

國立交通大學

物理研究所

碩士論文

具高開關比與低操作電壓之有機高分子電晶體

Vertical Polymer Transistor with high on/off ratio and low operation voltage

研究生：林怡成

指導教授：孟心飛 教授

冉曉雯 教授

洪勝富 教授

中華民國九十八年六月

具高開關比與低操作電壓之有機高分子電晶體

Vertical Polymer Transistor with high on/off ratio and low operation voltage

研究生：林怡成

Student : Yi-Cheng Lin

指導教授：孟心飛

Advisor : Hsin-Fei Meng

冉曉雯

Hsiao-Wen Zan

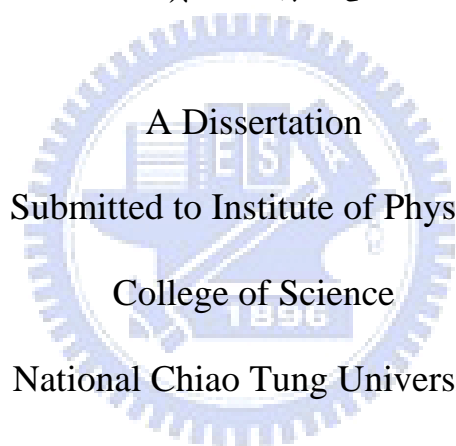
洪勝富

Sheng-Fu Horng

國立交通大學

物理研究所

碩士論文



A Dissertation

Submitted to Institute of Physics

College of Science

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master of Philosophy

in

Physics

June 2009

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十八年六月

具高開關比與低操作電壓之有機高分子電晶體

學生：林怡成

指導教授：孟心飛 教授
冉曉雯 教授
洪勝富 教授

國立交通大學物理研究所碩士班

摘 要

軟性電子與顯示技術是新世代電子技術領域之重要方向，有機電晶體更是因為低製作成本、易於大面積製作等優點而被許多專家學者廣泛研究。傳統之有機場效應電晶體具有在同一平面之源極與汲極，屬於水平式結構，因其難以縮短通道長度，及受限於高分子材料之低載子遷移率等原因，導致高操作電壓與低輸出電流等缺點。有人提出以膜厚控制通道長度的垂直式電晶體來解決此問題，但卻因為製程因素，大部分提高了輸出電流卻犧牲了開關比到只剩數百。有鑒於此，本論文將介紹一種具有製程簡單、低操作電壓、輸出電流大特性之垂直式有機電晶體。

本論文旨在實現並探討高分子空間電荷限制電晶體，文中詳細介紹其初代結構與新穎式結構，並針對其製程與特性討論。

首先介紹此元件之初代模型結構，並討論其操作原理與元件特性，柵極上之孔洞大小及密度將影響電晶體元件操作特性，初代結構之空間電荷限制電晶體在操作電壓 6V 時，其輸出電流為 $27\text{mA}/\text{cm}^2$ ，開關比為 428，電流增益約為 10^4 。將此電晶體與一有機上發光二極體整合後，電晶體的確可以驅動並調變發光強度，且有機上發光二極體之最大發光亮度可達 $1343\text{cd}/\text{m}^2$ 。

第二部份將由結構上改良此電晶體，成為一新穎式結構之空間電荷限制電晶體，此結構有別於初代結構，絕緣體完整包覆柵極，故能大幅降低 Off current 提高開關比，此外，以電漿處理射極有助電洞注入半導體，降低操作電壓。新穎式空間電荷限制電晶體在操作電壓 2V 時，其輸出電流為 $5.15\text{mA}/\text{cm}^2$ ，開關比大幅提升至 10775，電流增益約為 10^4 。

論文最後證明了電洞注入半導體之能障，隨著氧電漿處理射極至沉積半導體之時距延長而變大，最佳注入為時距為 2 分鐘內。優化後之新穎空間電荷限制電晶體只需極低之操作電壓約 0.8V，即可維持高開關比約為 10^4 ，電流增益約為 10^4 ，輸出電流密度約 $1.36\text{mA}/\text{cm}^2$ 。

Polymer Vertical Transistor with high on/off ratio and low operation voltage

student : Yi-Cheng Lin

Advisors : Dr . Hsin-Fei Meng
Dr. Hsiao-Wen Zan
Dr. Sheng-Fu Horng

Institute of Physics
National Chiao Tung University

ABSTRACT

Polymer transistors have been studied extensively due to their applications on low-cost large-area transistor arrays or on flexible electronics. Conventional polymer field-effect transistor (FET) is a horizontal device with source and drain electrodes in the same plane. Low mobility conjugated polymers and long channel length seriously limit the characteristics of polymer FET, and thus polymer FET usually exhibits high operation voltage and low operation frequency. To circumvent these limitations various vertical transistors with short channel length perpendicular to the substrate are proposed. For vertical transistor, the channel length is determined by the total thickness of the organic semiconductor layer between source and drain. Even high turn-on current has been obtained, low on/off ratio and sophisticated vertical fabrication procedures limit its following development. Specifically, on/off ratio of most vertical transistors are as low as a few hundreds.

This dissertation aims to develop organic transistors named polymer space-charge-limited transistors with high on/off ratio. Two prototypes are demonstrated in this dissertation. Fabrication procedures and discussion are also provided.

First, operation principles and device performance of the first prototype of the space-charge-limited transistor are discussed. The effects of the opening diameter and the opening density on the transistor characteristics are also demonstrated. Under the

operation voltage of 6 V, the first prototype of the space-charge-limited transistor possesses the output current density of 27 mA/cm², on/off ratio of 428, and current gain about 10⁴. After integrating an OLED on this transistor, the max brightness of 1343cd/m² is achieved.

Second, the second prototype of the space-charge-limited transistor is demonstrated. With a grid electrode covered with insulator and a better device geometric structure, the off current and hence the on/off ratio are improved. Under the operation voltage of 2 V, the output current density is about 5.15mA/cm², on/off ratio is as high as 10775, current gain is 10⁴, under the low operation voltage about 2V.

At the end of this dissertation, a method for further improving the performance of the second prototype of the space-charge-limited transistor is demonstrated. It is demonstrated that after O₂ plasma treatment of the ITO emitter electrode, the hole injection barrier between the ITO emitter and the polymer is increased while store the plasma treated ITO substrate in the glove box for a long time. Minimum hole injection barrier is achieved by spin coating semiconducting polymer onto the plasma treated ITO emitter within 2 minutes. Under the operation voltage of 0.8V, the output current density is about 1.36mA/cm², the on/off ratio is around 10⁴, and the current gain is 10⁴.

誌 謝

光陰如白駒過隙，兩年研究所歲月轉眼即逝。彷彿還記得剛入學的雀躍心情，閉上眼睛還可以清楚地描繪校園的景象、聞到實驗室有機溶劑的味道、聽到梅竹賽場邊的吶喊聲、嚐到二餐燒臘店燒肉飯的滋味……而現在碩士生涯竟即將結束，心中實在諸多感觸，兩年來的點點滴滴，將是不可磨滅的回憶。研究生涯其間受到許多貴人的協助，在此僅利用機會聊表謝意。

首先感謝的是我的指導老師孟心飛教授，他對於我的研究提供了諸多寶貴意見以及精闢看法，惠我良多。宇強學長，他密切地關心我的研究進度，成為我研究上莫大的動力，並且時時與我討論、分析實驗數據，尤其對於學術的熱忱，更是後輩的模範。在我剛進實驗室時，對於製程設備、技術毫無概念，是由目前就讀博士班的俊宇學長細心指導才稍有理解，他對於許多設備儀器之照料不遺餘力，也是實驗室中不可多得的好學長。實驗上的夥伴吉米，他在無塵室中與我度過無數個夜晚，在實驗遇到瓶頸時也一起討論，互相打氣，豐富了我的碩士生活。學弟牛牧群，對我製程的大力支持，尤其在趕實驗時，他的細心敏銳著實令人放心不少。

我還要感謝一直默默支持我的家人，父母親對我的教育，培養了我獨立思考的能力，有他們的支持我才能完成論文並取得碩士學位。最後要感謝女友慧筠，在我最沉淪時不離不棄，一直身旁默默的支持我，讓我得以無後顧之憂，專注於課業、實驗以及論文。

謹以此篇論文獻給所有幫助我的人以及關心我的人，祝福各位平安喜樂。

怡成 謹誌

目 錄

中文摘要	i
英文摘要	ii
誌謝	iv
目錄	v
第一章、 緒論	1
1-1 研究背景	1
1-1 研究動機	2
1-2 論文架構	3
第二章、 理論背景及原理介紹	4
2-1 有機高分子材料之簡介與特性	4
2-2 金屬半導體界面	8
2-3 有機半導體載子傳輸	11
2-4 各電晶體工作原理簡介	14
第三章、 實驗製程與實驗設計	17
3-1 初代空間電荷限制電晶體製作流程	17
3-2 新穎空間電荷限制電晶體製作流程	20
3-3 空間電荷限制電晶體元件封裝	22
3-4 元件量測	22
3-5 實驗設計與構想	23
第四章、 實驗結果討論與分析	24
4-1 初代結構之空間電荷限制電晶體	24
4-1-1 射極柵極二極體特性(E-G diode)	25
4-1-2 孔洞狀之柵極 (Metal grid)	27

4-1-3	孔洞尺寸與密度對元件特性之影響	29
4-1-4	元件的特性與探討	32
4-1-5	與發光元件整合與應用	34
4-1-6	元件改良	36
4-2	新穎結構之空間電荷電晶體	40
4-2-1	射極集極二極體特性(E-C diode)	41
4-2-2	絕緣層(Insulating layer)	43
4-2-3	孔洞狀之柵極 (Metal grid)	45
4-2-4	元件操作與特性	53
4-2-5	低操作電壓之優化	55
第五章、 結論與未來展望		58
5-1	結論	58
5-2	未來展望	59
參考文獻		60

圖 目 錄

2-1	聚乙炔結構與聚噻吩之結構圖	4
2-2	P3HT 單體結構	5
2-3	P3HT 之排列形式	5
2-4	垂直堆疊與水平堆疊之 P3HT 的二維共軛片狀結構	6
2-5	PEDOT : PSS 之結構	6
2-6	TFB 之化學結構	7
2-7	PFI 之化學結構	7
2-8	PMF 與 PVP 之化學結構圖	8

2-9	蕭基界面能帶示意圖	9
2-10	歐姆界面能帶示意圖	9
2-11	歐姆界面與蕭基界面電流與電壓關係	9
2-12	有機半導體簡易能帶圖畫法	10
2-13	Richardson-Schottky 熱離子發射理論能帶示意圖	13
2-14	Fowler-Nordheim 穿遂效應理論能帶示意圖	13
2-15	場效電晶體之簡易元件結構示意圖	14
2-16	真空管之結構示意圖與其簡易操作電路圖	15
2-17	垂直式電晶體結構與能帶示意圖	16
2-18	初代空間電荷限制電晶體操作模式能帶示意圖	16
3-1	圖樣化之 ITO 基板鳥瞰及剖面示意圖	18
3-2	初代結構空間電荷限制電晶體結構元件鳥瞰及剖面示意圖	19
3-3	新穎結構空間電荷限制電晶體結構元件鳥瞰及剖面示意圖	21
3-4	元件封裝示意圖	22
3-5	初代元件與新穎元件之電性量測示意圖	22
4-1	初代結構空間電荷限制電晶體之結構關鍵與元件設計方向	24
4-2	柵極與射極端 Diode J-V 圖	26
4-3	射極與柵極端 Diode $\log J - \log V$ 圖	26
4-4	以不同條件安置 PS 球所製造出孔洞柵極的原子力顯微鏡照片	28
4-5	不同濃度與直徑之柵極孔洞對元件特性之影響	31
4-6	初代結構之空間電荷限制電晶體在不同的 V_G 下 $V_C - J_C$ 關係	33
4-7	初代結構之空間電荷限制電晶體在不同的 V_G 下 $V_C - J_G$ 關係	33
4-8	空間電荷限制發光電晶體之電性關係以及其對應發光強度	35
4-9	TFB Diode 與 P3HT diode 之 J-V 圖	37
4-10	TFB 與 P3HT diode 之 $\log J - \log V$ 圖	37

4-11	調整功函數後的 PEDOT 對 TFB 注入之影響	39
4-12	新穎空間電荷限制電晶體之結構示意圖	40
4-13	集極與射極端 Diode J-V 圖	42
4-14	集極與射極端 Diode $\log J - \log V$ 圖	42
4-15	對 ITO 以氧電漿處理持續三種不同時間, PVP 在 6000rpm 下 之 I-V 圖	44
4-16	對 ITO 以氧電漿處理持續三種不同時間, PVP 在 2000rpm 下 之 I-V 圖	44
4-17	新型空間電荷限制電晶體之製程示意圖	45
4-18	以不同溶劑處理與濃度安置 PS 球之掃描式電子顯微鏡照片	47
4-19	蒸鍍完鋁並移除 PS 小球後以氧電漿蝕刻不同時間之掃描式 電子顯微鏡照片與其結構式示意圖	49
4-20	在孔洞狀基底上以不同轉速旋轉塗佈 P3HT 之掃描式電子顯 微鏡照片與其結構示意圖	52
4-21	新式結構空間電荷限制電晶體之特型	54
4-22	沈積 P3HT 與氧電漿處理時距對載子注入影響之關係 圖	56
4-23	優化後之新穎式空間電荷限制電晶體元件特性	59

表 目 錄

1-1	有機高分子與小分子材料之優缺點比較	2
5-1	三次改良之空間電荷限制電晶體元件特性改善	5

第一章 緒論

1-1 研究背景

關於導電高分子的發現，在 1970 年初期，日本化學家白川英樹運用一個新方法去合成聚乙炔，在一次實驗中，不小心加入過量的催化劑，卻得到一種順式聚乙炔的銀色薄膜，在此同時，化學家笛米德(McDiarmid)和物理學家希格(Heeger)正在研究具有金屬光澤的無機高分子硫化氮(SN)_x，之後白川英樹和笛米德碰面討論時，白川英樹藉著加碘蒸氣改變聚乙炔的性質，發現順式聚乙炔的導電度增加了一百萬倍。第一個導電高分子就此誕生，並且贏得 2000 年的諾貝爾獎。之後也開啟了有機高分子這道研究領域的大門。

經過多年的研究，學者對於有機高分子導電機制也有了相當的瞭解，近年來，也將其應用在各方面，例如有機電晶體，發光二極體，太陽能電池，電容器，記憶體，顯示器等許多電子設備或電子元件當中。關於顯示器，數年前，家用電腦螢幕或電視機幾乎都是使用 CRT(Cathode Ray Tube)，因為 CRT 生產成本低，色彩飽和度佳，所以當時被廣泛使用。至於近幾年來，CRT 慢慢的減少，被 LCD(Liquid Crystal Display)漸漸取代，因為 LCD 有著輕薄，省電，無輻射等優勢，國內許多大廠亦投注相當龐大的資金研發並生產 LCD，在大量生產之下，LCD 價格亦被大眾所接受進而普及，但是由於 LCD 的一些零件如背光版，濾光片 等材料的限制，故所需的製作成本仍高，而有機電激發光(Organic Electro Luminescence；OEL)卻能克服 LCD 這些限制，因其具有自發光的特性，而且有機材料並不昂貴，在大量製造之下能將成本降低許多，更基於有機材料的一些特性，於製程上極為簡易，這些都是 LCD 所沒有的。

談到電晶體，目前電晶體的製作仍然是以矽作為主動層(active layer)，用來驅動發光元件，但是在有機導電材料問世之後，以有機材料作為主動層的「有機薄膜電晶體」也已經被廣泛的研究。最早的有機薄膜電晶體於 1986 年用聚噻吩(polythiophene；PT)製作成功，其載子遷移率很小，約 $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [1]，相對於無機電晶體來說，有機薄膜電晶體具有製程簡單、低成本、可撓曲等優點。因為有機材料可用旋轉塗佈或是用噴墨印

刷設備來做大面積的製程，而且可將其製作在塑膠等可撓曲的基板之上，故在一些不需要高反應速度的應用方面上有其優勢，例如，電子書、電子標籤、電子海報等等。

有機材料分為兩種，一種為小分子(small molecule)，另一種是共軛高分子聚合物(conjugated polymer)，因為材料性質差異，故在製程上也有相當程度之差異。有機小分子材料由於其溶解度低，故常用熱蒸鍍法沉積；而有機高分子材料則可溶於有機溶劑中，故常用旋轉塗佈法沉積。熱蒸鍍法與旋轉塗佈法各有其優缺點，利用熱蒸鍍法沉積有機材料，需要使用真空設備，製程成本高，但是卻無互溶的問題，而易於多層製程。旋轉塗佈法不需要真空設備，就能以低成本地沉積大面積有機薄膜，可是因為使用旋轉塗佈法製作多層結構時，有機溶劑時常會溶解並破壞下層有機薄膜。近幾年來，學者開發出許多方法解決此問題，例如先旋轉塗佈上緩衝層(buffer layer) 之後，再旋轉塗佈第二層有機薄膜，這是一個有效解決互溶問題的方法之一。

	常用之沉積方式	大面積製作	多層製作	製程成本
有機高分子材料	旋轉塗佈法	可，但大真空腔體昂貴	容易製作	低
有機小分子材料	熱蒸鍍法	容易製作	需克服互溶問題	高

表 1-1、有機高分子與小分子材料之優缺點比較。

1-2 研究動機

軟性電子與顯示技術是台灣跨入新世代電子技術領域之重要方向。有機發光二極體與有機場效應電晶體是此領域中最基本的兩種電子元件。而有機場效應電晶體更是電路中不可或缺的重要元件。以有機半導體製成之場效應電晶體結構，與傳統無機半導體製成之場效應電晶體結構相似，其中一種有機場效應電晶體之結構是在基板上有一閘極電

極，而此閘極電極上沉積有絕緣層與有機層。有機層上方具有在同一平面上之源極與汲極兩個電極。操作有機電晶體的方式係藉由外加電壓於閘極電極上使導電通道在有機層中形成，而使得電流可以由源極經由導電通道到達汲極。

有機場效應電晶體中最重要的組成之一，即是傳導電流的有機半導體，然而大多數的有機半導體之載子遷移率低，因此具有低應答速度與低電流調變的缺點，為了改善此缺點，許多化學家近年來相繼合成出具有較高載子遷移率之有機半導體。而在元件結構的改良上，許多研究者嘗試將源極與汲極之間的距離縮短以提高汲極電流。然而當源極與汲極之間的距離縮短到次微米的時候，製作電極就需要利用許多光學微影蝕刻技術，但微影蝕刻技術中所使用的溶劑與製程方法通常會使得有機半導體的特性劣化。

一般有機場效應電晶體難以縮小源極與汲極之間距離，故許多學者開發了垂直式之電晶體¹²³，有鑑於此，本論文乃改用可由厚度控制電極距離之垂直電晶體結構。我們提供之製程方法簡化了先前他人所提出之製程方法，於製作具孔洞之閘極電極時使用聚苯乙烯球做為蒸鍍光罩而無須微影蝕刻製程，製作方法係在透明導電玻璃基板上完成，具有整合有機發光元件之可能性。隔開射極與柵極之材料為高分子絕緣體，可有效降低成本。此外，此元件具有低操作電壓之特性($<0.8V$)與高開關比(on/off ratio)約 10^4 。

1-3 論文架構

本論文第一章介紹軟性電子學的研究背景及研究動機，第二章介紹有機半導體的電性理論及各種形式電晶體之操作原理，第三章將介紹本實驗的元件製造流程和實驗邏輯設計，第四章為實驗設計與結果分析，第五章將做總結及未來展望。

第二章 理論背景及原理介紹

2-1 有機高分子材料之簡介與特性

有機材料主要是由碳、氫、氧等原子透過鍵結組成，最簡單的化學結構分子稱為單體 (monomer)。一般高分子 (polymer) 約由 $10^5 \sim 10^6$ 個單體聚合而成。

共軛高分子 (conjugated polymer) 在主鏈上的碳具有未飽和鍵，而在主鏈形成單鍵和雙鍵交錯排列的鍵結形式，單鍵和雙鍵共軛出現，稱為共軛鍵結，這也是共軛高分子由來。

常見的共軛高分子主要有聚乙炔 (polyacetylene, PA)、聚噻吩 (polythiophene, PT) 等。最簡單的共軛高分子---聚乙炔中的碳原子有四個價電子，其中三個混成平面的 sp^2 軌域，當中的兩個分別與相鄰的碳原子鍵結成 σ 鍵，第三個則是與氫原子鍵結。而第四個價電子以垂直 sp^2 平面的 P_z 軌域 (orbital) 存在，與鄰近的碳原子的 P_z 軌域電子雲重疊而形成未定域化 (delocalized) 的 π 鍵。 σ 鍵由於較低能階已填滿，故游離能大，位於主鏈上主宰著高分子的機械性質。未定域化的 π 鍵使電子容易在高分子的長鏈上移動，而使其具有導電性，主要影響高分子的電性及光性。

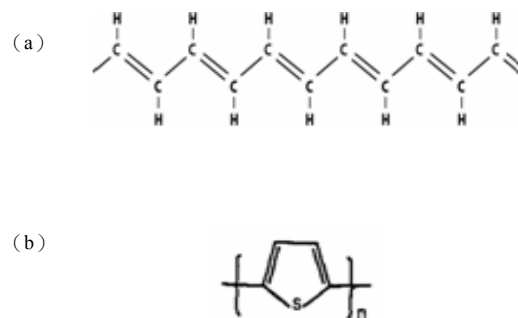


圖 2-1、(a)聚乙炔 (polyacetylene, PA) 結構，與 (b) 聚噻吩 (polythiophene, PT) 結構。

共軛高分子不但具有導電性，且能藉由摻雜調整導電率，其導電率分佈在 $10^{-12} \sim 10^6$ S/cm，範圍涵蓋絕緣體與導體。能隙約在 1.5eV~3eV，與無機半導體相當，因此對於光電方面的研究有極大的益處。

1977 年，A. G. MacDiarmid、A. J. Heeger 及 Hideki Shirakawa(白川英樹)共同研究發現，用碘摻雜過後的聚乙炔，其導電度可提升一千萬倍以上！打破一般人對於塑膠不能導電的觀念，擴大了高分子材料的應用，從此開啟共軛高分子研究的風潮。這三位學者也因此獲得 2000 年諾貝爾化學獎的殊榮。

電洞傳輸材料 P3HT

我們所使用的半導體材料 P3HT (poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl))，如圖 2-2 所示，主幹為五環結構的一硫環戊二烯(thiophene)，測鏈為己基(hexyl)⁴。由於測鏈接在主幹上有不同的空間排列，所以又分為頭對尾(HT)、頭對頭(HH)以及尾對尾(TT)三種形式⁵(圖 2-3)

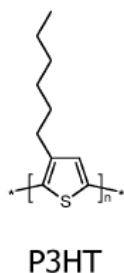


圖 2-2、P3HT 單體結構。

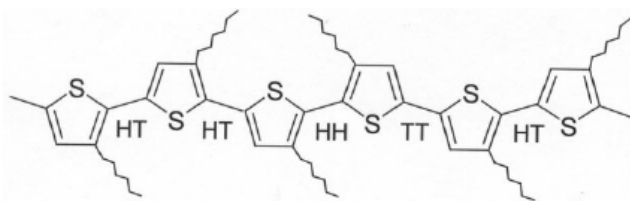


圖 2-3、P3HT 的排列形式。

P3HT在成膜後會自我組裝(self-assembling)，形成二維的共軛片狀結構。這樣的片狀結構有兩種形式，分別是垂直堆疊如圖 2-4(a)和水平堆疊如圖 2-4(b)，藉由片狀結構的 π - π stacking傳導載子⁶。由於空間電荷限制電晶體為一垂直式元件，載子是垂直於基板移動，故P3HT之堆疊以水平堆疊為佳，可得較高之垂直載子遷移率。

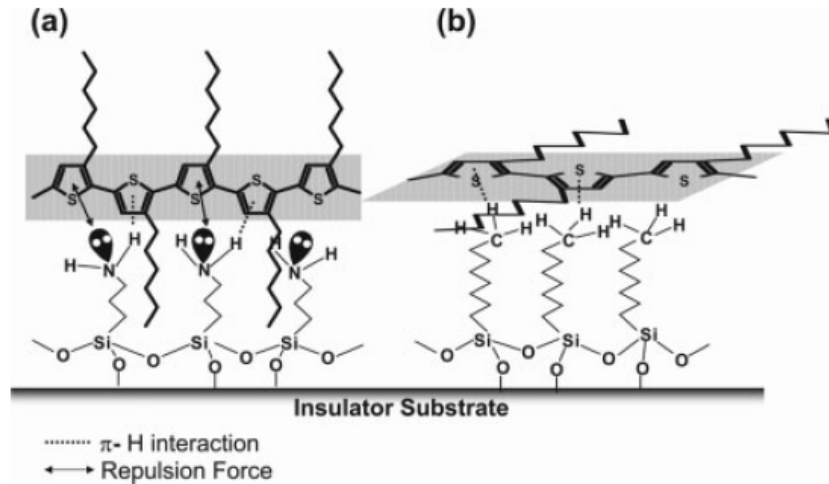


圖 2-4、P3HT 的二維共軛片狀結構(a)垂直堆疊與，(b)水平堆疊。

電洞傳輸材料 PEDOT:PSS

Poly(3,4 ethylenedioxythiophene): polystyrene sulfonic acid (PEDOT : PSS) 是一種水溶性之高分子材料，在 高分子發光二極體(PLED) 領域中廣泛被當做電洞注入層⁷。依照摻雜不同 PSS 比例而有不同的導電度，我們使用的型號為 AI 4083，導電度為 0.002~0.00002 S/cm。使用此高分子電洞傳輸材料之目的是填平 ITO 表面之不平整，有助於主動層旋轉塗佈成膜以及電洞傳輸與注入。此外，此材料尚具高透光性，在 有機光電元件領域 OLED/PLED 及 Solar cell 中被廣泛使用。

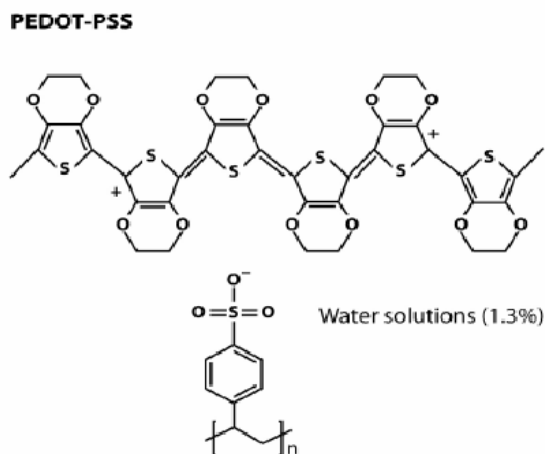


圖 2-5、PEDOT : PSS 之結構。

電動傳輸材料 TFB

TFB (poly(9,9'-dioctylfluorene-co-N-(4-butylphenyl)diphenylamine))是三芳香基胺 (triarylamine)類的高分子半導體，具有大於 3eV 之能隙能量，並且因為它的低游離能以及高電洞遷移率，非常適合用作電洞傳輸層⁸。

來源：American Dye Source, Inc.

型號：ADS 259 BE

LUMO/HOMO：2.3/5.3

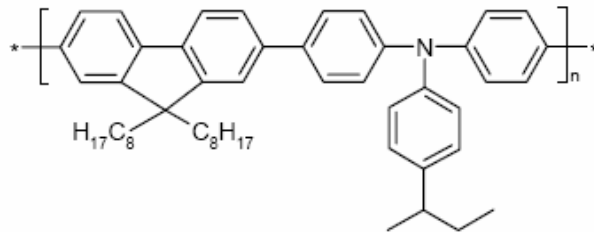


圖 2-6、TFB 之化學結構。

離子聚合物 PFI

全名為 Nafion[®] perfluorinated resin solution 一種離子聚合物，以 5wt % 溶於酒精與水之混合溶劑中(酒精:水= 55:45)，分子量大約 1000，折射率 1.368，沸點 91~104 °C，再 25 °C 時之密度為 0.924 g/mL。此種材料常做為奈米碳管(Carbon nanotubes)之溶劑，用來發展生物感測器。有文獻指出將離子聚合物 PFI 以不同比例摻雜於 PEDOT:PSS，可改變 PEDOT:PSS 電洞注入之功函數^{9,10}。來源：E.I. du Pont de Nemours & Co., Inc.

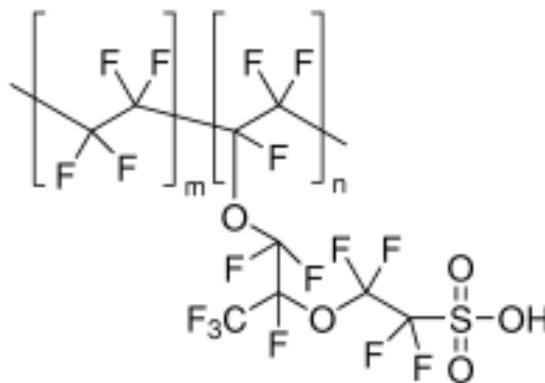


圖 2-7、PFI 之化學結構。

絕緣層材料 PVP

全名為 Poly(4-vinylphenol)，分子量大約 20000 左右，折射率 1.6，沸點 360 °C，密度為 1.16 g/mL。在本論文中為避免後續之製程步驟破壞 PVP 之絕緣特性，故將 PVP 與 PMF 混合加熱，使之產生 crosslink。來源：Sigma Aldrich Inc.

PMF(poly(melamine-co-formaldehyde) methylated)為一種 cross-linking agent 加熱可與 PVP crosslink。來源：Sigma Aldrich Inc.

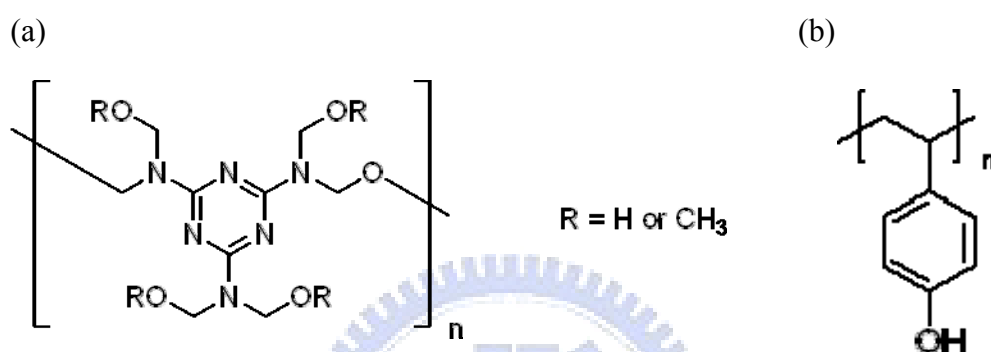


圖 2-8，(a) PMF，與(b) PVP 之化學結構圖。

2-2 金屬半導體界面

當金屬與半導體接觸時，金屬和半導體的界面會因為二者的功函數 (work function) 的差異產生二種界面情形，分別是歐姆界面(Ohmic contact)，及蕭基界面 (Schottky contact)。

如圖2-9所示，以P-型半導體為例，若金屬之費米能階比半導體之費米能階高，即金屬的功函數 Φ_m 小於半導體之功函數 Φ_s 時，電洞會由P-型半導體擴散流入金屬，在熱平衡時兩者之費米能階相同，此時P-型半導體在界面處電洞濃度低，因此P-型半導體的界面能階向下彎曲，並形成位能障(energy barrier)。當施以順向偏壓(半導體為正，金屬為負)，將使能障降低，當外加偏壓超過能障後，半導體內的多數電洞將不受阻礙，電流急遽增加；反之施以逆向偏壓(半導體為負，金屬為正)時，能障將隨著偏壓增加而變

大，因此只有微量的穿隧電流通過，此種界面稱之為蕭基界面。若金屬之費米能階低於半導體之費米能階，即金屬之功函數大於半導體之功函數 ($\Phi_M > \Phi_S$)，當二者接觸時，如圖2-10所示，對於此P-型半導體而言，其界面將不存在任何的能障，此時不論施加順向亦或逆向偏壓，載子皆可來去自如，電流將伴隨著電壓線性增加，符合歐姆定律，故此界面稱歐姆界面。

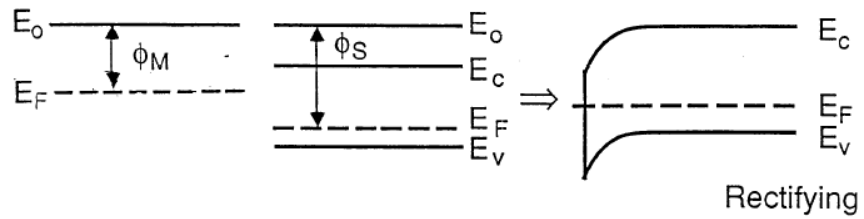


圖2-9，蕭基界面能帶示意圖。

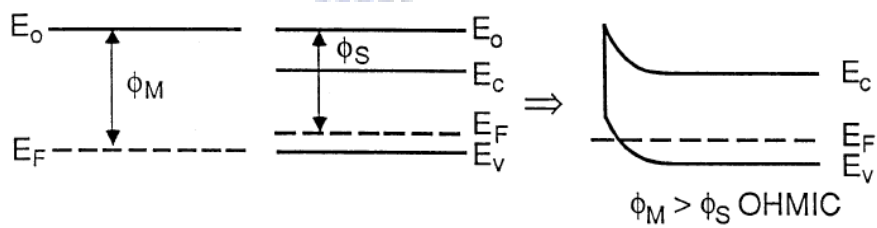


圖2-10、歐姆界面能帶示意圖。

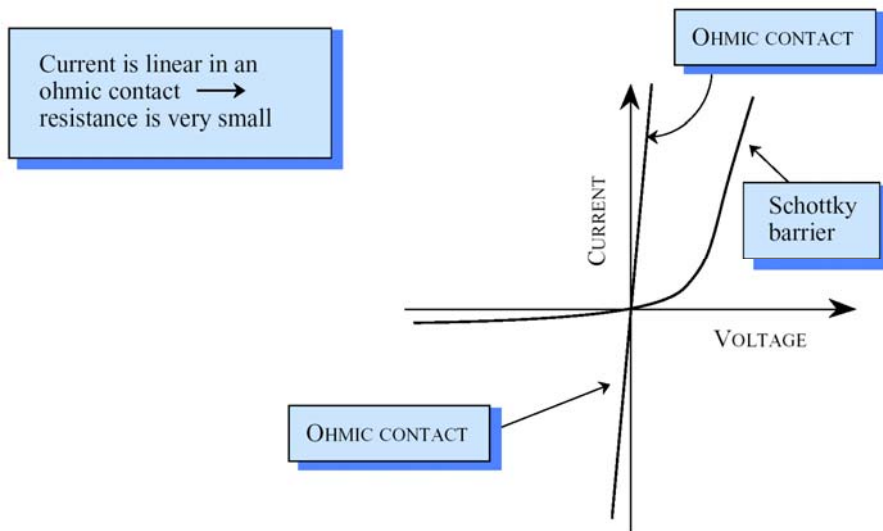


圖 2-11，歐姆界面與蕭基界面電流與電壓關係。

有機材料與金屬間之界面問題，已有十多年的研究。已經有研究指出，有機半導體與金屬界面產生極性分子(dipole)導致能帶彎曲，但不同材料間彎曲情形不盡相同。目前尚未能有統一理論解釋所有的有機分子及不同金屬間界面之能帶問題。有機材料中，多餘載子可儲存於能隙中的能階；而無機材料之剛性能帶 (rigid band)，使電子必須存在於導帶之上，兩者間機制的差異仍待釐清。因此目前有機半導體材料之能帶理論大多是沿用無機半導體的能帶觀念。依據電子親和力 (electron affinity, EA) 及游離能 (ionic potential, IP) 的位置，決定無機理論中的導帶 (conducting band)(CB)和價帶 (valence band) (VB)。而在有機能帶理論則分別以 LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) 以及 HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) 來表示之。由 LUMO 和 HOMO 的位置來判斷材料在整體能帶結構中，為 electron donor 或 acceptor 的特性。而無機材料能帶的費米能階，在有機材料能帶則不特別去處理。圖 2-12 為簡易的有機半導體能帶圖畫法。

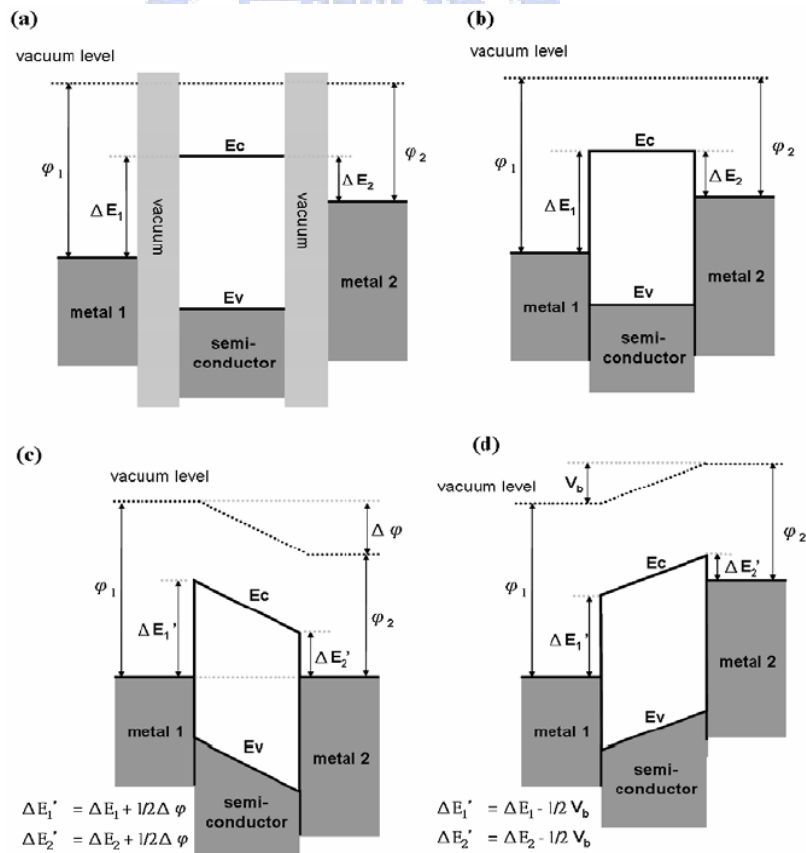


圖 2-12、有機半導體簡易能帶圖畫法 (a)各材料能帶位置 (b)開路 (c)短路(d)正向偏壓。

2-3 有機半導體載子傳輸

有機半導體元件之載子傳輸理論，電性理論主要為「塊材限制」(bulk limited)與「界面限制」(contact limited)，以下將介紹這兩種理論：

● 塊材限制 (bulk limited)

當金屬與半導體界面為歐姆接觸，或因為電壓持續增加，使界面能障小於 0.2eV 時，載子注入量將不受界面限制，其電流大小受到半導體本身材料的導電性所影響，此時可用空間電荷限制電流 (Space Charge Limited Current, SCLC) 理論來解釋。

固態元件中空間電荷限制電流的行為很早就被討論¹¹，最早發現在絕緣體裡有空間限制電流的是Rose及Lampert，他們也同時在實驗中證明了Power-Law，發現空間電荷限制電流與電壓平方成正比 ($I \sim V^2$)。

在有機電子元件領域裡，由於有機材料之低載子遷移率特性，導致常發生載子注入速率較有機層內傳輸速率快之現象，注入之載子相當於將此空間充電，形成內建反向電場阻止載子注入，最後達成動態平衡。

空間電荷限制電流意指電流最後被有機層中堆積之空間電荷所主宰，此電流大小將由共軛導電高分子材料本身特性決定，元件特性也以空間電荷限制電流模型解釋之。發光元件中，載子經由電極注入至發光層中，如果載子注入的速度比載子在發光層傳輸的速度快，載子就會在電極和發光層之間的界面堆積。在太陽電池元件中，若載子分離的速度較載子傳輸的速度快，則載子會在激子分離區域形成堆積。

一般來說，有機材料層的傳輸長度遠大於空間電荷區的寬度，故可以忽略濃度差異造成擴散電流，只考慮因電場造成的漂移電流。若考慮單一載子的傳輸，在材料沒有捕捉中心 (trap) 的情況下，元件的電流密度與厚度 (L) 的關係遵循Mott-Gurney square law[式 2-1]¹²，電流密度正比於電壓的平方，其中 ϵ 為材料的介電常數， μ_{eff} 為載子的有效遷移率。在[式 2-1]中， μ_{eff} 為電場及溫度的函數，在低電場及定溫下， μ_{eff} 可視為一常

數。當在極高電場或定溫的情況下， μ_{eff} 則需做些修正。

$$J = \frac{9}{8} \varepsilon \mu_{\text{eff}} \frac{V^2}{L^3} \quad [\text{式 2-2}]$$

[ε ：介電係數， μ_{eff} ：有效載子遷移率， L ：材料厚度]

● 界面限制 (contact limited)

當界面的能障大於 0.3eV 時，元件的載子注入量會受到界面限制。用來解釋這種現象的理論，可以分成在元件的外加偏壓小於平帶 (flat band) 電壓與外加偏壓大於導通電壓 (turn on voltage) 的情形，分別是 **Richardson-Schottky 熱離子發射理論**以及 **Fowler-Nordheim 穿隧效應**。

熱離子發射理論 (Thermionic emission theory)

當金屬與有機半導體之間的界面能障夠小，或是元件的外加電壓低於平帶電壓的極低電場時，部分載子由於具較高能量，克服了金屬和有機材料間的能障進入半導體材料，此現象即為熱離子發射，其能帶示意如圖 2-13 所示。熱離子發射機制的 I-V 關係為

$$J = J_0 \left[\exp\left(\frac{qV}{k_B T}\right) - 1 \right] \quad [\text{式 2-3}]$$

$$\text{其中 } J_0 = A^* T^2 \exp\left(\frac{-q\Phi_B}{k_B T}\right)$$

(A^* ：Richardson 常數； Φ_B ：界面能障高度)

由於此過程與載子的能量分布有關，因此很受溫度影響，故公式中 J_0 正比於溫度的平方。Riess研究團隊經由實驗發現¹³，結構為ITO / PPV / Metal之元件在某一偏壓範圍下，其 $\log J$ 與 V 成正比，此結果亦符合此熱離子發射理論

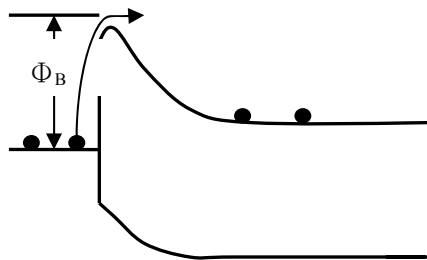


圖 2-13、Richardson-Schottky 熱離子發射理論能帶示意圖。

穿隧效應 (Tunneling effect)

當金屬與半導體之間的界面能障很高時，載子不易有足夠能量越過此能障。但是當外加電壓大於平帶電壓而達到導通電壓時，半導體層的能帶會彎曲，由於能障寬正比於能障高度，反比於施加電場，使得界面能障寬度變小，故載子便容易穿隧進入半導體層，其能帶關係如圖 2-14 所示。有別於熱離子發射理論，穿隧電流與溫度並無關係，但相似之處是皆與電場相關。Fowler-Nordheim 穿隧理論¹⁴之穿隧電流為：

$$I \propto E^2 \exp\left(\frac{-K}{E}\right) \quad [式 2-4]$$

其中
$$K = 8\pi \frac{\sqrt{2m^* \Phi_B^3}}{3qh}$$

[E：電場強度；m*：載子有效質量(effective mass)；Φ_B：界面能障高度；q：電子電荷；h：普朗克常數]

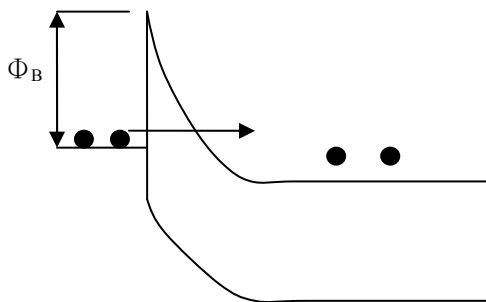


圖 2-14、Fowler-Nordheim 穿隧效應理論能帶示意圖。

2-4 各電晶體工作原理簡介

- 場效應電晶體 (Field effect transistor , FET)

許多文獻書籍皆對場效電晶體之材料、特性、操作原理、製程等做過詳細的介紹^{15,16,17}。圖 2-15 是一個簡單的場效應電晶體(FET)元件結構示意圖。一個場效應電晶體大略可分成四個部分：閘極(Gate)、絕緣層 (Insulator)、兩側的源極 (Source) 和汲極 (Drain) 最後是半導體層 (Semiconductor)。其中閘極、源極和汲極代表不同的三個電極，在場效應電晶體(FET)中，此三電極常使用金、銀或是合金等金屬製造。電晶體之操作主要由閘極與汲極來主導。其中閘極電壓將在半導體層中感應出載子通道，而載子通道的存在與否即決定電晶體的開關狀態；而汲極的電壓則決定當電晶體處於開的狀態時，流經汲極和源極之間輸出電流之大小，而電流與電壓的關係可由式[2-5]及式[2-6]表示。由於這樣的運用閘極電場操作方式，我們才稱它為“場效電晶體”(field effect transistor)。

Linear regime

$$I_D = \frac{WC_i}{L} \mu \left(V_G - V_T - \frac{V_D}{2} \right) V_D \quad \text{式[2-5]}$$

Saturation regime

$$I_D = \frac{WC_i}{2L} \mu (V_G - V_T)^2 \quad \text{式[2-6]}$$

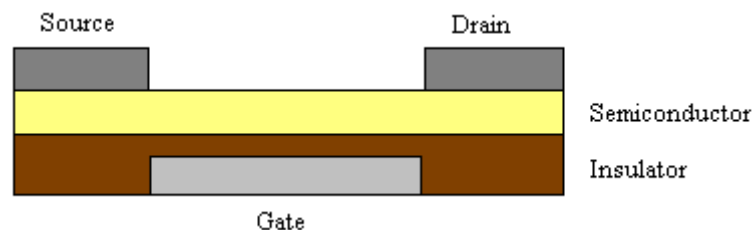


圖2-15、場效電晶體之簡易元件結構示意圖。

- 真空管 (Vacuum tube triodes)

真空管具有發射電子的陰極（旁熱式是由燈絲加熱，直熱式則燈絲就是陰極）和工作時通常加上高壓的陽極平板。燈絲是一種極細的金屬絲，而電流通過其中，使金屬絲產生光和熱，而激發陰極來放射電子。柵極置於陰極與陽極之間。柵極加電壓可抑制電子通過柵極的數量，故能在陰極和陽極平板之間控制開關電流。

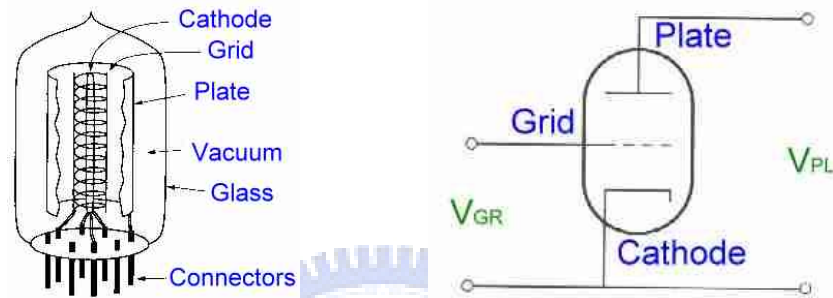


圖 2-16、真空管之(左)結構示意圖，與其(右)簡易操作電路圖。

發射電子的陰極基本上符合從金屬至真空能階之熱電子發射原理¹⁸

$$J = AT^2 e^{\frac{-q\phi}{kT}} \quad \text{式[2-7]}$$

其中 A 是陰極金屬之特性常數； ϕ 則是陰極金屬之功函數。從陰極發射至陽及平板之電流也符合 Child-Langmuir law

$$J = \frac{4\epsilon_0}{9L^2} \left(\frac{2q}{m^*} \right)^{1/2} V^{3/2} \quad \text{式[2-8]}$$

其中 L 是從電子從陰極射出至被陽極平板所蒐集之距離，而陽極平板所蒐集到之電流大小則可表示成：

$$I_p = C(\mu V_G + V_P)^{3/2} \quad \text{式[2-9]}$$

其中 μ 是 amplification factor 而 V_G 與 V_P 分別是柵極與陽極平板之偏壓。

空間電荷限制電晶體 (Space-Charge-Limited-Transistor ,SCLT)

空間電荷限制電晶體 (space-charge-limited transistor) 之幾何具有三明治結構的金屬基極電晶體^{19,20,21,22}，此種結構之有機電晶體具有三個電極，分別稱為射極(emitter)、柵極(grid)與集極(Collector)。在基板以上分別有三個金屬電極垂直並列，分別以兩層有機高分子層隔開，電流方向亦是垂直於基板。操作原理與真空管類似，其中射極注入載子後利用柵極上電壓的調變來控制可以到達集極的載子數量。柵極是具有多孔洞之金屬，其結構與能帶圖如圖 2-16 所示。

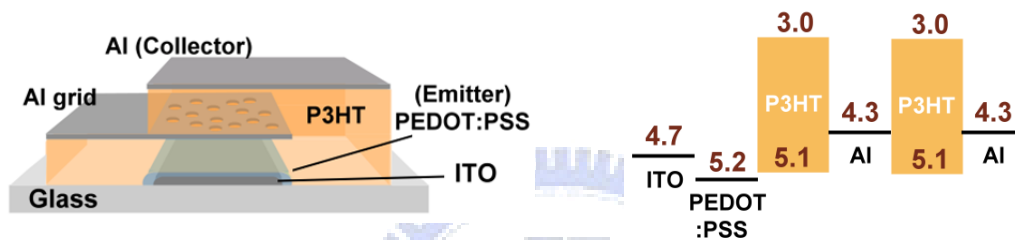


圖 2-17、垂直式電晶體結構示意圖(左)與能帶圖示意圖(右)。

當載子由陽極注入 P3HT 後，通過柵極而被集極收集。這種電晶體調變電流是藉由柵極外加之偏壓，在孔洞中間形成不同大小的能障。當孔洞中間具有高的能障時，此時載子無法通過孔洞到達集極，輸出電流小，對應到電晶體關的狀態。當孔洞中間具有低的能障或是沒有能障時，此時載子可以通過孔洞到達集極，輸出電流大，對應到電晶體開的狀態，如圖 2-17 所示。

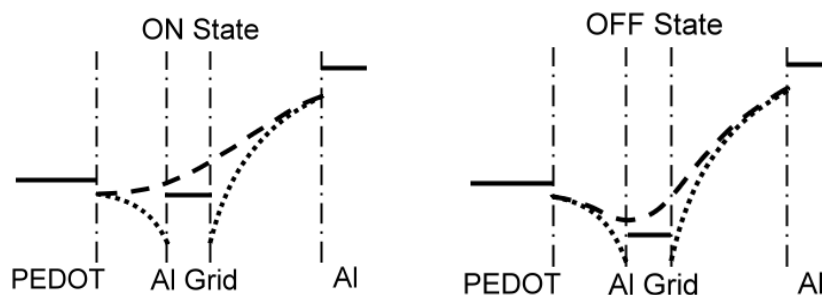
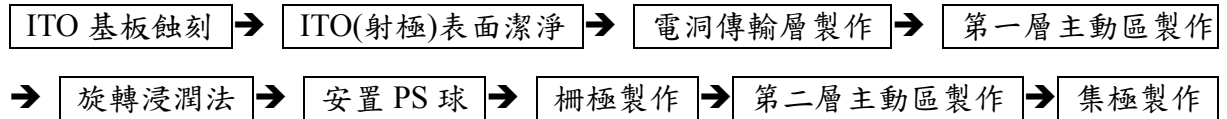


圖 2-18、初代空間電荷限制電晶體操作模式能帶示意圖。

第三章 實驗製程與實驗設計

3-1 初代空間電荷限制電晶體製作流程



<基板蝕刻>

ITO 為透明電極，製作方式一般以濺鍍法沉積在玻璃基板之上，本實驗使用之 ITO 阻值約 15~20Ω。ITO 基板的蝕刻目的為定義電極與主動區，圖案為光學微影所使用的光罩(Shadow Mask)，主動區面積將定義成 1mm×1mm 之正方形。

I. ITO 基板潔淨及曝光

將 ITO 基板依序以中性洗潔劑、丙酮、異丙醇一起放置於超音波震盪器內震盪約 10 分鐘，再以去離子水沖洗乾淨，接著以氮氣槍吹乾基板表面，置於 170°C 的加熱板(Hotplate)上加熱，趁熱貼上負光阻於熱 ITO 表面，並使用微影光罩(Shadow Mask)定義電極與主動區之射極區域，最後以紫外光曝光 62 秒即可。

II. 顯影

顯影液為(50mg/1000mL Water)的碳酸鉀水溶液(K_2CO_3)，顯影時間為 90~120 秒。顯影完後利用去離子水沖洗乾淨，並以無塵紙將表面擦拭乾淨，防止殘餘的顯影液殘留表面。

III. 蝕刻

隔水加熱鹽酸溶液至 50°C~60°C，將顯影完成之 ITO 基板置入顯影熱鹽酸中蝕刻，蝕刻時間持續 50~60 秒，蝕刻結束後再以去離子水沖洗乾淨。接著配製 5wt% 的氫氧化鈉水溶液，將 ITO 基板置於氫氧化鈉水溶液去除光阻。最後以去離子水沖洗乾淨 ITO 基板，使用氮氣槍吹乾其表面完成。

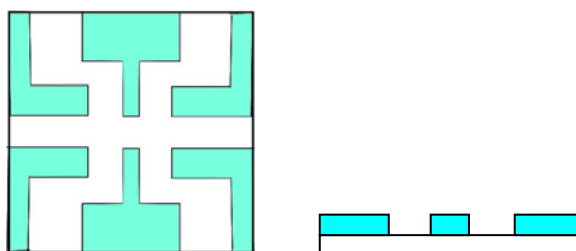


圖 3-1、圖樣化之 ITO 基板鳥瞰(左)及剖面(右)示意圖。

<表面潔淨>

將 ITO 基板依序以丙酮、異丙醇一起放置於超音波震盪器內震盪 10 分鐘，再以太去離子水沖洗約 10 分鐘，最後以氮氣槍將表面水分吹乾即可。

<電洞傳輸層製作>

先以 UV-Ozone 將 ITO 表面處理 10 分鐘，增加表面親水極性，有利於水溶性之 PEDOT:PSS 成膜於其上。本實驗所用之 PEDOT:PSS 之型號為 AI4083，以 0.2 μm 之過濾器過濾後，以旋轉塗佈法成膜於 UV-Ozone 處理過之 ITO 表面上，以 2500rpm 之轉速旋轉 60 秒，再以太去離子水拭去周圍電極部分，只留下主動區，最後加熱 200 $^{\circ}\text{C}$ 持續 10 分鐘，成膜厚度約 50nm。

<第一主動層製作>

主動區材料為 P3HT(poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl))，配製第一層 P3HT 溶液先以 1.5wt% 溶於氯苯(chlorobenzene)中，再以 60 $^{\circ}\text{C}$ 加熱幫助溶解，溶液在使用前先降溫退熱置室溫即可使用。以轉速 5000rpm 持續旋轉 30 秒，旋轉塗佈成膜，再以丙酮擦去電極上之 P3HT，最後再以 200 $^{\circ}\text{C}$ 退火 10 分鐘，膜厚約 20~30nm。

<旋轉浸潤法>

使用旋轉浸潤法處理第一層 P3HT 膜，將沉積完成之 P3HT 膜以 7000rpm 之轉速旋轉，再將二甲苯(Xylene)滴於其上以溶出尚可溶解在二甲苯中的 P3HT。

<安置聚苯乙烯球>

配製具聚苯乙烯球之溶液，是以 0.24wt%分散乙醇中。將以旋轉浸潤法處理過之 P3HT 膜浸入配製完成之溶液內 40 秒，接著浸入沸騰中之異丙醇裡 10 秒，迅速以氮氣槍吹乾表面，聚苯乙烯小球將沉積於 P3HT 之上，做為蒸鍍光罩。

<柵極製作>

蒸鍍金屬 Al(15nm)做為閘極電極。前 10nm 蒸鍍維持鍍率為 $0.1\text{\AA}/\text{s}$ ，後 5nm 維持鍍率為 $1\text{\AA}/\text{s}$ 。最後以 3M scotch 隱形膠帶小心將表面之聚苯乙烯球撕下。

<第二主動層製作>

配製第二層 P3HT 溶液先以 3wt%溶於二甲苯(Xylene)中，再以 90°C 加熱幫助溶解，以旋轉塗佈法成膜，轉速 1000rpm 持續 30 秒成膜之膜厚約 80nm，接著以丙酮擦去周圍電極部分之 P3HT，最後以 200°C 退火持續 10 分鐘即完成。

<集極製作>

蒸鍍 Al(40nm)為集極。前 10nm 蒸鍍的鍍率維持 $0.1\text{\AA}/\text{s}$ ，後 30nm 維持 $1\text{\AA}/\text{s}$ ，即可完成元件製作。元件製作完成後之結構示意圖如圖 3-2 所示。

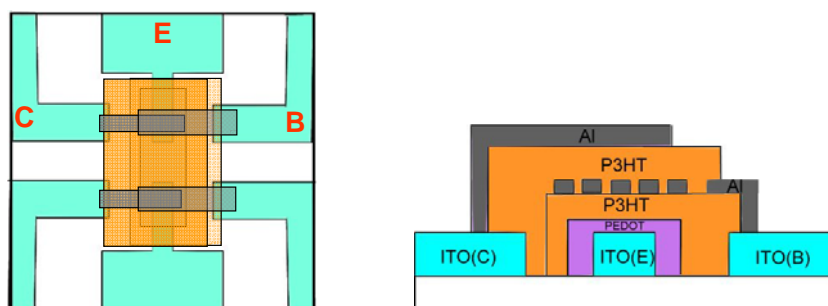
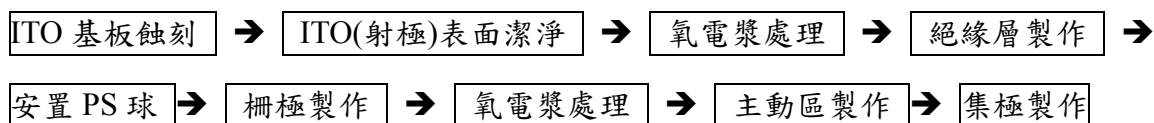


圖 3-2、初代結構空間電荷限制電晶體結構元件鳥瞰(左)及剖面(右)示意圖。

3-2 新穎空間電荷限制電晶體製作流程



<氧電漿處理>

基本上前兩個步驟<基板蝕刻>、<表面潔淨>與初代結構之電晶體相同，由於 ITO 表面粗糙，所以使用氧電漿以 150W 持續處理 30 分鐘，使 ITO 表面平整化，

<絕緣層製作>

配製 PVP:PMF 溶液是將 PVP 以 3wt% 溶於丙二醇甲醚醋酸酯(PGMEA)中，再將 PMF(cross linker)以 1.09wt% 溶於 PVP 溶液中，使 PVP:PMF=11:4。攪拌均勻即可使用於旋轉塗佈法成膜，轉速 4000rpm 持續 60 秒，沉積之膜厚約 60nm，接著用丙二醇甲醚醋酸酯(PGMEA)將電極上之膜擦拭乾淨，接著在真空環境下加熱，溫度 200°C 持續維持一小時，最後退熱至室溫及製作完成。

<安置聚苯乙烯球>

配製具聚苯乙烯球之溶液，是以 0.8wt% 分散乙醇中。將製作完之 P3HT 膜先以 50W 之氧電漿處理 5 sec，再浸入分散於乙醇中之聚苯乙烯球溶液 3 分鐘，並以乙醇溶劑沖洗主動區，接著浸入沸騰中之異丙醇裡 10 秒，迅速以氮氣槍吹乾表面，聚苯乙烯小球將安置於 P3HT 之上，做為柵極之蒸鍍光罩。

<柵極製作>

蒸鍍金屬 Al(15nm)做為閘極電極。前 10nm 蒸鍍維持鍍率為 0.1Å/s，後 5nm 維持鍍率為 1Å/s。最後以 3M scotch 隱形膠帶小心將表面之聚苯乙烯球撕下。

<氧電漿蝕刻>

以氧電漿蝕刻經柵極製作完成之樣品，以功率 150W 之氧電漿持續蝕刻 10 分鐘可將 PVP 蝕刻乾淨，即可製作出孔洞狀的柵極。

<主動層製作>

主動層材料為 P3HT，配製 P3HT 溶液先以 2.5wt% 溶於氯苯(chlorobenzene)中，再以 60°C 加熱幫助溶解，溶液在使用前先降溫退熱至室溫即可使用。以轉速 1500rpm ~2000rpm 持續旋轉 30 秒，旋轉塗佈沉積膜厚約 100 nm~ 150 nm。再以丙酮拭去外圍電極上之 P3HT，最後再以 200°C 退火 10 分鐘。

<集極製作>

蒸鍍 Al(40nm)為集極。前 10nm 蒸鍍的鍍率維持 0.1Å/s，後 30nm 維持 1Å/s，即可完成元件製作。元件製作完成後之結構示意圖如圖 3-3 所示。

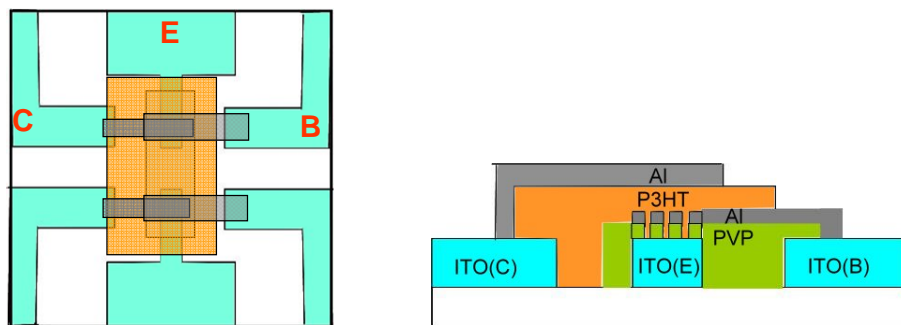


圖 3-3、新穎結構空間電荷限制電晶體結構元件鳥瞰(左)及剖面(右)示意圖。

3-3 空間電荷限制電晶體元件封裝

在手套箱裡將封裝玻璃貼上吸濕片後，再以 UV 膠塗上封裝玻璃周圍蓋上樣品，以紫外線照射 UV 膠，持續 40 秒使其產生聚合反應，可隔絕大氣中水氧進入元件。元件封裝完成後的示意圖如圖 3-4 所示。

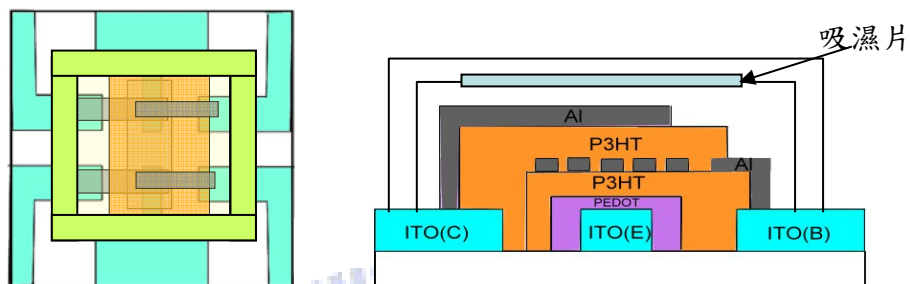


圖 3-4、元件封裝示意圖。

3-4 元件量測

◆ 電性量測：

使用安傑倫 E5270B 半導體參數分析儀量測電晶體特性。在量測電晶體方面，藉由 E5270B 設定三端電壓的參數，可以得出電晶體電流密度和開關比(on off ratio)兩個重要的數據。元件的電性量測示意圖如圖 3-5 所示。

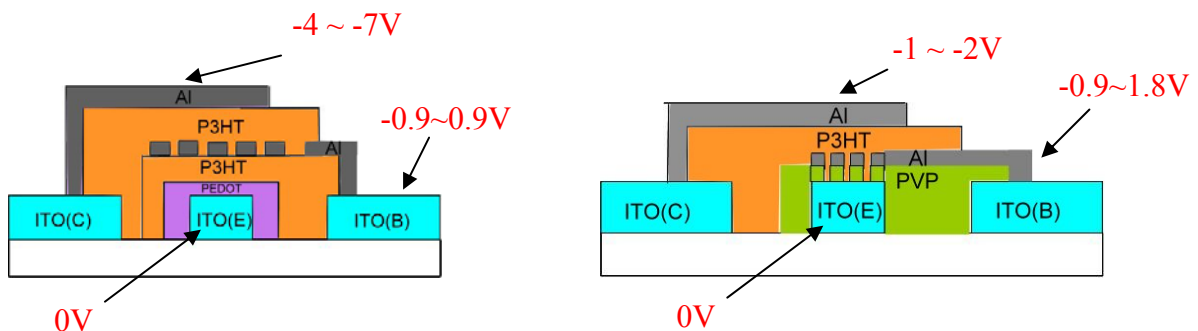


圖 3-5、(左)初代元件，與(右)新穎元件的電性量測示意圖。

◆ 光性量測：

亮度為人眼感受到光之強度，將發光元件置於 Photo-Research PR-650 物鏡之前，調整物鏡之焦距使之正向對準發光元件之主動區，以安捷倫 E5270B 給發光元件順向偏壓使之發光，並以 Photo-Research PR-650 測量其電激發光之光譜及亮度。亮度在此所使用之單位為 cd/m^2 。

3-5 實驗設計與構想

本論文中實驗安排與設計依照其邏輯與順序可分為以下三階段：

- (1) 依照真空管的原理設計出空間電荷限制電晶體初代結構
- (2) 空間電荷限制電晶體之特性討論與應用
- (3) 改良初代空間電荷限制電晶體元件之特性：
 - ◆ 材料上之改良 → 未能取得具有高載子遷移率之高分子電洞傳輸材料
 - ◆ 結構上之改良 → 新式結構之空間電荷限制電晶體
- (4) 優化新穎式空間電荷限制電晶體之元件特性

關於各實驗細節與結果討論將在下一章中完整的討論

第四章 實驗結果討論與分析

本論文之主要研究目標之就是在於實現並討論具有高開關比及低操作電壓之電晶體。電晶體之輸出電流大小主要決定於半導體層的特性及通道長度，在垂直式結構中通道長度即為有機層之厚度，有機薄膜之厚度可以由旋轉塗佈之轉速控制，在不破壞幾何結構的前提下縮短通道長度將有助於提升輸出電流，而有機半導體的特性對於光和氧非常敏感，故主動區製作過程皆在水氧值均低於 0.1ppm 以下之手套箱內完成。此外，如何有效的控制半導體層中的載子，有效的降低 off current 並提升開關比，孔洞狀之柵極電極將會是重要的課題。

4-1 初代結構之空間電荷限制電晶體

在初代結構之空間電荷限制電晶體裡包含了兩層 P3HT，除了在製程方面須解決互溶的問題之外，如何在第一層 P3HT 上安置高分子球以製備具孔洞之柵極電極，此安置高分子球之過程包含了諸多製程條件限制，必須避免第一層 P3HT 受到傷害。這些問題都已經解決，以下討論將針對於此結構中影響電晶體特性的關鍵做分析，如圖 4-1。

Optimized opening diameter and density

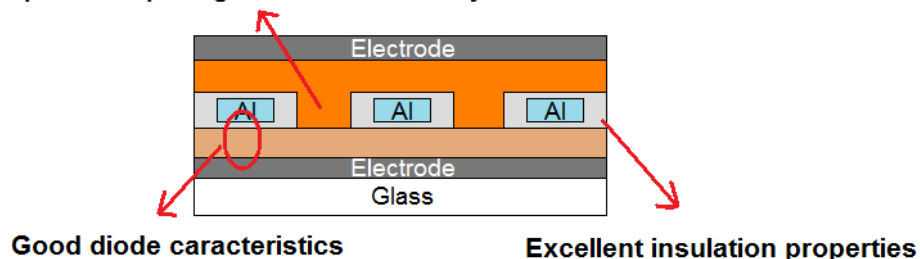


圖 4-1、初代結構空間電荷限制電晶體之結構關鍵與元件設計方向。

4-1-1 射極柵極二極體特性(E-G diode)

實驗目的:

在此結構中，P3HT 為電洞傳輸材料 HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) 約 5.1eV，相對於 ITO (4.7eV) 會使注入電洞有所困難，因此在 ITO 上以 PEDOT:PSS (5.2eV) 作為歐姆接觸以幫助電洞注入。我們可以藉由 EG Diode 的特性來觀察電晶體的基本特性。

元件結構:

ITO / PEDOT / P3HT / Al

PEDOT: AI4083, 2500rpm for 60 sec annealing 200°C 10min in glove box

P3HT 5000rpm for 30sec, annealing 200°C 10min in glove box

實驗結果與討論:

我們將 E 端接電壓，G 端接地，由圖 4-2 中的 J-V 曲線可知在這個條件下，順偏下 (0~6V) 會有不錯的電洞注入，電流密度在 6V 可以到達 1371 mA/cm²，在逆偏時(0~-2V)，此情況相當於 G 端加正電壓，逆偏電流相當小約 4.1*10⁻³，因此可以看出這個二極體有不錯的整流率，很適合製作成電晶體。

若將原本的 J-V 圖中的縱軸跟橫軸都取 Log scale，則可得到圖 4-3 的曲線，在 0V~1V 時的載子仍然處於歐姆線性區，電壓與電流符合歐姆定律為線性關係，所以 log J - log V 的斜率為 1。而偏壓大約加至 1V~2V 之間，注入 P3HT 的載子越來越多而來不及導出，電流漸漸的被空間電荷所主導，電流與電壓之關係符合空間電荷限制電流之公式 [式 2-2]，電流與電壓的平方成正比 ($I \sim V^2$)，所以 log J - log V 的斜率為 2。

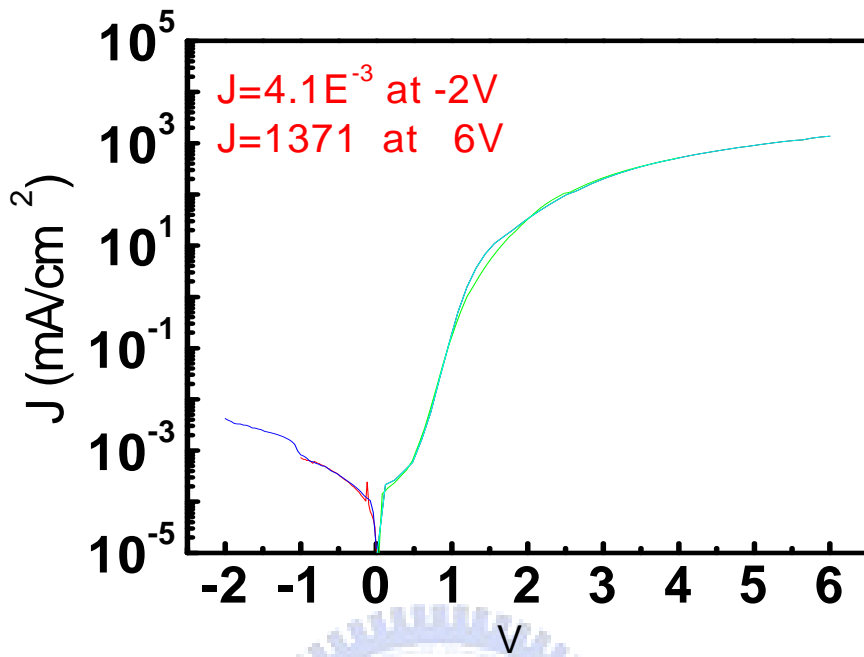


圖 4-2、柵極與射極端 Diode J-V 圖。

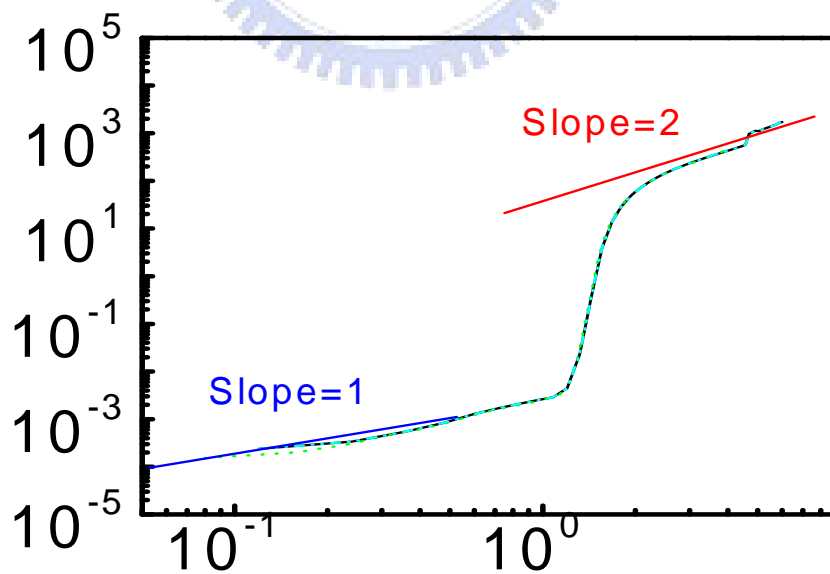


圖 4-3、射極與柵極端 Diode $\log J - \log V$ 圖。

4-1-2 孔洞狀之柵極 (Metal grid)

空間電荷限制電晶體操作原理與真空管雷同，利用柵極上電壓的調變來控制孔洞中之能障，以控制是否讓射極注入之載子穿越孔洞抵達集極，因此製作具孔洞狀之柵極對此電晶體極為關鍵。在此製作具孔洞之柵極僅需使用 PS 球做為蒸鍍光罩而無須微影蝕刻製程，故 PS 球均勻分布將是重要的課題。

實驗目的：

找出使 PS 球分布均勻且濃密於 P3HT 表面之條件。

元件結構：

ITO / PEDOT / P3HT / PS sphere
PEDOT: AI4083 , 2500rpm for 60sec annealing 200°C 10min in glove box
P3HT 5000rpm for 30sec , annealing 200°C 10min in glove box

測試條件：

將 P3HT 的膜浸入不同濃度的 PS 球(直徑 2000Å)溶液中，以原子力顯微鏡觀察並比較其分布情形。

	0.08wt%	0.24wt%	0.4wt%
Dip in boiling for 0sec	圖 4-4(d)	圖 4-4(e)	
Dip in boiling for 10sec	圖 4-4(a)		

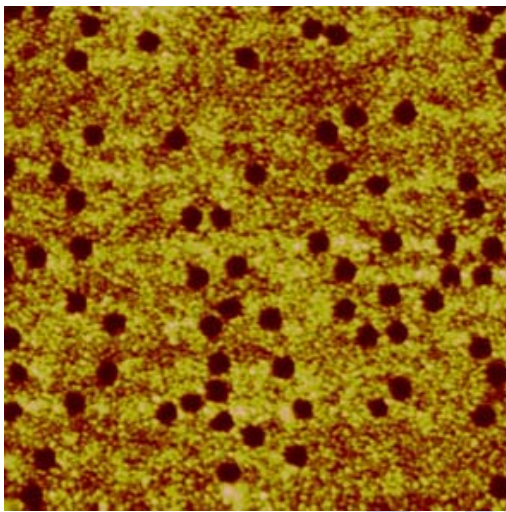
實驗結果與討論：

在此次實驗中我們所使用的是帶負電荷的 PS 球，在浸泡的過程中，利用靜電力的作用使球吸附於 P3HT 表面上，因為球與球之間帶同性的電荷相互排斥而粒粒分離，再浸泡於煮沸之異丙醇可將球與球之間溶劑加熱，使之快速揮發，避免因表面張力而造成

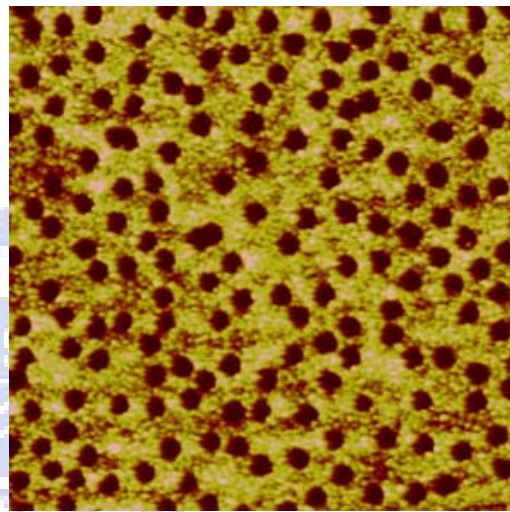
的聚集。期望 PS 球能分佈均勻且球與球之間不會互相連接。在經過蒸鍍 Al 與移除小球之步驟後，原來球佔據之位置就會變成孔洞，這些孔洞將會是載子的路徑。由圖 4-4(a)~(c) 中可以發現，隨著 PS 球濃度的增加，Al 表面上的之孔洞數量越多，圖 4-4(c)雖然孔洞密度最高但是已經有相連的情況產生。圖 4-4(d)說明了沒有經過煮沸的異丙醇處理，球與球之間因溶劑慢速蒸發導致表面張力又將 PS 球聚集。

5×5μm

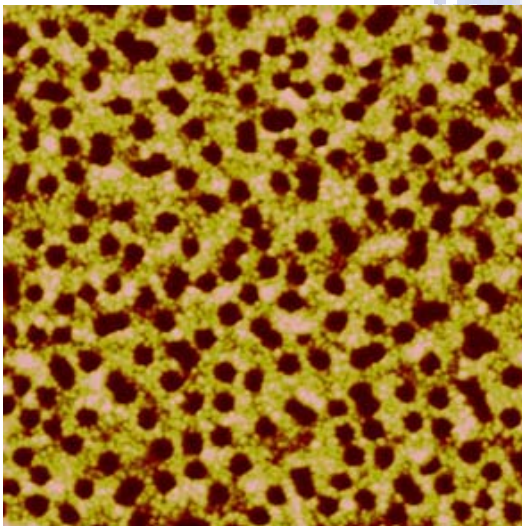
(a) 0.08wt% in ethanol



(b) 0.24wt% in ethanol



(c) 0.4wt% in ethanol



(d) 0.4wt% in ethanol

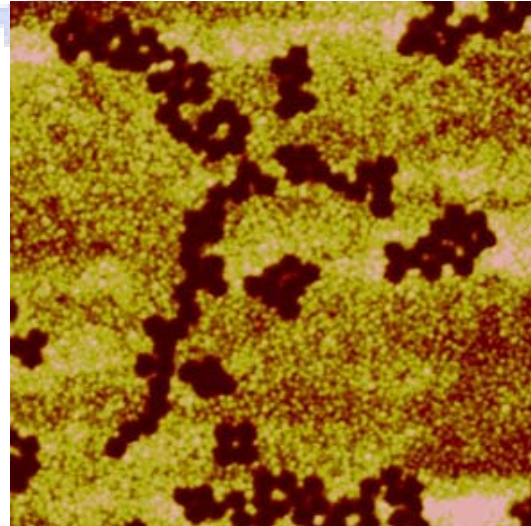


圖 4-4、以不同條件(a) 0.08wt%, (b) 0.24wt%, (c) 0.4wt% ,(d) 0.4wt% 安置 PS 球所製造出 具孔洞之柵極的原子力顯微鏡照片。

4-1-3 孔洞尺寸與密度對元件特性之影響

本論文中電晶體皆利用柵極電壓調控柵極孔洞中之能障，故柵極在此結構之電晶體中扮演極重要之角色。柵極對載子之操控能力主要由孔洞尺寸與孔洞密度影響，孔洞尺寸將由 PS 球之直徑決定；孔洞密度將由 PS 球分布密度決定。

實驗目的：

觀察不同孔洞尺寸與孔洞密度對元件特性之影響。

元件結構：

ITO / PEDOT / P3HT / Al grid / P3HT / Al
PEDOT AI4083 : 2500rpm Annealing 200°C 10min in glove box
E-G :P3HT 1.5wt% in CB 5000rpm 30s Annealing 200°C 10min in glove box
PS2000 0.24wt% in ethanol (dip 40s, boiling IPA 10s)
G-C:P3HT 3wt% in xylene 1000rpm 30s Annealing 200°C 10min
主動區面積: 1mm×1mm

測試條件：

0.05wt% in 乙醇(ethanol) , 於煮沸的 IPA 裡 10 秒	PS 球直徑: 100nm	PS 球直徑: 500nm
	圖 4-5(a)	圖 4-5(b)

PS 球直徑: 500nm	0.05wt% in ethanol	0.05wt% in ethanol	0.05wt% in ethanol
	圖 4-5(c)		

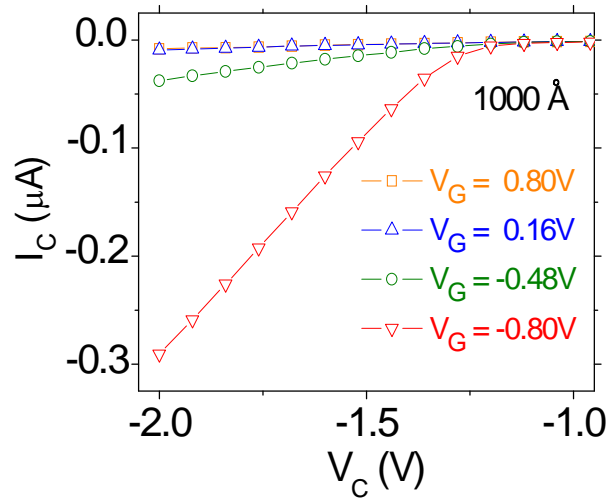
實驗結果與討論：

在這個實驗中使用了直徑為 1000Å 和 5000Å 的 PS 球做比較，觀察在電晶體的電性表現上之差別。施加電位於柵極意即堆積電荷於柵極，這些電荷會在孔洞中建造電場，所造之電場將隨著距離而衰減，故孔洞之尺寸越大則柵極對孔洞內之載子控制能力越低。

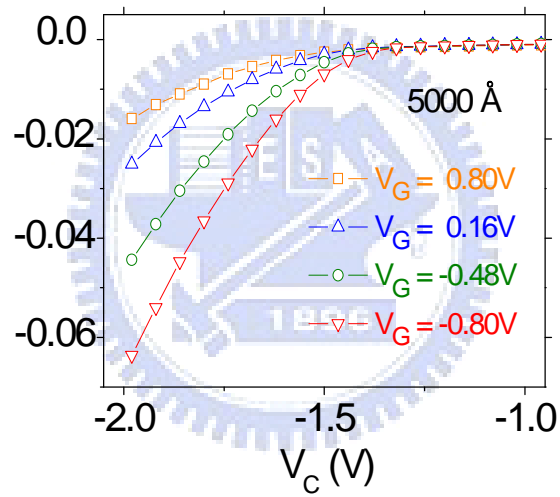
由圖 4-5(a) 與 4-5(b) 的比較可見，具有相同孔洞密度之柵極，直徑 1000Å 孔洞之柵極開關能力(On/Off ratio)明顯高於 5000Å 孔洞之柵極開關能力，證明了較小孔徑的柵極果然具有較強的影響力可以有效的操控電流。

由圖 4-5(c)中可見，柵極在相同孔徑之下，變更不同孔洞密度，造成電晶體有不同的電性表現。孔洞密度越高亦即載子之通道越多，當電晶體保持在開的狀態下($V_G = -0.8V$)，可見孔洞密度越高對應到較高的電流。

由上述的實驗可推論，孔洞尺寸、孔洞密度與電晶體的元件特性息息相關。孔洞尺寸將決定電晶體柵極對電流之操控能力；孔洞密度將主宰電晶體在狀態為開時之輸出電流大小，唯有將孔洞大小與孔洞分布密度最佳化，才能製做出具有高良好特性之空間電荷限制電晶體。



(a) 0.05wt% in ethanol (1000Å)



(b) 0.05wt% in ethanol (5000Å)

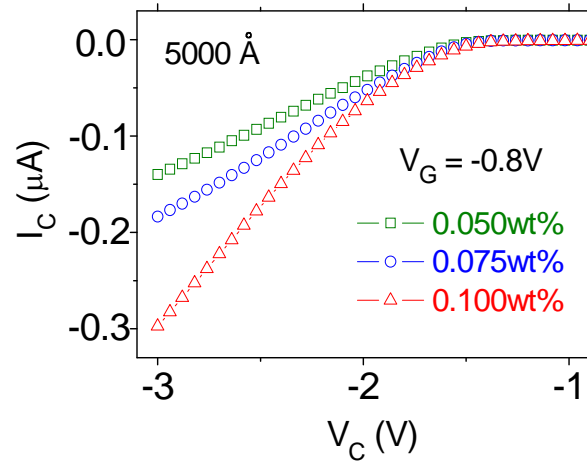


圖 4-5、(a),(b)不同濃度，與(c)不同直徑對電性影響的比較圖。

4-1-4 元件的特性與探討

實驗目的：

將所探討之因素最佳化後，並在 Al grid 加上絕緣層 SiO 減少漏電情況，觀察此初代空間電荷限制電晶體之特性及操作。

元件結構：

ITO / PEDOT / P3HT / SiO / Al grid / SiO / P3HT / Al

PEDOT AI4083 : 2500rpm Annealing 200°C 10min in glove box

E-G :P3HT 1.5wt% in CB 5000rpm 30s Annealing 200°C for 10min

PS2000 0.24wt% in ethanol (dip 40s, boiling IPA 10s)

SiO:300 Å & 500Å

Al grid:150 Å

G-C:P3HT 3wt% in xylene 1000rpm 30s Annealing 200°C for 10min

主動區面積: 1mm×1mm

實驗結果與討論：

圖 4-6 是一柵極孔洞直徑為 2000Å 之的 SCLT，集極電流與集極電壓於不同柵極電壓時之關係圖。可見電晶體的集極電流的確是被柵極電壓所調控的，操作電壓 6V 時，開關比可達到 428，電流密度約 27mA/cm²，電流增益(集極電流/柵極電流)為 10³~10⁴。圖 4-7 為 SCLT 柵極電壓與柵極電流於不同集極電壓時之關係圖。可見在所有操作範圍內，柵極電流都極小，表示由射極注入之載子大多數均能抵達集極。

我們研發之垂直式電晶體具有製程簡單、低操作電壓、輸出電流大等優點，目前此電晶體已有不錯的輸出電流以及電流增益，未來將繼續改進其特性。

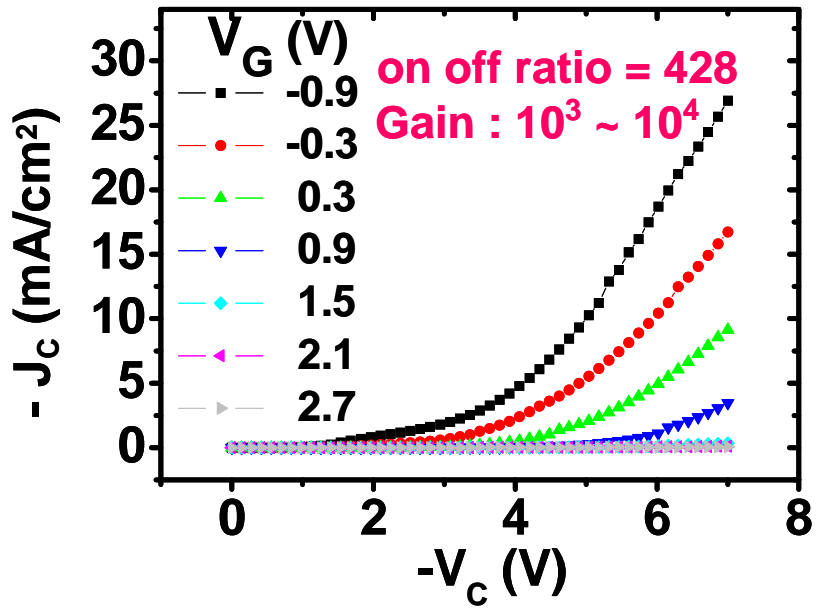


圖 4-6、初代結構之空間電荷限制電晶體在不同的 V_G 下 V_C - J_C 關係圖。

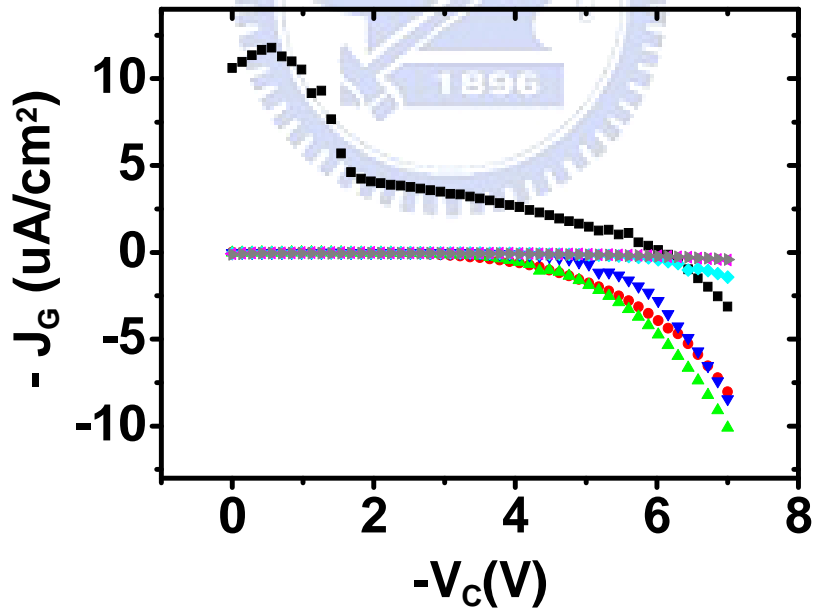


圖 4-7、初代結構之空間電荷限制電晶體在不同的 V_G 下 V_C - J_G 關係圖。

4-1-5 與發光元件整合與應用

由於空間電荷限制電晶體(SCLT)之高輸出電流密度及低操作電壓等特性，已經足夠驅動有機發光二極體(OLED)。有機發光二極體已經被許多學者廣泛的研究，也已經有了穩定的製程。此一發光元件與空間電荷限制電晶體皆屬垂直式三明治結構，垂直整合為一新元件；發光電晶體(Light Emitting Transistor, LET)

實驗目的：

將空間電荷限制電晶體與中研院研發之有機上發光二極體垂直整合，成為一發光電晶體(LET)。觀察空間電荷限制電晶體的特性是否能順利的驅動並有效的操控有機發光二極體。

元件結構：

ITO/PEDOT/P3HT/SiO/Al grid/SiO/P3HT/Ag/NPB/Alq3/LiF/Al/Ag

PEDOT AI4083 : 2500rpm Annealing 200°C 10min in glove box

P3HT(E-G) : 1.5wt% in CB 5000rpm 30s , Annealing 200°C for 10min

PS2000 : 0.24wt% in ethanol (dip 40s, boiling IPA 10s)

SiO : 500Å , 0.2 Å/s

P3HT(G-C) : 3wt% in xylene 1000rpm 30s , Annealing 200°C for 10min

主動區面積: 1mm×1mm

實驗結果與討論：

由圖 4-8(a)與(b)可見，發光電晶體之發光強度確實可以被柵極的電位所調控。雖然此元件尚無法完全關斷，但已經初步的證實此構想確實能夠成功。未來此一元件還有可以改善的空間，礙於超出本論文討論之範圍，所以在此不多做討論。

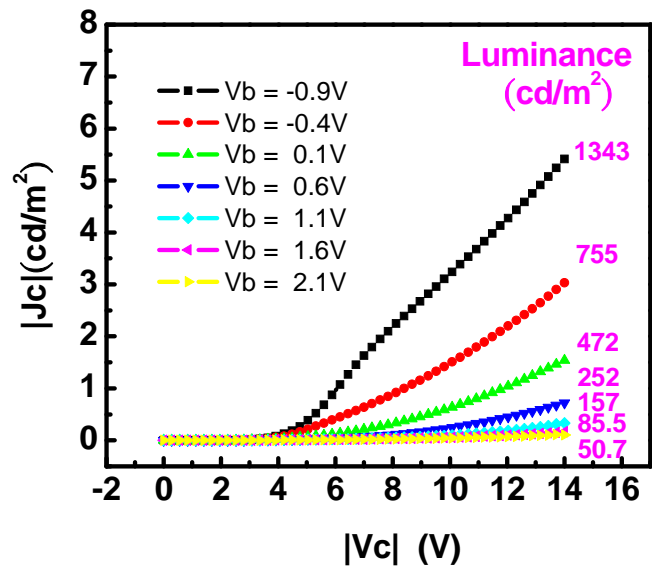


圖 4-8(a)、空間電荷限制發光電晶體之 V_C - J_C 關係以及其對應發光強度圖。

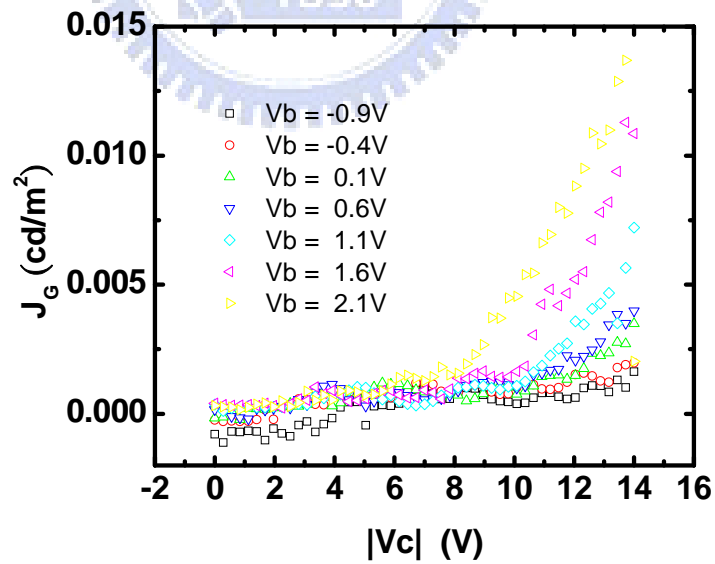


圖 4-8(b)、空間電荷限制發光電晶體之 V_C - J_G 關係圖。

4-1-7 元件改良

對於此空間電荷限制電晶體元件的改良，可以從兩方面來著手：

- 主動層材料改良
- 元件結構改良

以下我們將針對這兩方面來討論：

- 主動層材料改良

由於 SCLT 的輸出電流是被空間電荷限制電流所主導，而空間電荷限制電流：

$J = \frac{9}{8} \epsilon \mu_{eff} \frac{V^2}{L^3}$ 主要限制在材料的有效載子遷移率 μ_{eff} 。不難發現只要能夠大幅的提昇主動層材料的有效載子遷移率，就可以大幅增加元件的輸出電流。有鑑於此，我們嘗試了高載子遷移率電洞傳輸材料 TFB，作為新元件的主動層材料。首先對此一材料做 E-G diode 測試。

實驗目的：

測試載子是否能順利從 PEDOT:PSS 中注入至電洞傳輸層 TFB 中，並檢查進入空間電荷限制電流狀態時的電流密度是否有明顯高於在 P3HT 時之電流密度。

元件結構：

ITO / PEDOT / TFB / Al

PEDOT : AI4083 2500rpm Annealing 200°C 10min in glove box

TFB : 1wt% in CB 5000rpm 30s Annealing 200°C 10min in glove box

Al : 400Å , 0.2 Å/s

主動區面積: 1mm×1mm

實驗結果與討論：

此次的實驗結果並非如預期般電流密度有大幅的增加，圖 4-9 表示在相同的膜厚下以 TFB 為主動材料的二極體，與以 P3HT 為材料的二極體電流密度差異不大。圖 4-10 可見 TFB 要在較高的偏壓下才能進入空間電荷限制電流。我們推論因為 TFB 的 HOMO 約為 5.3eV 較 PEDOT:PSS 的 5.2eV 高，而無法形成歐姆接觸。所以我們進而設計了一個實驗。

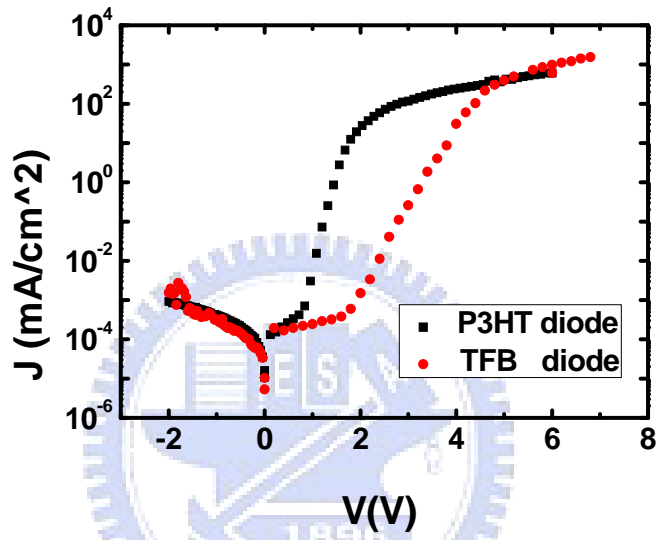


圖 4-9、TFB Diode 與 P3HT diode 之 J-V 圖。

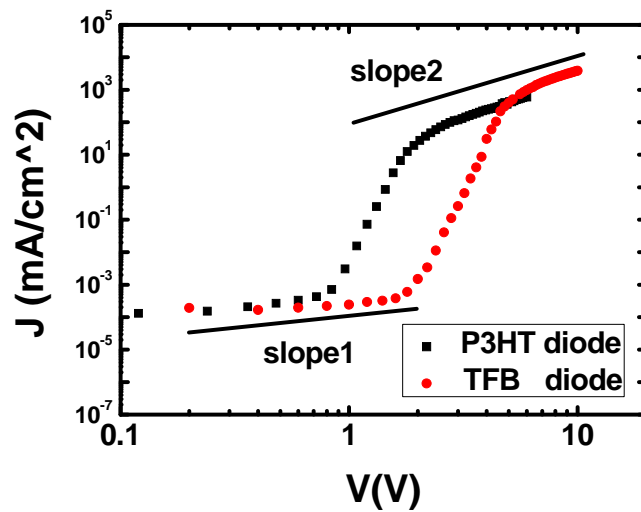


圖 4-10、TFB 與 P3HT diode 之 $\log J - \log V$ 圖。

實驗目的：

許多學者研究過如何調整PEDOT:PSS的功函數^{23,24}，根據文獻相關所述，在PEDOT:PSS中摻雜一離子聚合物可以有效提高PEDOT:PSS的功函數^{25,26}。測試是否能藉由摻雜離子聚合物PFI有效提高PEDOT:PSS功函數，與TFB形成歐姆接觸。

元件結構：

ITO / PEDOT:PSS:PFI / TFB / Al
PEDOT:PSS = 1:0.2
PEDOT : AI4083 2500rpm Annealing 200°C 10min in glove box
TFB : 1wt% in CB 5000rpm 30s Annealing 200°C 10min in glove box
Al : 400Å , 0.2 Å/s

測試條件：

PEDOT:PSS:PFI	1 : 6 : 0	1 : 6 : 0.1	1 : 6 : 0.2
---------------	-----------	-------------	-------------

實驗結果與討論：

如圖 4-11 所示，的確可以藉由摻雜離子聚合物 PFI 來改善低偏壓之電洞注入，此實驗證實摻雜離子聚合物 PFI 確實調高 PEDOT:PSS 之功函數，但我們得到的電流密度卻與 P3HT 相去不遠，推論此為 TFB 載子遷移率不高所致。苦於無法取得更高品質之 TFB 材料，所以此元件的材料改良的計畫就在此告一段落。

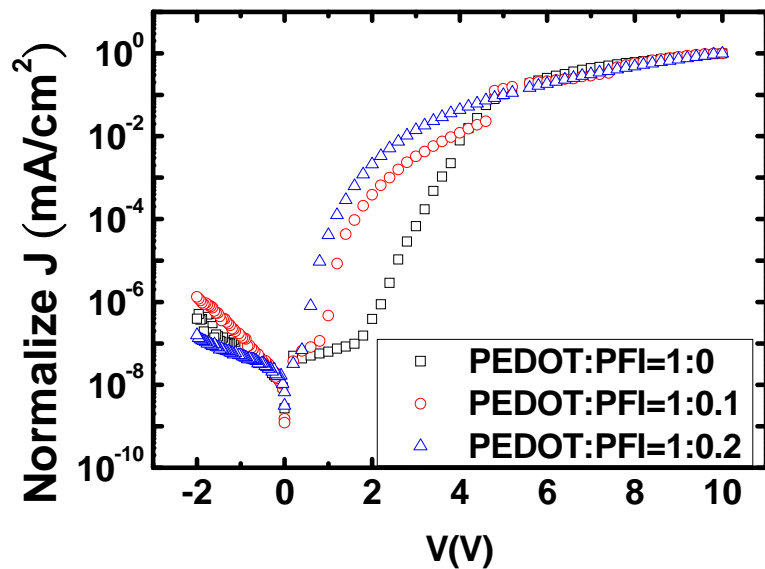


圖 4-11、調整功函數後的 PEDOT 對 TFB 注入之影響。

• 元件結構改良

即使此空間電荷限制電晶體已藉由垂直式的載子傳輸方式，輕易的以膜厚有效的縮短通道長度，達成高輸出電流密度的優點。然而在應用上，此一元件目前的開關比(on/off ratio)大約是數百左右，仍無法滿足軟性電子產業之需求；在製程上，高分子球必須先安置於第一層高分子半導體上，以製備具孔洞之柵極電極，此安置高分子球之過程包含諸多製程條件之限制，尤其必須考量不能影響第一層高分子半導體之特性，因此安置高分子球之過程以及兩層半導體高分子的元件結構限制了此種半導體可使用的材料種類。有鑑於此，我們對此一元件做出結構上之改良，大幅簡化了製程步驟。製作方法係在透明導電玻璃基板上完成，具有與有機發光元件整合之可能性。隔開射極與柵極之材料為高分子絕緣體，可有效達到降低成本的功能。此外，此元件具有低操作電壓之特性(<2V)與高開關比(on/off ratio)約 10⁴。此一新穎結構之空間電荷限制電晶體將在下一節中被完整的討論。

4-2 新穎結構之空間電荷限制電晶體

有鑑於一般有機場效應電晶體難以縮小源極與汲極之間距離，尤其是在有機半導體上難以使用微影蝕刻技術製備次微米級之通道。因此，我們提供一種垂直式有機電晶體。載子經過的路徑距離將簡單的由膜厚所決定。

此種結構之有機電晶體具有三個電極，分別稱為射極、柵極與集極。射極是載子注入之電極，而集極是收集可通過閘極到集極之電極。操作原理係以柵極與集極之電壓來調變有機層中電位之分佈，進而達到以柵極電壓調變集極電流之功能。為了有效提升開關比(on/off ratio)，我們提出許多以絕緣層包覆柵極結構的電晶體以降低電晶體的 off current，這些電晶體結構，有機半導體只需沉積一次，大幅簡化製程步驟。柵極型態為具有許多孔洞之金屬電極。製作的方式是使用聚苯乙烯球做為蒸鍍光罩，在移除聚苯乙烯球以製備出具有許多孔洞之金屬電極。

柵極周圍係以絕緣材料包覆，此絕緣層之加入使得柵電極可以施加較高偏壓而不致崩潰，較高偏壓可以將電晶體有效的關閉以達到高開關比。同時此絕緣體的加入降低了柵極到集極的漏電流，也有助於提升開關比。空間電荷限制電晶體之開關比(on/off ratio)從 428 已提升到 10775。

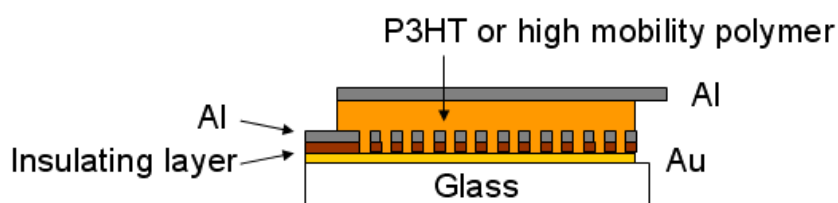


圖 4-12、新穎空間電荷限制電晶體之結構示意圖。

4-2-1 射極集極二極體特性(E-C diode)

在此新穎結構中，P3HT 之 HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) 約 5.1eV，與 ITO (4.7eV) 形成蕭基界面而使電洞注入有能障。根據文獻，以氧電漿處理過的 ITO 表面會有 dipole 形成，而造成 ITO 的功函數 4.7eV 提高至約 5.2eV，形成歐姆接觸。此外，氧電漿處理過的 ITO 表面也比較平整有助於高分子半導體成膜。

與初代結構之空間電荷限制電晶體不同，在新穎結構之空間電荷限制電晶體中，E-G 之間的半導體已經被絕緣體所替代了，所以藉由觀察 E-C diode 了解載子之注入行為。

實驗目的:

藉由觀察 E-C diode 了解載子之注入行為。

元件結構:

ITO / P3HT / Al

ITO: O₂ plasma treatment 150W for 30 min

P3HT: 2.5wt% 2000rpm annealing 200°C for 10min in glove box

Al : 0.1Å/sec for 400Å

實驗結果與討論:

如圖 4-13 中所示，集極與射極端之 J-V 曲線在順偏下，1V 左右就有不錯的電洞注入，並且在 2V 左右也進入空間電荷限制電流區域，電流密度在 2V 可到達 4.6 mA/cm²，此電流密度與電晶體的輸出電流密度有高度的正相關。將 J-V 圖中的縱軸與橫軸都取

Log scale(圖 4-14)，可見 0.1V~0.3V 的斜率為 1，為歐姆線性區；約在 2V 左右斜率轉變為 2，元件的輸出電流開始由堆積的空間電荷所主導。此實驗成功的證明了此結構，電洞可以順利的從被氧電漿處理過的 ITO 注入到電洞傳輸層 P3HT。

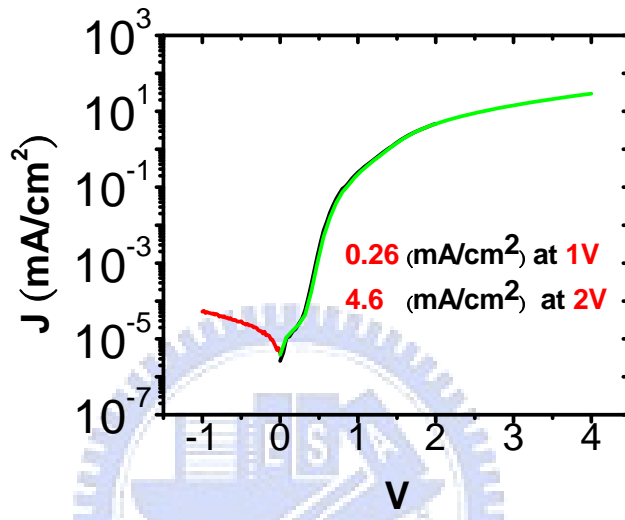


圖 4-13、集極與射極端 Diode J-V 圖。

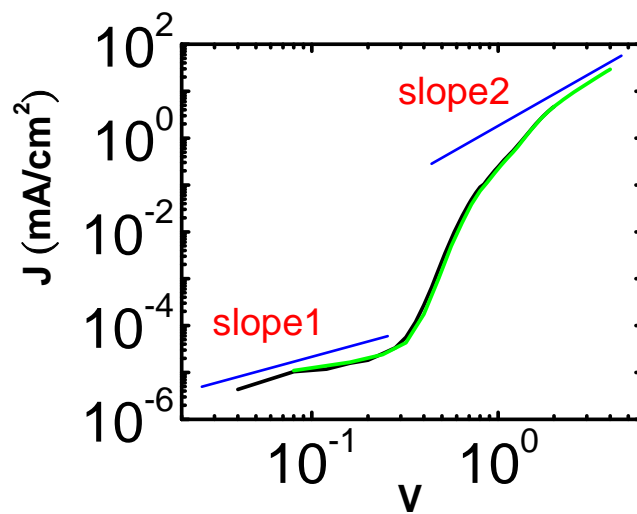


圖 4-14、集極與射極端 Diode log J-log V 圖。

4-2-2 絕緣層 (Insulating layer)

有別於初代結構之空間電荷限制電晶體由 E-G diode 之電流特性來決定射極與柵極之間的漏電流，新穎空間電荷限制電晶體將以絕緣層來阻擋射極與柵極之間的漏電流。有鑑於此，選擇絕緣特性良好、製程簡易之絕緣體是改良新穎結構的當務之急。我們選擇在有機場效應電晶體(Organic Field Effect Transistor)中，經常被選擇做為閘極絕緣層的高分子材料—PVP，作為此一新穎結構之空間電荷限制電晶體的絕緣層材料。

實驗目的:

為避免 PVP 遭後續製程破壞，因此藉由與 PMF(cross linker)不同之比例混合加熱產生 cross link。觀察對 ITO 不同的氧電漿處理時間、不同的旋轉塗佈轉速，找到最佳的絕緣條件。

元件結構:

ITO / PVP / Al

ITO : O₂ plasma treatment 150W for 15min、30min、45min

PVP : 3wt%、in PGMEA ; PVP : PMF = 11 : 4

2000rpm、6000rpm for 60sec

Annealing 200°C for 60min in vacuum

Al : 0.1Å/sec for 400Å

測試條件:

	15min	30min	45min
6000rpm	圖 4-15		
2000rpm	圖 4-16		

實驗結果與討論：

由圖 4-15 可見 6000rpm 的轉速之下，無論氧電漿處理多久的都未能有效的發揮 PVP 的絕緣效果。推測是因在 6000rpm 轉速下之 PVP 膜厚不足，以致於無法有效的阻擋電流。由圖 4-16 中可見無論氧電漿處理的時間長短，PVP 之絕緣效果都明顯優於在 6000rpm 轉速下形成之 PVP。最合理的原因就是在 2000rpm 轉速下形成之 PVP 膜厚較厚。另外由圖 4-16 中可見，隨著氧電漿處理之時間增長，PVP 之絕緣效果益佳，推測可能是氧電漿處理過的 ITO 表面比較平整以至於 PVP 的成膜也比較完整。

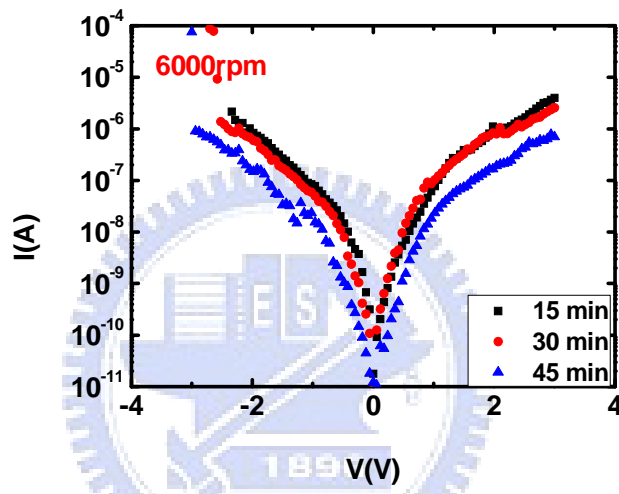


圖 4-15、三種不同時間對 ITO 以氧電漿處理，PVP 在 6000rpm 下的 I-V 圖。

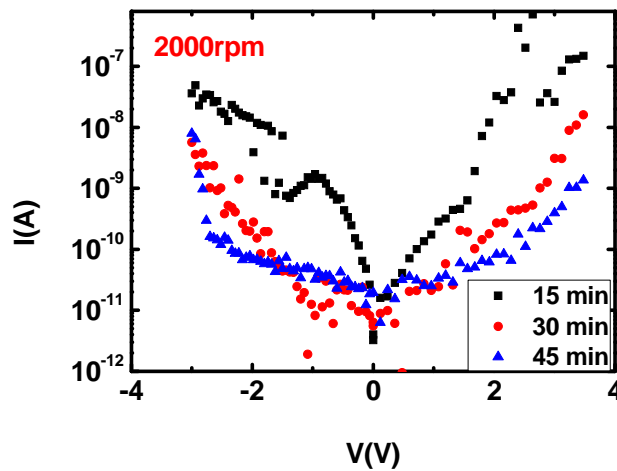


圖 4-16、三種不同時間對 ITO 以氧電漿處理，PVP 在 2000rpm 下的 I-V 圖。

4-2-3 孔洞狀之柵極 (Metal grid)

此新穎結構空間電荷限制電晶體之操作原理與舊有結構之電晶體皆類似真空管的
操作原理，故製作具良好孔洞分布之柵極，一直是此電晶體是否能擁有高開關比(On/Off
ratio)的重要關鍵之一。在此使用帶正電荷之聚苯乙烯 PS 小球為蒸鍍光罩，為區別用於
初代結構之帶負電荷聚苯乙烯 PS 小球，以此帶正電荷之聚苯乙烯 PS 小球的型號—
K6-020 稱呼之。

為了製作具良好分布孔洞狀之電極，我們規劃了一系列如圖 4-17 所示之製程，也
設計了一系列的驗證實驗。

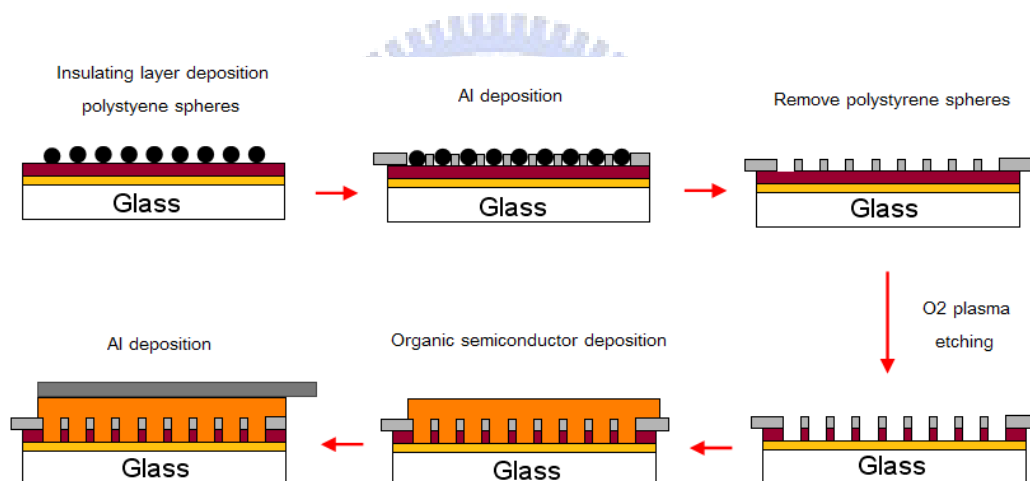


圖 4-17、新型空間電荷限制電晶體之製程示意圖。

實驗目的:

在絕緣層 PVP 之上，均勻的沉積 K6-020 聚苯乙烯小球，找到使小球排列成最佳密度之條件。

元件結構：

ITO / PVP / K6-020
ITO : O2 plasma treatment 150W for 30min
PVP : 3wt%、in PGMEA ; PVP : PMF = 100 : 125
6000rpm for 60sec
Annealing 175°C for 60min in vacuum
Pretreatment: O2 plasma 50W 1min

測試條件：

將製作完成 PVP 的膜浸入不同濃度的 K6-020 PS 球(直徑 2000Å)溶液裡，再浸泡於不同沸騰溶劑中比較其分布的情形。

	0.4wt% in ethanol	0.6wt% in ethanol	0.8wt% in ethanol	1.0wt% in ethanol
Dip in boiling IPA	圖 4-18 (b)	圖 4-18 (c)	圖 4-18 (d)	圖 4-18 (e)
Dip in boiling methanol	圖 4-18 (a)			

實驗結果與討論：

比較圖 4-18 (a)與(b)可見經過煮沸的異丙醇處理過後，K6-020 分佈的較為均勻，聚集之情況較少。而比較圖 4-18 (b)(c)(d)(e)則可以找出在 0.6wt%與 0.8wt%都有不錯的分佈情形，1wt%則開始有聚集之現象。

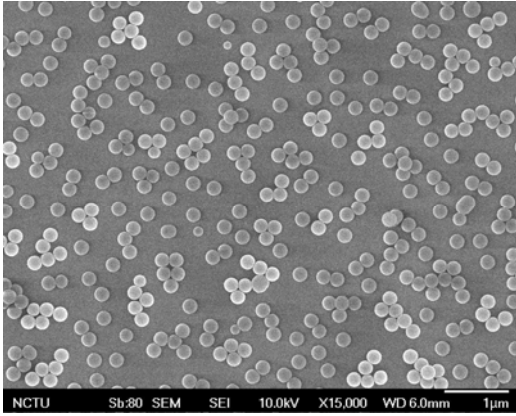


圖 4-18 (a) 、0.4wt% in ethanol

Dip in boiling methanol ◦

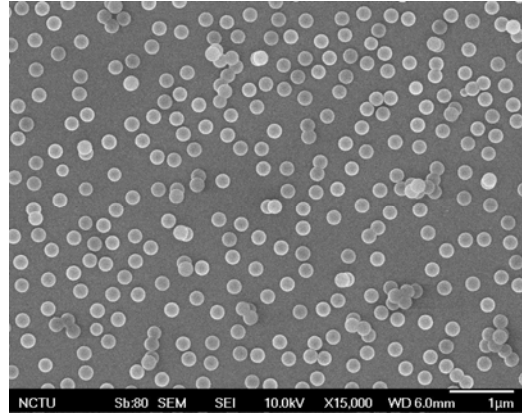


圖 4-18 (b) 、0.4wt% in ethanol

Dip in boiling IPA ◦

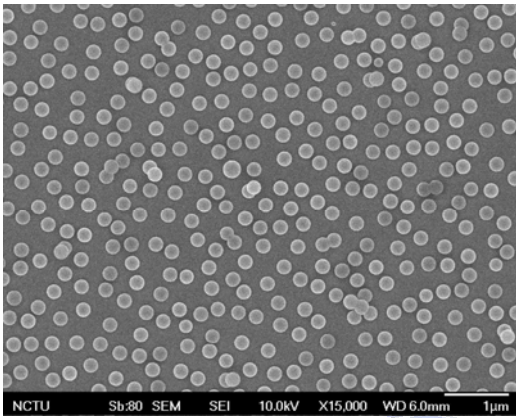


圖 4-18 (c) 、0.6wt% in ethanol

Dip in boiling IPA ◦

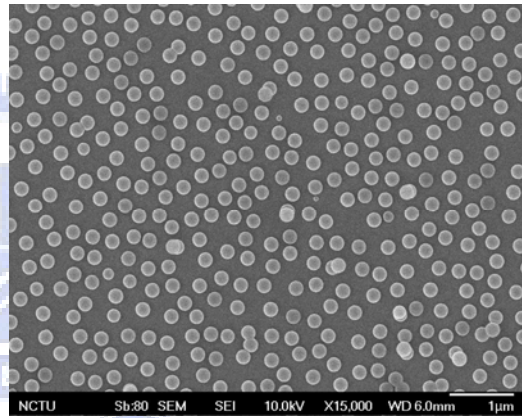


圖 4-18 (d) 、0.8wt% in ethanol

Dip in boiling IPA ◦

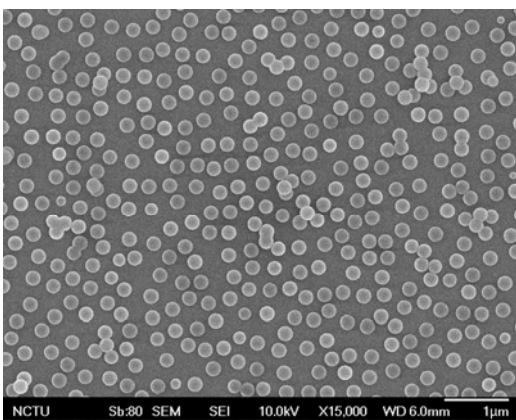
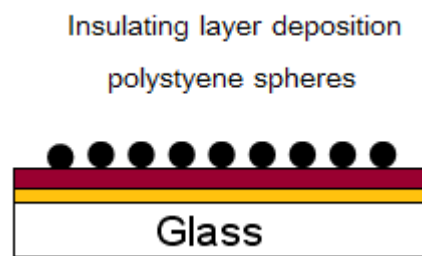


圖 4-18 (e) 、1.0wt% in ethanol

Dip in boiling IPA ◦



實驗目的：

在 K6-020 PS 小球上沉積鋁電極，再移除 K6-020 小球，製備具有孔洞狀之電極。
觀察小球是否可被移除，及移除過程是否會對鋁電極造成破壞。

使用氧電漿蝕刻未被鋁電極所保護之 PVP，並在鋁電極上長出絕緣層氧化鋁。測試不同功率下，找到可以將 PVP 蝕刻乾淨但卻不會破壞鋁的條件。

元件結構：

ITO / PVP / K6-020 / Al
ITO : O ₂ plasma treatment 150W for 30min
PVP : 3wt%、in PGMEA ; PVP : PMF = 11 : 4
4000rpm for 60sec (60nm)
Annealing 200°C for 60min in vacuum
Pretreatment: O ₂ plasma 50W 5sec
K6-020:0.8wt% in ethanol , dip in boiling IPA 10sec

測試條件： plasma etching

Without O ₂ plasma etching	50W for 9min	100W for 9min	150W for 9min
圖 4-19(a)	圖 4-19(b)	圖 4-19(c)	圖 4-19(d)

實驗結果與討論：

由圖 4-19(a)可見移除 K6-020 小球並未造成鋁電極結構上的破壞，可成功的製造具有孔洞狀之柵極。此外，移除小球後之孔洞具有良好分佈密度，也證實了我們抓出小球良好分佈的條件具有再現性(repeatable)。

由圖 4-19(b)(c)(d)可見，愈高的氧電漿處理功率，可以將 PVP 蝕刻的愈乾淨。提高功率至 150W 時，已經可以在不破壞鋁的情形下將 PVP 蝕刻乾淨。

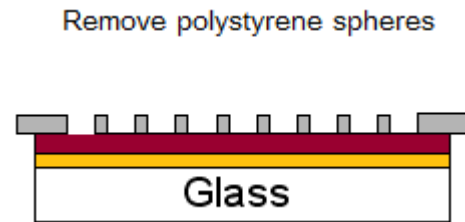
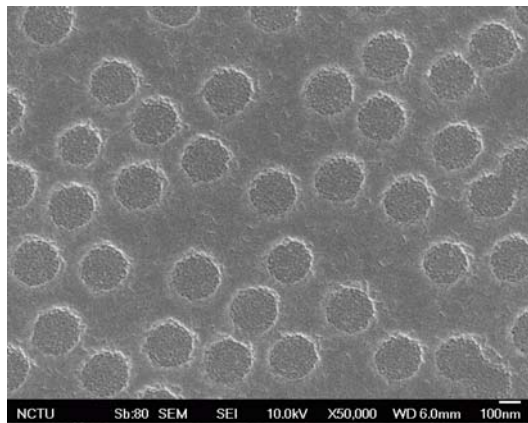


圖 4-19(a)、蒸鍍完鋁並移除 K6-020 PS 小球後尚未以氧電漿蝕刻之掃描式電子顯微鏡照片與其結構式示意圖。

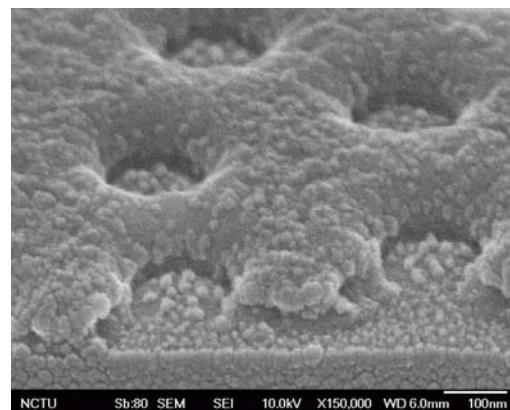
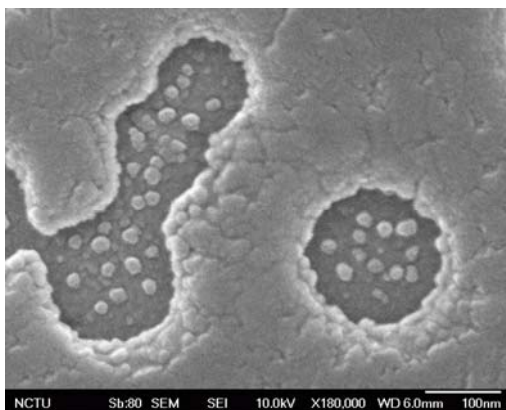


圖 4-19(b)、蒸鍍完鋁並移除 K6-020 PS 小球後以 50W 氧電漿蝕刻 9 分鐘之(左)鳥瞰;(右)側看掃描式電子顯微鏡照片與(上)其結構式示意圖。

Remove polystyrene spheres

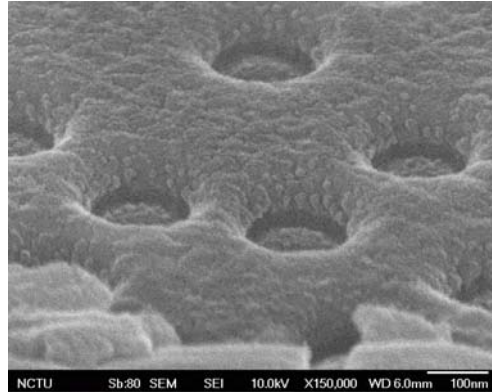
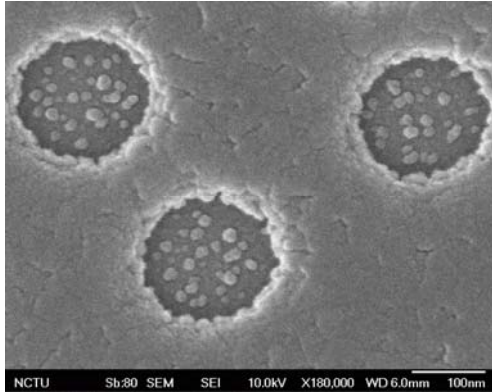


圖 4-19(c)、蒸鍍完鋁並移除 K6-020 PS 小球後以 100W 氧電漿蝕刻 9 分鐘之(左)鳥瞰;(右)側看掃描式電子顯微鏡照片與(上)其結構式示意圖。

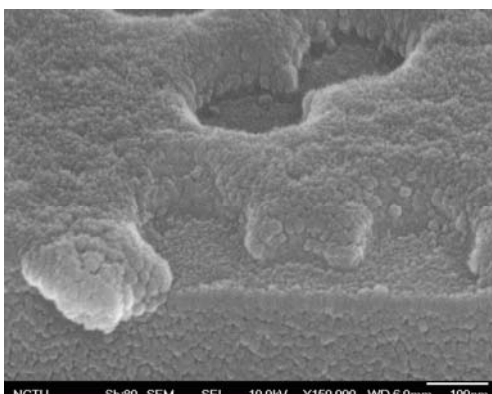
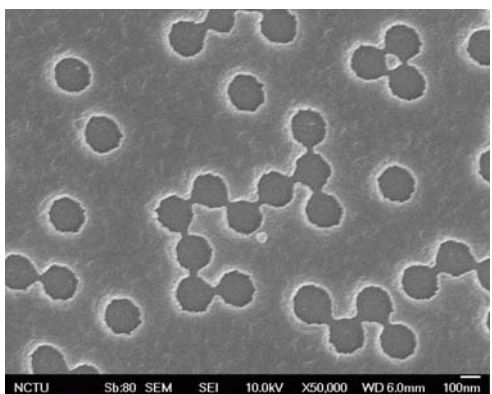


圖 4-19(d)、蒸鍍完鋁並移除 K6-020 PS 小球後以 150W 氧電漿蝕刻 9 分鐘之(左)鳥瞰;(右)側看掃描式電子顯微鏡照片與(上)其結構式示意圖。

實驗目的:

在製作好具孔洞狀的電極上以旋轉塗佈法沉積有機半導體 P3HT，並觀察 P3HT 是否能滲入孔洞並與 ITO 和 Al 有良好的接觸。

測試不同膜厚的 P3HT 在孔洞狀基底上成膜的完整性。

元件結構:

ITO / PVP / K6-020 / Al grid/ P3HT
ITO : O ₂ plasma treatment 150W for 30min
PVP : 3wt%、in PGMEA ; PVP : PMF = 11 : 4
4000rpm for 60sec (60nm)
Annealing 200°C for 60min in vacuum
Pretreatment: O ₂ plasma 50W 5sec
K6-020 : 0.8wt% in ethanol , dip in boiling IPA 10sec

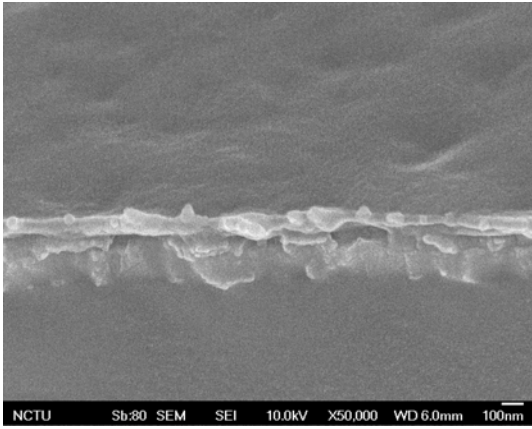
測試條件 :

	1500rpm	2000rpm	4000rpm	7000rpm
P3HT 2.5wt% in CB spin for 30sec	圖 4-20 (a)	圖 4-20 (b)	圖 4-20 (c)	圖 4-20 (d)

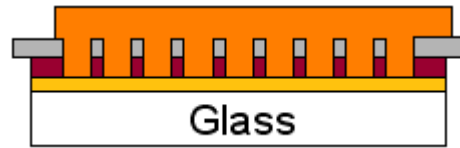
實驗結果與討論 :

圖 4-20(a)(b)中可見 P3HT 的確能滲透至孔洞狀的鋁中與 ITO 接觸，比較四張掃描式電子顯微鏡可見轉速越高，對應之膜厚越薄，越能顯現出下方的地形。圖 4-20(c)(d)中 P3HT 已經明顯表現出下方孔洞狀地形。P3HT 成膜凹陷並非好事，易導致 P3HT 上方集極與 P3HT 下方柵極側面距離過近而造成 G-C 漏電，更甚至崩潰。圖 4-20(c)顯示在轉速 4000rpm 時，P3HT 成膜表面就開始有凹陷的情況發生，所以做成電晶體的條件在轉速 1500rpm~2000rpm 為佳。

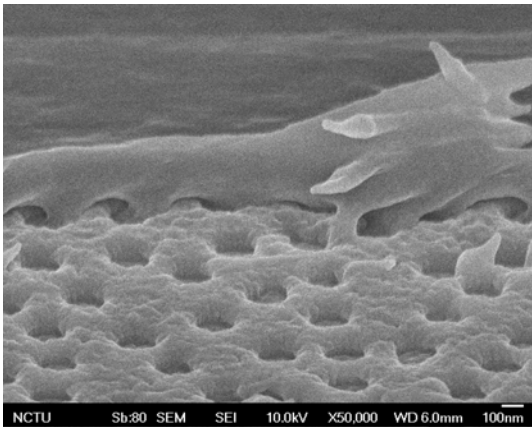
(a)



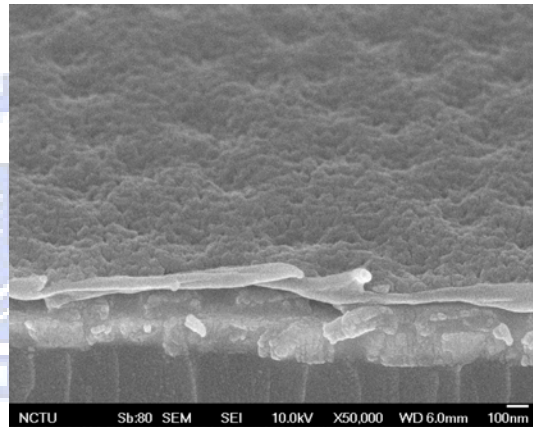
Organic semiconductor deposition



(b)



(c)



(d)

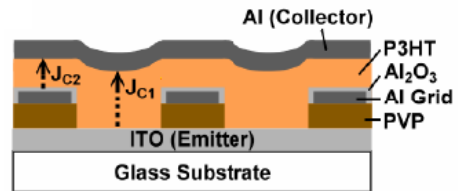
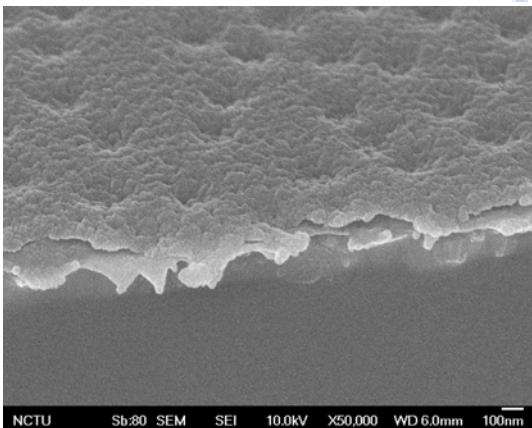


圖 4-20、在孔洞狀基底上旋轉塗佈 P3HT 轉速

(a)1500rpm(b)2000rpm(c)4000rpm(d)7000rpm 之掃描式電子顯微鏡照片與其結構示意圖。

4-2-4 元件操作與特性

實驗目的:

測試最後元件是否能正常工作並有良好的特性。

元件結構:

ITO / PVP / Al grid / P3HT / Al

ITO : O₂ plasma treatment 150W for 30min

PVP : 3wt%、in PGMEA ; PVP : PMF = 11 : 4

4000rpm for 60sec (60nm)

Annealing 200°C for 60min in vacuum

Pretreatment: O₂ plasma 50W 5sec

P3HT: 2.5wt% 2000rpm annealing 200°C for 10min in glove box

Al : 0.1Å/sec for 400Å

實驗結果與討論:

圖 4-21(a)是新穎結構之空間電荷限制電晶體(SCLT)集極電流與集極電壓於不同柵極電壓時之關係圖。電晶體不僅工作無誤，甚至降低操作電壓至 2V 以及提高開關比 (On/Off ratio)達到 10775、電流密度約 5.15 mA/cm²、電流增益 (集極電流/柵極電流) 為 10⁴。圖 4-21(b) 為柵極電流與集極電壓於不同柵極電壓時之關係圖，可見所有操作範圍內，柵極電流都極小，表示射極注入之載子大多數均抵達集極。此新穎結構電晶體的柵極漏電約比初代結構電晶體少了約一個數量級，這是因為在我們以氧電漿蝕刻 PVP 的同時，也在鋁上面長了一層緻密的氧化鋁絕緣層。柵狀的鋁電極被 PVP 與氧化鋁完整的包覆，有效的降低柵極漏電。

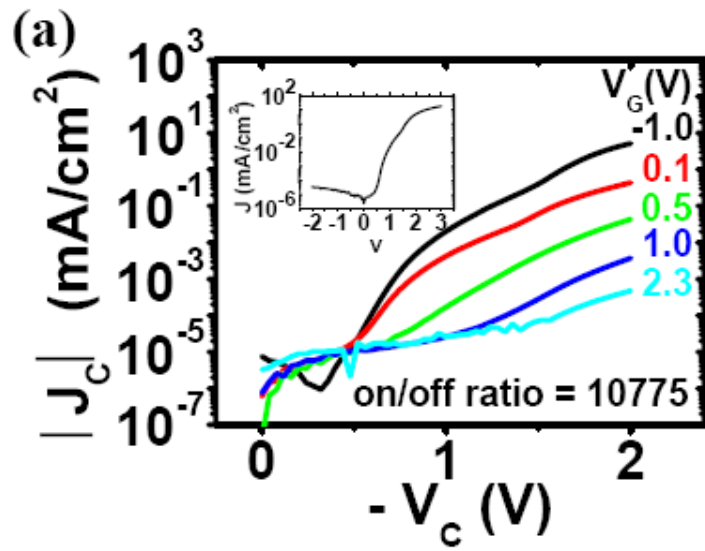


圖 4-21(a)、新穎結構空間電荷限制電晶體在不同的 V_G 下 V_C - J_C 關係圖。

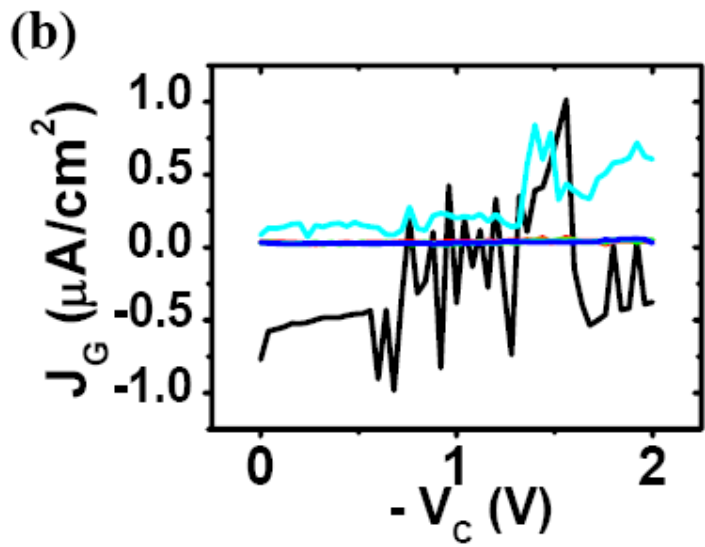


圖 4-21(b)、新穎結構空間電荷限制電晶體在不同的 V_G 下 V_C - J_G 關係圖。

4-2-5 低操作電壓之優化

新型結構之空間電荷限制電晶體甚至擁有比初代空間電荷限制電晶體更低的操作電壓。此一結構之電晶體的最低操作電壓約為 E-C diode 恰進入空間電荷限制電流區域之順向偏壓，即 E-C diode 越早進入空間電荷電流區域則電晶體之操作電壓也越低。

實驗目的:

證明 E-C diode 在低偏壓的注入與氧電漿處理之連動性。

元件結構:

ITO / P3HT / Al

ITO : O₂ plasma treatment 150W for 30min

P3HT: 2.5wt% 2000rpm annealing 200°C for 10min in glove box

Al : 0.1Å/sec for 400Å

測試條件 :

Time between spin P3HT and O ₂ plasma treatment	2 min	12 min	18 min	32 min
--	-------	--------	--------	--------

實驗結果與討論 :

圖 4-22 證明氧電漿處理過的 ITO 注入能力的確隨著時間而衰減。氧電漿處理完兩分鐘內即沈積之 P3HT 的電流迅速的就進入了空間電荷限制電流區域，故我們將此方法應用在電晶體上而設計了下一個實驗。

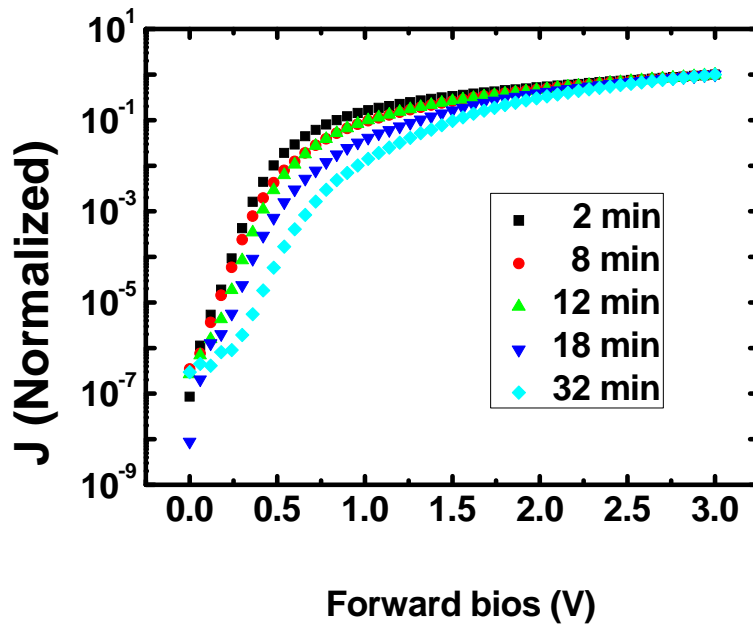


圖 4-22、沈積 P3HT 與氧電漿處理時距對載子注入影響之關係圖。

實驗目的:

驗證是否能由藉由縮短沈積 P3HT 與氧電漿處理之時距有效的降低新穎空間電荷限制電晶體之操作電壓。

元件結構:

ITO / PVP / Al grid / P3HT / Al

ITO : O₂ plasma treatment 150W for 30min

PVP : 3wt%、in PGMEA ; PVP : PMF = 11 : 4

4000rpm for 60sec , Annealing 200°C for 60min in vacuum

Pretreatment: O₂ plasma 50W 5sec

P3HT: 2.5wt% 2000rpm annealing 200°C for 10min in glove box

(spin on coating in 2 min after O₂ plasma etching)

Al : 0.1Å/sec for 400Å

實驗結果與討論：

圖 4-23(a)是縮短沉積 P3HT 與氧電漿處理時距之新穎結構空間電荷限制電晶體的特性圖，顯示集極電流密度與集極電壓於不同柵極電壓時之關係。電晶體降低操作電壓至 0.8V 以內亦可維持高開關比(On/Off ratio)約為 10^4 ，電流密度約 1.36 mA/cm^2 ，電流增益（集極電流／柵極電流）約為 10^4 。圖 4-21(b)為柵極電流與集極電壓於不同柵極電壓時之關係圖，電晶體漏電極小。

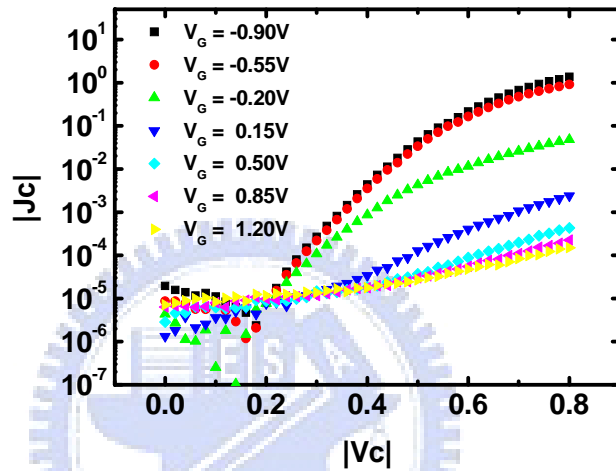


圖 4-23(a)、優化後之新穎空間電荷限制電晶體在不同的 V_G 下 V_C - J_C 關係圖。

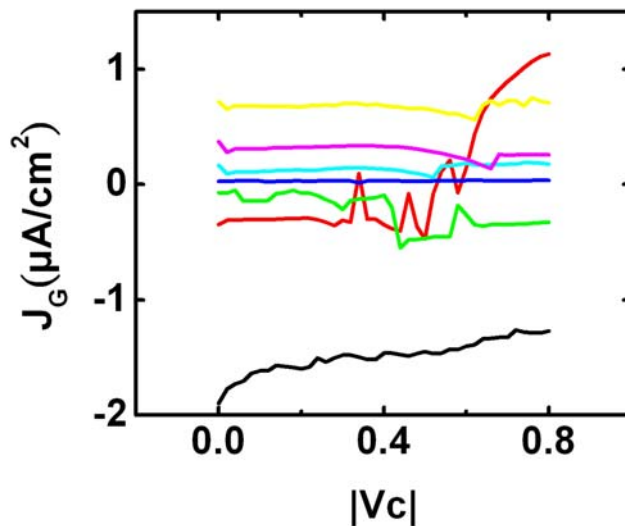


圖 4-23(b)、優化後之新穎結構空間電荷限制電晶體在不同的 V_G 下 V_C - J_G 關係圖。

第五章 結論與未來展望

5-1 結論

本論文將真空管的工作原理應用在半導體固態元件中，設計了空間電荷限制電晶體，工作原理就像固態的真空管一般，以柵極的電壓控制載子從射極至集極所遭遇之能障。製作方法係在透明導電玻璃基板上完成，具有與有機發光元件整合之可能性。在初代結構設計的空間電荷限制電晶體之集極電流的確是可以被柵極電壓所調控的，開關比可達到(On/Off ratio)428，電流密度約 $27\text{mA}/\text{cm}^2$ 。

在嘗試對初代結構空間電荷限制電晶體做結構上改良之後，即產生了新穎式空間電荷限制電晶體。新穎式結構以絕緣體來取代初代結構的第一層半導體，如此可大幅減低 Off current，且因只須沉積一次半導體層而簡化製程步驟。新穎式空間電荷限制電晶體不僅可以作用無誤，甚至降低操作電壓至 2V 以及提高開關比(On/Off ratio)達到 10775，電流密度約 $5.15\text{mA}/\text{cm}^2$ 。

本論文最後證明了沉積半導體與氧電漿處理之時距與電晶體在低電壓之行為高度相關，並優化了新穎式結構空間電荷限制電晶體在低電壓之元件特性，電晶體降低操作電壓至 0.8V 以內並維持高開關比(On/Off ratio)約為 10^4 ，電流密度約 $1.36\text{mA}/\text{cm}^2$ ，電流增益（集極電流／柵極電流）約為 10^4 。

總結本論文，空間電荷限制電晶體從初代結構至新穎式結構乃至低電壓改良後之特性皆有顯著改善(表 5-1)，尤其開關比(On/Off ratio)與操作電壓(Operation Voltage)皆大幅提升。電流密度(Current density)之降低乃因操作電壓降低，而非元件載子遷移率下降所致。

空間電荷限制電晶體已經大幅提升開關比與電流增益至 10^4 ，再提升的空間有限。On current 主要取決於半導體材料之載子遷移率;而 Off current 則取決於孔洞分佈與絕緣體之絕緣性質，故要再大幅提升開關比，唯有走上更換絕緣體或半導體材料之途。

	On/off ratio	Current gain	Operation voltage	Output current density
初代結構之 SCLT	428	10^3	6V	27 mA/cm²
新穎式結構 SCLT	10^4	10^4	<2V	5.15 mA/cm²
低電壓改良後之新穎式結構 SCLT	10^4	10^4	<0.8V	1.36 mA/cm²

表 5-1，三次改良之空間電荷限制電晶體元件特性改善。

5-2 未來展望

空間電荷限制電晶體的許多操作特性已滿足軟性電子產業需求，未來應朝大面積主動式陣列製程發展，以期整合其他元件做主動式陣列掃描，例如:有機發光二極體、各式感測器等。

相對於水平結構的FET來說，空間電荷限制電晶體的垂直結構元件屬於高速元件，這是FET所無法取代的，此結構也擁有許多製程上的優點，不需要複雜且昂貴的微影設備，在有機高分子電晶體領域中，縱使大多數科學家仍是以研究FET為主流，但隨著時間過去，越來越多不同結構的有機高分子電晶體文獻被發表，垂直結構也開始有越來越多的科學家投入，這是科學家及研究人員們所樂見的，相信在有機高分子半導體成熟之後，人類的生活會進入另一個新紀元。

【參考文獻】

- ¹ Self-aligned, vertical-channel, polymer field-effect transistors, N. Stutzmann, R. H. Friend, and H. Sirringhaus, *Science* **299**, 1881 (2003).
- ² Vertical channel all-organic thin-film transistor, R. Parashkov, E. Becker, S. Hartmann, G. Ginev, D. Schneider, H. Krautwald, T. Dobbertin, D. Metzdorf, F. Brunetti, C. Schildknecht, A. Kammoun, M. Brandes, T. Riedl, H.-H. Johannes, and W. Kowalsky, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 4579 (2003).
- ³ Organic vertical-channel transistors structured using excimer laser, R. Parashkov, E. Becker, G. Ginev, T. Riedl, M. Brandes, H.-H. Johannes, and W. Kowalsky, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 5751 (2004).
- ⁴ Satoshi Hoshino, Manabu Yoshida, Sei Uemura, Takehito Kodzasa, Noriyuki Takada, Toshihide Kamata, and Kiyoshi Yase “Influence of moisture on device characteristics of polythiophene-based field-effect transistors ” *J. Appl. Phys.* **95**, 5088 (2004)
- ⁵ Susmita Pal, Arun K. Nandi “Cocrystallization Mechanism of Poly(3-hexylthiophenes) with Different Amount of Chain Regioregularity” *Journal of Applied Polymer Science* .3811-3820 , **6** , 101, (2006)
- ⁶ D. H. Kim, Y. D. Park, Y. Jang, H. Yang, Y. H. Kim, J. I. Han, D. G. Moon, S. Park, T. Chang, C. Chang, M. Joo, C. Y. Ryu, K. Cho ” Enhancement of Field-Effect Mobility Due to Surface-Mediated Molecular Ordering in Regioregular Polythiophene Thin Film Transistors” *Advanced Functional Materials* **77-82** , **15** (2005)
- ⁷ High-Conductivity Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene):Poly(styrene sulfonate) Film and Its Application in Polymer Optoelectronic Devices, J. Ouyang, C.W. Chu, F.C. Chen, Q. Xu, and Y. Yang, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, **15**, No. 2.
- ⁸ High Mobility Hole Transport Fluorene-Triarylamine Copolymers, M. Redecker, D. D. C. Bradley,* M. Inbasekaran, W. W. Wu, and E. P. Woo, *Adv. Mater.* **1999**, **11**, No. 3
- ⁹ Hole-injecting conducting-polymer compositions for highly efficient and stable organic light-emitting diodes, T. W. Lee, O. Kwon, M. G. Kim, S. H. Park, J. Chung, S. Y. Kim, Y. Chung, J. Y. Park, E. Han, D. H. Huh, J. J. Park, and L. Pu, *APPLIED PHYSICS LETTERS* **87**, 231106, 2005
- ¹⁰ Self-Organized Gradient Hole Injection to Improve the Performance of Polymer Electroluminescent Devices, T. W. Lee,* Y. Chung, O. Kwon, and J. J. Park

-
- ¹¹ M. A. Lampert, and P. Mark, *Current Injection in Solids*, Academic Press, New York, 1970.
- ¹² N. F. Mott and D. Gurney. *Electronic Processes in Ionic Crystals*. Oxford, New York, 1940.
- ¹³ S. Karg, M. Meier, and W. Riess, "Light-emitting diodes based on poly-p-phenylene-vinylene: I. Charge-carrier injection and transport," *J. Appl. Phys.* **82**, 1951 (1997).
- ¹⁴ R. H. Fowler and L. Nordheim, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **119**, 173 (1928).
- ¹⁵ A. Salleo, "Charge transport in polymeric transistors", *Materials Today*, Vol. 10, pp.38-45, 2007.
- ¹⁶ A. Facchetti, "Semiconductors for organic transistors", *Materials Today*, Vol. 10, pp.28-37, 2007.
- ¹⁷ Y. D. Parka, J. A. Lima, H. S. Leea, and K. Cho, "Interface engineering in organic transistors", *Materials Today*, Vol. 10, pp. 46-54, 2007.
- ¹⁸ K. K. Ng, *Complete guide to semiconductor devices*, IEEE Press, New York, 2002.
- ¹⁹ Organic-metal-semiconductor transistor with high gain, M. S. Meruvia, I. A. Hummelgen, M. L. Sartorelli, A. A. Pasa, and W. Schwarzacher, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 3978 (2004)
- ²⁰ Hibrid metal-based transistor with base of sulfonated polyaniline and fullerene emitter. W. J. da Silva, I. A. Hummelgen, R. M. Q. Mello, and D. Ma, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 053301 (2008).
- ²¹ Polymer hot-carrier transistor, Y.C. Chao, S. L. Yang, H. F. Meng, and S. F. Horng, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 253508 (2005).
- ²² Polymer hot-carrier transistor with low bandgap emitter, Y.C. Chao, M. H. Xie, M. Z. Dai, H. F. Meng, S. F. Horng, and C. S. Hsu, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 093310(2008).
- ²³ Influence of water on the work function of conducting Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(styrenesulfonate), N. Kocha, A. Vollmer, A. Elschner, American Institute of Physics, DOI: 10.1063/1.2435350.
- ²⁴ Control of the Surface Composition of a Conducting-Polymer Complex Film to Tune the Work Function, T. W. Lee* , Y. Chung, *Adv. Funct. Mater.* 2008, 18, 2246–2252
- ²⁵ Hole-injecting conducting-polymer compositions for highly efficient and stable organic light-emitting diodes, T. W. Lee, O. Kwon, M. G. Kim, S. H. Park, J. Chung, S. Y. Kim, Y. Chung, J. Y. Park, E. Han, D. H. Huh, J. J. Park, and L. Pu, *APPLIED PHYSICS LETTERS* **87**, 231106, 2005
- ²⁶ Self-Organized Gradient Hole Injection to Improve the Performance of Polymer Electroluminescent Devices, T. W. Lee,* Y. Chung, O. Kwon, and J. J. Park