電性作比較；小分子有機半導體上使用 pentacene 和 PTCDI-C8 堆疊成雙層結構，呈現雙載子(Ambipolar)傳輸特性；源極與汲極，使用金作為接觸電極。藉由改良閘極介電層以達到高效率與小遲滯效應的雙載子傳輸特性之薄膜電晶體。最後結合兩顆相同的雙極性電晶體做成類似 CMOS 結構的 inverter。

### 4.1 介電層的製備與比較

本實驗所使用的介電層有 SiO<sub>2</sub>、PMMA、PVCN。其中有機介電層的製程參數如表 4-1。Chan Eon Park<sup>[61]</sup>團隊曾發表 PVCN 可藉由曝露在 254 nm 波長的光下，使 PVCN 分子鏈間互相鍵結(cross-link)加強 PVCN 薄膜的抑制漏電能力，當 PVCN 作為介電層時，可使 pentacene 為主動層的薄膜電晶體達到無遲滯效應。因此我們嘗試將 PVCN 這個材料應用在雙層結構之 ambipolar OTFTs 的閘極介電層上，期望亦能達到無遲滯效應的雙極性特性。並且同時製作元件在 SiO<sub>2</sub> 與 PMMA 介電層上，比較不同介電層電性的差異。

表 4-1 PVCN 與 PMMA 的製程參數。

製程參數	wt%	Spin Speed	Thickness	Capacitance	Pre-Baking	Exposing	Post-Baking
PMMA	11 wt%	50s 3000rpm	1000nm	3.09 nF/cm <sup>2</sup>	-	-	100°C 1hr
PVCN	7 wt%	120s 600rpm	400nm	2.22 nF/cm <sup>2</sup>	80°C 10m	90m	80°C 1hr



Chan Eon Park<sup>[61]</sup>團隊的實驗中，發現經過曝光的 PVCN 薄膜，其漏電流將遠遠小於未曝光的 PVCN 薄膜，如圖 4-1。我們首先將曝光前後的 PVCN 薄膜上鍍上一層鋁做成 Metal Insulator Metal (MIM) 結構後，測量電流密度與電場強度與文獻<sup>[61]</sup>、SiO<sub>2</sub>、PMMA 介電層的漏電流做比較。結果發現曝光後的 PVCN 薄膜，其電流密度對於電場的趨勢與文獻所發展的 cross-linked PVCN 結果一致。從圖 4-1 不同介電層的漏電流比較發現，電場強度在 1.5 MV/cm 時，pristine PVCN 的電流密度高達  $1 \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>，cross-linked PVCN 的電流密度達  $8 \times 10^{-8}$  A/cm<sup>2</sup>，PMMA 的電流密度達  $6 \times 10^{-11}$  A/cm<sup>2</sup>，SiO<sub>2</sub> 的電流密度僅有  $3 \times 10^{-11}$  A/cm<sup>2</sup>。相較之下，cross-linked PVCN 雖然大幅加強介電能力，但與 PMMA、SiO<sub>2</sub> 介電層相比仍然遜色許多。

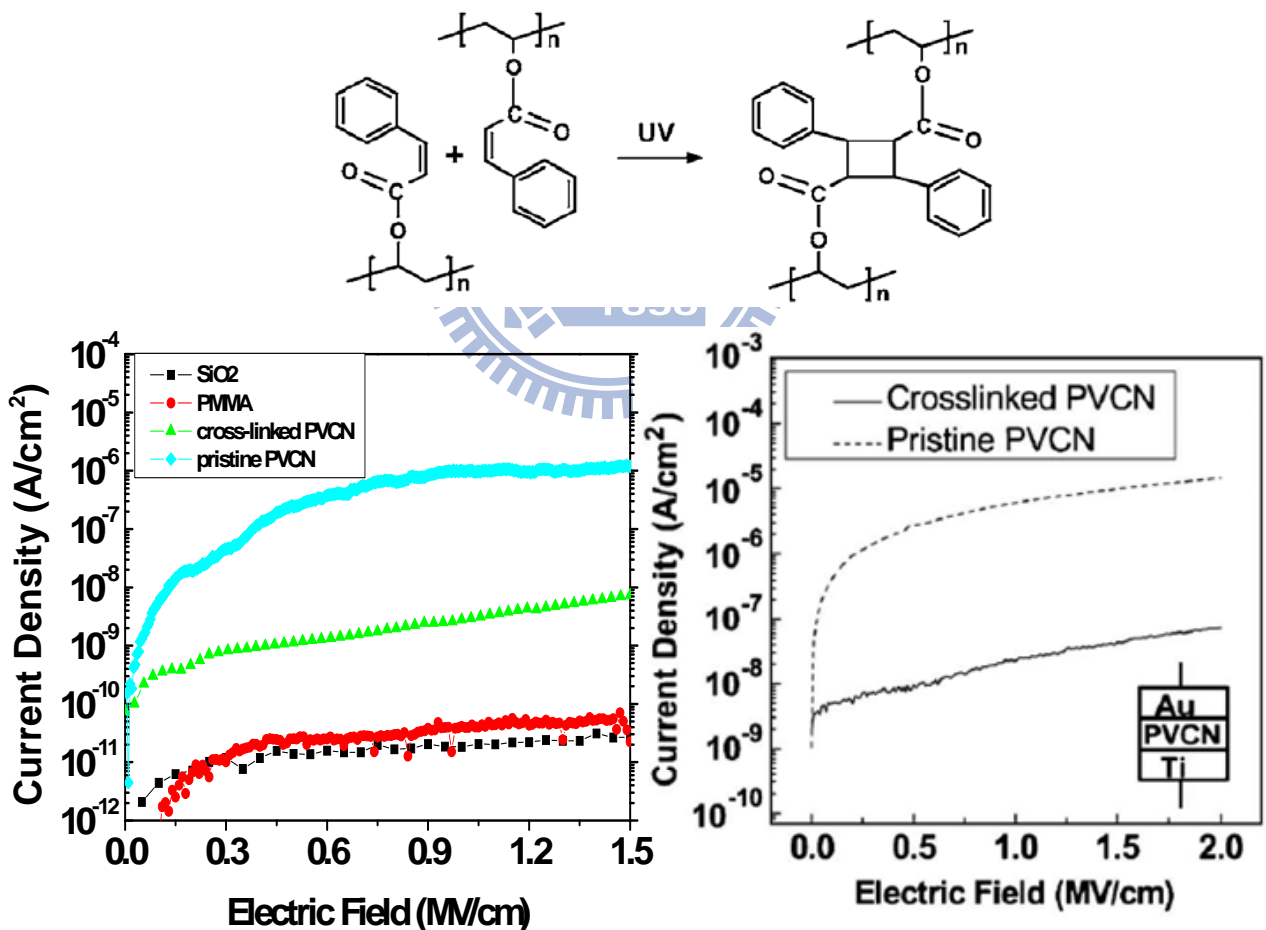


圖 4-1 曝光後 PVCN 薄膜的 E-J 圖、PVCN 曝光前後結構式的變化與 Chan Eon Park 團隊實驗的 E-J 圖。<sup>[61]</sup>

同樣 Chan Eon Park<sup>[61]</sup>團隊的實驗中，利用 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) 比較曝光前後的 PVCN 薄膜發現，曝光後的 PVCN 分子間會彼此鍵結 (cross-linked)，如圖 4-1 上面的 PVCN 分子間結構變化示意圖。因為對 PVCN 曝光會打斷 C=C 與 C-H 鍵，其 FTIR 的紅外線光譜上可以發現 C=C 與 C-H 鍵共振吸收峰的消失。因此我們利用 FTIR 的紅外線吸收光譜檢驗曝光前後的 PVCN 薄膜分子鍵結差異，如圖 4-2，其上曲線是曝光後的 PVCN，下曲線是曝光前的 PVCN。由圖中可以發現分別在  $863\text{ cm}^{-1}$  和  $1635\text{ cm}^{-1}$  峰值的消失和峰值減弱，其  $863\text{ cm}^{-1}$  的位置代表 C-H 鍵結的共振吸收， $1635\text{ cm}^{-1}$  的位置代表 C=C 的共振吸收。由 FTIR 的光譜結果看到曝光後的 PVCN，C-H 峰值幾乎完全消失了且 C=C 峰值的強度很大程度地衰減，其結果顯示曝光後的 PVCN 分子間確實有 cross-link 反應，然而未完全消失的 C=C 共振吸收峰，推測可能是曝光並未使 PVCN 薄膜完全彼此鍵結、反應。

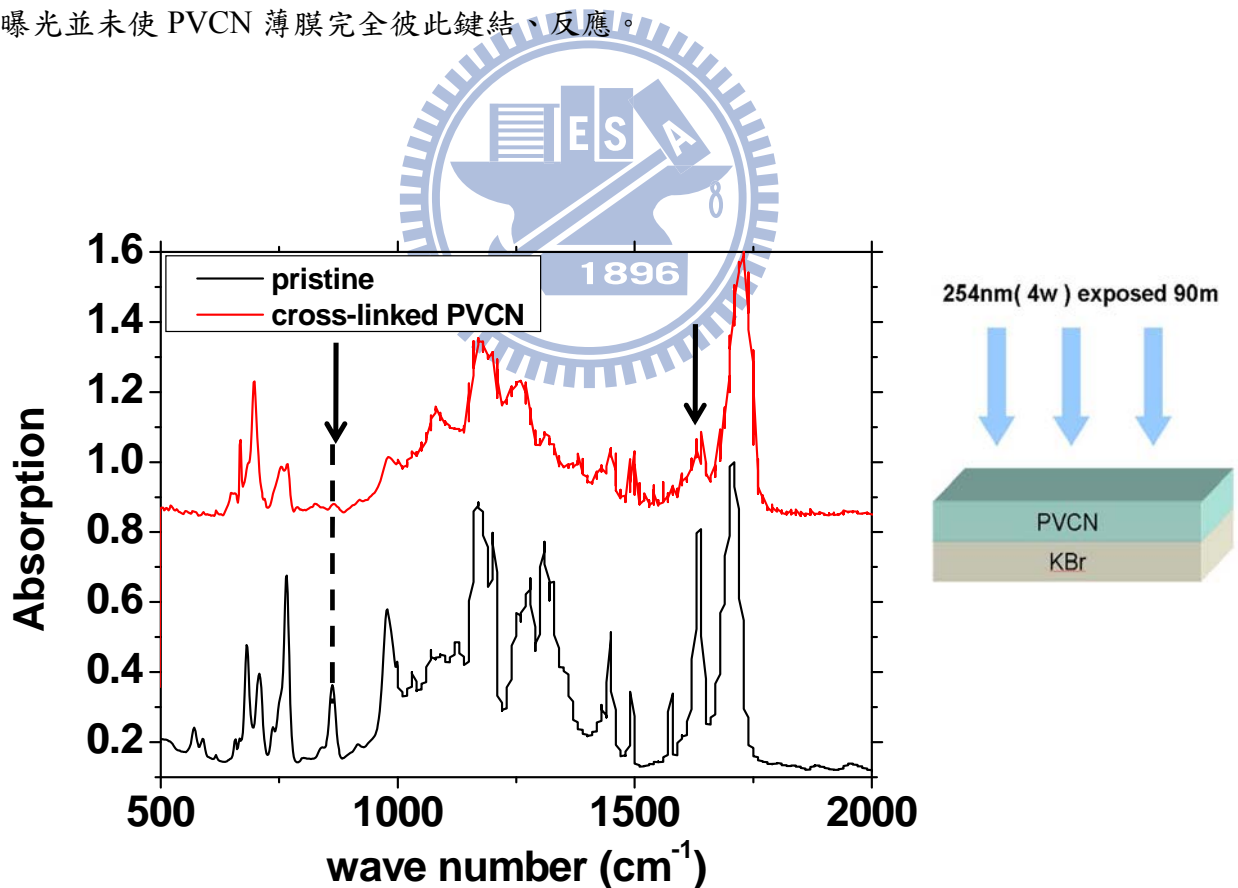


圖 4-2 曝光前後 PVCN 薄膜之 FTIR 圖(上曲線為曝光後的光譜，下曲線為曝光前的光譜)。右邊則是鹽片(KBr)上 PVCN 薄膜的曝光示意圖。

圖 4-3 是 SiO<sub>2</sub>、ITO、PMMA 與 PVCN 的表面型態。由圖中可以發現 ITO 的 Ra 為 4.26 nm，在旋轉塗佈 PMMA 和 PVCN 介電層之後，兩者的表面型態差異不大皆在 0.32 ~ 0.33 nm。比較不同介電層的表面後，發現旋轉塗佈有機介電層的表面只比水平爐管熱成長的 SiO<sub>2</sub> (Ra = 0.28 nm) 表面粗糙些。實驗結果顯示所使用的三種介電層表面皆很平坦，因此介電層的表面型態將不會是影響元件電性的關鍵。

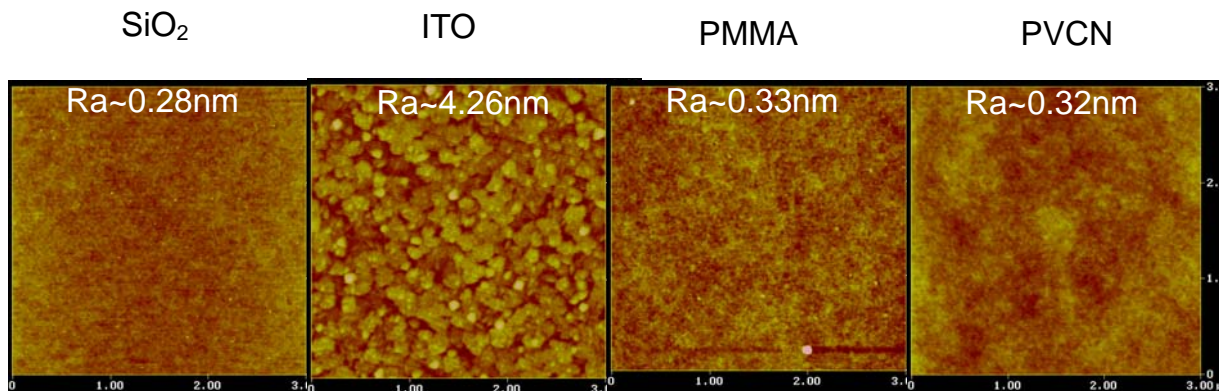


圖 4-3 SiO<sub>2</sub>、ITO、PMMA、PVCN 表面的 AFM 圖。

透過對 SiO<sub>2</sub>、PMMA 與 PVCN 介電層表面的接觸角量測求得表面能，如表 4-3 所示。並藉 DI water 液滴的接觸角觀察介電層間彼此的親水與疏水差異，如圖 4-4 所示。接觸角的估算是用 Young-Laplace 公式法求得，其公式法雖然最複雜，但是卻是角度量測上最為精準、角度範圍最廣的公式法。由圖 4-4 中可以發現，三種介電層的疏水性強弱分別是 PVCN > PMMA > SiO<sub>2</sub>，其中以 PVCN 的接觸角 86.1° 最大，其表面最為疏水。而一般來說，有機材料比較容易附著在疏水性強的表面上，因此可以推測在 PVCN 表面上沉積的有機材料，其附著性會比較強。

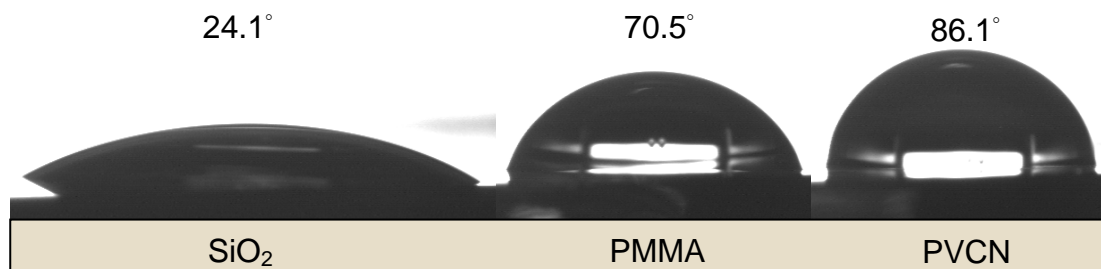


圖 4-4 SiO<sub>2</sub>、PMMA 與 PVCN 表面上的 DI water 接觸角，其分別是 24.1°、70.5°、86.7°。

本實驗的表面能利用Owens-Wendt-Rabel & Kaelble (OWRK) Method求得，圖 4-5 是 Owens -Wendt-Rabel & Kaelble Method與其計算方式，由圖可知此公式必須使用至少兩種液滴才能求得其表面能，而本實驗中接觸角的量測將使用三種不同的液滴，如表 4-2 所示，分別是：去離子水 (DI Water)、二碘甲烷 (diiodo-Methane)、[乙二醇](#) (Ethylene glycol)，以及不同液滴的表面張力 (Surface Tension)、分散相 (Disperse Part)、極性向 (Polar Part)參數值。表 4-3 是離子水、二碘甲烷與[乙二醇](#)分別在SiO<sub>2</sub>、PMMA與PVCN表面上的接觸角角度以及用OWRK Method求得的表面能。由表中可以發現，表面能的大小是SiO<sub>2</sub> > PMMA > PVCN，其中SiO<sub>2</sub>的表面能為 67.2 mN/m，PMMA的表面能為 38.9 mN/m，PVCN的表面能為 47.2 mN/m。一般而言，若能選用適當表面能的材料作為有機半導體蒸鍍的表面，其有機薄膜將能夠具有較佳的晶格品質與良好的傳輸特性，而PTCDI-C8的表面能為 32 mN/m<sup>[64]</sup>，pentacene的表面能為 42 ~ 48 mN/m<sup>[65]</sup>。由此發現和PTCDI-C8 相較之下，pentacene的表面能與PVCN較為匹配，因此推測沉積在PVCN介電層上pentacene的電性將會比PTCDI-C8 的電性還要強。

$$\sigma_s = \gamma_{sl} + \sigma_l \times \cos\theta \quad \text{---①}$$

$$\sigma_s = \sigma_s^P + \sigma_s^D \quad \text{---②} \quad \sigma_l = \sigma_l^P + \sigma_l^D \quad \text{---③}$$

$$\gamma_{sl} = \sigma_s + \sigma_l - 2(\sqrt{\sigma_s^D \cdot \sigma_l^D} + \sqrt{\sigma_s^P \cdot \sigma_l^P}) \quad \text{---④}$$

$$\frac{(1 + \cos\theta)\sigma_s}{2\sqrt{\sigma_l^D}} = \sqrt{\sigma_s^P} \sqrt{\frac{\sigma_l^P}{\sigma_l^D}} + \sqrt{\sigma_s^D} \quad \text{---⑤}$$

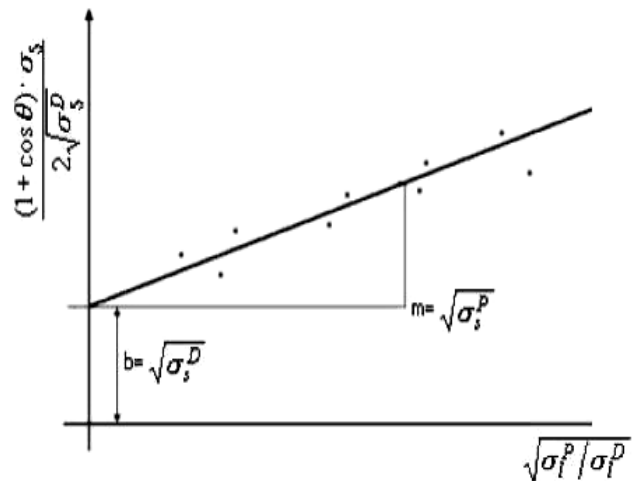


圖 4-5 Owens-Wendt-Rabel & Kaelble 公式及線性關係圖。<sup>[62]</sup>

表 4-2 接觸角量測儀器所使用的三種液滴之各個參數。

	Surface Tension ( mN/m )	Disperse Part ( mN/m )	Polar Part ( mN/m )
去離子 ( DI Water )	72.8	21.8	51
二碘甲烷 ( diiodo-Methane )	50.8	44.1	6.7
<u>乙二醇</u> ( Ethylene glycol )	47.7	26.4	21.3

表 4-3 SiO<sub>2</sub>、PMMA、PVCN 介電層上不同液滴的接觸角角度及其表面能。

	Angle of DI Water	Angle of diiodo-Methane	Angle of Ethylene glycol	Surface Energy ( mN/m )
SiO <sub>2</sub>	24.1°	51.1°	15°	67.2
PMMA	70.5°	35.8°	49.6°	38.9
PVCN	86.7°	23.5°	56.3°	47.2

總結 4.1 節三種介電層的比較，可以發現雖然本實驗 cross-linked PVCN 可以達到比文獻上還要更低的漏電流<sup>[61]</sup>，但是相同電場強度下，PVCN 薄膜的電流密度仍是遠大於 PMMA 與 SiO<sub>2</sub> 介電層，如圖 4-1 所示。用 FTIR 檢驗 cross-linked PVCN 亦可以證明曝光後的 PVCN 分子的確有 cross-link 的現象，如圖 4-2 所示。用原子力顯微鏡掃描 SiO<sub>2</sub>、PMMA 與 PVCN 的表面型態可以發現，彼此間的表面粗糙度差異並不大，表面型態將不會是影響元件電性的主因，如圖 4-3 所示。透過接觸角的量測發現三種介電層中，PVCN 表面最為疏水，如圖 4-4 與表 4-3 所示，且由材料的表面能可以判斷在 PVCN 表面上的 pentacene，其電性將會 PTCDI-C8 的電性強。

## 4.2 pentacene在不同介電層上的表現

藉由在 SiO<sub>2</sub>、PMMA 與 PVCN 介電層上沉積了 40 nm 厚 pentacene 的元件，並且將元件分別置於惰性環境下與大氣環境下做 I-V 量測，如圖 4-7 與圖 4-8，以比較不同介電層對於沉積在上 pentacene 之 P 通道的影響。

由圖 4-7 可以發現惰性環境下，在 I<sub>D</sub>-V<sub>D</sub> 圖中的最大飽和電流為 SiO<sub>2</sub> > PVCN > PMMA，其 SiO<sub>2</sub> 介電層上最大的飽和電流約 140 μA，而 PVCN 介電層上僅約 35 μA。在 I<sub>D</sub>-V<sub>G</sub> 圖中，當 V<sub>D</sub> = 60 V 時的 I<sub>D</sub> 電流關係是 SiO<sub>2</sub> > PVCN > PMMA。臨界電壓的關係是 PMMA > PVCN > SiO<sub>2</sub>。

由圖 4-8 可以發現大氣環境下，三種介電層上的 P 型通道電性皆可以操作。I<sub>D</sub>-V<sub>D</sub> 圖中，可以看到不同介電層上的最大飽和電流為 SiO<sub>2</sub> > PVCN > PMMA，其 SiO<sub>2</sub> 介電層上最大的飽和電流為 80 μA，PVCN 介電層上最大的飽和電流為 32 μA，PMMA 介電層上為 3.8 μA。I<sub>D</sub>-V<sub>G</sub> 圖中，當 V<sub>D</sub> = 60 V 時的最大 I<sub>D</sub> 開啟電流 PVCN 大約等於 SiO<sub>2</sub> > PMMA。

由惰性環境下與大氣環境下的 I-V 圖可以發現，pentacene 沉積在 SiO<sub>2</sub> 介電層上的元件在閘極尚未施加電壓時通道及開啟；在 PVCN 介電層上的元件在惰性環境下需要施加閘極電壓才能開啟，然而將元件置於大氣環境下後，亦不需要施加閘極電壓通道及開啟；在 PMMA 介電層上的元件則皆須施加閘極電壓才能開啟。由於 SiO<sub>2</sub> 上的元件電性過強與未施加閘極電壓即可操作元件，代表其可能不適合作為雙極性電晶體的介電層。

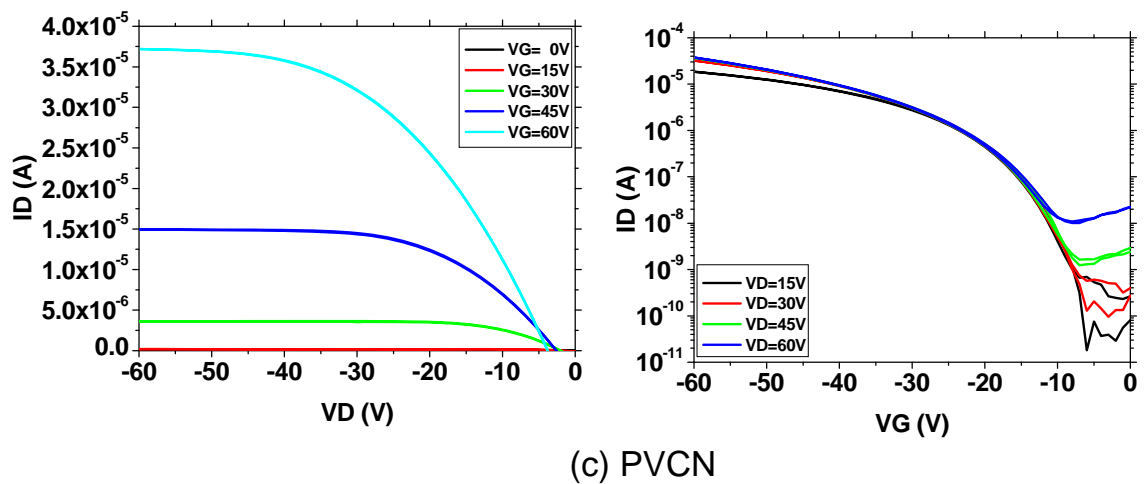
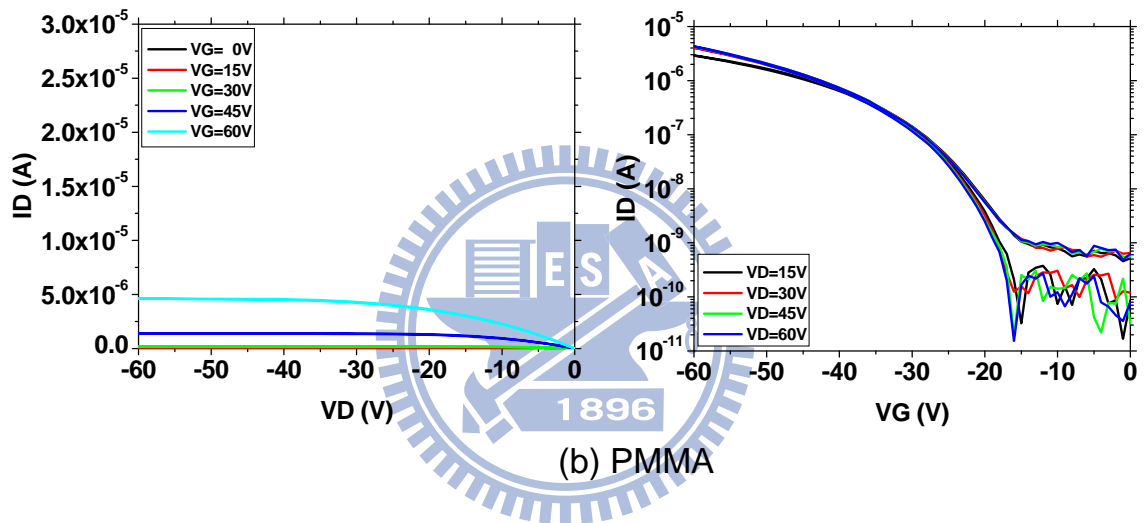
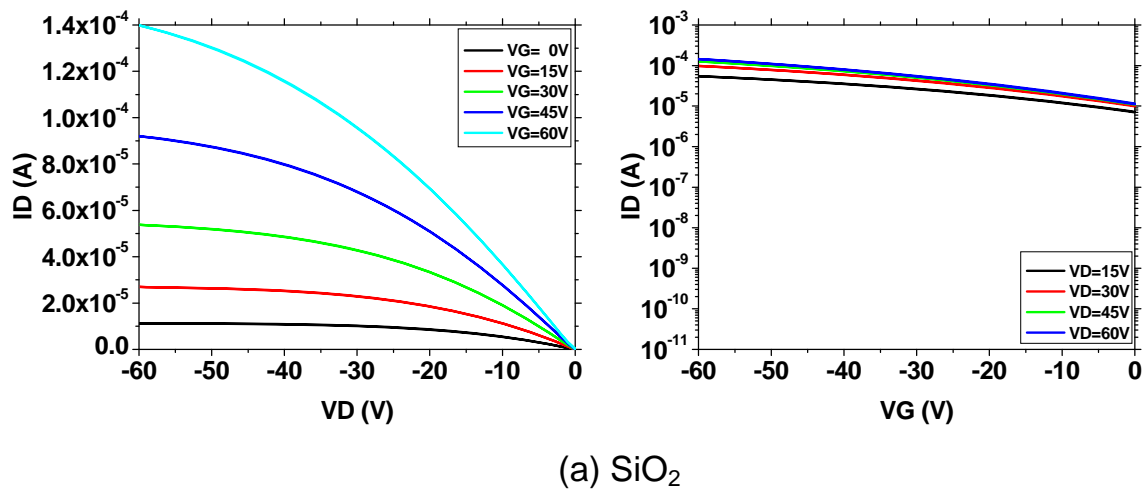
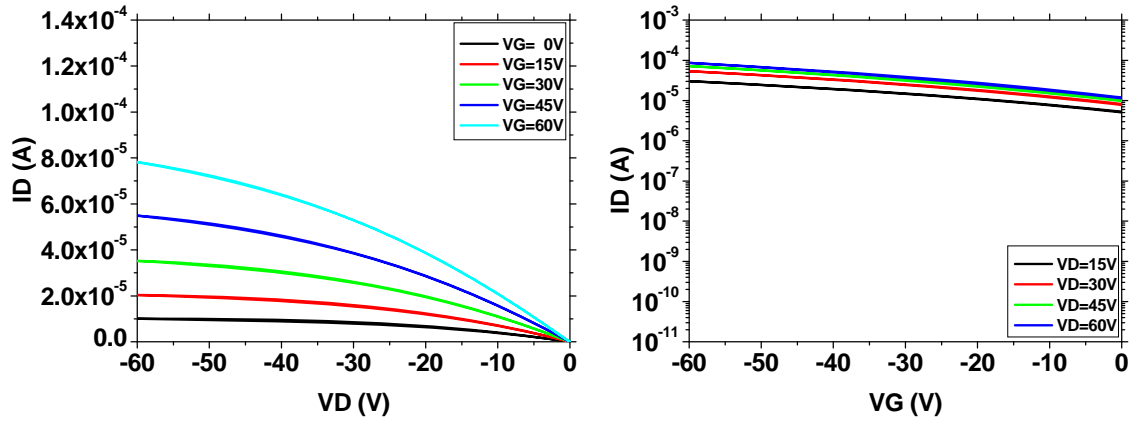
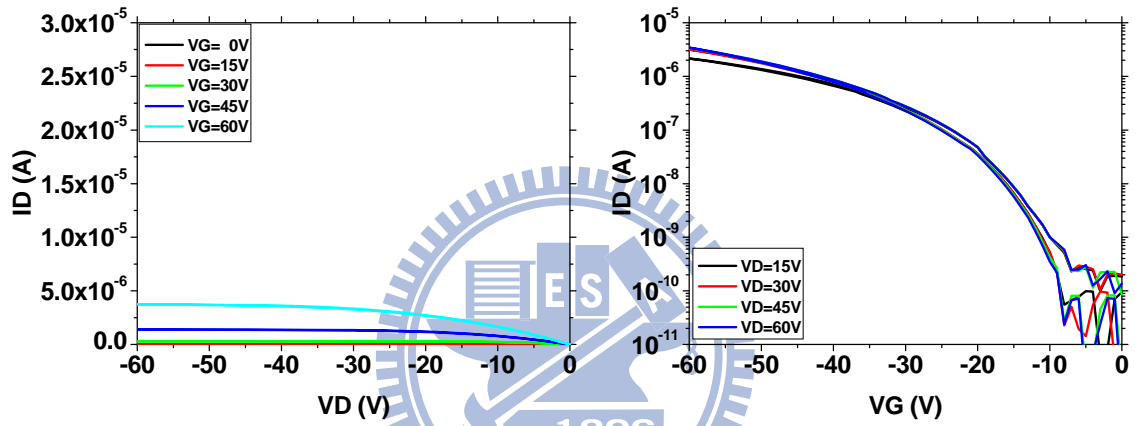


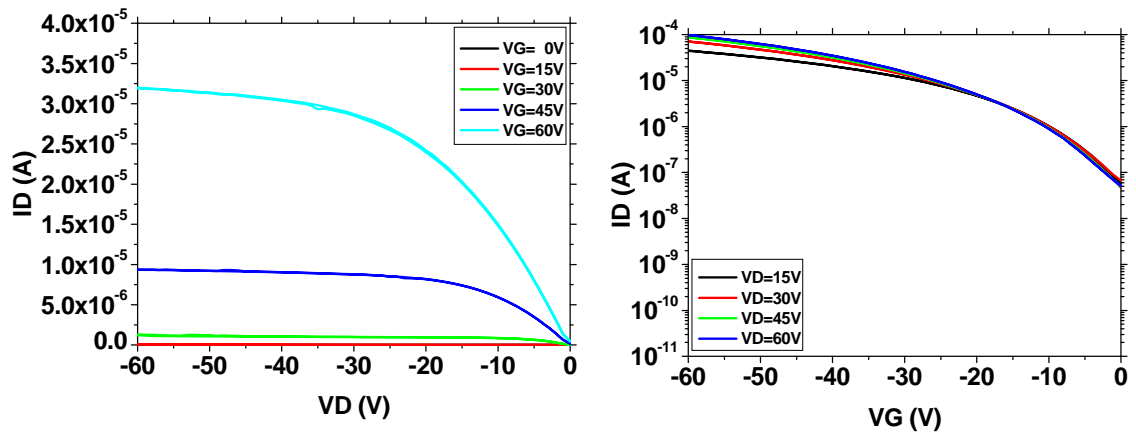
圖 4-6 惰性環境下，SiO<sub>2</sub>、PMMA、PVCN 介電層上 40 nm 厚 pentacene 之元件 I-V 量測結果。



(a) SiO<sub>2</sub>



(b) PMMA



(c) PVCN

圖 4-7 大氣環境下，SiO<sub>2</sub>、PMMA、PVCN 介電層上 40 nm 厚 pentacene 之元件 I-V 量測結果。



圖 4-9 是 SiO<sub>2</sub>、PMMA 與 PVCN 介電層上 40 nm 厚 pentacene 的元件，當  $V_G = \pm 60$  V 時，在惰性環境下與大氣環境下的電性量測結果綜合比較。由圖中可以發現 P 型通道特性在惰性環境下與大氣環境下，不同介電層上的元件皆可以呈現。飽和電流上，不管是惰性環境下或是大環境下皆是 SiO<sub>2</sub> > PVCN > PMMA 介電層上的電流。從圖中亦可以發現，元件由惰性環境移到大氣環境後，其電性皆有不同程度的衰減。遲滯現象上，可以看到 pentacene 元件在不同介電層上來回掃的電性曲線幾乎都很重合，僅有 PMMA 介電上的元件，在低閘極電壓時的遲滯現象比較明顯。

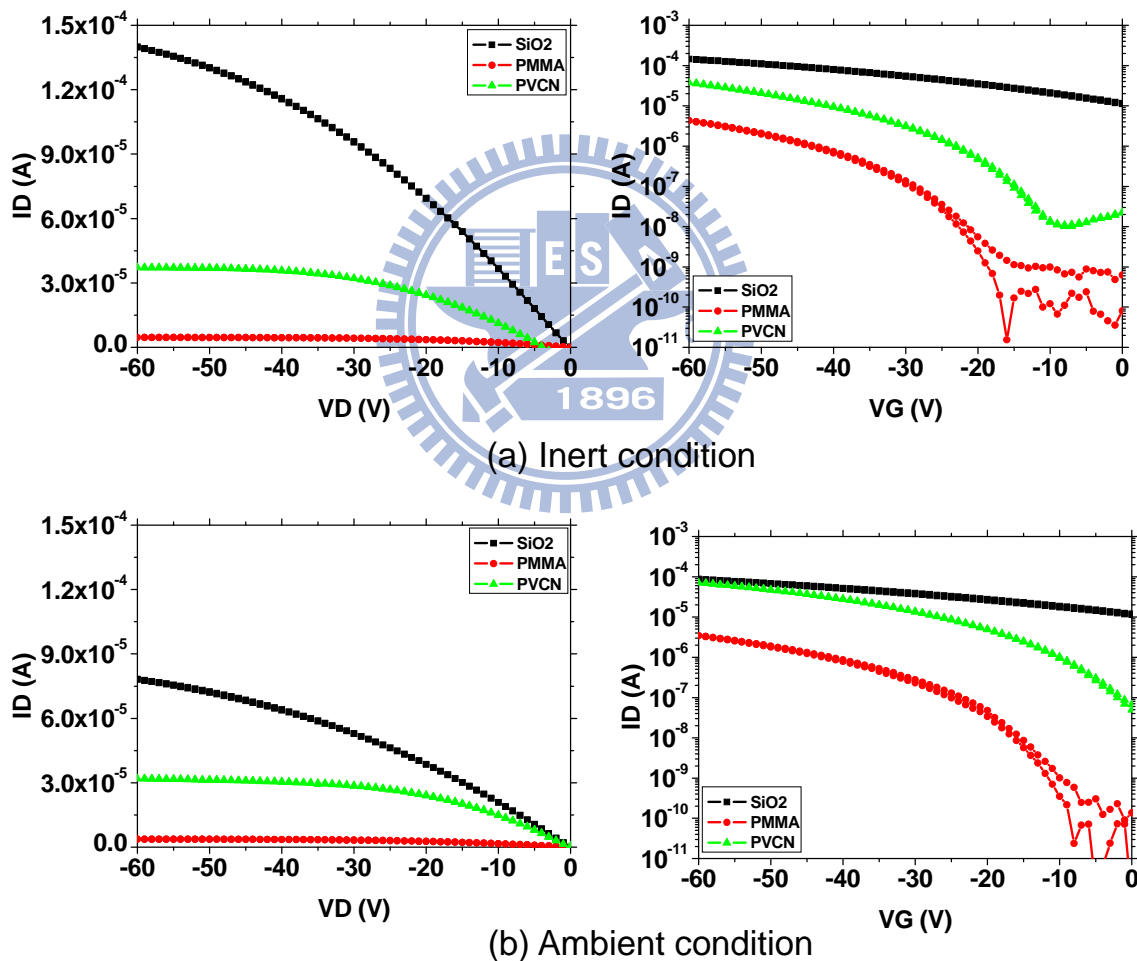


圖 4-8 惰性環境下與大氣環境下，SiO<sub>2</sub>、PMMA、PVCN 介電層上 40 nm 厚 pentacene 之元件 I-V 量測結果綜合比較。(在  $I_D$ - $V_D$  與  $I_D$ - $V_G$  圖中  $V_G$  與  $V_D$  皆為 60V。)

由表 4-4 中可以發現，惰性環境中 SiO<sub>2</sub> 介電層上、PMMA 介電層上、PVCN 介電層上 40 nm 厚的 pentacene 元件 mobility 分別可達 0.157 cm<sup>2</sup>/Vs、0.093 cm<sup>2</sup>/Vs、0.134 cm<sup>2</sup>/Vs；將元件移到大氣環境下後，其 mobility 分別為 0.127 cm<sup>2</sup>/Vs、0.085 cm<sup>2</sup>/Vs、0.125 cm<sup>2</sup>/Vs，可以發現將元件移到大氣環境下後，不同介電層上的電性皆有衰減的趨勢。不同介電層上元件的臨界電壓，在惰性環境下分別為 17 V、-28 V、-21 V；將元件移到大氣環境下後，其臨界電壓分別為 29 V、-22 V、-6 V，可以發現將元件移到大氣環境下後，不同介電層上的臨界電壓皆有增加的趨勢。不同介電層上元件的遲滯現象，在惰性環境下分別為 0.7 V、0.6 V、0.3 V；將元件移到大氣環境下後，其遲滯分別為 1.5 V、1.0 V、0.6 V，可以發現不同介電層上的元件，不管是在惰性環境或是大氣環境下，遲滯現象的大小皆有 SiO<sub>2</sub> > PMMA > PVCN 的趨勢。

表 4-4 40 nm 厚的 pentacene 在 SiO<sub>2</sub>、PMMA、PVCN 介電層上，惰性環境和大氣環境下的量測數據結果綜合比較。

		Mobility (cm <sup>2</sup> /Vs)	Vt (V)	Hysteresis (V)
	SiO <sub>2</sub>	0.157	17	0.7
N <sub>2</sub>	PMMA	0.093	-28	0.6
	PVCN	0.134	-21	0.3
	SiO <sub>2</sub>	0.127	29	1.5
Air	PMMA	0.085	-22	1.0
	PVCN	0.125	-6	0.6

### 4.3 PTCDI-C8 在不同介電層上的表現

一般而言，由於大氣環境下富含水與氧，會與SiO<sub>2</sub>表面反應生成OH電子缺陷阻礙電子的傳輸，如圖4-6所示，使得在SiO<sub>2</sub>表面上沉積的N通道材料電性難以在大氣環境下量測呈現，因此N通道材料的電性通常在惰性環境下比較容易量測出來。在Cheng-Hsiang Liao<sup>[67]</sup>的研究中，即利用高分子有機物修飾SiO<sub>2</sub>表面，減低電子缺陷的影響使PTCDI-C8的N型通道電性可以在大氣環境下呈現。且在不同表面能的高分子有機物修飾層上，可以看到膜厚10 nm以下PTCDI-C8的結晶性會有很大的差異。

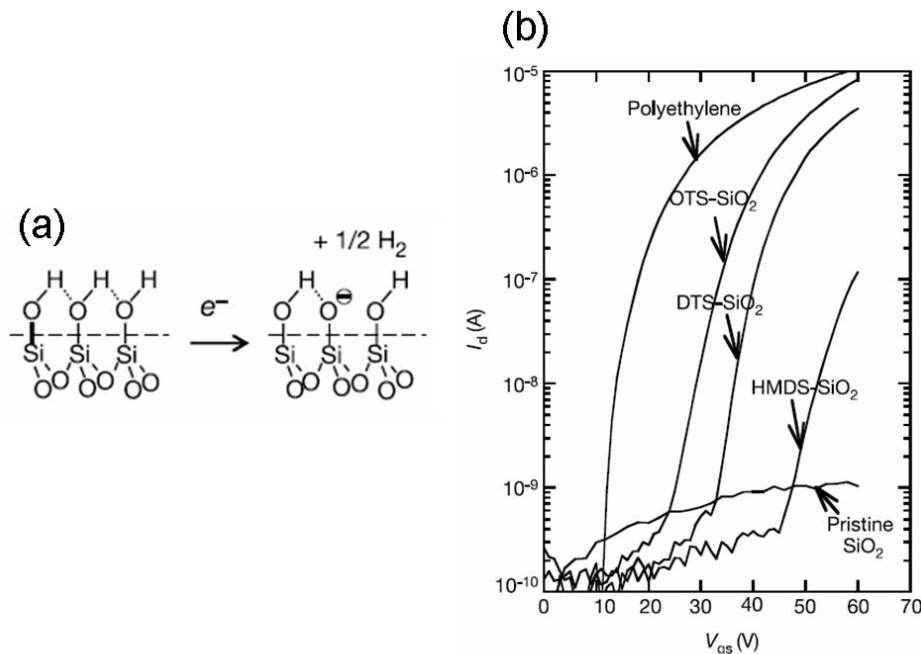
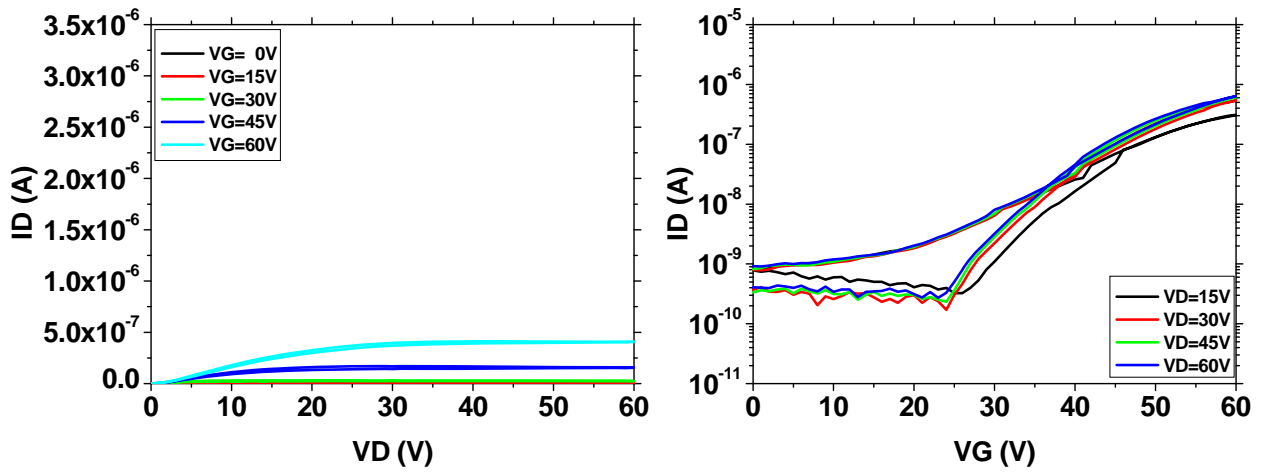
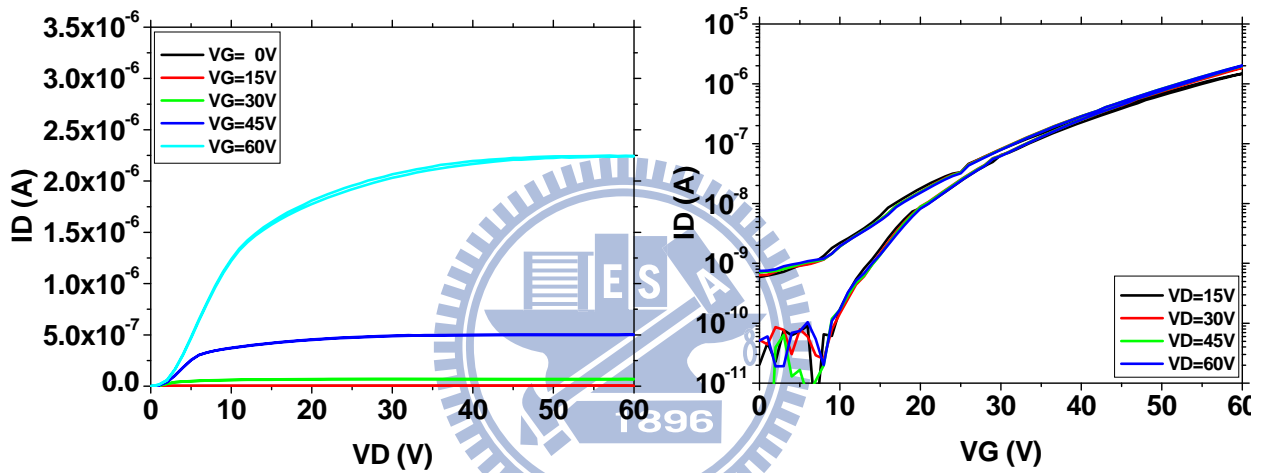


圖 4-9 (a) 表面缺陷態的形成 (b) SiO<sub>2</sub> 介電層上經過各種 siloxane self-assembled monolayers (SAMs)修飾後的 F8BT 之 N 型通道特性。<sup>[63]</sup>

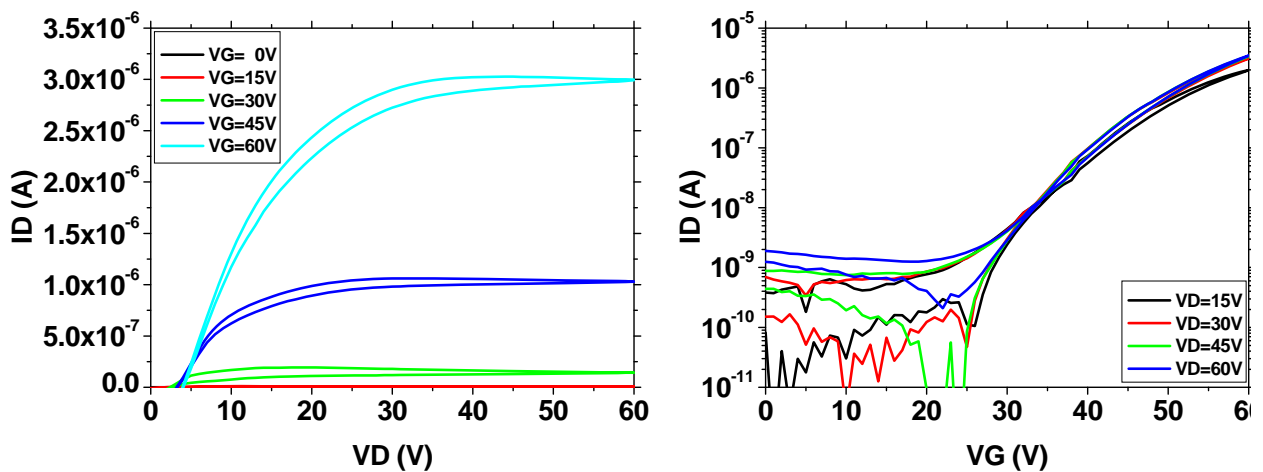
在 SiO<sub>2</sub>、PMMA 與 PVCN 介電層上沉積了 40 nm 厚 PTCDI-C8 的元件，並且將元件分別置於惰性環境下與大氣環境下做 I-V 量測，如圖 4-7 與圖 4-8。由圖 4-7 可以發現惰性環境下，在 I<sub>D</sub>-V<sub>D</sub> 圖中的最大飽和電流為 PVCN > PMMA > SiO<sub>2</sub>，其 PVCN 介電層上最大的飽和電流約 3 μA，而 SiO<sub>2</sub> 介電層上僅約 0.5 μA。在 I<sub>D</sub>-V<sub>G</sub> 圖中，當 V<sub>D</sub> = 60 V 時的 I<sub>D</sub> 電流關係是 PVCN 約等於 PMMA > SiO<sub>2</sub>。臨界電壓的關係是 PVCN 約等於 SiO<sub>2</sub> > PMMA。



(a) SiO<sub>2</sub>

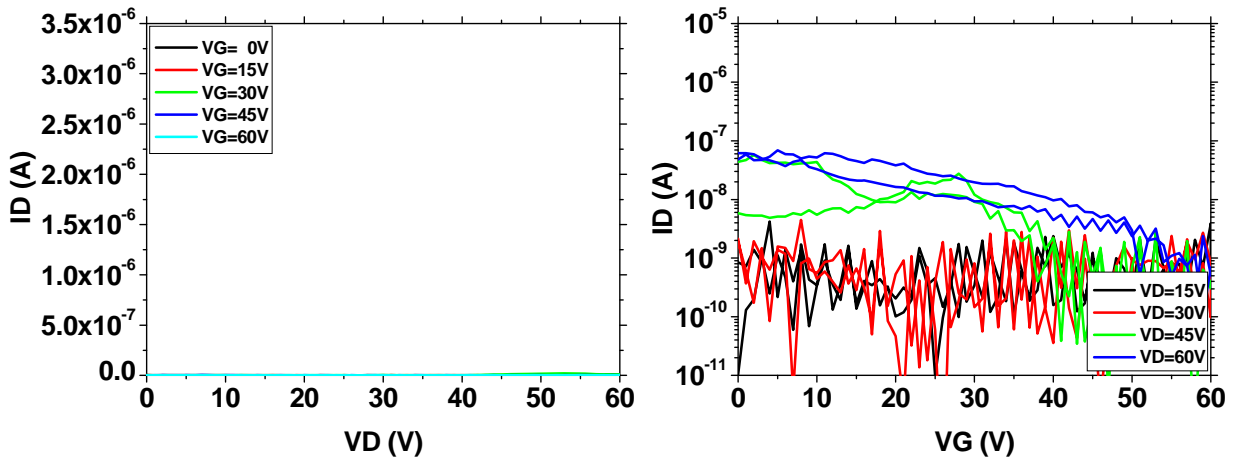


(b) PMMA

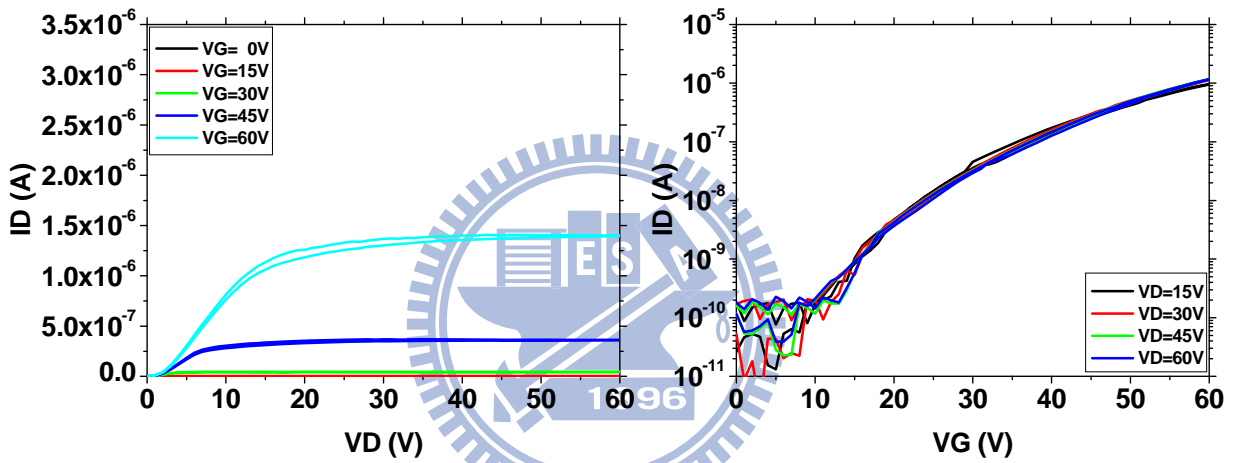


(c) PVCN

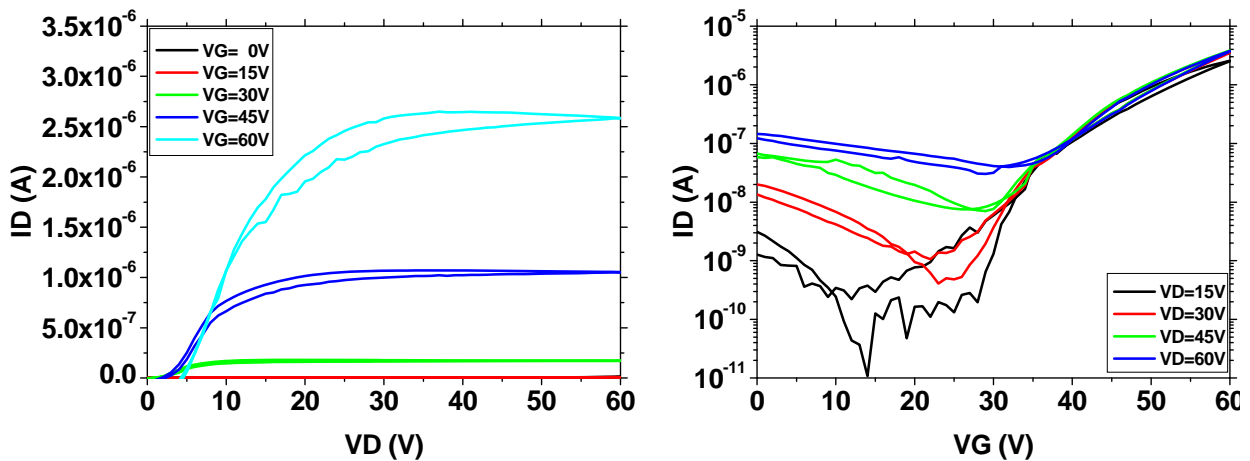
圖 4-10 惰性環境下，SiO<sub>2</sub>、PMMA、PVCN 介電層上 40 nm 厚 PTCDI-C8 之元件 I-V 量測結果。



(a) SiO<sub>2</sub>



(b) PMMA



(c) PVCN

圖 4-11 大氣環境下，SiO<sub>2</sub>、PMMA、PVCN 介電層上 40 nm 厚 PTCDI-C8 之元件 I-V 量測結果。

由圖 4-8 可以發現大氣環境下， $\text{SiO}_2$  介電層上的 N 型通道電性完全無法呈現。 $I_D$ - $V_D$  圖中，可以看到不同介電層上的最大飽和電流為  $\text{PVCN} > \text{PMMA}$ ，其  $\text{PVCN}$  介電層上最大的飽和電流為  $2.5 \mu\text{A}$ ，而  $\text{PMMA}$  介電層上為  $1.5 \mu\text{A}$ 。 $I_D$ - $V_G$  圖中，當  $V_D = 60 \text{ V}$  時的最大  $I_D$  開啟電流  $\text{PVCN}$  約大於  $\text{PMMA}$ ，其  $\text{PVCN}$  介電層上最大的開起電流為  $3 \mu\text{A}$ ，而  $\text{PMMA}$  介電層上為  $1 \mu\text{A}$ 。與圖 4-7 惰性環境下的電性比較，可以明顯發現將元件經過有機高分子的修飾後置於大氣環境下將可以呈現出 N 型通道的電性，但空氣中的水、氧仍使元件電性下降。其中  $\text{PVCN}$  上的  $I_D$ - $V_D$  圖飽和電流衰減不大，代表其受水、氧影響比較小，然而從  $I_D$ - $V_G$  圖中的漏電流部分可以看到  $\text{PVCN}$  相較於  $\text{PMMA}$  的介電能力差了許多，此亦可由 4.1 節中之圖 4-1 的 cross-linked  $\text{PVCN}$  與  $\text{PMMA}$  電流密度與電場強度印證。

圖 4-9 是  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{PMMA}$  與  $\text{PVCN}$  介電層上  $40 \text{ nm}$  厚  $\text{PTCDI-C8}$  的元件，當  $V_G = \pm 60 \text{ V}$  時，在惰性環境下與大氣環境下的電性量測結果綜合比較。由圖中可以發現在  $\text{SiO}_2$  介電層上，N 型通道特性僅有惰性環境下才能呈現。飽和電流上， $\text{PVCN}$  介電層上電流皆大於  $\text{SiO}_2$  與  $\text{PMMA}$  介電層上的電流。大氣環境下， $\text{PMMA}$  介電層上的遲滯改變不大，然而  $\text{PVCN}$  介電層上的元件遲滯卻有些微的變大，且其漏電流亦也增加。顯示不同介電層相較之下， $\text{PVCN}$  有介電能力不強、對於  $\text{PTCDI-C8}$  較不匹配的問題存在，但是其高飽和電流、高遷移率的優點尚還值得受到注目與嘗試。

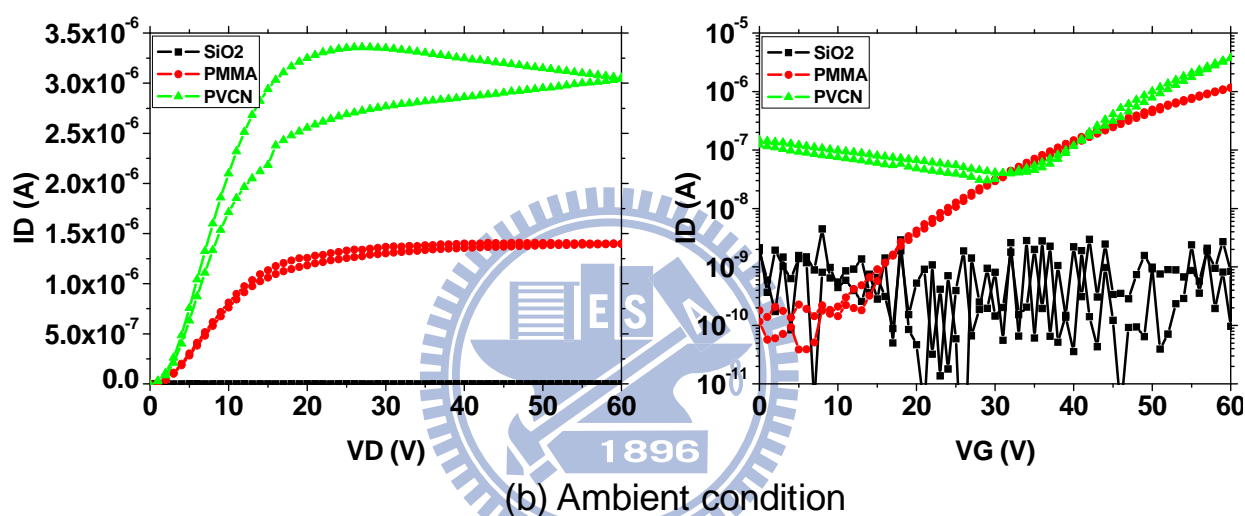
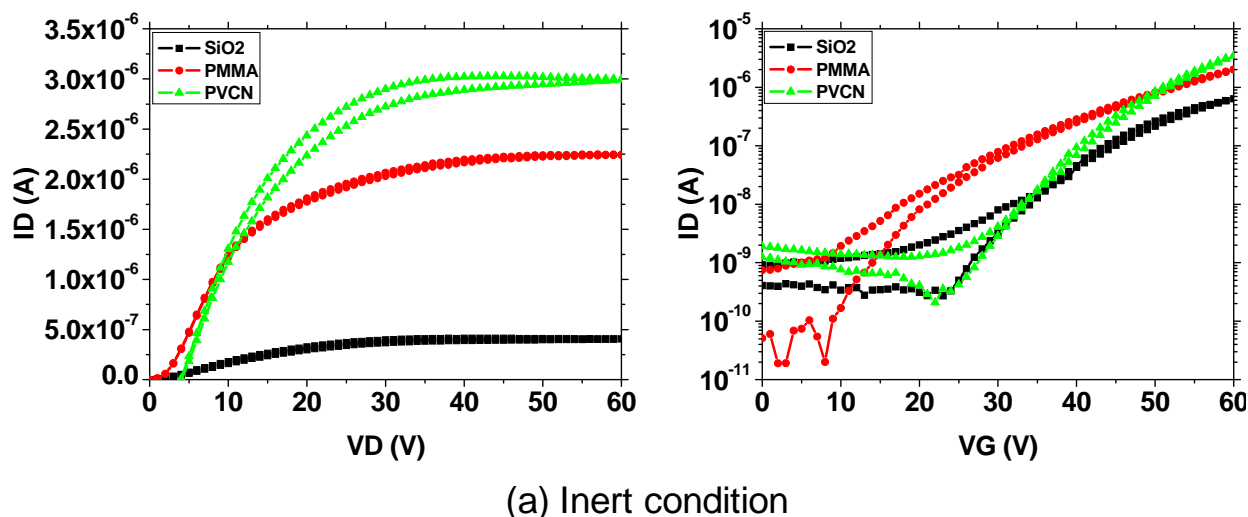


圖 4-12 惰性環境下與大氣環境下，SiO<sub>2</sub>、PMMA、PVCN 介電層上 40 nm 厚 PTCDI-C8 之元件 I-V 量測結果綜合比較。(在 I<sub>D</sub>-V<sub>D</sub> 與 I<sub>D</sub>-V<sub>G</sub> 圖中 V<sub>G</sub> 與 V<sub>D</sub> 皆為 60V。)

由圖 4-10 是 7 nm 厚的 PTCDI-C8 沉積在 SiO<sub>2</sub>、PMMA 與 PVCN 表面上的 AFM 圖。由圖中可以很明顯發現，PTCDI-C8 在 PVCN 表面上的附著性最佳，其膜連續且平坦，PMMA 上的膜次之，而 SiO<sub>2</sub> 上的膜則是最不具附著力，結晶顆粒最小。表面粗糙度的為 SiO<sub>2</sub> (Ra 為 1.23 nm) > PMMA (Ra 為 1.18 nm) > PVCN (Ra 為 1.07 nm)，其代表 PVCN 表面上的晶粒邊界缺陷密度最少，其結果與圖 4-9 PVCN 上的元件電性相符合。

圖 4-11 是 40 nm 厚的 PTCDI-C8 沉積在  $\text{SiO}_2$ 、PMMA 與 PVCN 表面上的 AFM 圖。由圖中可以發現在  $\text{SiO}_2$  介電層上沉積 PTCDI-C8 的成膜性最差，而 PMMA 與 PVCN 介電層上的 PTCDI-C8 皆有明顯的棒狀結晶，且兩者表面晶粒大小與分佈差異不大。表面粗糙度為 PVCN (Ra 為 4.90 nm) > PMMA (Ra 為 3.96 nm) >  $\text{SiO}_2$  (Ra 為 2.18 nm)。PVCN 上的 PTCDI-C8 膜厚由 7 nm 到 40 nm，其表面由三個介電層中最平坦到最粗糙，推測 PTCDI-C8 在 PVCN 表面上的成膜方式隨著厚度變化，導致膜厚足夠厚時表面粗糙度增加。

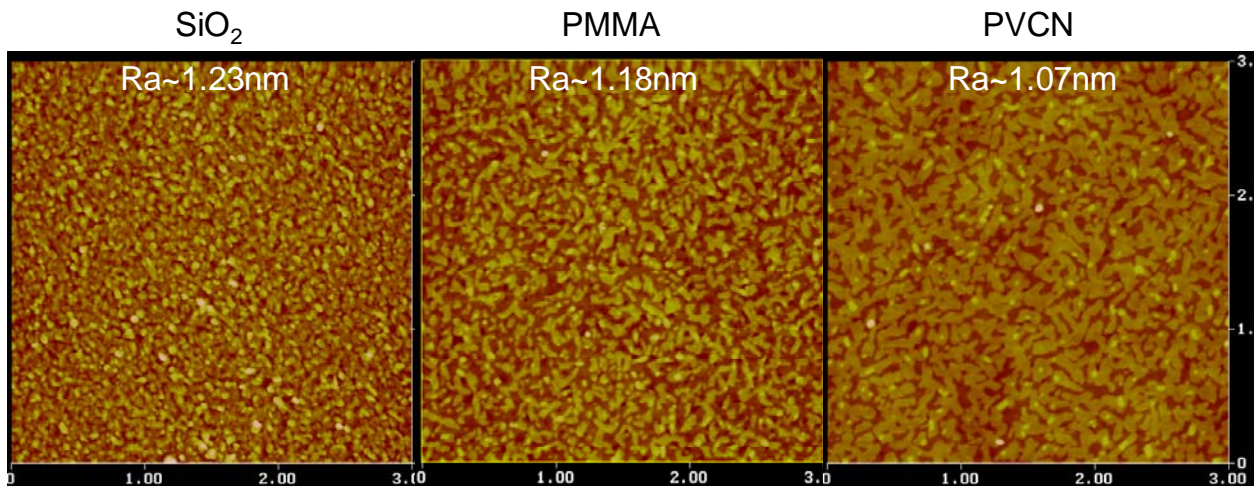


圖 4-13  $\text{SiO}_2$ 、PMMA、PVCN 介電層上 7 nm 厚 PTCDI-C8 的 AFM 圖。

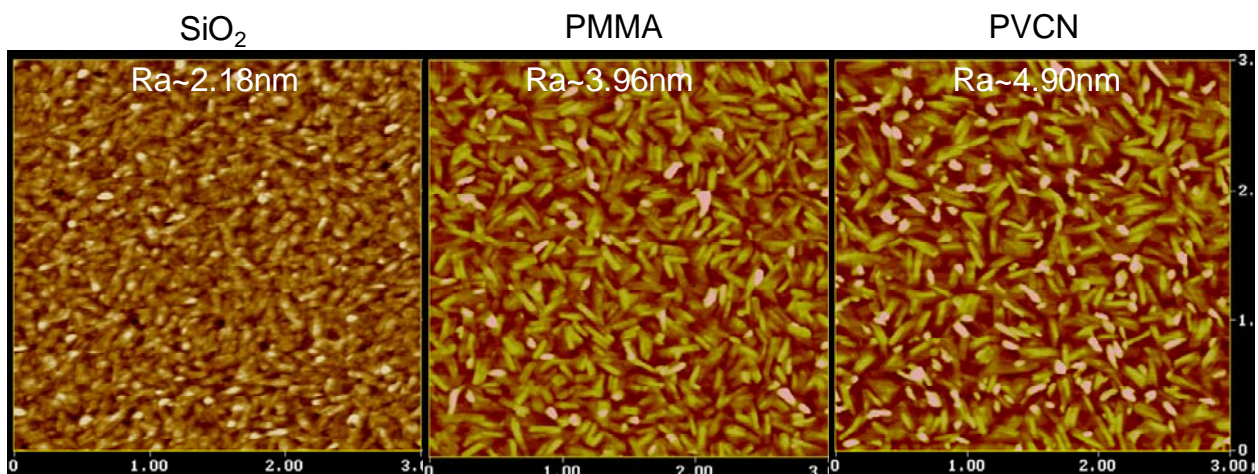


圖 4-14  $\text{SiO}_2$ 、PMMA、PVCN 介電層上 40 nm 厚 PTCDI-C8 的 AFM 圖。



由表 4-4 中可以發現，惰性環境中 PVCN 介電層上 40 nm 厚 PTCDI-C8 的元件，mobility 可達到  $0.136 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ，將元件移到大氣環境下後，其 mobility 仍可以達到  $0.126 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 。然而 PMMA 介電層上的 mobility 由惰性環境移到大氣環境下後，電性即衰減了一半。相較之下，PVCN 介電層上的元件較能抵抗空氣中水、氧的影響，推測可能是 PVCN 與 PTCDI-C8 接觸的介面較不易受水、氧入侵。此外大氣環境下，PVCN 介電層上的電性遲滯達 1.4 V，PMMA 介電層上的電性遲滯只有 0.7 V；PVCN 介電層上的臨界電壓達 39 V，PMMA 介電層上的臨界電壓只有 31 V。遲滯效應與臨界電壓的大小皆為  $\text{PMMA} > \text{PVCN}$ ，推測是 PVCN 表面能與 PTCDI-C8 不匹配的原因所造成。

文獻上曾發表 PVCN 應用在 pentacene OTFTs 的介電層上，可以達到完全無遲滯效應<sup>[61]</sup>，且由接觸角的量測知道 pentacene 與 PVCN 之間表面能較為接近，推測 pentacene 沉積在 PVCN 上的電性將會比 PTCDI-C8 的電性好。因此，4.3 節所要探討的雙層結構 ambipolar OTFTs 在  $\text{SiO}_2$ 、PMMA 與 PVCN 介電層上之差異，將以先蒸鍍 pentacene 後，再蒸鍍上第二層 PTCDI-C8 的順序完成雙層結構，嘗試以底層的 pentacene 修飾上層 PTCDI-C8，以達到無遲滯現象的雙極性有機薄膜電晶體。

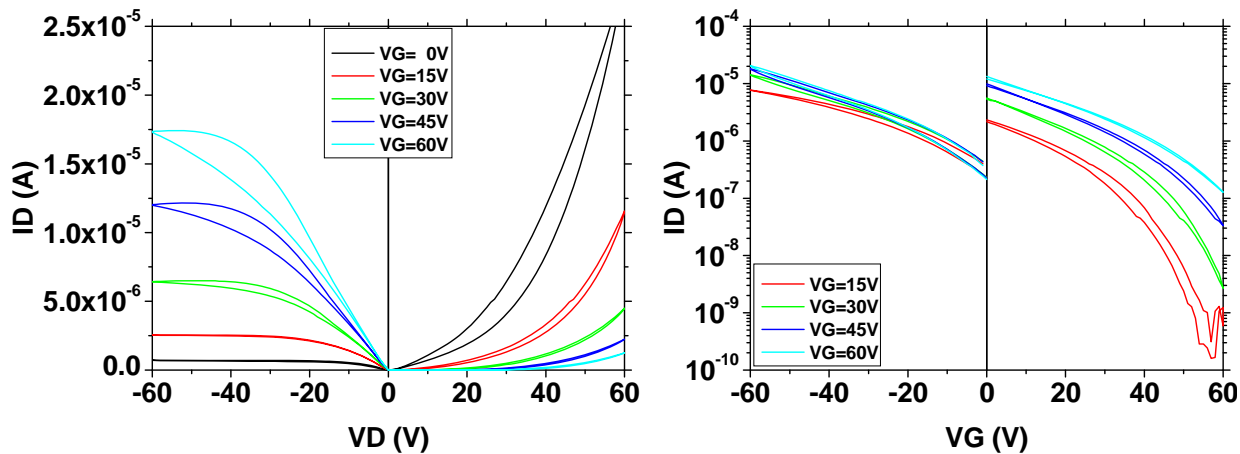
表 4-5 40 nm 厚的 PTCDI-C8 在  $\text{SiO}_2$ 、PMMA、PVCN 介電層上，惰性環境和大氣環境下的量測數據結果綜合比較。

		Mobility ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	Vt (V)	On-off (A)	Hysteresis (V)
	$\text{SiO}_2$	0.007	33	$10^3$	1.5
$\text{N}_2$	PMMA	0.078	34	$5 \times 10^4$	0.5
	PVCN	0.136	42	$5 \times 10^4$	1.0
	$\text{SiO}_2$	X	X	X	X
Air	PMMA	0.047	31	$10^4$	0.7
	PVCN	0.126	39	$10^2$	1.4

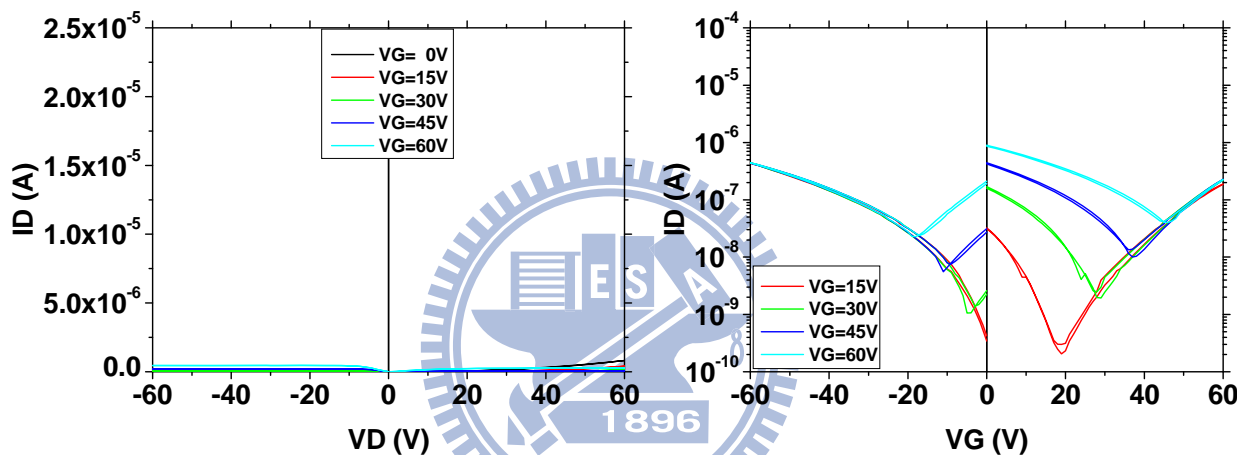
#### 4.4 雙層結構在不同介電層上的表現

由前面的討論得知 PVCN 與 PTCDI-C8 有機材料間有不匹配的問題，且不同介電層上的 N 型通道電性比較也得到印證，然而 PVCN 對於 pentacene 來說卻是一個不錯的介電材料。因此雙層結構將先蒸鍍 pentacene 後再蒸鍍 PTCDI-C8，藉由 pentacene 修飾 PTCDI-C8 以期達到無遲滯效應的 ambipolar OTFTs。由於在 PVCN 介電層上會增強 N 型與 P 型通道的電性，尤其是 P 型電性，因此有機半導體的膜厚並不需要太厚，pentacene 與 PTCDI-C8 的膜厚分別僅需要 5 nm 和 30 nm 即可達較為匹配的 P 型與 N 型電性之雙載子傳輸特性。

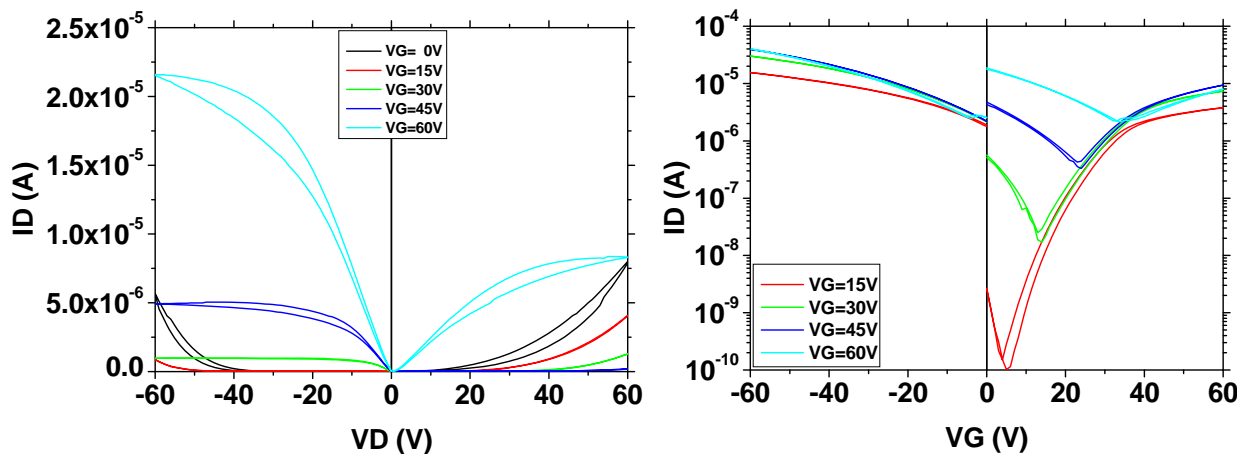
然而在 PVCN 介電層上 5 nm 厚的 pentacene 之 P 型電性仍然強過 30 nm 厚的 PTCDI-C8 之 N 型電性，如圖 4-12 之 PVCN 介電層上電性所示，其在  $I_D-V_D$  與  $I_D-V_G$  圖上都可以明顯發現 P 型電性強過 N 型電性許多。由圖 4-12 不同介電層的電性比較可以發現，大氣環境下的雙層結構在  $\text{SiO}_2$  介電層上仍無法呈現 N 型通道電性，經過 PMMA 與 PVCN 介電層的修飾後即可以呈現 N 型通道的電性，而且 PVCN 介電層上的電性遠較 PMMA 介電層上的好。從  $I_D-V_D$  圖的電流可以發現，當  $V_G = -60 \text{ V}$  時，PVCN 上的 P 型飽和電流高達  $2.2 \times 10^{-5} \text{ A}$ ，而 PMMA 上的 P 型飽和電流僅達  $5 \times 10^{-7} \text{ A}$ ；當  $V_G = 60 \text{ V}$  時，PVCN 上的 N 型飽和電流高達  $7 \times 10^{-6} \text{ A}$ ，而 PMMA 上的 N 型飽和電流僅達  $3 \times 10^{-7} \text{ A}$ 。



(a) SiO<sub>2</sub>



(b) PMMA



(c) PVCN

圖 4-15 大氣環境下，SiO<sub>2</sub>、PMMA、PVCN 介電層上雙層結構的 ambipolar I-V 電性圖。

圖 4-13 是雙層結構 ambipolar OTFTs 第一層 pentacene 與堆疊在第二層 PTCDI-C8 的 AFM 表面型態。從第一層 pentacene 的表面型態可以發現，不同介電層上的 pentacene roughness (Ra)大小為 PMMA > SiO<sub>2</sub> > PVCN，其中 pentacene 在 PVCN 上的薄膜連續而平整，其 Ra 僅 0.32 nm 與塗佈 PVCN 介電層後的 Ra 幾乎一樣，如圖 4- 3 所示，良好的成膜性可以解釋 PVCN 介電層上 P 型電性會特別高的原因。而 SiO<sub>2</sub> 與 PMMA 介電層上的 pentacene 晶粒較為大顆，但與 PVCN 上的 pentacene 薄膜相較之下卻也不平坦許多，SiO<sub>2</sub> 上有晶粒不連續而深的裂縫，推測其黑色的裂縫即為 SiO<sub>2</sub> 表面，Ra 為 1.85 nm。因為 SiO<sub>2</sub> 表面在大氣環境下會與水、氧產生電子缺陷<sup>[63]</sup>，因此裸露的 SiO<sub>2</sub> 表面可能是造成 N 型通道無法呈現的原因；而 PMMA 上的 pentacene 晶粒連續但是表面的峰谷起伏較大，Ra 為 1.86 nm。

第二層 PTCDI-C8 的表面型態可以發現，不同介電層上的 PTCDI-C8 roughness (Ra) 大小為 PMMA > SiO<sub>2</sub> > PVCN，推測底層 pentacene 薄膜的平整度對沉積在上面 PTCDI-C8 的結晶度造成影響，因此第二層 PTCDI-C8 的 Ra 趨勢與第一層 pentacene 的 Ra 趨勢相同。三種介電層上的 PTCDI-C8 皆有棒狀結晶顆粒且表面上有圓形顆粒狀的雜質，尤其是 PMMA 上圓形顆粒狀的雜質幾乎完全散布蓋過下面的 PTCDI-C8 棒狀結晶顆粒，可能會造成沉積電極時的接觸電阻大增，其 Ra 為 10.3 nm；SiO<sub>2</sub> 上圓形顆粒狀的雜質較少，PTCDI-C8 的棒狀結晶可以看到明顯，但結晶顆粒並沒有非常均勻的散布，可以看到結晶顆粒間有顏色較深的谷，代表有些地方比較少 PTCDI-C8 的棒狀結晶顆粒；PVCN 上圓形顆粒狀的雜質亦也不多，且與 PMMA 上的 PTCDI-C8 棒狀結晶分佈相較下，其分佈較為均勻、平坦，沒有顏色較深、較少結晶顆粒的谷，其 Ra 為 3.74 nm。

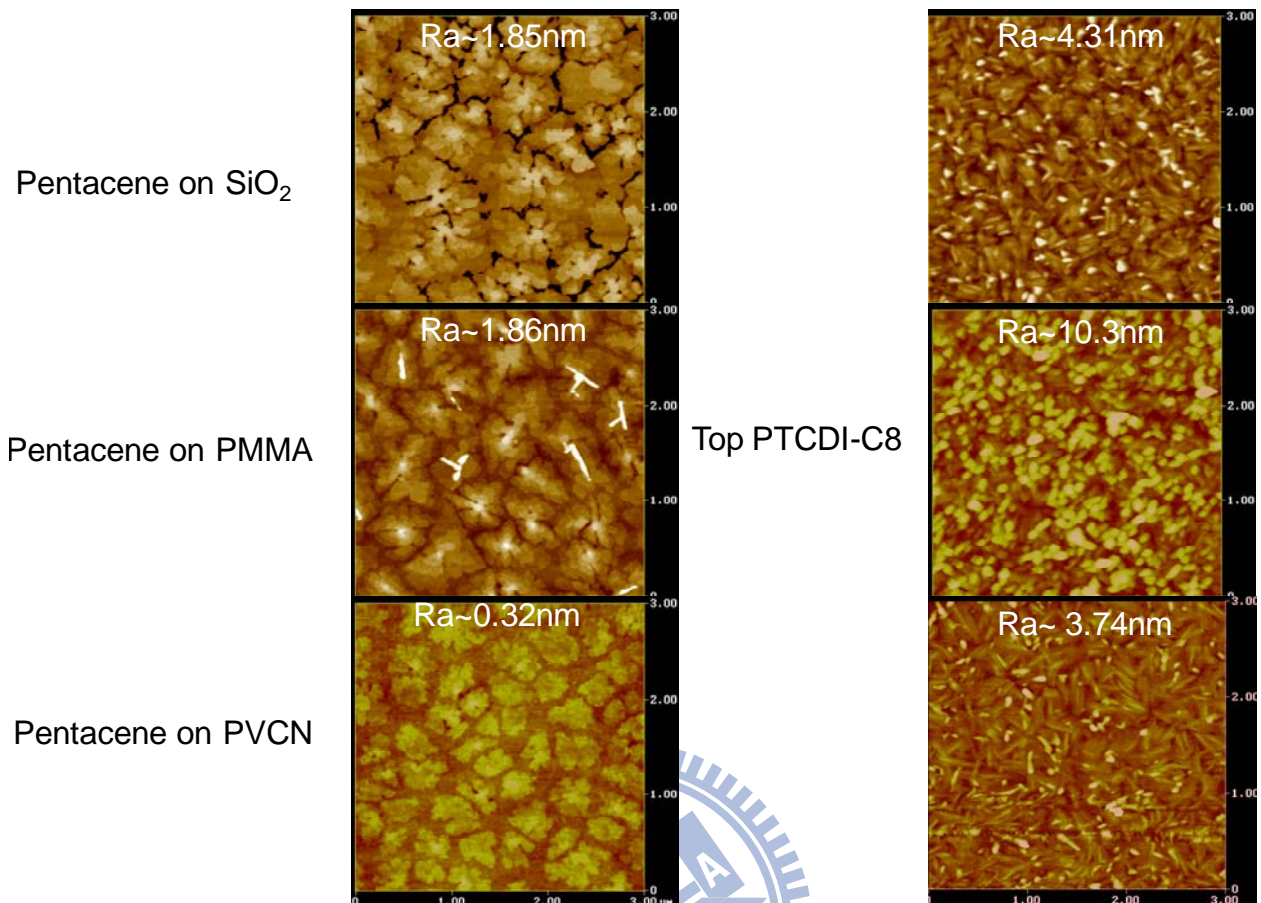


圖 4-16 雙層結構中，底層的 pentacene 與上層的 PTCDI-C8 分別在 SiO<sub>2</sub>、PMMA、PVCN 介電層上的 AFM 圖。

圖 4-14 是大氣環境下，綜合比較不同介電層上的元件在  $V_G = \pm 60$  V 時的  $I_D-V_D$  與  $I_D-V_G$  電性圖。從圖中的  $I_D-V_D$  或  $I_D-V_G$  圖中可以發現不管是 P 型或 N 型電性，PVCN 介電層上 ambipolar OTFTs 的導通電流皆比 SiO<sub>2</sub>、PMMA 介電層上的導通電流還要高。PMMA 介電層上 ambipolar OTFTs 的 P 型和 N 型電性比 PVCN 介電層上 ambipolar OTFTs 的 P 型和 N 型電性還匹配，但是電性相較之下卻差很多，推測是有機半導體層膜厚太薄使電性表現不佳。

表 4-5 是大氣環境下，不同介電層上雙極性電晶體的電性數據比較。由表中可以看到，雙極性電晶體在 PVCN 介電層上的有機半導體層 pentacene 僅厚 5 nm 與 PTCDI-C8 僅厚 30 nm，其 N 型與 P 型的 mobility 即可以達到  $0.048 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  與  $0.060 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ，而臨

界電壓為 22 V 與 -3 V，遲滯僅 0.5 V 與 0.3 V。有機半導體層在相同的膜厚下，其元件在 PMMA 介電層上的 N 型與 P 型的 mobility 卻只有  $0.002 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  與  $0.001 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ，臨界電壓為 35 V 與 -15 V，遲滯高達到 0.8 V 與 1.2 V。雖然 PVCN 介電層並未完全消除遲滯效應，但與 PMMA 介電層相較之下成功抑制了遲滯效應、且有機主動層分別才僅 5 nm 和 30 nm 的厚度，即能達到如此高 mobility 與低遲滯效應，可見 PVCN 此材料有其發展的潛力。

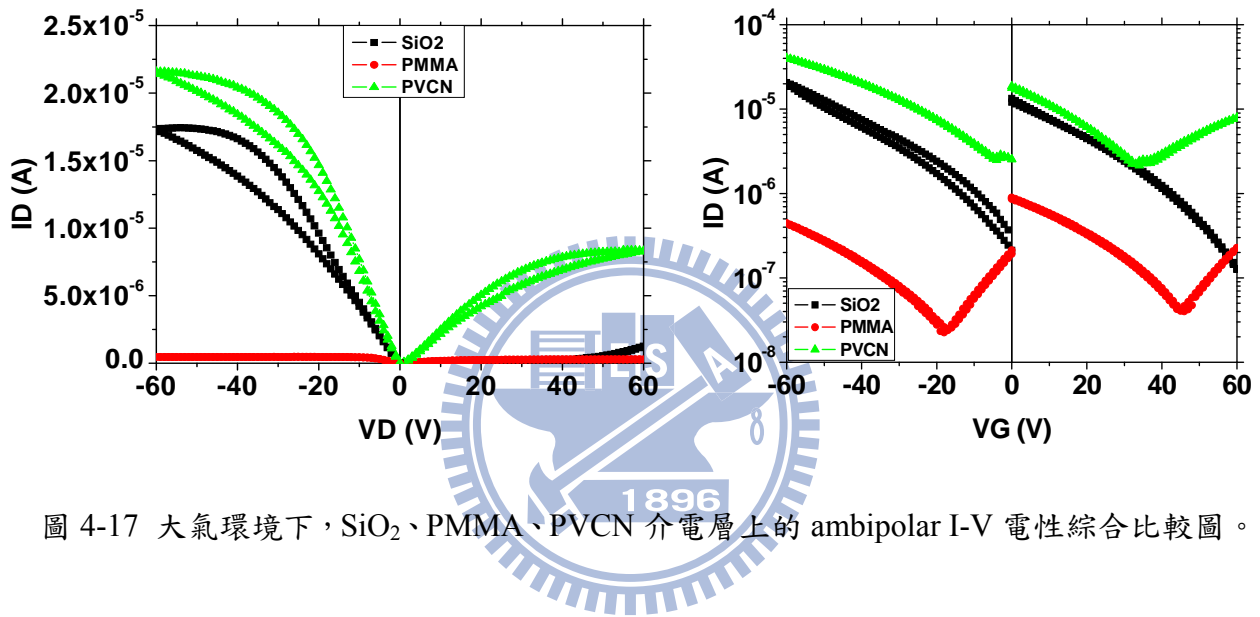


圖 4-17 大氣環境下， $\text{SiO}_2$ 、PMMA、PVCN 介電層上的 ambipolar I-V 電性綜合比較圖。

表 4-6 大氣環境下，不同介電層上 ambipolar 之 N 型與 P 型電性量測結果。

Ambient condition		Mobility ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	$V_t$ (V)	Hysteresis (V)
	$\text{SiO}_2$	-	-	-
N-type	PMMA	0.002	35	0.8
	PVCN	0.048	22	0.5
P-type	$\text{SiO}_2$	0.009	-5	3.5
	PMMA	0.001	-15	1.2
	PVCN	0.060	-3	0.3

#### 4.5 雙層結構之 Ambipolar OTFTs 電容特性探討

由於以高分子作為介電層的 Ambipolar OTFTs，在大氣環境下能操作在 N 型與 P 型，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。我們利用 Metal Insulator Semiconductor (MIS) 結構分別測量 SiO<sub>2</sub>、PMMA 與 PVCN 介電上單層 P 型 (pentacene 5 nm)、單層 N 型 (PTCDI-C8 30 nm) 與雙層 (pentacene 5 nm / PTCDI-C8 30 nm) 的電容特性，其 MIS 結構堆疊的表面積為  $4 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$ 。圖 4-15(a)、(b) 為 SiO<sub>2</sub> 介電層上測量 P 型與雙層結構的電容特性曲線；圖 4-16(a)、(b)、(c) 為 PMMA 介電上測量 N 型、P 型與雙層結構下 Ambipolar 的電容特性曲線；圖 4-17(a)、(b)、(c) 為 PVCN 介電上測量有機 N 型、P 型與雙層結構下 Ambipolar 的電容特性曲線。

由圖 4-15 (a) 可知，在負偏壓得到的電容值為 121 pF，當偏壓接近正偏壓的時候，電容值減少到 166.5 pF，表示 pentacene 確實只能夠在正偏壓累積電洞電荷。然而 PTCDI-C8 為半導體時，電容值在正負偏壓都沒有任何改變，且圖 4-15 (b) 雙層結構的電容特性曲線與單層 pentacene 的電容特性曲線相同，代表 SiO<sub>2</sub> 介電層上雙層結構只有電洞的累積而沒有電子電荷的累積。且電容特性曲線上，由 -30 V 到 +30 V 的電容與由 +30 V 到 -30 V 的電容並不重合，代表缺陷的存在，此與 SiO<sub>2</sub> 介電層上的 I-V 曲線遲滯現象相符合。

圖 4-16 (a) 可知，在正偏壓得到的電容值為 32.3 pF，當偏壓接近負偏壓的時候，電容值減少到 31.8 pF，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 4-17 (b) 顯示 pentacene 也只能在負偏壓累積電洞電荷。但是圖 4-17 (c) 雙層結構的電容特性曲線卻有不同的現象發生，在大的正偏壓時電容值約在 33 pF，當偏壓在 8 V 時，電容降到最低約 32.5 pF，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，電容又上升到 33.8 pF，則是因為 pentacene 累積電洞所引起的。雙層結構的電容特性曲線顯示 PMMA 介電層上的 OTFTs 確實能在正負兩種偏壓累積電荷。

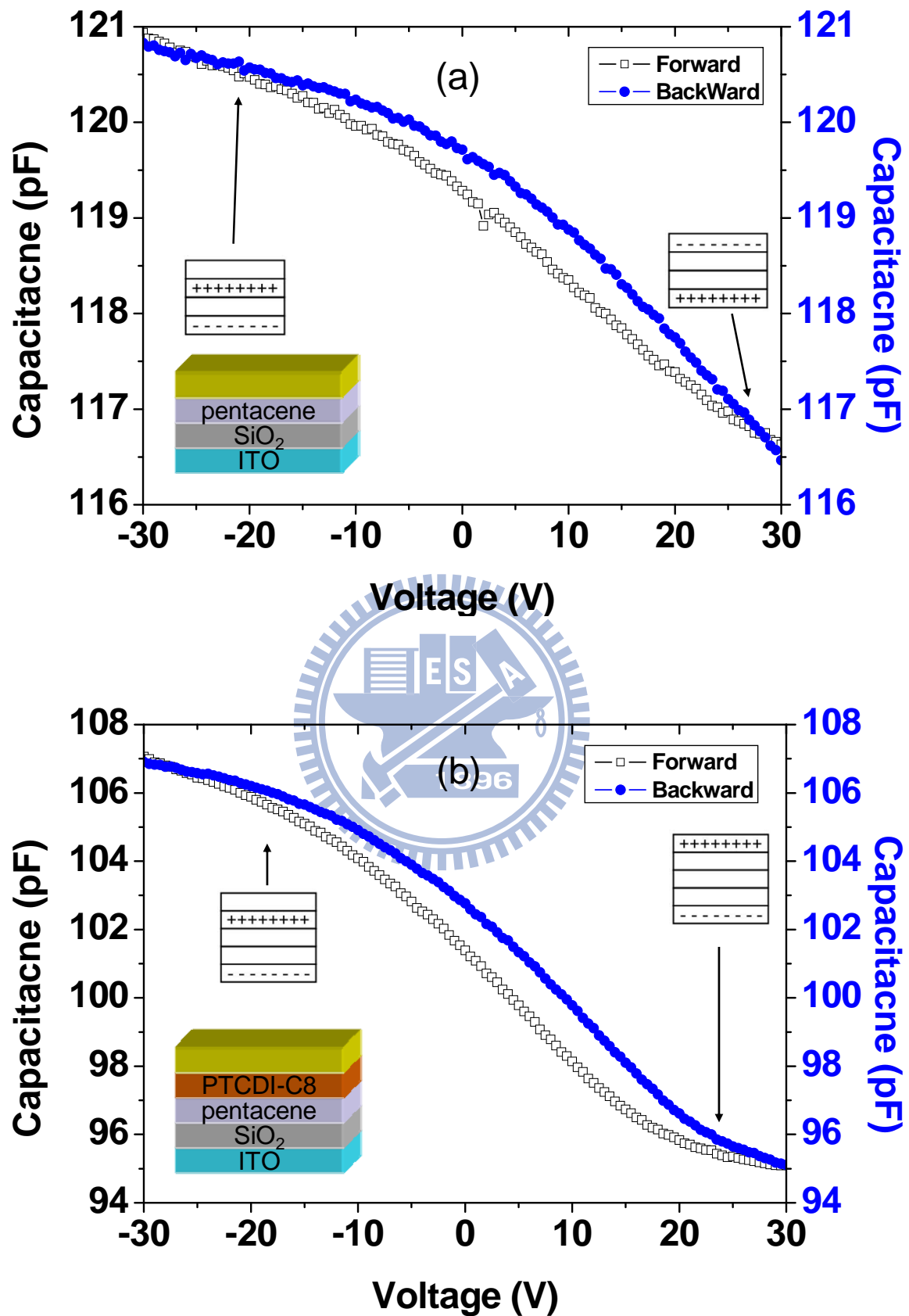


圖 4-18 大氣環境下 SiO<sub>2</sub> 介電層上 MIS 結構的 C-V 特性曲線，(a) pentacene (5 nm)，  
 (b) 雙層結構 pentacene (5 nm) / PTCDI-C8 (30 nm)。其量測頻率為 100 Hz。



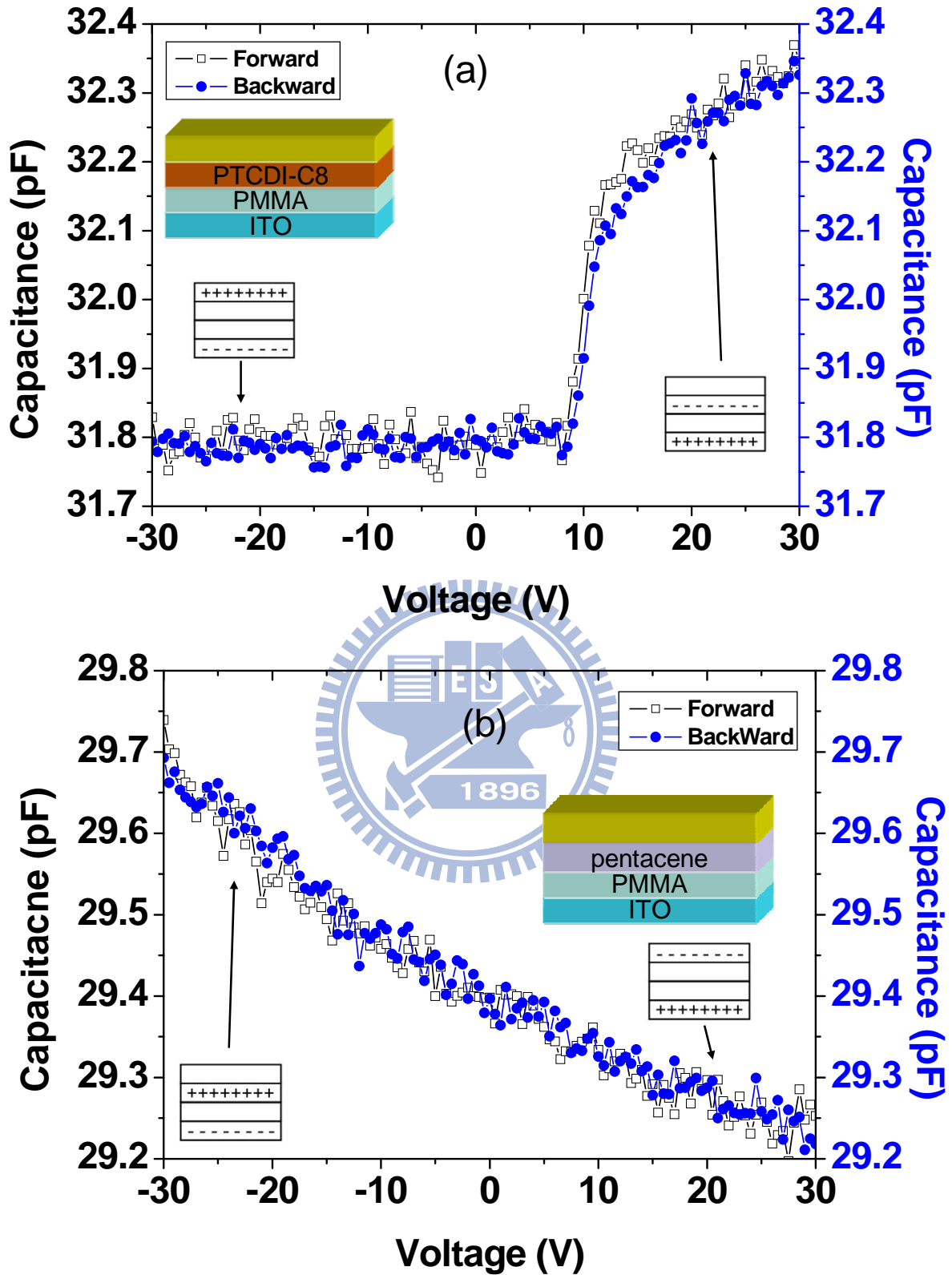


圖 4-19 大氣環境下 PMMA 介電層上 MIS 結構的 C-V 特性曲線，(a) PTCDI-C8 (30 nm)，  
 (b) pentacene (5 nm)。其量測頻率為 100 Hz。

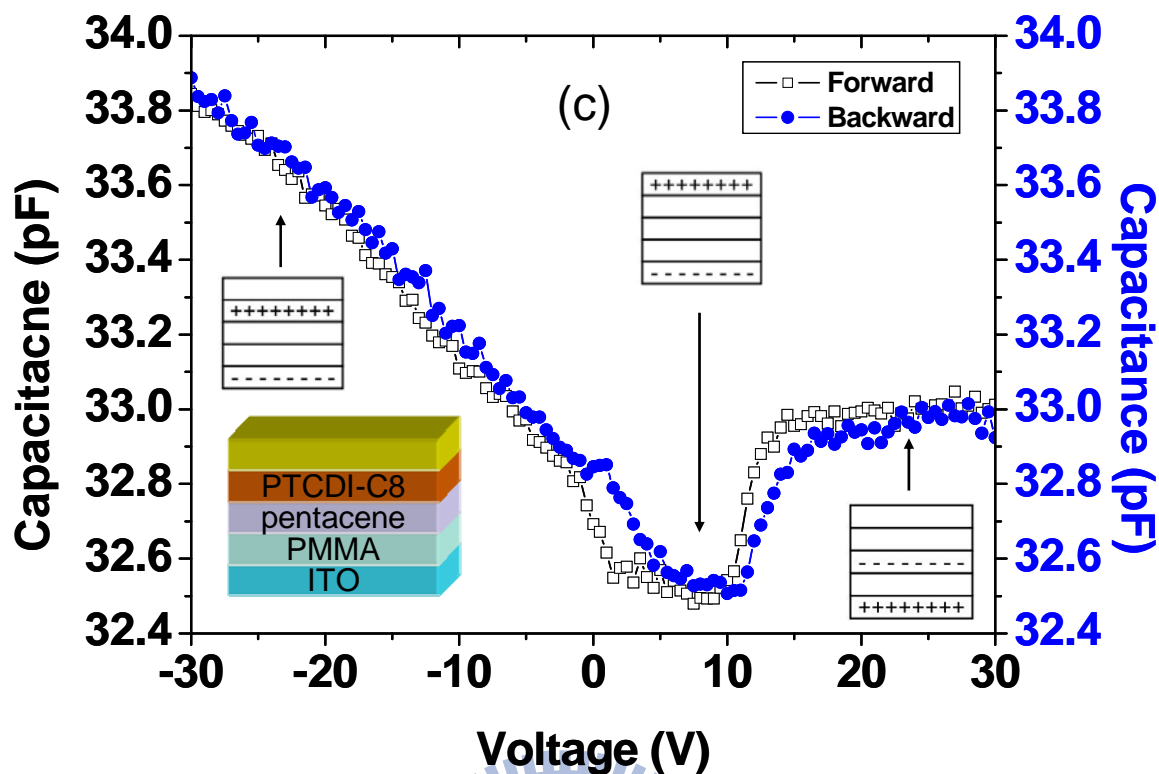


圖 4-19 大氣環境下 PMMA 介電層上 MIS 結構的 C-V 特性曲線，(c) 雙層結構 pentacene (5 nm) / PTCDI-C8 (30 nm)。其量測頻率為 100 Hz。

由圖 4-17 (a)可知，在正偏壓得到的電容值為 71 pF，當偏壓接近負偏壓的時候，電容值減少到 66.5 pF，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 4-17 (b)顯示 pentacene 也只能在負偏壓累積電洞電荷，兩者皆與一般傳統的 MIS 結構相同。但是圖 4-17 (c)雙層結構的電容特性曲線卻有不同的現象發生，在大的正偏壓時電容值約在 61 pF，當偏壓在 -8 V 時，電容降到最低約 55.5 pF，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，電容又上升到 58.8 pF，則是因為 pentacene 累積電洞所引起的。雙層結構的電容特性曲線顯示 PVCN 介電層上的 OTFTs 確實能在正負兩種偏壓累積電荷。

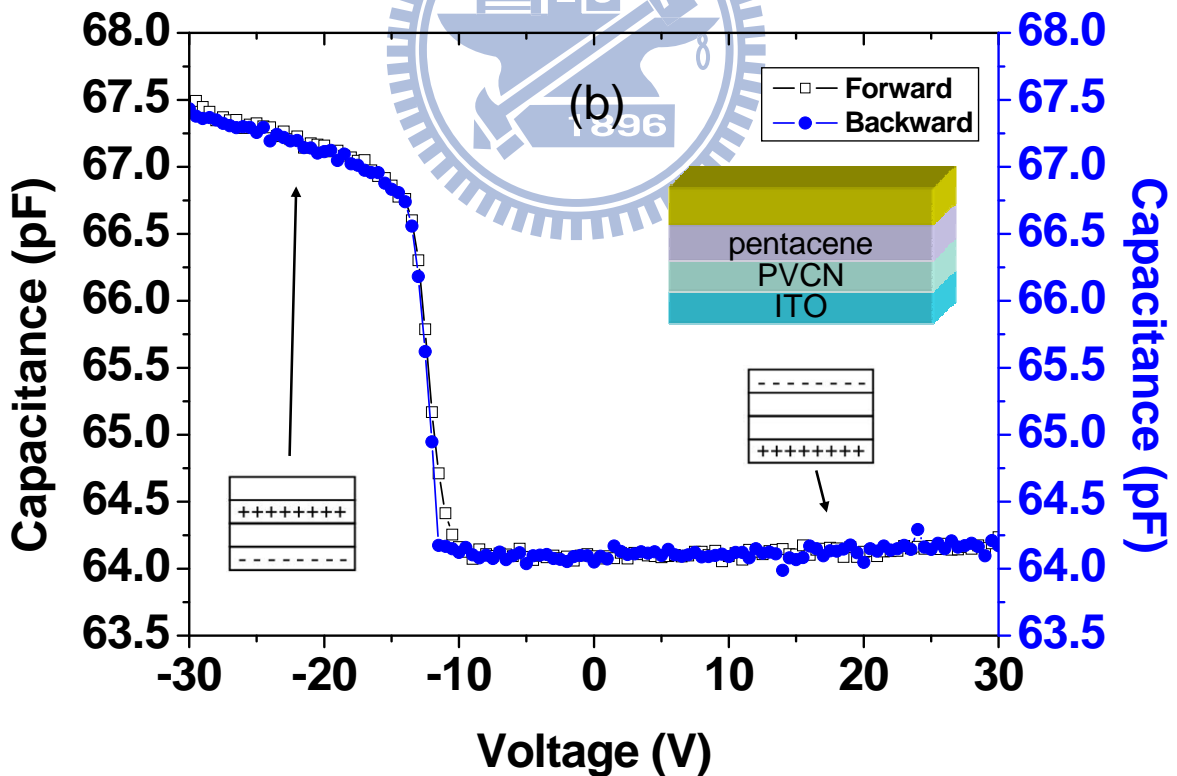
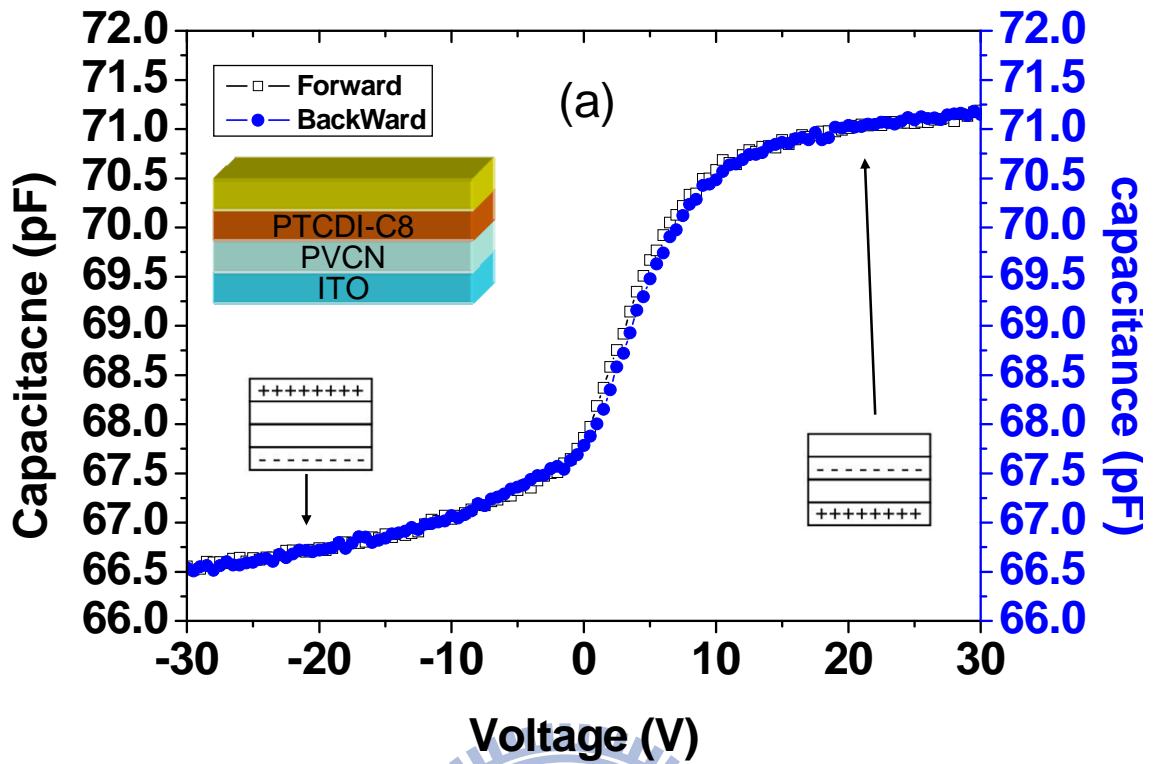


圖 4-20 大氣環境下 PVCN 介電層上 MIS 結構的 C-V 特性曲線，(a) PTCDI-C8 (30 nm)，  
(b) pentacene (5 nm)。其量測頻率為 100 Hz。

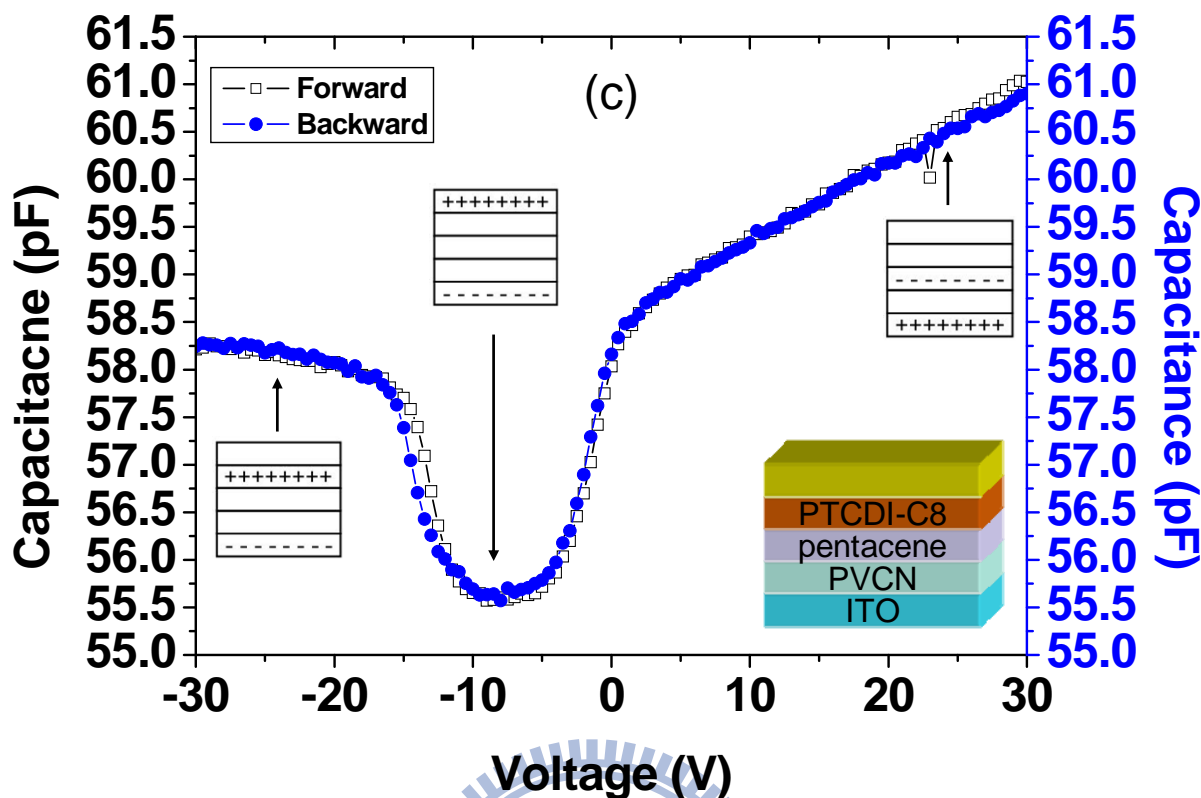
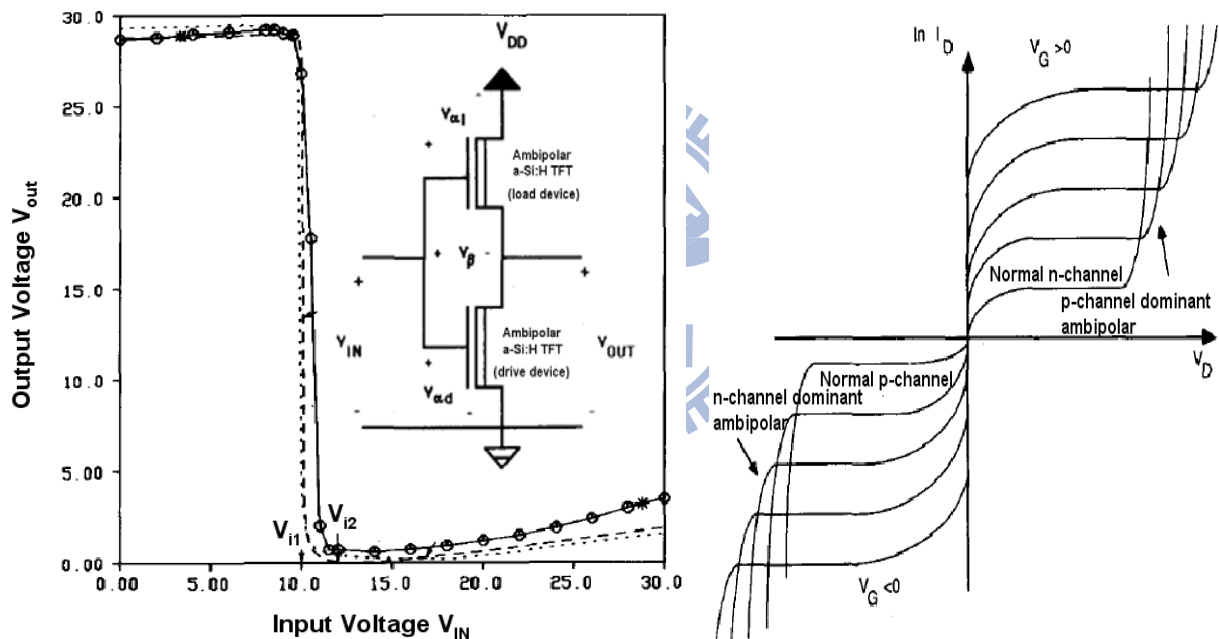


圖 4-20 大氣環境下 PVCN 介電層上 MIS 結構的 C-V 特性曲線，(c) 雙層結構 pentacene (5 nm) / PTCDI-C8 (30 nm)。其量測頻率為 100 Hz。

由雙層結構下 SiO<sub>2</sub> (圖 4-15 (b))、PMMA (圖 4-16 (c))、PVCN (圖 4-17(c))介電層的電容特性曲線可以發現，介電層由 SiO<sub>2</sub> 改換成高分子有機物後即能夠累積電子電荷。且從電容的遲滯上可以發現，SiO<sub>2</sub> > PMMA > PVCN，其中 PVCN 介電層上從 +30 V 到 -30 V 的電容值與 -30 V 到 +30 V 的電容值差異最小，此亦與不同介電層上元件 I-V 遲滯現象趨勢一致。

## 4.6 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**

圖 4-21 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 4-18 是大氣環境下，PMMA 與 PVCN 介電層上的反相器特性曲線圖。由於我們做出來的雙極性有機薄膜電晶體，P 型通道的 Mobility 比 N 型通道的 Mobility 還要強，可以由表 4-5 看到。因此 Inverter voltage transfer characteristic (VTC) 的電壓轉換位置會比較偏向右邊。利用算式 Gain (增益) =  $dV_o/dV_i$ ，可計算出我們的反相器操作在正偏壓及負偏壓時的增益值。PMMA 上的反相器在一、三象限增益可達到 28 與 24；PVCN 上的反相器在一、三象限增益達到 26 與 22，與目前的有機元件文獻相比，此增益值還算可以。此外，PMMA 介電層上的雜訊邊際(noise margin) $V_{NMH}$  與  $V_{NML}$  可達 1.6 V、24.7 V(第一象限)；1.0 V、23.8 V(第三象限)。PVCN 介電層上的雜訊邊際  $V_{NMH}$  與  $V_{NML}$  可達 1.3 V、23.2 V(第一象限)；2.9 V、16.8 V(第三象限)。代表以 PMMA 與 PVCN 為介電層的反相器對雜訊都有滿高的容忍度。表 4-7 是兩種介電層上的反相器增益與邊際雜訊彙整。

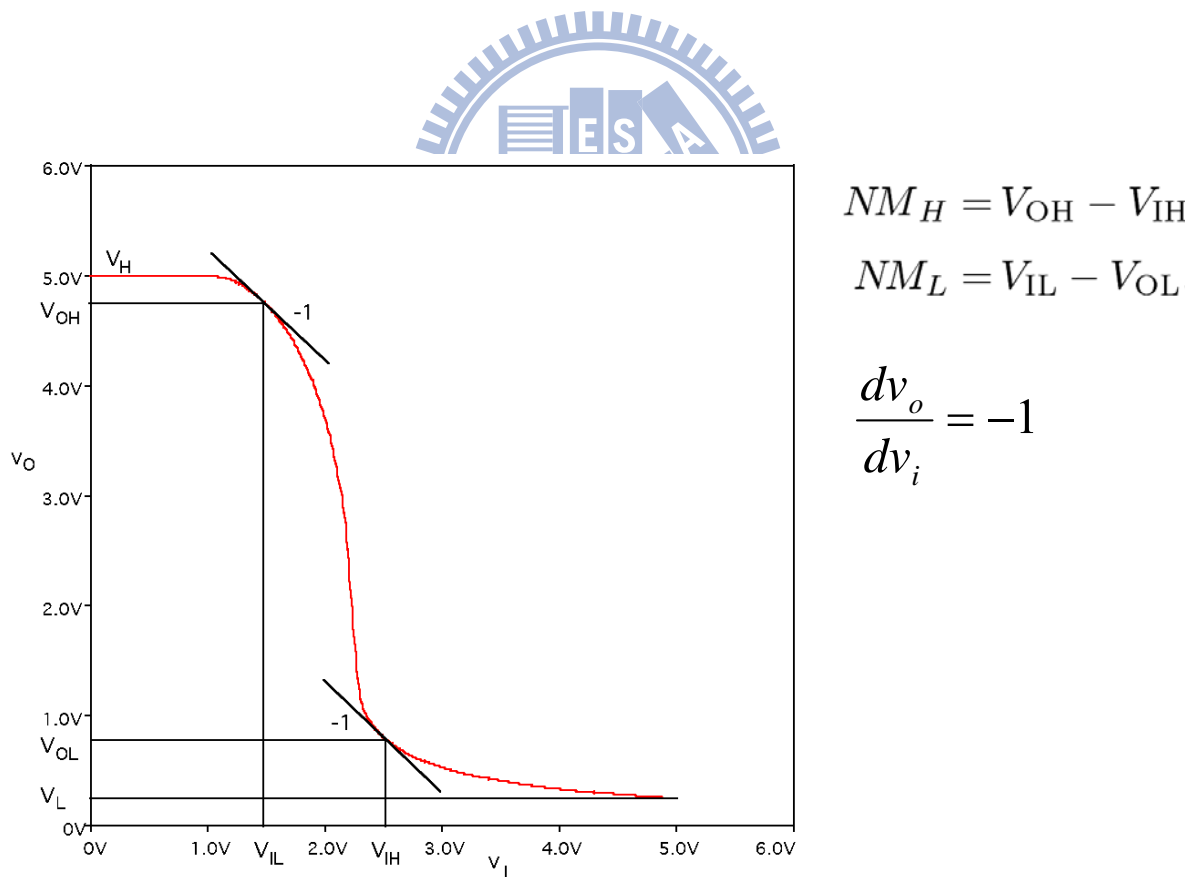


圖 4-22 雜訊邊際的公式與電壓反轉曲線上定義  $V_{OH}$ 、 $V_{OL}$ 、 $V_{IH}$ 、 $V_{IL}$  位置圖。[68]

表 4-7 大氣環境下，PMMA 與 PVCN 介電層上的 CMOS-like inverter 增益與雜訊邊際。

	PMMA		PVCN		
	Gain	$V_{NMH} (V) / V_{NML} (V)$	Gain	$V_{NMH} (V) / V_{NML} (V)$	
1st quadrant	Forward	28	1.6 / 24.7	22	4.0 / 21.1
	Backward	20	-0.9 / 24.5	26	1.3 / 23.2
3rd quadrant	Forward	24	1.7 / 23.9	22	5.7 / 14.8
	Backward	19	1.0 / 23.8	19	2.9 / 16.8

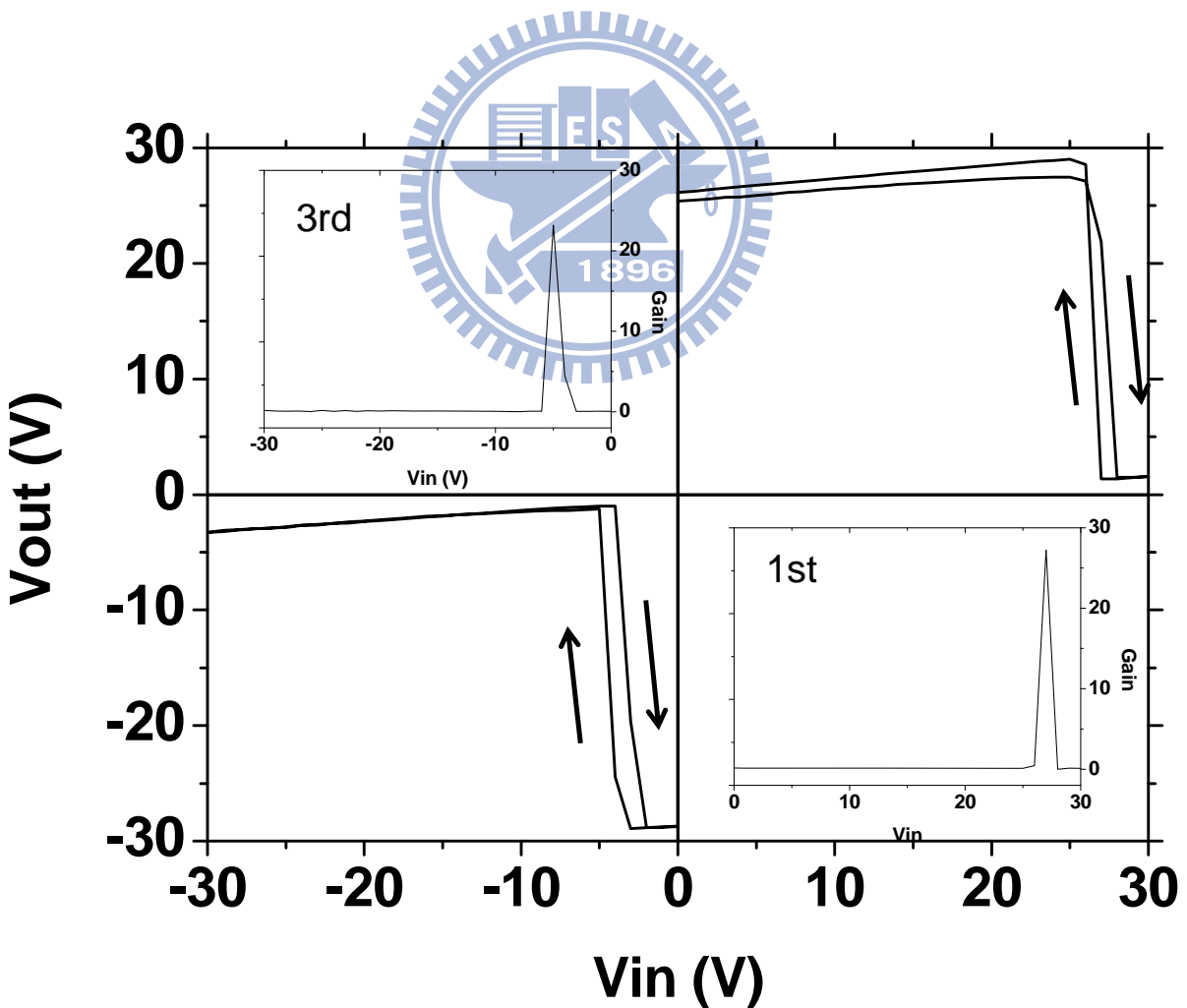


圖 4-23 大氣環境下，PMMA 介電層上的雙極性有機薄膜反相器特性曲線。

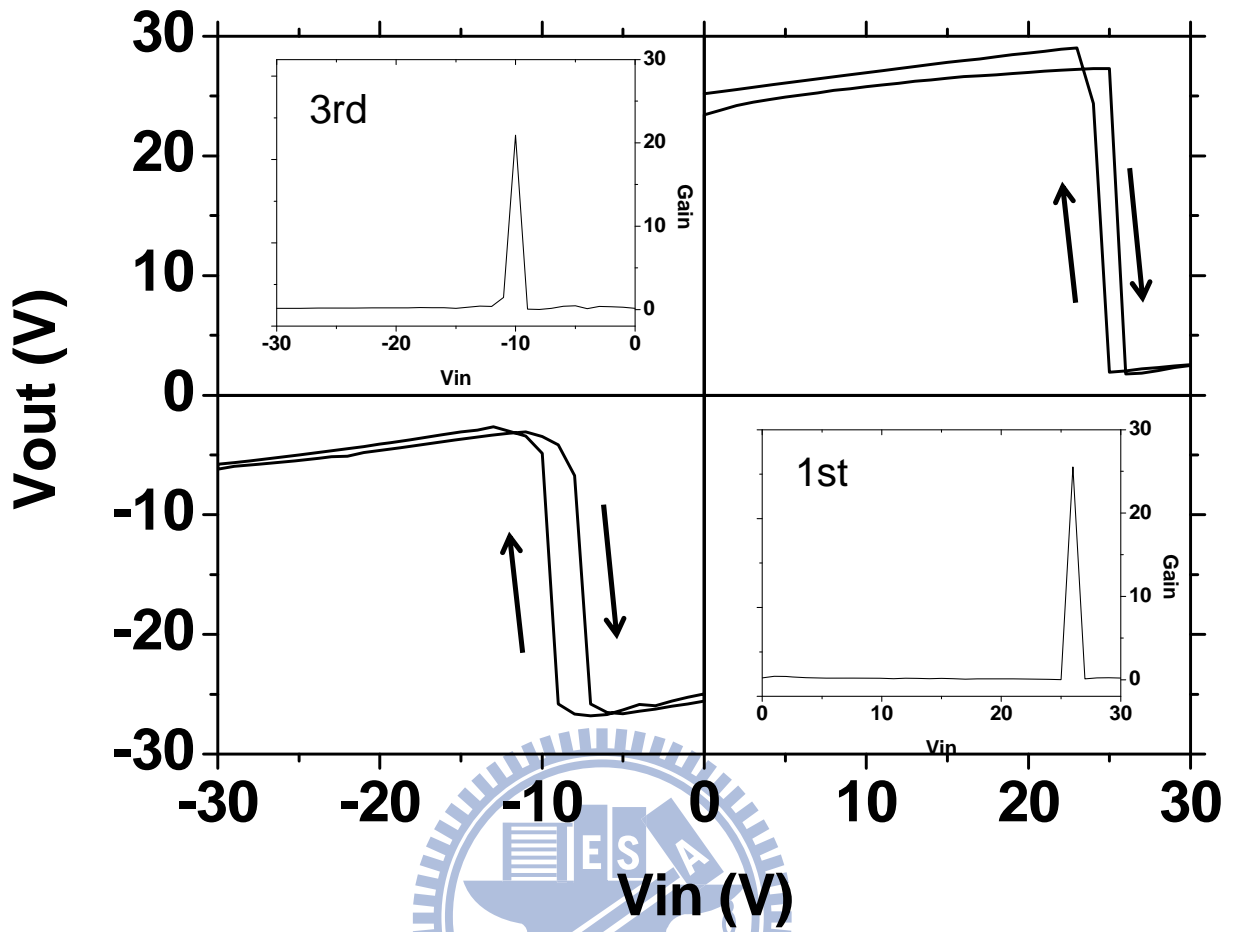


圖 4-24 大氣環境下，PVCN 介電層上的雙極性有機薄膜反相器特性曲線。



## 第五章 結論

本論文利用 pentacene 與 PTCDI-C8 兩種有機材料作為半導體主動層，以 pentacene 在下層，PTCDI-C8 在上層，堆疊成雙層結構呈現了正負偏壓都能操作的 ambipolar OTFTs。在有機薄膜電晶體的介電層上，則藉由以 PMMA 更換 SiO<sub>2</sub> 作為介電層，解決了 N 通道無法在大氣環境下操作的困境，其推測是 SiO<sub>2</sub> 在大氣環境中，會與水氧反應生成 SiOH 成為電子缺陷阻礙了電子的傳輸。並且我們再選用了文獻上，一般認為低遲滯、缺陷少的有機高分子材料 PVCN 作為介電層，將其曝光 cross-link 強化抑制漏電流的能力後，一併比較 N 通道在不同介電層上的電性，其中發現 N 通道在 PVCN 介電層上的電性最佳，然而用接觸角量測儀器求得 PVCN 介電層的表面能，發現與 PTCDI-C8 的表面能與 PVCN 的表面能不甚匹配，反而是 pentacene 與 PVCN 比較匹配。推測表面能的不匹配導致 PTCDI-C8 在 PVCN 介電層上的遲滯效應比 PMMA 介電層上的遲滯還要大。且 pentacene 與 PVCN 的表面能最為匹配，因此雙層結構的 ambipolar OTFTs 決定以較為匹配的 pentacene 作為底層，利用底層的 pentacene 修飾第二層的 PTCDI-C8，希望以此方式減小 PTCDI-C8 的遲滯效應。元件結構上，下層的 pentacene 為 5 nm 厚，上層的 PTCDI-C8 為 30 nm 厚，實驗結果也發現 N 型通道的遲滯效應也將由單層元件 1.0 V 的遲滯降為 0.3 V，成功地降低了 N 型通道的遲滯現象。並且再一次比較不同介電層 (PMMA 與 PVCN) 上雙層結構之雙極性有機薄膜電晶體的電性差異，發現 PVCN 介電層上元件的 Mobility、V<sub>t</sub>、遲滯都比 PMMA 介電層元件來得優良，而且飽和電流也較高很多。最後，PVCN 介電層上雙極性有機薄膜電晶體的 electron mobility 和 hole mobility 分別達到 0.048 cm<sup>2</sup>/Vs 與 0.060 cm<sup>2</sup>/Vs，N 型與 P 型通道的遲滯僅有 0.5 V 與 0.3 V。

最後，我們將兩顆雙極性有機薄膜電晶體串接成一個 CMOS-like inverter，可以操作在正負兩種偏壓下皆有反相器的電壓反轉曲線，其不錯的雜訊邊際表現，表示其反相器的工作操作將不容易受到雜訊的干擾影響。且可能因為雙載子傳輸特性的關係，其電容特性曲線也和一般傳統的薄膜電晶體(TFT)有所不同。

## 第六章 未來展望

本論文所做的有機主動層的結構、膜厚與 Donghang Yan 團隊在 2006 年的實驗類似。結構上皆是電洞傳輸層在下方，我們的研究是 5 nm 厚的 pentacene 而 Donghang Yan 團隊是 3 nm 厚的 BP2T；電子傳輸層在上方，我們的研究是 30 nm 厚的 PTCDI-C8 而 Donghang Yan 團隊是 20 nm 厚的  $F_{16}CuPc$ 。Donghang Yan 團隊利用此結構能夠呈現出反相器的動態量測，而我們的實驗藉由無氫氧根的 PVCN 有機高分子材料作為介電層後，已大大降低了元件的遲滯效應，使有機薄膜電晶體在操作時更加地穩定，若是能再將動態量測結果呈現出來將大幅增加雙極性有機薄膜電晶體可以應用的範疇。

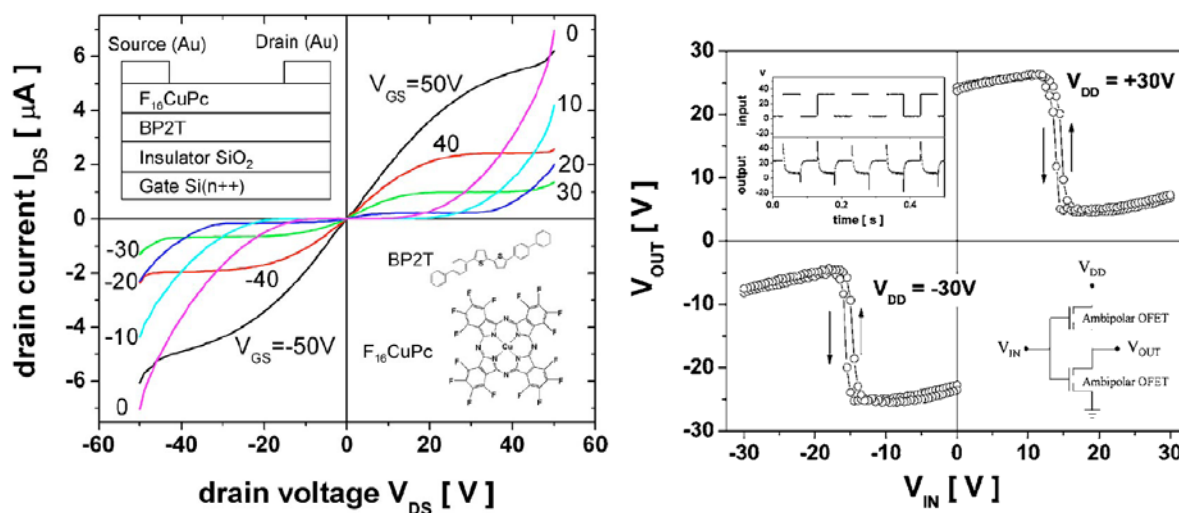


圖6-1 Donghang Yan團隊實驗的I-V電性圖與反相器特徵曲線。<sup>[66]</sup>

## 第七章 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. Frechent, 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. Chabinyc, 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).
- [56] L. L. Chua, J. Zaumseil, J. F. Chang, E. C. W. Ou, P. K. H. Ho, H. Sirringhaus, and R. H. Friend, *Nature (London)* **434**, 194 (2005).
- [57] Cheon An Lee, Dong-Wook Park, Keum-Dong Jung, Byung-ju Kim, Yoo Chul Kim, Jong Duk Lee, and Byung-Gook Park, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 262120 (2006).
- [58] Brian C. Smith, *Fundamentals of Fourier transform infrared spectroscopy* (CRC Press, 1996).

- [59] Yuhua Cheng, Chenming Hu, *MOSFET modeling & BSIM3 user's guide* (Springer, 1999).
- [60] Cherie R. Kagan, Paul Andry, *Thin-film transistors* (CRC Press, 2003).
- [61] Jaeyoung Jang, Se Hyun Kim, Sooji Nam, Dae Sung Chung, Chanwoo Yang, Won Min Yun, Chan Eon Park, and Jae Bon Koo, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 143306 (2008).
- [62] <http://www.kruss.de/en/theory/measurements/contact-angle/models/owrk.html>
- [63] 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).
- [64] W. Y. Chou, B. L. Yeh, H. L. Cheng, B. Y. Sun, Y. C. Cheng, Y. S. Lin, S. J. Liu, F. C. Tang and C. C. Chang, *Appl. Phys. Lett.* **10**, Issue 5, 1001-1005 (2009).
- [65] H. W. Zan, K. H. Yen, C. H. Chen, P. K. Liu, K. H. Ku, and J. C. Hwang, *Electrochem. Solid-State Lett.* **10**, pp. H8-H10 (2007).
- [66] Haibo Wang, Jun Wang, Xuanjun Yan, Jianwu Shi, Hongkun Tian, Yanhou Geng, and Donghang Yana, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 133508 (2006).
- [67] Fang-Chung Chen and Cheng-Hsiang Liao, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 103310 (2008).
- [68] <http://www.jaegerblalock.com/DepletionLoadNoiseMargins.pdf>, slide 1.