

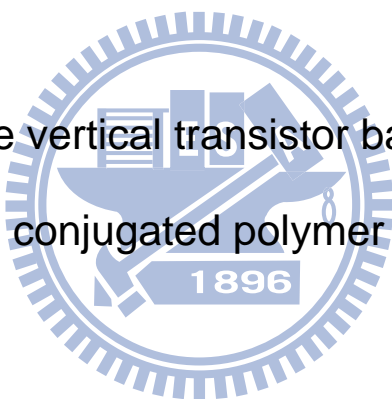
國立交通大學

物理研究所

碩士論文

具空氣穩定性之共軛高分子垂直式電晶體

High-performance vertical transistor based on air-stable
conjugated polymer



研究生：鍾馨合 (Ching-Ho Chung)

指導教授：孟心飛 教授 (Prof. Hsin-Fei Meng)

冉曉雯 教授 (Prof. Hsiao-Wen Zan)

宋震國 教授 (Prof. Cheng-Kuo Sung)

中華民國一百年七月

具空氣穩定性之共軛高分子垂直式電晶體

High-performance vertical transistor based on air-stable
conjugated polymer

學生：鍾馨合

Student : Ching-Ho Chung

指導教授：孟心飛 教授

Advisor : Prof. Hsin-Fei Meng

冉曉雯 教授

Prof. Hsiao-Wen Zan

宋震國 教授

Prof. Cheng-Kuo Sung

國立交通大學物理研究所碩士班



A Thesis

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
July 2011
Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國一百年七月

具空氣穩定性之共軛高分子垂直式電晶體

學生：鍾馨合


指導教授：孟心飛 教授

冉曉雯 教授

宋震國 教授

國立交通大學物理研究所碩士班

摘要



有機電子元件在近年來吸引許多學者專家的研究興趣，為了能夠實現低成本的技術，在大氣環境下使用簡易的溶液製程是值得去努力的。我們利用具有空氣穩定性的高分子材料 PQT-12 製作空間電荷限制電晶體。由於 PQT-12 較高的最高已佔據分子軌域，我們使用較高功函的 MoO_3/Al 作為射極，改善載子注入的同時也維持良好的電晶體特性。操作電壓 0.6 V，電流開關比 4×10^4 ，開關擺幅 105 mV/decade。除了不同注入電極，我們也分析孔洞通道直徑與絕緣層厚度對元件的影響。最後，以負載式反相器展現 PQT-12 空間電荷限制電晶體應用在低功率消耗電路的可行性。

High-performance vertical transistor based on air-stable conjugated polymer

Student : Ching-Ho Chung

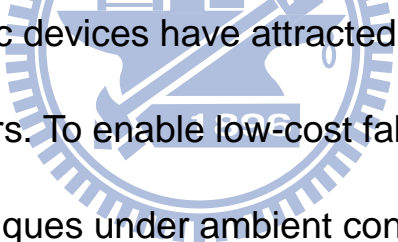
Advisor : Prof. Hsin-Fei Men

Prof. Hsiao-Wen Zan

Prof. Cheng-Kuo Sung

Institute of Physics
National Chiao Tung University

Abstract



The organic electronic devices have attracted intense research interest in recent years. To enable low-cost fabrications using simple solution techniques under ambient conditions is highly desirable. Air-stable poly(3,3''-didodecyl quarter thiophene) (PQT-12) with a high highest occupied molecular orbital energy level was utilized as the polymer nanorod material for the first time in a space-charge-limited transistor. We use high work function MoO₃/Al as the emitter to improve the carrier injection property without compromising transistor performances. Operating voltage of 0.6 V, on/off current ratio of 4×10^4 , and switching swing of 105

mV/decade are obtained. We also investigate the influences of the opening diameters, the insulating layer thicknesses, and the hole injection electrodes on the performances of the SCLT. A low-power-consumption inverter is also demonstrated.



誌謝

順利完成學業的這個時刻，開心之餘心中充滿了感激，碩士班這兩年精彩的時光是許多人一起創造的，僅以此文章獻上我真摯的感謝。

首先，感謝我的指導教授，孟心飛老師與冉曉雯老師，您給予的教導讓學生受用無窮；感謝宋震國老師與精密傳動實驗室的各位在實驗技術上的支援。感謝宇強學長，不遺餘力指導研究內容，認真工作的同時也像親哥哥一樣關心大家，不論什麼時候，你都是我敬愛的強哥。感謝俊宇學長，當別人都無法給予協助時，只有你，即使辛苦仍然帶著微笑幫忙解決問題，有俊宇在總是讓人很安心，恭喜你成為名符其實的博士！感謝銘志學長，對於設備無所不知的應變能力讓我十分敬佩。感謝欣鳳助理，親切又能幹的妳讓實驗室順利的運作。感謝詠翔和小龜的照顧，雖然平常都沒有表現出來，但我對你們真的有說不完的感謝，與你們同學六年真是我的福氣。感謝宗翰與永軒在各方面大力的幫助，你們是很棒的朋友。感謝凱瑞和茂家，很高興能帶著你們一起做實驗。感謝浩文、翰政、博捷、宇帆、鈺茜、伊凱和文琰，大家在一起的努力與歡笑陪伴我前進。感謝我的好室友怡樺、大萱和宇恬，妳們就像是我的家人一樣。感謝物理所的朋友：宜芳、怡姍、柏伍、仁傑、珮閔、復升和益慎，因為你們我很慶幸自己是物理所的一份子。感謝高師家族的學弟妹，你們的祝福讓我倍感窩心。

最後，感謝我最親愛的家人，爸爸和媽媽、爺爺和阿嬤，辛苦的養育栽培了今日的我。姊姊，妳是家裡的長女，雖然很少表現出來，我知道妳替我經歷許多難過事情，謝謝妳是如此堅強、可靠的姊姊，在日本放心地幸福生活吧。弟弟，你的個性和我很像，總是能互相理解，謝謝你是個貼心善良的孩子，未來你也會面臨許多挑戰，拿出勇氣、持續努力，在終點迎接你的會是開懷笑著的自己。

目錄

中文摘要.....	i
英文摘要.....	ii
致謝.....	iv
目錄.....	v
圖目錄.....	vii
第一章 緒論	1
1-1 前言.....	1
1-2 研究動機.....	2
1-3 論文架構.....	3
第二章 共軛高分子電晶體概論	4
2-1 共軛高分子材料.....	4
2-2 金屬半導體接面.....	9
2-3 載子傳輸理論.....	12
2-4 空間電荷限制電晶體.....	15

第三章 實驗製程	17
3-1 銻錫氧化物玻璃基板.....	17
3-2 藥品製備	18
3-3 二極體製程.....	19
3-4 空間電荷限制電晶體製程.....	20
第四章 結果與討論	23
4-1 不同注入電極對有機二極體的影響.....	24
4-2 載子通道直徑對 P3HT 空間電荷限制電晶體的影響.....	26
4-2 PQT-12 空間電荷限制電晶體.....	31
4-4 PQT-12 電阻負載式反相器.....	35
4-5 奈米壓印製作規則化載子通道.....	37
第五章 總結與未來展望	42
參考文獻	43

圖目錄

2-1 化學結構式 (a)聚乙炔(PA) (b)聚噻吩(PT)	4
2-2 化學結構式 (a)PVP (b)PMF	5
2-3 P3HT (a)化學結構式 (b)排列型式.....	7
2-4 PQT-12 化學結構式.....	9
2-5 歐姆接觸與蕭基接觸之電壓(V)-電流(I)關係圖.....	9
2-6 蕭基接面能帶示意圖	10
2-7 歐姆接面能帶示意圖	11
2-8 熱離子發射理論示意圖.....	13
2-9 穿隧效應示意圖	14
2-10 (a)真空三極管示意圖	16
(b)空間電荷限制電晶體(SCLT)結構示意圖	16
3-1 二極體結構 (a)俯視圖	20
(b)側視圖.....	20
3-2 空間電荷限制電晶體 (a)結構側視圖	21
(b)製程側視圖	22
(c)製程俯視圖.....	22
4-1 空間電荷限制電晶體(SCLT)元件結構圖	24
4-2 (a)不同電極 P3HT 與 PQT-12 二極體之 J-E 圖	25

(b)P3HT 與 PQT-12 能階圖	25
4-3 P3HT 空間電荷限制電晶體之電流輸出特性圖	
(a)下注入，D=200nm	26
(b)上注入，D=200nm	27
(c)下注入，D=100nm	27
(d)上注入，D=100nm	28
4-4 不同通道直徑(D)的 P3HT 空間電荷限制電晶體之轉換特性圖	
(a)下注入	29
(b)上注入	29
4-5 不同通道直徑(D)P3HT 空間電荷限制電晶體開關比	
(a)下注入	30
(b)上注入	30
4-6 空間電荷限制電晶體之轉換特性圖 (a)P3HT	32
(b)PQT-12	32
4-7 空間電荷限制電晶體之電流輸出特性圖	
(a)下注入，P3HT	33
(b)下注入，PQT-12	33
(c)上注入，P3HT	34
(d)上注入，PQT-12	34



4-8 負載式反相器 (a)電路圖	35
(b)電壓轉換特性圖	36
(c)電壓增益圖	36
4-9 SEM (a)(b)聚苯乙烯球分佈	38
(c)孔洞狀通道	38
4-10 壓印流程圖	39
4-11 壓印結構 (a)SEM	40
(b)SEM	41
(c)FIB 側視圖	41



第一章 緒論

1-1 前言

高分子材料的產品因為具有高機械強度、彈性和製造容易等優點，已經成為日常生活中不可或缺的用品，為了將高分子材料應用在光電、電子等高科技的產業，共軛高分子由此孕育而生。共軛高分子的研究在 1970 年中期才逐漸發展，以形成共軛 π 電子的化學結構而傳導電子，以達到共振導電的要求，主鏈上以單、雙鍵之共軛結構相接。1977 年之前，對於共軛導電性高分子的研究非常缺乏，不僅對於其分子結構、導電機制或摻雜的機制都無法做有系統的闡述，直到 1977 年，Alan J. Heeger、Alan G. MacDiarmid 及白川英樹博士發現聚乙炔 (polyacetylene) 摻雜溴或碘蒸氣[1]能將導電度提升至 10^6 以上，這才開啟研究導電高分子的熱潮。

1986 年 A. Tsumura 等人利用電化學聚合的方法，製作出世界上第一個有機電晶體，近年來各界相繼投入有機電晶體的研發，從材料的合成到結構改善以及增加有機半導體的排序方向性，有效提升元件的特性。材料使用的種類可分為分子量約數百的小分子以及分子量數萬至數百萬的高分子。有機小分子可藉由熱蒸鍍方式成膜，因為小分子材料的合成與純化較高分子簡易，純度較容易控制，所以小分子材料的電性較高分子穩定，有機小分子薄膜電晶體的載子遷移率已可達到 $1.0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上。而高分子材料則是擁有熱穩定度與機械性質的優點，常用作高分子有機電晶體的材料如 poly(3-hexylthiophene) (P3HT) 和 poly-9,9-dioctyl-fluorine-co-bithiophene (F8T2)，製作的元件其載子遷移率可達到 $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 的等級。此外，有機高分子材料大都以溶液製程為主，比起無機材料或有機小分子其成膜條件較為簡易，例如以旋轉塗佈 (spin coating) 和刮刀製程 (blade coating) 的方式成膜。雖然有機電晶體與目前成熟的無機元件相比，其

穩定性和電性仍然偏低，但有機共軛高分子材料有其製程簡易、低設備成本、低溫製程、可撓性以及適用在 R2R(roll to roll)的大面積製程等優勢，在未來的發展不容小覷。

1-2 研究動機

自組裝(self-assembled)分子堆疊的有機奈米結構，例如奈米線(nanowires)和奈米柱(nanorods)，在過去幾年中十分受到矚目[2]。高度排列的分子之間引發電子波函數重疊，使得載子遷移率(carrier mobility)上升[3]。無論是共軛小分子或高分子的奈米結構，在有機太陽能電池[4]和有機場效電晶體(OFETs)[5,6]的應用上都展現了卓越的成果。在溶液製程中有兩種方式可以得到 poly(3-hexylthiophene) (P3HT)自組裝共軛高分子的奈米線結構，方法一為將高濃度的溶液緩慢降溫[7]，方法二為使用由易溶溶劑(good solvent)和難溶溶劑(poor solvent)所混合的溶劑[8,9]。然而，利用高分子奈米線和有機單晶作為主動層材料的 OFETs，需要精確的圖案技術來定義電極和有機的單晶晶體。以高分子奈米柱作為主動層材料的有機太陽能電池和高分子垂直式電晶體，則是無需擔心上述的圖案技術問題。垂直於以塊材聚高分子和陽極氧化鋁作為基板的 P3HT 奈米柱，已經應用在太陽能電池的供體(donor)材料上。搭配高分子奈米柱的有機太陽能電池，因為主鏈的排列、奈米柱的載子遷移率以及供體和受體(acceptor)接面的面積皆有所提升，其效能獲得許多改善[10,11]。另一種搭配高分子奈米柱的元件就是高分子垂直式電晶體，其垂直通道長度(L)大約為幾百奈米，也被稱作高分子空間電荷限制電晶體(space-charge-limited transistor, SCLT)。

在傳統的 SCLT 當中，電洞從射極(emitter)被激發後，經由孔洞狀的基極(base)注入半導體高分子奈米柱，最後再匯聚到集極(collector)。金屬基極下

方有 poly(4-vinyl phenol) (PVP)、上方有 Al_2O_3 作為絕緣層，基極與集極之間的偏壓可以控制載子通道的位能障，形成 SCLT 開和關的狀態。高分子奈米柱的長度也就是通道長度(L)，是透過半導體高分子的厚度決定的；而高分子奈米柱的直徑則是和垂直排列的圓柱形 PVP 奈米孔是一樣的。在我們過去的研究中，是以 Al 頂電極作為集極、銻錫氧化物(indium tin oxide, ITO)底電極作為射極，搭配 P3HT 作為主動層的材料。對 ITO 表面進行氧電漿處理能夠提升其功函數，以得到良好的載子注入特性，然而，經過氧電漿處理的 ITO 功函數是不穩定的；此外，P3HT 是一種不具有空氣穩定性的材料，存在大氣環境下的電性會越來越差[12]。其他具有空氣穩定性的半導體高分子例如 poly(3,3''-dialkyl-quaterthiophene) (PQT-12)[13]，甚至有高於 P3HT 的載子遷移率，於是我們選擇 PQT-12 作為具有空氣穩定性 SCLT 的主動層材料。因為 PQT-12 的最高佔據分子軌域(highest occupied molecular orbital, HOMO) = -5.24 eV，高於電漿處理過的 ITO，載子注入的障礙使得 PQT-12 無法有效地應用在傳統的 SCLT。在本論文中將會對 PQT-12 SCLT 進行研究，透過對 SCLT 的結構改良，分析注入電極(MoO_3/Al)和載子通道直徑(D)的影響，讓元件得到良好注入特性的同時沒有失去對電流控制能力，這也是擁有高 HOMO 能階的空氣穩定型半導體材料第一次應用在 MoO_3/Al 作為頂電極的 SCLT。

1-3 論文架構

第一章說明有機電子元件的發展以及論文的研究動機。第二章分別介紹共軛高分子材料、空間電荷限制電晶體的相關理論以及操作原理。第三章為論文中所提及之元件製作的實驗過程。不同注入電極和載子通道直徑對元件的影響結果與討論是為第四章的主要內容。第五章是論文的總結以及未來展望。

第二章 共軛高分子電晶體概論

2-1 共軛高分子材料

高分子是由分子經由化學鍵之結合串成長鏈，其最簡單的結構分子稱為單體 (monomer)，而高分子 (polymer) 則是由 $10^5 \sim 10^6$ 個單體聚合而成，也被稱作聚合物。常見的有機高分子例如塑膠、橡膠均為絕緣體，這是因為碳氫化合物所組成的共價單鍵長鏈分子並不具有可自由移動的電荷；而共軛高分子具有本質導電性，其主鏈是由交替的單鍵和雙鍵共軛鍵結 (conjugated bonding) 而成。其鍵結除了 σ - σ 單鍵鍵結之外，還有 p 軌域重疊的 π - π 鍵結形成雙鍵，當單鍵-雙鍵交替鍵結時，p 軌域上的電子可沿著分子主鏈非定域化，形成混成軌域的共軛鍵結，隨著 π 電子共軛的長度增加，其分子軌域之 π - π^* 能隙降低，使其具導電能力。一般常見的共軛高分子有聚乙炔 (polyacetylene, PA) 和聚噻吩 (polythiophene, PT)，如圖 2-1 所示。

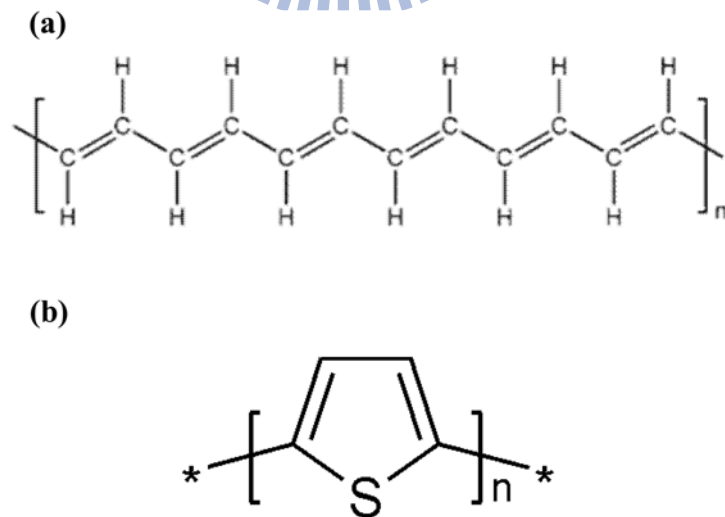


圖 2-1、化學結構式(a)聚乙炔(PA) (b)聚噻吩(PT)

絕緣層材料 PVP:PMF

元件使用的絕緣層材料為 PVP(poly(4-vinylphenol))，其 cross linker 為 PMF(poly(melamine-co-formaldehyde) methylated)。PVP 的熔點為 360°C，平均分子量為 250000；PMF 的平均分子量為 511。以重量百分比 PVP:PMF=11:4 配製成均勻混合的溶液，以旋轉塗佈法成膜於基板上，再以 200°C 加熱一個小時完成 cross link。使用 PVP 作為絕緣層不但有製程簡易的優點，在後續製程中其也有不被其他溶劑破壞的穩定性。圖 2-2 為 PVP 與 PMF 的化學結構式，材料來源皆為 Sigma Aldrich Co.。

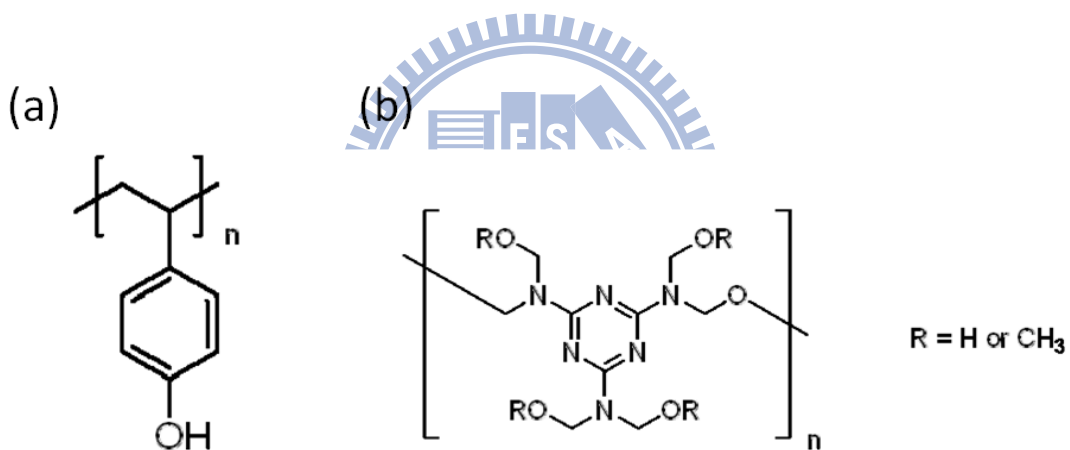
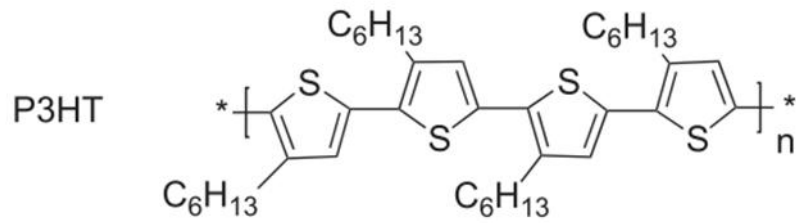


圖 2-2、化學結構式(a)PVP (b)PMF

電洞傳輸材料 P3HT

由於有機材料尚無法達到無機材料的高的載子遷移率(mobility)，在有機材料中電洞的遷移率又較電子遷移率來得高，因此我們在製作有機半導體元件時，大都會選擇高電洞遷移率的材料為主動層。poly(3-hexylthiophene) (P3HT)便是滿足以上考量的一種 P-type 材料。P3HT 分子鏈的主幹為噻吩(thiophene)，側鏈則為己基(hexyl)。而側鏈在與主幹連接時又有三種不同的空間排列方式，分別為頭對頭(HH)、頭對尾(HT)以及尾對尾(TT)[14]。市售的 P3HT 有兩種，一種是主鏈和側鏈的連結中 HT 和 HH 的比例為 1:1，稱為 RD-P3HT(regionrandom-P3HT)；另一種 HT 和 HH 的比例約為 66:1，稱為 RR-P3HT(regionregular-P3HT)。相關文獻指出，P3HT 中包含越多 HT 連結時，有機場效電晶體(organic field-effect transistor, OFET)的載子遷移率越高[15]。因此我們在實驗中所使用之 P3HT 是向 Sigma Aldrich Chemical Co. 購買的 RR-P3HT，HT 的比例大於 98.5%，熔點約 238°C，平均分子量 87000，LUMO/HOMO = 3.0/5.0。P3HT 在成膜後會有自組裝的現象，這會使其產生類似結晶的狀態，形成二維的共軛片狀結構。而其結晶性的好壞則會被成膜時所使用的溶劑，以及退火條件影響。P3HT 的片狀結構會有兩種堆疊型式，分別是垂直堆疊(edge-on)與水平堆疊(plat-on)，然後藉由各個層間的 π - π 堆疊來傳遞載子[16]。一般在 FET 這種水平式結構中，我們會希望看到垂直堆疊；在我們所製作的 SCLT 垂直結構中，水平堆疊可以提供載子較高的遷移率。如圖 2-3 所示。

(a)



(b)

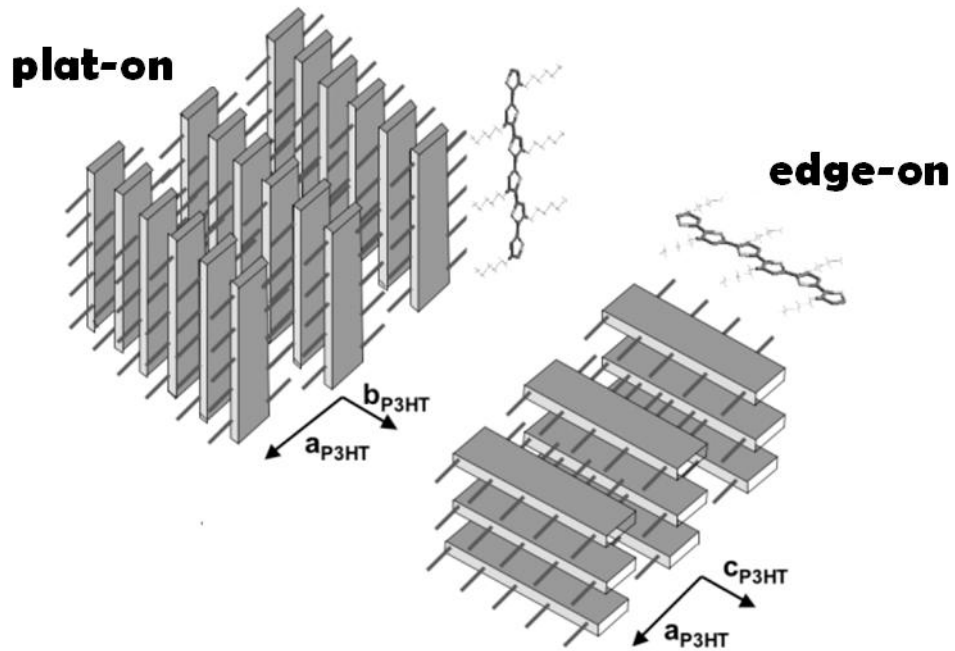


圖 2-3、P3HT(a)化學結構式 (b)排列型式

電洞傳輸材料 PQT-12

在有機電子元件的領域中，以溶液製程為主要的研究具有低成本、大面積以及可撓性的優勢，為了能夠更有效地降低製程成本，有學者開始探討其在大氣環境 (ambient) 下製程可行性[13]。就像我們所知道的，大氣環境下存在氧氣、水氣和光線等影響因素，溶液製程的半導體高分子在大氣環境下沈積，其所製作出的元件呈現了不好的電晶體特性(低載子遷移率、低電流開關比)。舉個例子來說，使用 HT-P3HT 在空氣中製作有機薄膜電晶體(organic thin-film transistor, OTFT)，相較於在手套箱製作的元件，在空氣中所展現的特性相對來說是極低的效能[18]。在此我們介紹另一種適用溶液製程的材料，poly(3,3'-dialkyl-quaterthiophene), PQT-12。就構造上來說，PQT-12 的 HOMO、LUMO level 以及電洞載子遷移率與 P3HT 極為相似。以 PQT-12 作為主動層材料的 OTFT，已經被證實能夠得到良好的特性之外，也具有增強的穩定性，進行製程時無需擔心含水氧的環境會對元件造成影響，這是由於 PQT-12 擁有較大的游離能(ionization potentials, IPs)。在設計此類的聚噻吩材料時，主要有幾點結構上的考量。(i) 適用於溶液製程的長烷基(alkyl)側鏈；(ii) 規則的結構導致或促進的分子自組裝(self-assembly)；(iii) 適當控制延伸的 π 共軛鍵結，在電晶體的功能與氧化摻雜作用取得微妙的平衡。半導體共軛高分子的氧化摻雜與材料本身的游離位能(ionization potentials, IPs)有關，也就是說材料的 HOMO level 至真空能級會受到 π 共軛鍵結長度的影響。PQT-12 的 IP 測量值高於 RR-P3HT 約 0.1 eV，是為相對穩定的共軛高分子材。我們在實驗中所使用的 PQT-12 來源是 American Dye Source, Inc.，對於二氯苯(dichlorobenzene)、氯苯(chlorobenzene)、甲苯(toluene)以及四氫呋喃(tetrahydrofuran)等溶劑皆有良好的溶解性，平均分子量 15000~30000， $LUMO/HOMO = 2.97/5.24$ 。

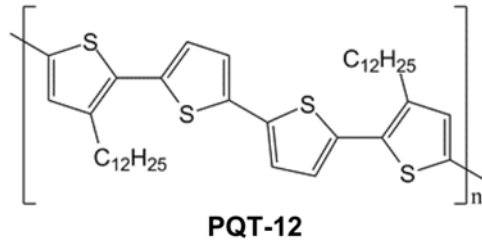


圖 2-4、PQT-12 化學結構式

2-2 金屬-半導體界面

當金屬與半導體的界面接觸時，因為材料功函數(work function)的差異分成兩種界面。當金屬的功函數大於半導體的功函數，是為歐姆接觸(Ohmic contact)；反之，當金屬的功函數小於半導體的功函數，是為蕭基接觸(Schottky contact)。圖 2-5 為兩種界面之電壓(V)-電流(I)關係圖。

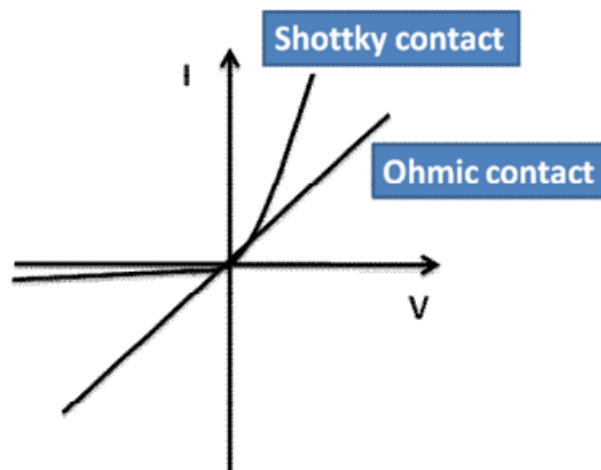


圖 2-5、歐姆接觸與蕭基接觸之電壓(V)-電流(I)關係圖

金屬裡費米能階(Fermi level)以下大部份電子的狀態是被填滿的，而在半導體中，費米能階大都出現在禁止能帶中(導帶 E_C 與價帶 E_V 之間)。我們以 P-type 半導體為例。金屬與半導體在接觸之前，半導體的費米能階是在金屬之下，也就是說金屬的功函數小於半導體；接觸之後，系統在熱平衡下費米能階需為常數，電子由金屬流入半導體直到兩者的費米能階相同。因為電子轉移形成界面電場，使得半導體內電洞的位能增加，從圖 2-6 可以看出界面能帶呈現彎曲，金屬內電洞必須克服此能障(energy barrier)才能進入半導體，而半導體導電帶電洞只需擁有些許動能即可進入此能障，因此較易導通，這是金屬-半導體界面具有整流效果的原因，此種界面為蕭基接觸。接著討論圖 2-7 的情況，在接觸之前半導體的費米能階在金屬之下，也就是說金屬的功函數大於半導體，在理想的狀況下，界面將不存在能障，低電阻的界面提供兩個方向的電流導通，此種界面為歐姆接觸。

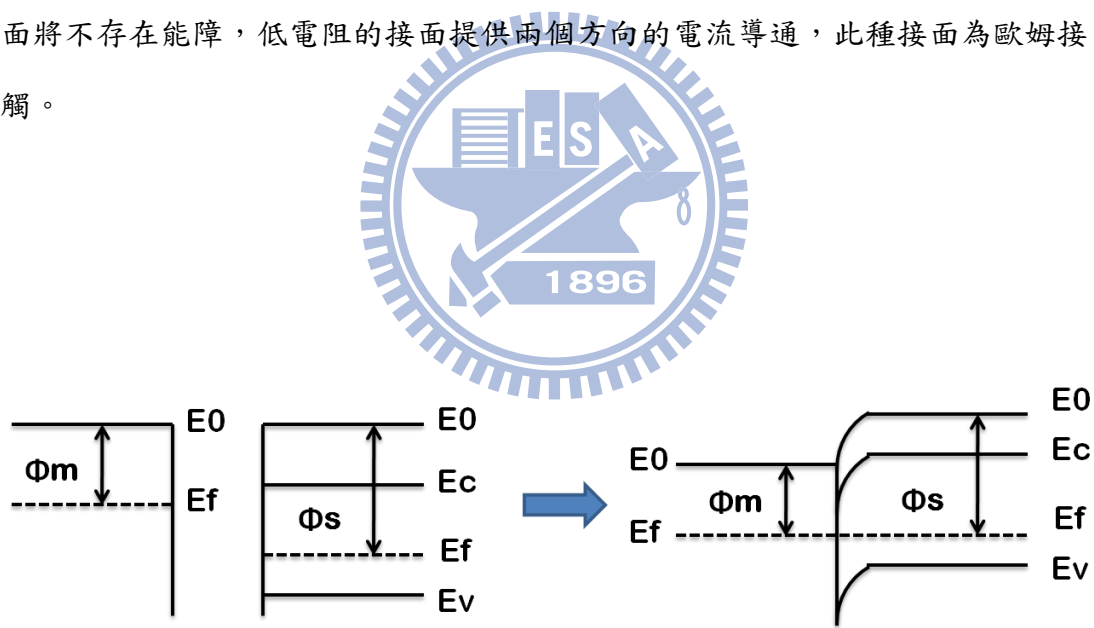


圖 2-6、蕭基界面能帶示意圖

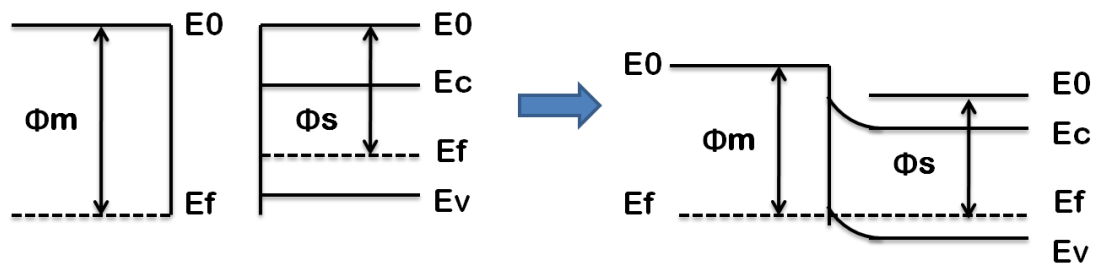


圖 2-7、歐姆界面能帶示意圖

有機材料之間以及有機材料與金屬之間的界面問題，沒有一個很整體的圖像。目前已知有機半導體材料會在和金屬的界面間，產生導致能帶的彎曲極性分子 (dipole)，不過隨著材料的改變能帶彎曲情形也會有差異存在。目前還沒有一個整體性的理論，可用來解釋所有的有機小分子、共軛高分子及不同金屬間的能帶問題。無機材料的剛性能帶 (rigid band)，使電子必定存在於導帶之上，而有機材料中，多餘載子可儲存於能隙中的能階，因此兩者的機制有著很大的差異仍待學術界釐清。目前有機半導體材料的能帶理論大多是沿用無機半導體的能帶觀念。像在無機半導體中由電子親和力 (electron affinity, EA) 來決定導帶 (conducting band, CB) 的位置，價帶 (valence band, VB) 則是由游離能 (ionic potential, IP) 來決定。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。至於每種半導體材料其形態是 electron donor 或是 electron acceptor，則是交由 LUMO 和 HOMO 的位置來判斷。無機材料能帶中的費米能階，在有機材料能帶則沒有明確的定義以及處理。

2-3 共軛高分子載子傳輸理論

對於共軛高分子元件的載子傳輸原理，目前尚未有完整的理論可以解釋。若以簡單的有機高分子二極體結構來說，塊材限制(bulk limited)和界面限制(contact limited)是可以用來解釋其電性的理論。

塊材限制 (bulk limited)

當金屬與半導體界面為歐姆接觸時，偏壓持續增加使其界面能障小於 0.2 eV，則界面形成的限制將不會影響元件的載子注入量，此時元件的電流是由半導體材料本身的導體性控制，空間電荷限制電流(space charge limited current, SCLC)正是用來解釋此現象。

空間電荷限制電流

當載子堆積在元件的半導體材料中，形成空間限制電荷，影響元件的輸出電流，稱之為 SCLC。載子之所以有堆積的情形出現，是因為載子產生的速度較傳輸的速度來得大，這種情況常出現在載子遷移率低的材料，所以有機的材料常會使用 SCLC 的理論。SCLC 最早是在絕緣體中被 Rose 和 Lampert 發現，同時也在實驗中證明 Power-Law。空間電荷區的寬度大多是遠小於有機材料層的傳輸長度，所以濃度差異所造成的擴散電流是可以被忽略的，只需要考慮電場造成的漂移電流。假設單一載子的傳輸在 trap-free 的情況下，元件的電流密度與厚度的關係將遵循修正過的 Mott-Gurney square law。L 代表厚度，電極間漂移的空間。μ 代表注入載子的漂移遷移率。V 代表電極受到的外加偏壓。ε₀ 代表真空介電常數。ε_r 代表相對介電常數。

$$J = \frac{9}{8} \epsilon_0 \epsilon_r \mu \frac{V^2}{L^3}$$

界面限制 (contact limited)

若金屬與半導體界面的能障大於 0.3 eV，載子注入將會受到界面控制，有兩種理論被用來解釋此種現象。當金屬與半導體界面的能障夠小，或是元件的外加偏壓小於平帶(flat band)電壓的極低電場時，部份載子由於具有較高的能量，克服了界面能障進入半導體，此現象為熱離子發射理論(thermionic emission theory)，如圖 2-8 所示。 Φ_B 為界面能障高度。

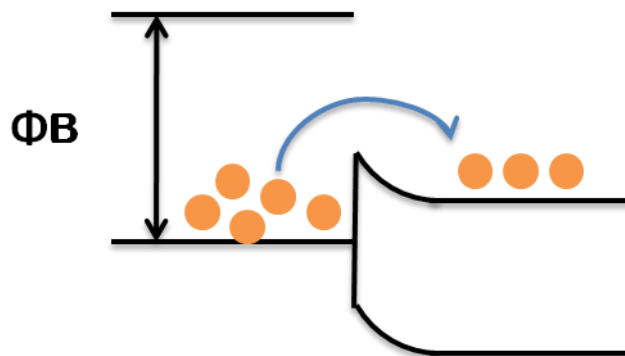


圖 2-8、熱離子發射理論示意圖

當金屬於半導體之間的能障很高，載子便很難越過這個能障。然而，當元件的外加電壓大於平帶電壓達到導通電壓時，半導體的能夠會因此而彎曲。一旦能障寬度以及能障高度隨著外界施加的電場增加而變小，便會產生穿隧效應(tunneling effect)，使載子穿過能障後進入半導體。如圖 2-9 所示。

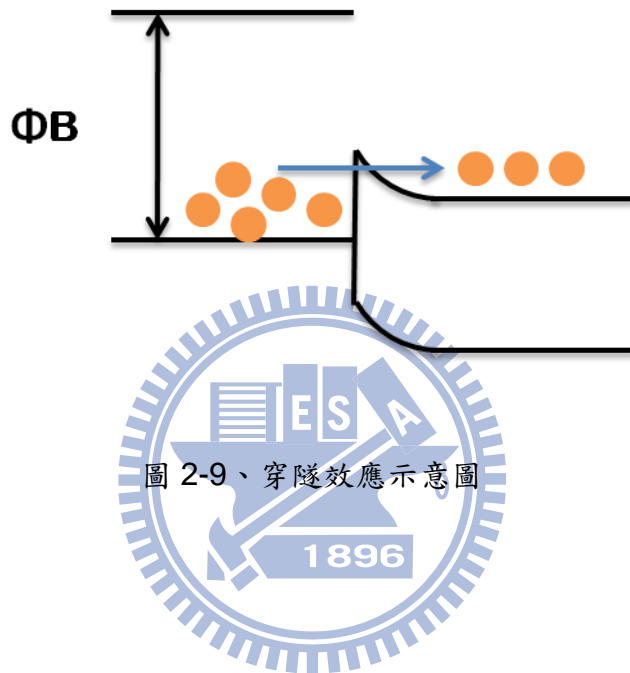


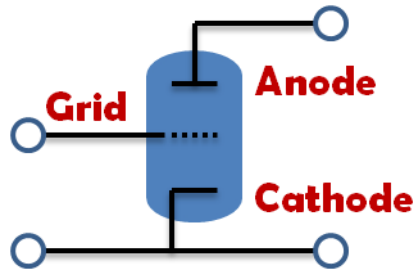
圖 2-9、穿隧效應示意圖

2-4 空間電荷限制電晶體

空間電荷限制電晶體(space-charge-limited transistor, SCLT)的元件構造與操作原理類似於一個真空三極管，如圖 2-10 所示。電子在陰極受熱被激發再匯聚到陽極，柵極則是用來調變電流。真空三極管的兩端電極和柵極(grid)具有控制元件位能的功用，但只有柵極對於陰極附近的梯度最有影響力。當柵極接上極大的負偏壓，電子從陰極被激發之後會遭遇到負的位能梯度，只有少量的電子能夠通過並匯聚到陽極。相反的，如果柵極接上較小的負偏壓或是正偏壓，電子就有可能經由兩個柵極間最小的位能找到通道。儘管靜態感應電晶體(static induction transistor, SIT)也擁有類似的結構，其電流的空制是由接面能障來決定；不同於真空三極管是空間電荷限制電流(space-charge-limited current, SCLC)在控制。

SCLT 之通道長度是由其垂直方向的膜厚所決定，因此從溶液的濃度或是旋轉塗佈時的轉速可以控制元件的通道長度。其三端電極分別稱為射極(emitter)、基極(base)與集極(collector)。基極的角色如同真空三極管的柵極，對於控制通道電流關關有重要影響。SCLT 對電流的控制是藉由基極之外加偏壓，在孔洞狀結構通道中形成不同大小的能障。電晶體在關的時候，孔洞中間具有較高的能障，從射極出發的載子便無法通過孔洞到達集極，導致輸出電流變小。當電晶體在開的狀態時，孔洞中間的能障較低甚至沒有能障，此時載子便可通過孔洞到達集極，元件輸出電流變大。雖然 SCLT 的操作原理與真空三極體類似，但真空管中的柵極並沒有漏電的問題，而 SCLT 的基極漏電卻會對元件輸出特性有極大的影響。為了解決基極的漏電問題，我們在基極與下電極中間加入絕緣層，以阻擋電極的漏電[19]。加入絕緣層還有其他的好處，能夠讓電極之間能夠承受的跨壓變大，使元件表現出更佳的電流開關比。

(a)



(b)

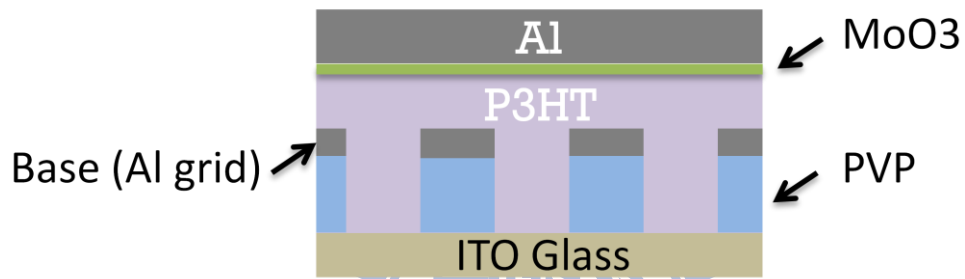


圖 2-10、(a)真空三極管示意圖 (b)空間電荷限制電晶體(SCLT)結構示意圖

第三章 實驗製程

我們使用兩種有機半導體材料(P3HT, PQT-12)作為主動層製作空間電荷限制電晶體(SCLT)，設定不同的通道寬度以及主動層成膜的方法。在電極材料的部份，我們選擇 ITO 做為下電極的材料，這是因為下電極必須承受氧氣電漿的處理;而上電極則是可以有多样性的選擇。在過去的研究中，鋁金屬上電極和 ITO 下電極分別作為集極和射極，成功做出高電流開關比的 P3HT SCLT [20]。然而，這當中仍然存在著一些問題。經過氧氣電漿處理的 ITO 功函數無法長時間維持，P3HT 若是沒有立即塗佈，將會得到較差的注入。於是我們在沈積鋁金屬之前，加上三氧化鉬(MoO_3)薄膜， MoO_3 的功函數高於鋁金屬，適合我們高 HOMO 的 P-type 材料。相較於 ITO，上注入的 MoO_3 也沒有時間品質的限制。接下來對於詳細的製程與實驗參數有更多的說明。



3-1 銻錫氧化物(ITO)玻璃基板

實驗使用的 ITO 玻璃電阻值(resistance) $< 7 \Omega$ ，來源為安可光電公司。電極的圖案是來自於實驗室設計的光罩，透過蝕刻將電晶體三端電極定義出來，主動區為 1mm^2 大小的正方形。首先，將 ITO 玻璃裁切成 $3 \times 3 \text{ cm}^2$ 的尺寸，經過清潔劑、丙酮及異丙醇在超音波震盪器各約 10 至 20 分鐘的清洗，再以去離子水沖洗殘餘的溶劑，最後用氮氣槍吹乾基板。

將基板置於 170°C 的熱烤盤(hotplate)上至少 5 分鐘，此時趁熱把乾式光阻貼附於基板，使用定義電極圖案的光罩在紫外光下進行 32 秒的曝光。接著開始顯影的動作，以此比例 (50mg K_2CO_3 : 1000ml water) 配製碳酸鉀顯影液，基板浸沒其中 50 至 80 秒，顯影結束後以去離子水沖洗，使用無塵紙擦拭表面殘餘

的光阻和顯影液。當鹽酸(HCl)溶液達到 50°C 至 60°C 時，基板再置放其中進行約 50 秒的蝕刻，蝕刻結束以去離子水沖洗，最後，配製 5 wt% 的氫氧化鈉(NaOH)水溶液，基板放置其中去除剩餘的光阻，以去離水沖洗之後吹乾表面，即完成 ITO 玻璃基板的圖案定義。

3-2 藥品製備

實驗過程中使用兩種有機半導體材料：P3HT, PQT-12。以旋轉塗佈法成膜時 P3HT 搭配的溶劑為氯苯(chlorobenzene, CB)，濃度為 4.5 wt%；PQT-12 因為溶解性的問題，搭配的溶劑為二氯苯(dichlorobenzene, DCB)，濃度為 2.0 wt%，才能在旋轉塗佈時達到我們需要的膜厚條件。PQT-12 在滴鑄(drop-cast)這種成膜方式下，是使用氯苯做為溶劑，濃度為 0.2 wt%，成膜厚度可大於旋轉塗佈的方法。

絕緣層的材料為 PVP(poly(4-vinylphenol))，是先以丙二醇甲醚醋酸酯(propylene glycol monomethyl ether acetate, PGMEA)為溶劑配製 8wt%的 PVP 溶液，然後將 poly(melamine-co-formaldehyde) methylated (PMF)以 8wt%的 PVP 溶液為溶劑配製成濃度 2.9wt%的溶液，其比例為 PVP:PMF = 11:4。

聚苯乙烯微米球(polystyrene, PS)產品本身的濃度為 2wt%，我們使用乙醇作為溶劑將其稀釋為 0.4wt%，其密度符合實驗的需求。

3-3 二極體製程

對於一個要作為電晶體主動層的材料，我們會先製作二極體來研究這項材料的特性，透過二極體的表現，可以了解載子遷移率以及電極注入的狀況...等等，二極體對於空間電荷限制電晶體的研究是一項重要的工具。

具有二極體圖案的 ITO 玻璃基板先以丙酮、異丙醇於超音波震盪器內各震盪約十分鐘，再的去離子水沖洗乾淨，利用氮氣槍吹乾基板後放置熱烤盤上，確認無水氣殘留。接著使用 150W 的氧氣電漿持續處理基板表面 30 分鐘，使 ITO 表面平坦化。接下來的製程移至手套箱內。主動層的有機半導體材料為 P3HT 和 PQT-12，成膜的方式有旋轉塗佈法和 drop-cast。旋轉塗佈法是將溶液旋乾在基板表面形成薄膜，P3HT 的厚度為 350nm，PQT-12 的厚度為 200nm；drop-cast 是使用微量滴管將溶液滴在基板主動區的圖案上，在手套箱的環境下液滴會漸漸變為乾膜，由溼轉乾的過程大約一個小時，膜厚為 400nm。P3HT 以 200°C 退火十分鐘；PQT-12 以 160°C 退火 30 分鐘。最後蒸鍍 400nm 的鋁金屬做為上電極，上注入結構則是在鋁金屬之前先鍍上 100nm 的 MoO₃，即可完成主動區面積 1 mm² 的有機二極體。圖 3-1 為二極體的俯視圖和側視圖，可檢視二極體的底電極、上電極和主動區的結構，元件的電性皆是使用 Agilent E5270B 模組化半導體參數分析儀進行量測。

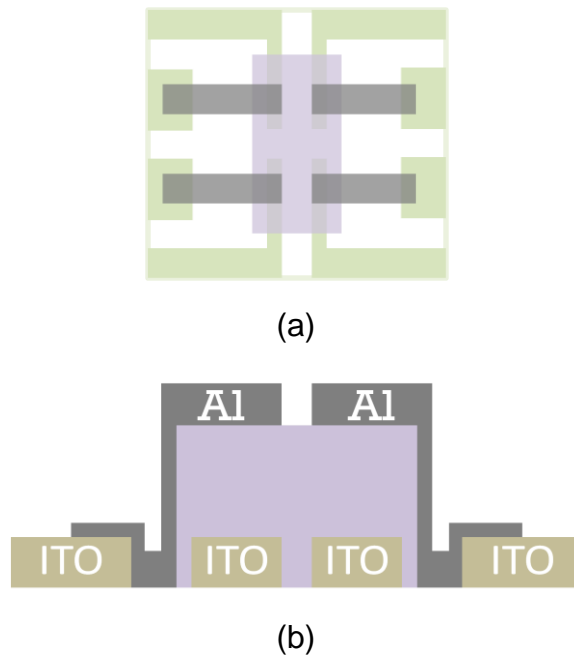
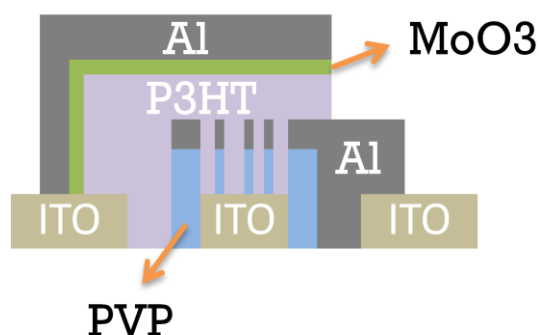


圖 3-1、二極體結構(a)俯視圖(b)側視圖

3-4 空間電荷限制電晶體製程

具有二極體圖案的 ITO 玻璃基板先以丙酮、異丙醇於超音波震盪器內各震盪約十分鐘，再的去離子水沖洗乾淨，利用氮氣槍吹乾基板後放置熱烤盤上，確認無水氣殘留。接著使用 150W 的氧氣電漿持續處理基板表面 30 分鐘，使 ITO 表面平坦化。接下來的製程移至手套箱內，實驗流程如圖 3-2 所示。第一步是絕緣層的製作，將 PVP 溶液以旋轉塗佈法成膜於基板上，其厚度約為 200nm，再以 200°C 的高溫持續退火一個小時，使得 PVP 在 ITO 表面完成交聯鍵結 (cross-link)。接著旋塗一層厚度 P3HT 在 PVP 上，以 200°C 退火十分鐘後，使用甲苯(xylene)做旋轉浸潤法 (spin-rinse) 溶出尚可溶解的 P3HT，完成後 P3HT 的膜厚約為 200nm。基板移至濕式工作台 (wet bench)，接著將基板浸入 0.4wt% 的聚苯乙烯(PS)負電球溶液中，聚苯乙烯球的直徑有 100nm 和 200nm，決定元件的載子通道寬度。等待一分鐘後取出基板並立刻以乙醇沖洗主動區，再浸入沸

騰的異丙醇中 10 秒，基板從異丙醇溶液移出的同時，迅速以氮氣槍吹乾表面，聚苯乙烯球便在 PVP 上形成非緊密排列(non-close-packed)的陣列。有了聚苯乙烯作為基極蒸鍍的遮罩，我們均勻鍍上 40nm 的鋁金屬作為基極電極，再以 3M scotch 隱形膠帶將聚苯乙烯球撕下。基板再度移至手套箱內，以功率 150W 的氧氣電漿蝕刻未被基極覆蓋的 PVP，200nm 的 PVP 需要 12 分半的時間蝕刻出孔洞狀結構，100nm 的 PVP 則是 10 分鐘。主動層的有機半導體材料為 P3HT 和 PQT-12，成膜的方式有旋轉塗佈法和 drop-cast。旋轉塗佈法是將溶液旋乾在基板表面形成薄膜，P3HT 的厚度為 350nm，PQT-12 的厚度為 200nm；drop-cast 是使用微量滴管將溶液滴在基板主動區的圖案上，在手套箱的環境下液滴會漸漸變為乾膜，由溼轉乾的過程大約一個小時，膜厚為 400nm。P3HT 以 200°C 退火十分鐘；PQT-12 以 160°C 退火 30 分鐘，即完成主動層製作。最後蒸鍍 400nm 的鋁金屬作為集極電極，上注入結構則是在鋁金屬之前先鍍上 100nm 的 MoO₃，以 MoO₃/Al 作為射極，完成主動區面積 1 mm² 的空間電荷限制電晶體。上述元件的電性皆是使用 Agilent E5270B 模組化半導體參數分析儀進行量測。



(a)

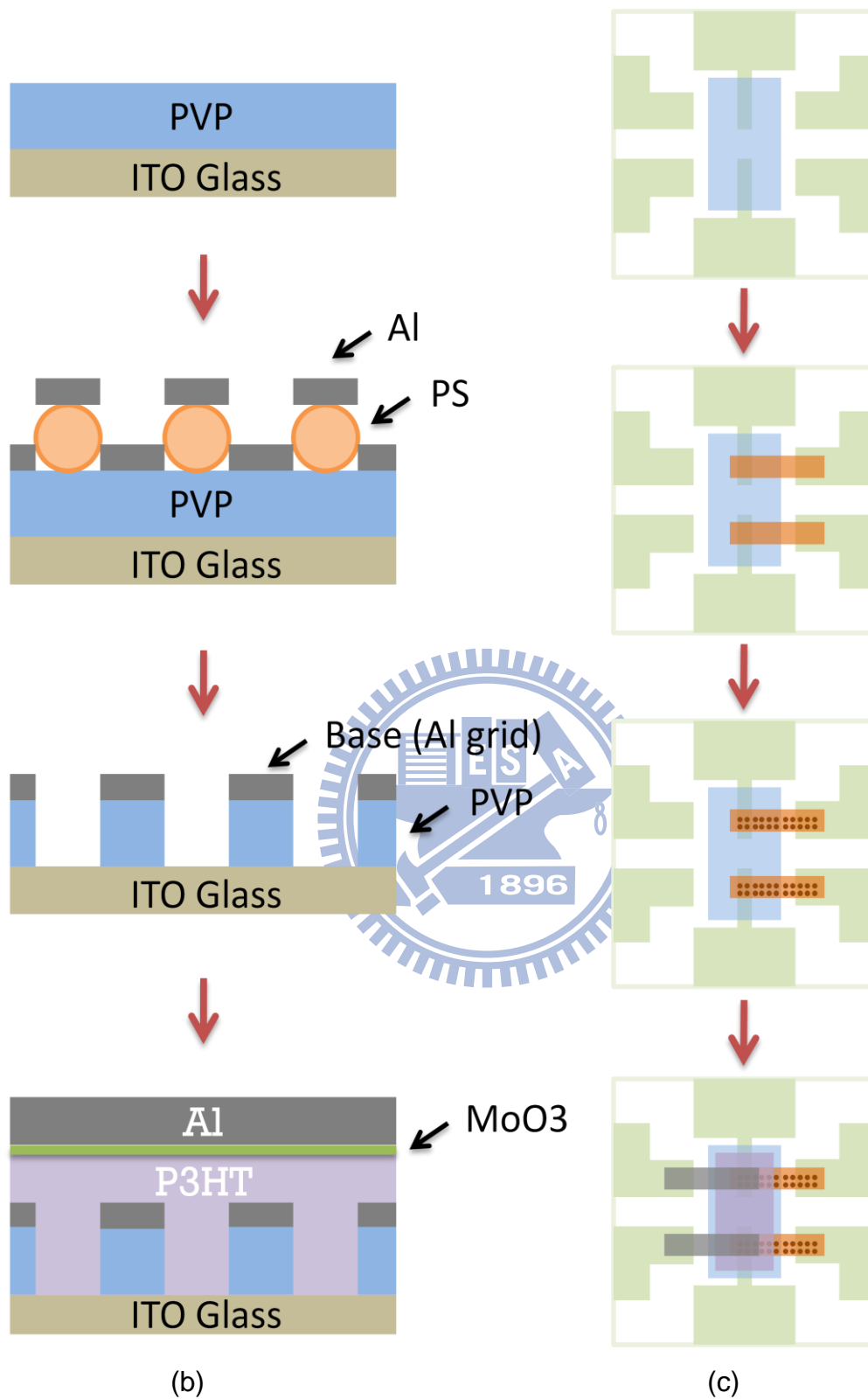


圖 3-2、空間電荷限制電晶體(a)結構側視圖(b)製程側視圖(c)製程俯視圖

第四章 結果與討論

為了開發具空氣穩定性的共軛高分子電晶體，對於空間電荷限制電晶體 (space-charge-limited transistor, SCLT) 的結構，我們使用高功函數的 MoO_3/Al 作為射極，搭配 ITO 作為集極，主動層材料是具有空氣穩定性的 PQT-12。

MoO_3/Al 會被選為射極的材料是因為其功函數與金(Au)相當接近，但其成本較低。PQT-12 SCLT 的操作偏壓在 0.6 V 時，電流開關比(on/off current ratio)在 4×10^4 ，開關擺幅(switching swing)為 105 mV/decade。通道的直徑、絕緣層 PVP 的厚度以及電洞注入的電極皆會對空間電荷限制電晶體的特性有影響。當通道的直徑變小、絕緣層 PVP 的厚度增加，電流開關比和 S.S. 都能夠展現更好的特性。至於電洞注入電極的影響，射極的角色從 ITO 底電極轉換成 MoO_3/Al 頂電極，應用在 P3HT SCLT 時，除了提升電流密度之外，並沒有造成很顯著的影響。然而，對於 PQT-12 SCLT 來說，射極從 ITO 底電極轉換成 MoO_3/Al 頂電極是產生了巨大的改變。射極的其他候選人，例如氧氣電漿處理過的 ITO 或是 Al 頂電極，相較於這兩者， MoO_3/Al 頂電極擁有較高的功函數以及較佳的電洞注入特性。圖 4-1 為 SCLT 結構圖。

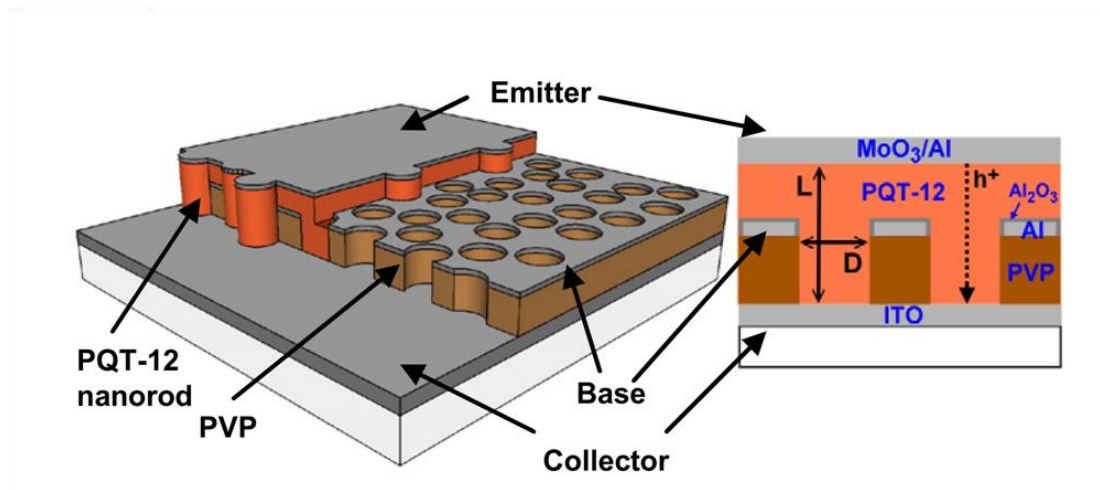


圖 4-1、空間電荷限制電晶體(SCLT)元件結構圖

4-1 不同注入電極對有機二極體的影響

製作不同電極的 P3HT 二極體與 PQT-12 二極體，是作為了解電極對電洞注入特性影響的第一步。其電流密度(J)-電場(E)的曲線如圖 4-1(a)所示；P3HT 與 PQT-12 的最低未佔據分子軌域(Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO)、最高已佔據分子軌域(Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO)以及電極的功函數如圖 4-1(b)所示。當 ITO 底電極操作在正偏壓時，因為 ITO 經過氧氣電漿的處理過，使得 P3HT 與 ITO 的能障可以被忽略，電洞能夠順利從 ITO 電極注入 P3HT。然而，從圖 4-1(b)可以發現電洞從電漿處理過的 ITO 電極注入 PQT-12 有明顯的能障存在，電洞注入的困難使得傳統上使用 ITO 作為射極的空間電荷限制電晶體沒有良好的特性。換個想法來看，當 ITO 底電極操作在負偏壓，電洞就可以從頂電極注入。圖 4-1(a)的結果顯示 P3HT 二極體和 PQT-12 二極體以 MoO₃/Al 作為頂電極，其電流密度大於以 Al 作為頂電極的二極體。相較於 Al 或氧電漿處理過的 ITO，擁有較高功函數的 MoO₃/Al 才是電洞注入電極的最佳選擇，具有空氣穩定性的 PQT-12 SCLT 就是採用 MoO₃/Al 作為射極。

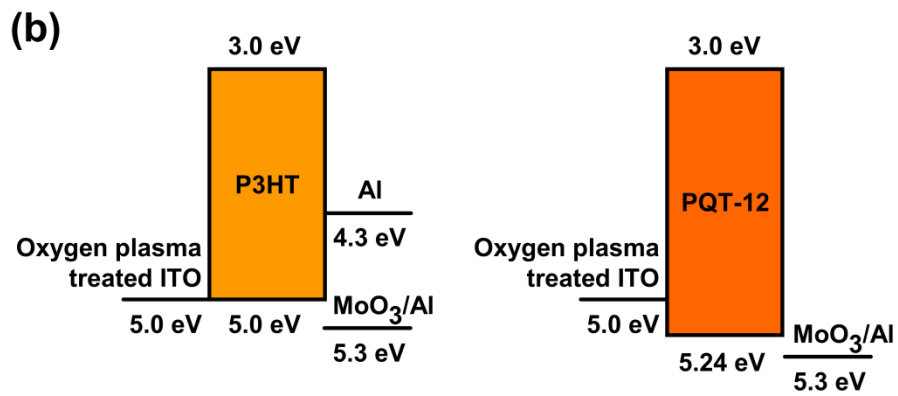
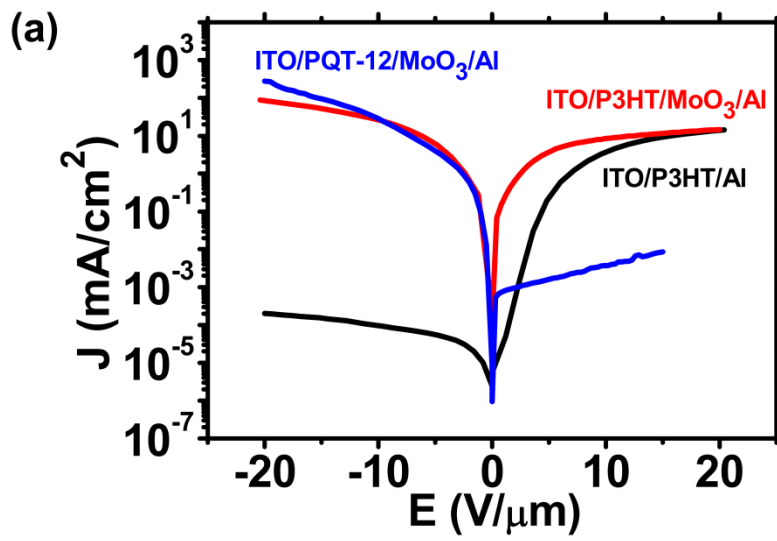


圖 4-2、(a)不同電極 P3HT 與 PQT-12 二極體之 J-E 圖 (b)P3HT 與 PQT-12 能

階圖

4-2 載子通道直徑對 P3HT 空間電荷限制電晶體的影響

空間電荷限制電晶體(SCLT)對電流的控制是藉由基極之外加偏壓，在孔洞狀結構的通道中間形成不同大小的能障，我們製作 P3HT SCLT 來探討載子通道直徑對元件特性的影響。絕緣層 PVP 的厚度和主動層定義的通道長度分別固定在 100 nm 和 250 nm，聚苯乙烯球定義的通道直徑(diameter, D)則是有 100 nm 和 200 nm。下注入代表作為射極的 ITO 底電極是接地端；上注入代表作為射極的 MoO₃/Al 頂電極是接地端，圖 4-2(a)至圖 4-2(d)是相關的電流輸出特性。由於 MoO₃/Al 擁有良好的電洞注入能力，上注入 P3HT SCLT 的集極輸出電流大於下注入的輸出電流，這樣的結果也符合圖 4-1(b)的二極體特性。

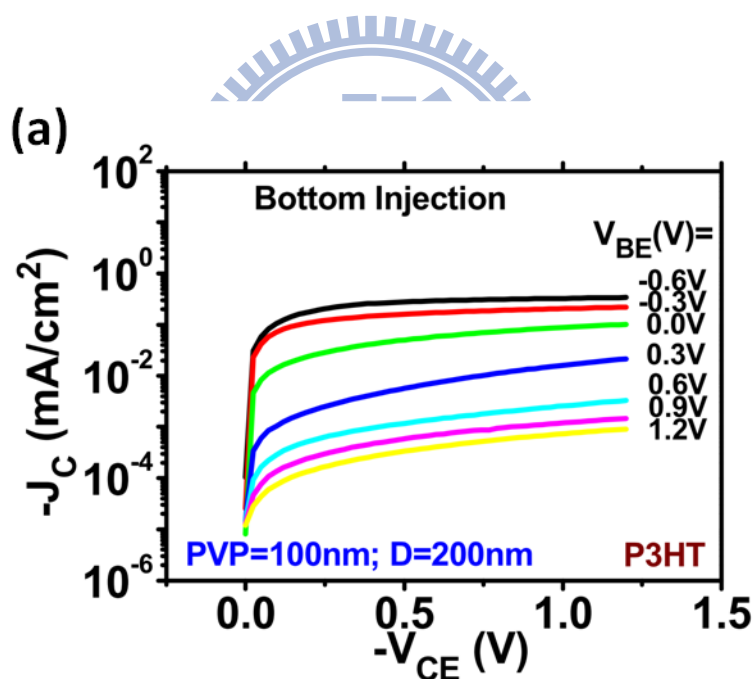


圖 4-3、 P3HT 空間電荷限制電晶體之電流輸出特性圖 (a)下注入，D=200nm

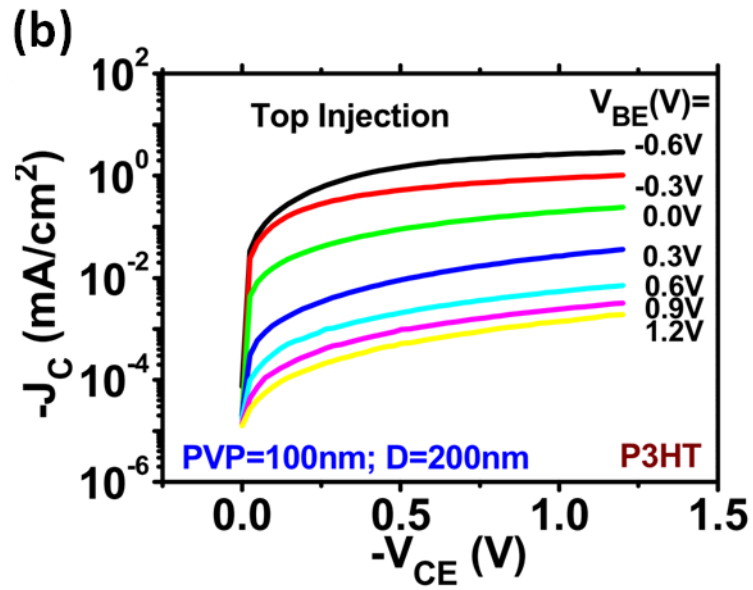


圖 4-3、 P3HT 空間電荷限制電晶體之電流輸出特性圖 (b)上注入，D=200nm

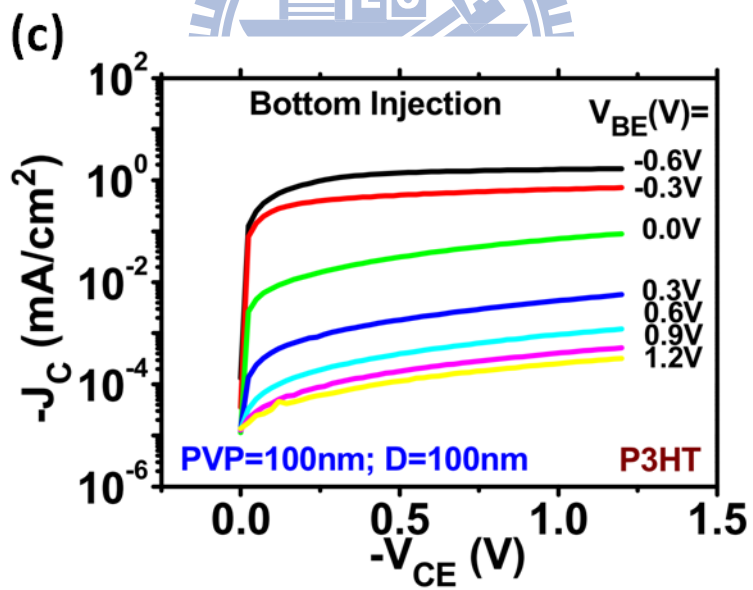


圖 4-3、 P3HT 空間電荷限制電晶體之電流輸出特性圖 (c)下注入，D=100nm

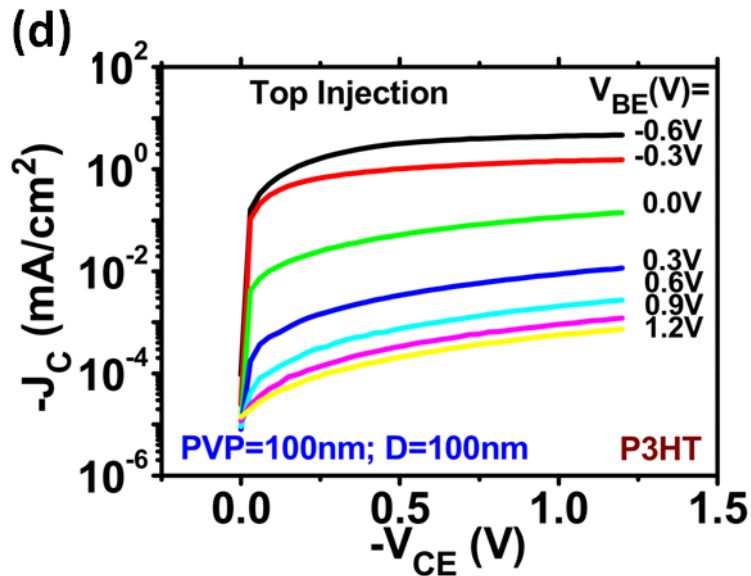


圖 4-3、 P3HT 空間電荷限制電晶體之電流輸出特性圖 (d)上注入，D=100nm

其他的電性如圖 4-3 和圖 4-4 為元件的下注入、上注入開關擺幅(switching swing)和電流開關比(on/off current ratio)。在相同的通道直徑下，無論是上注入或下注入的元件都呈現類似的結果。然而，一旦通道直徑從 200 nm 減小至 100 nm，開關擺幅從 330 mV/decade 下降至 270 mV/decade，電流開關比從 5×10^2 上升 6×10^3 ，如此明顯的變化驗證了一件事：對於空間電荷限制電晶體，縮小通道直徑提升了基極的控制能力。當基極的電場產生能障，阻擋載子通過時，電流會先從孔洞的外圍開始被關掉，然後漸漸影響到圓心的附近，因此通道的直徑越大，通道正中央的電流就越難被基極控制住。此外，聚苯乙烯球(PS spheres)有局部不規則聚集的現象，一旦有了兩個甚至更多的聚集，會擴大通道的口徑，200 nm PS 球的擴大效應相較於 100 nm PS 球會比較嚴重，容易造成無法控制的通道漏電流。

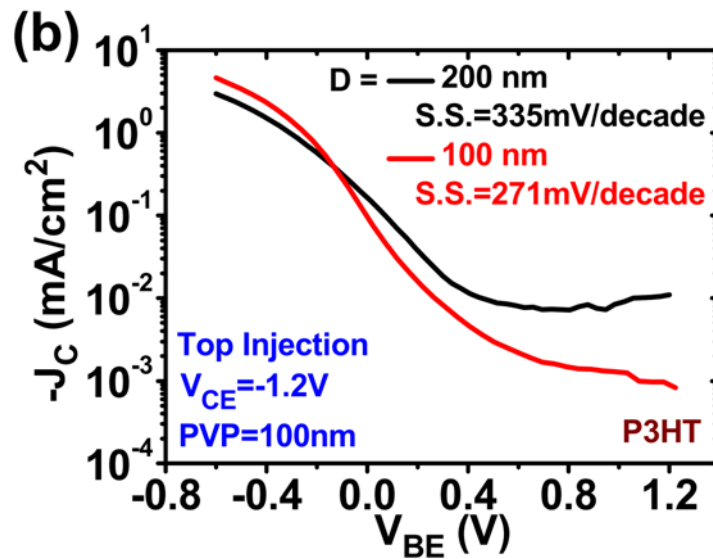
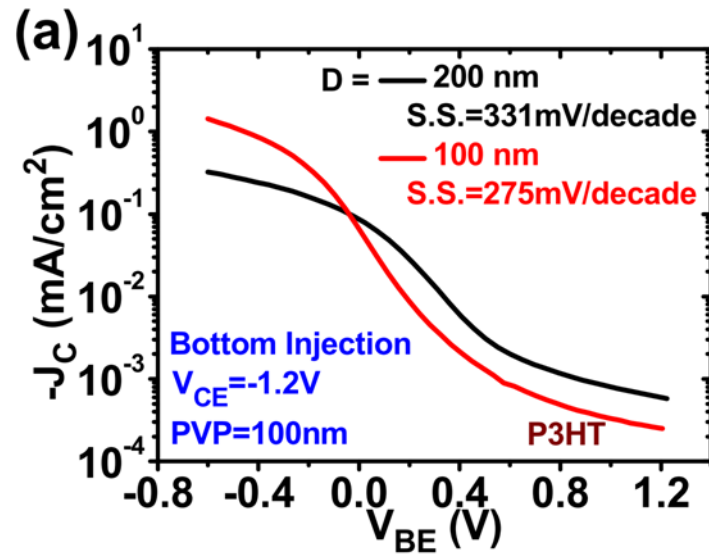


圖 4-4、不同通道直徑(D)的 P3HT 空間電荷限制電晶體之轉換特性圖

(c) 下注入 (b)上注入

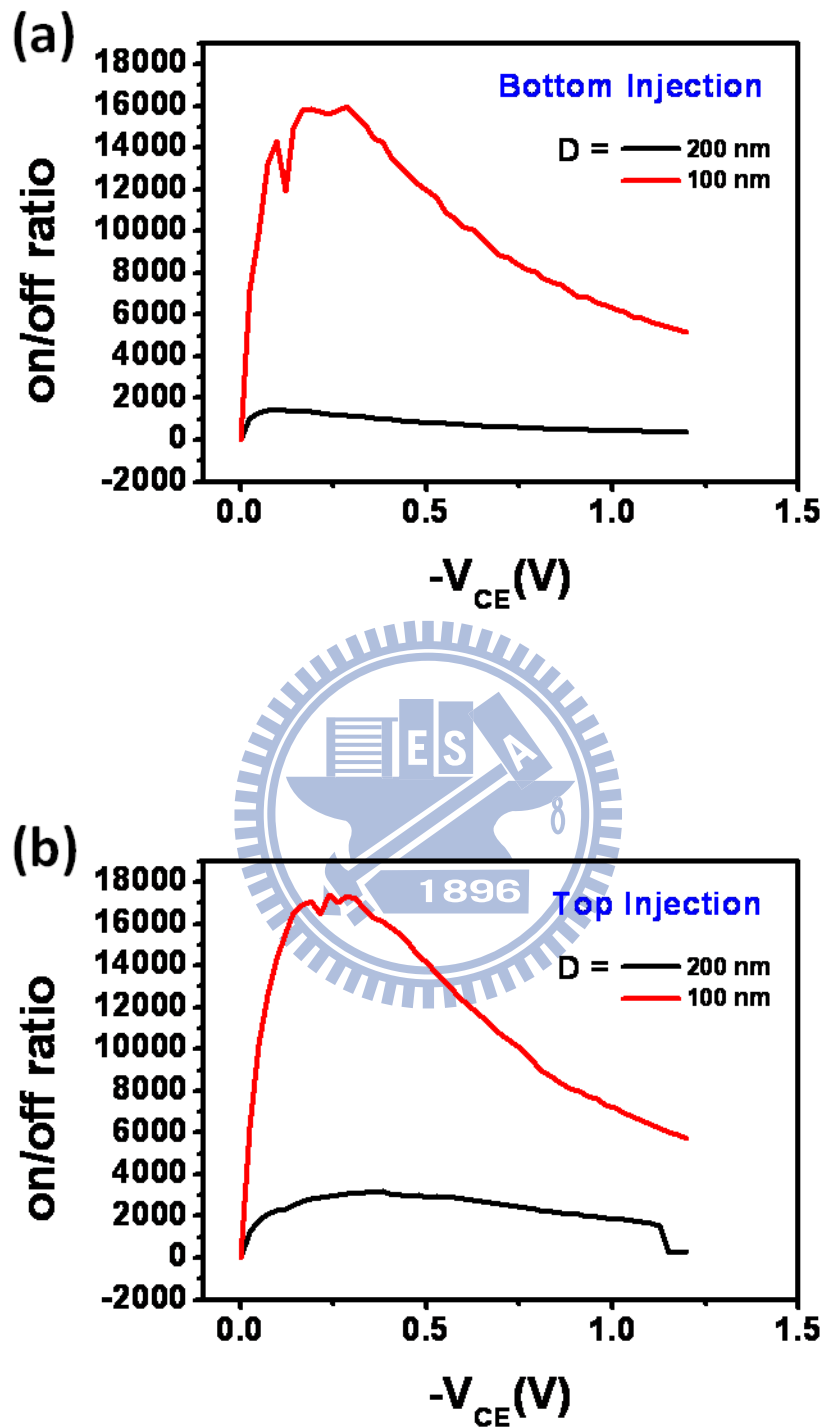


圖 4-5、不同通道直徑(D)P3HT 空間電荷限制電晶體開關比 (a)下注入 (b)上注

入

4-3 PQT-12 空間電荷限制電晶體

具有空氣穩定的有機半導體材料 PQT-12，本章節將探討其應用在空間電荷限制電晶體(SCLT)的表現。因為小的通道直徑給予基極較佳的控制能力，我們使用 100 nm 的通道直徑搭配 200 nm 的 PVP 絕緣層，在這裡改用厚度增加的 PVP 是為了改善絕緣性[21]。同時也把通道的長度增加到 350 nm，以避免主動層在通道的位置下陷，在過去的研究中發現，下陷的結構會導致不良的電晶體特性[22]。依照同樣的幾何參數製作 P3HT SCLT，P3HT 與 PQT-12 皆為 P-type 的材料，P3HT 的 HOMO 是 -5.0 eV，PQT-12 的 HOMO 是 -5.24 eV，圖 4-5 和圖 4-6 分別是元件的轉換與輸出特性。P3HT SCLT 的上注入和下注入特性十分類似，開關擺幅大約是 135 mV/decade，電流開關比則是在 2×10^4 左右，元件特性是由於 PVP 的厚度增加而得到明顯的改善。然而，我們從下注入的 PQT-12 SCLT 觀察不到電晶體的特性，這明白地顯示 ITO 底電極不適合作為射極，因為即使是氧電漿處理過的 ITO 底電極，其 HOMO 能階(-5.0 eV)仍然與 PQT-12 的 HOMO 能階(-5.24 eV)有一段差距；相反的， MoO_3/Al 頂電極的高功函數使其可以適當的作為射極，如圖 4-6 所示，PQT-12 上注入空間電荷限制電晶體展現良好的電晶體特性。當操作偏壓在 0.6 V 時，開關擺幅是 105 mV/decade，電流開關比是 4×10^4 ，對於有機的場效電晶體(OFETs)，如此低的操作電壓和次臨界擺幅皆是相當優秀的特性。同時，這也是擁有高 HOMO 能階的空氣穩定型半導體材料第一次應用在 MoO_3/Al 作為頂電極的空間電荷限制電晶體，我們沒有因此讓電晶體的性能有所下降。未來其他有著類似或是高於 PQT-12 HOMO 能階的半導體材料也都能應用在上注入的空間電荷限制電晶體。

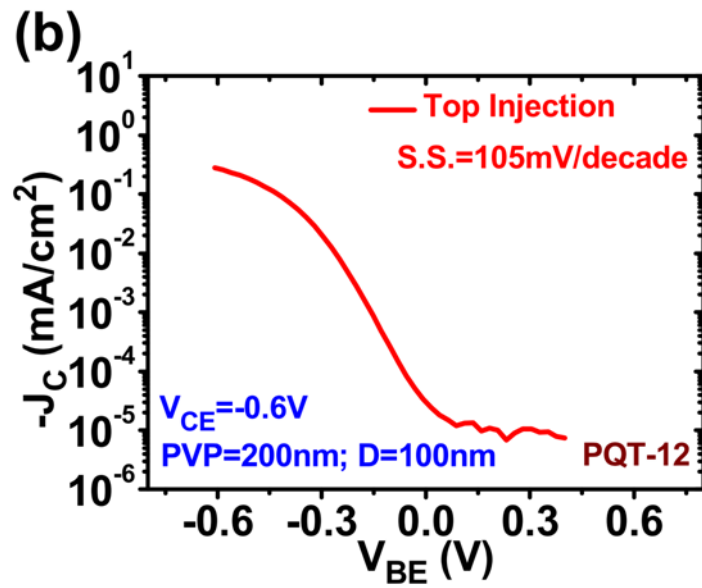
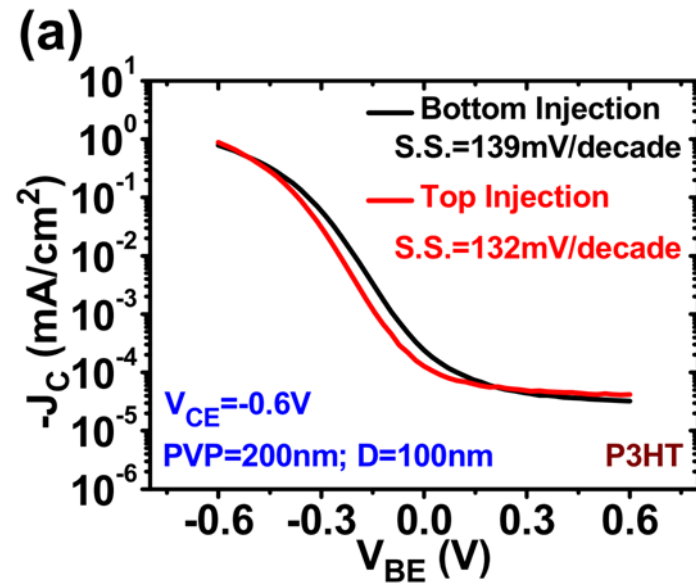


圖 4-6、空間電荷限制電晶體之轉換特性圖 (a)P3HT (b)PQT-12

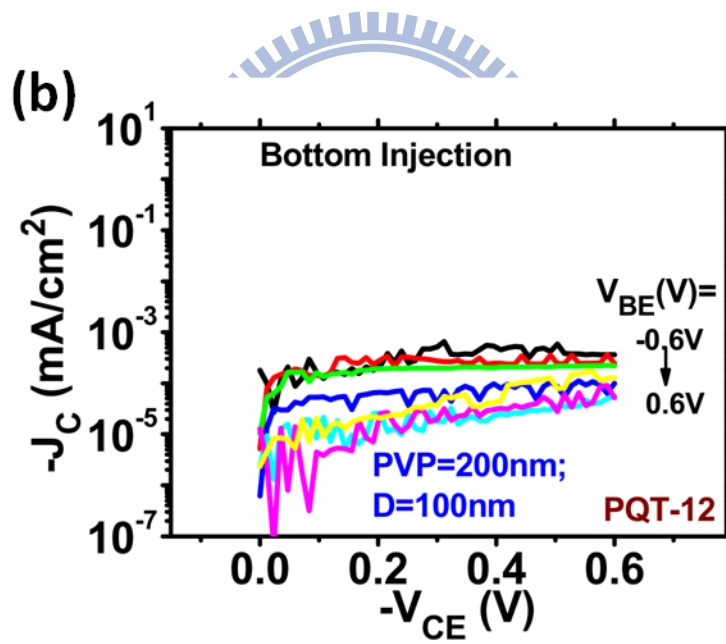
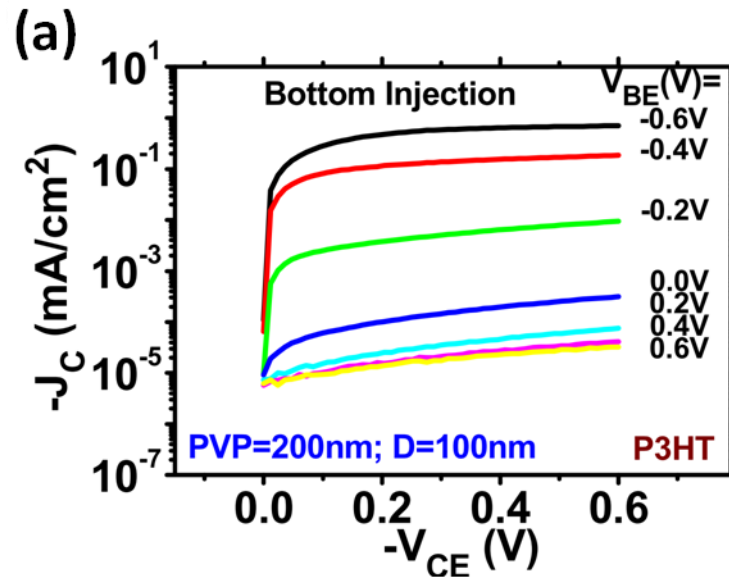


圖 4-7、空間電荷限制電晶體之電流輸出特性圖 (a)下注入，P3HT (b)下注入，PQT-12

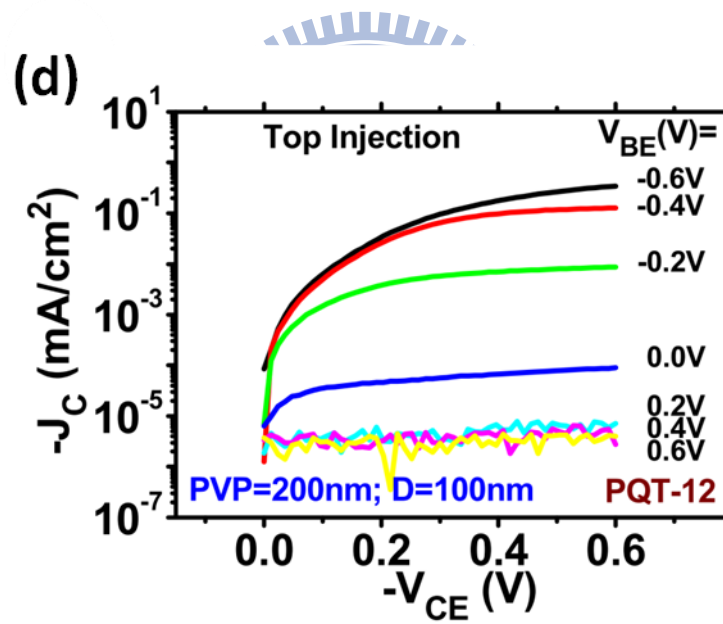
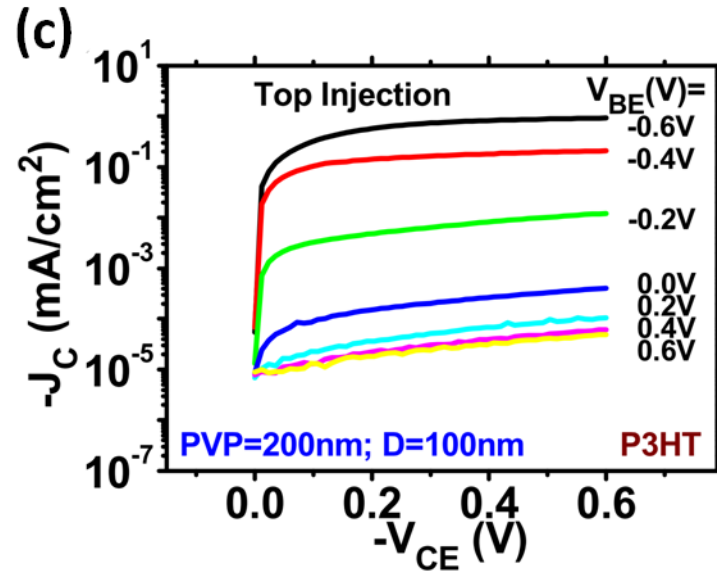
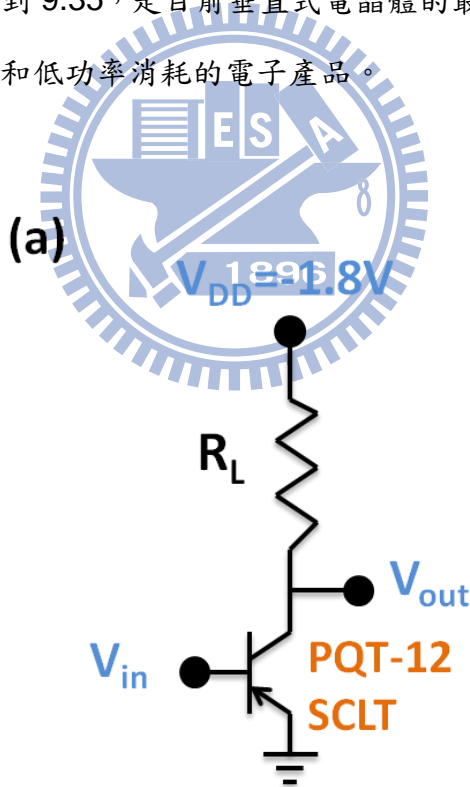


圖 4-7、空間電荷限制電晶體之電流輸出特性圖 (c)上注入，P3HT (d)上注入，PQT-12

4-4 PQT-12 電阻負載式反相器

上注入的 PQT-12 空間電荷限制電晶體(SCLT)適合應用在低電壓操作的電路，將 PQT-12 SCLT 與一個電阻(R_L)連接，製作成負載式反相器(resistive-load inverter)，展示 PQT-12 應用在邏輯電路的可行性。圖 4-7(a)是反相器的電路圖，(b)圖是改變不同 R_L 時反相器的電壓轉換特性。供應電壓(V_{DD})固定在-1.8 V，而輸入電壓(V_{in})的變化區間是從-0.8 V 至 0.4 V。當輸入電壓固定在 0.4 V，關閉狀態(off state)的 PQT-12 SCLT 在高有效電阻的作用下，使得輸出電壓(V_{out})接近供應電壓；當輸入電壓固定在-0.8 V，開啟狀態(on state)的 PQT-12 SCLT 在低有效電阻的作用下，輸出電壓接近 0 V。如圖 4-7(c)所示，當 $R_L = 20\text{ M}\Omega$ 時電壓增益(voltage gain)達到 9.35，是目前垂直式電晶體的最高值，這顯示 PQT-12 能夠應用在低電壓操作和低功率消耗的電子產品。



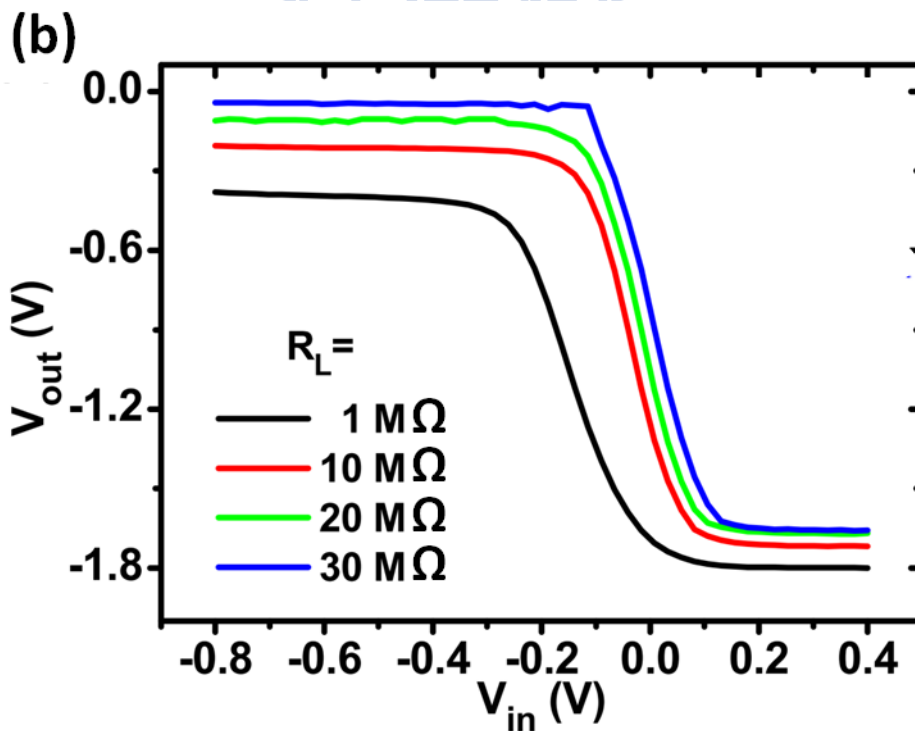
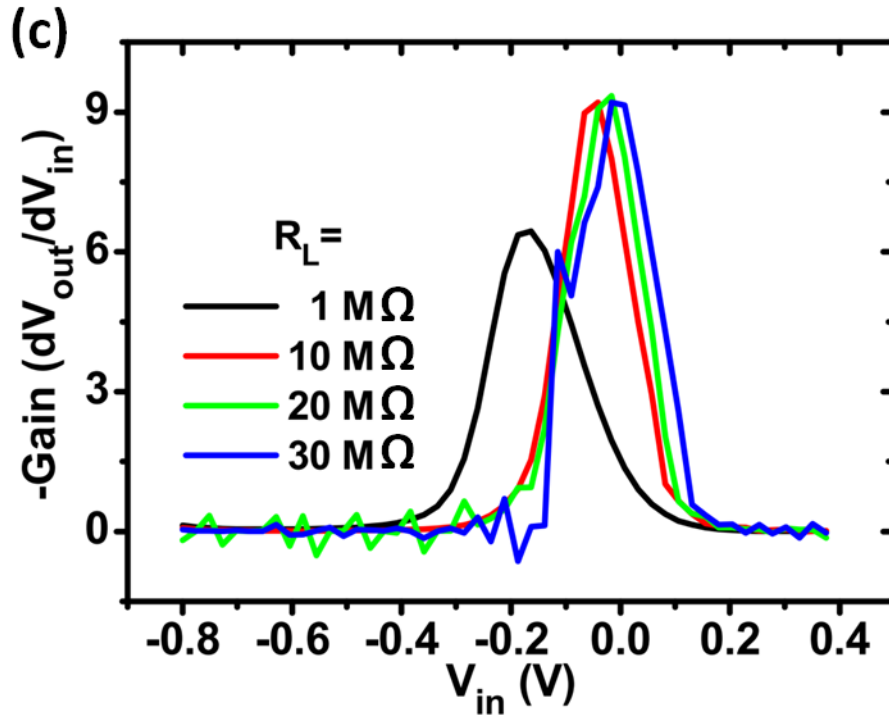


圖 4-8、負載式反相器 (a)電路圖 (b)電壓轉換特性圖 (c)電壓增益圖

4-4 奈米壓印製作規則載子通道

在本實驗室的過去研究中，共軛高分子應用在空間電荷限制電晶體 (space-charge-limited transistor, SCLT) 已經可以穩定地製作出高電流開關比 (on/off current ratio) 的元件。我們也使用高沸點的溶劑搭配 solvent annealing 慢乾製程來增加主動層材料的排序方向性，讓材料在孔洞狀基極結構中的垂直載子遷移率從 $4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 大幅提升到 $2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ，輸出電流密度高達 $100 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 的同時仍然維持良好的電流開關比。但這當中依然存在著值得去改善的問題。

SCLT 的載子通道是利用聚苯乙烯 (polystyrene, PS) 球製作成孔洞狀的結構，藉由基極之外加偏壓在通道中間形成不同大小的能障，作為 SCLT 的電流控制開關。製程上以分佈在絕緣層 PVP 表面的 PS 球作為蒸鍍遮罩，再用熱蒸鍍沉積 Al 電極，接著以 3M 膠帶撕去 PS 球，孔洞的位置隨之定義完成。SCLT 的元件結構如圖 4-1 所示，然而，當我們以場發式掃描電子顯微鏡 (scanning electron microscope, SEM) 觀察 PS 球在基板上的分佈狀況，如圖 4-9 所示，可以看到大多數的 PS 球是獨立散佈在 PVP 表面，但有小部份的 PS 球會兩顆聚集在一起，甚至出現 3 顆以上聚集的狀況，這樣的聚集現象會造成通道控制力下降。基極對通道電流的控制力，會隨著距離增加而減弱。當基極的電場產生能障，阻擋載子通過時，電流會先從孔洞的外圍開始被關掉，然後漸漸影響到圓心的附近。因此通道的口徑越大，通道正中央的電流越難被基極控制。

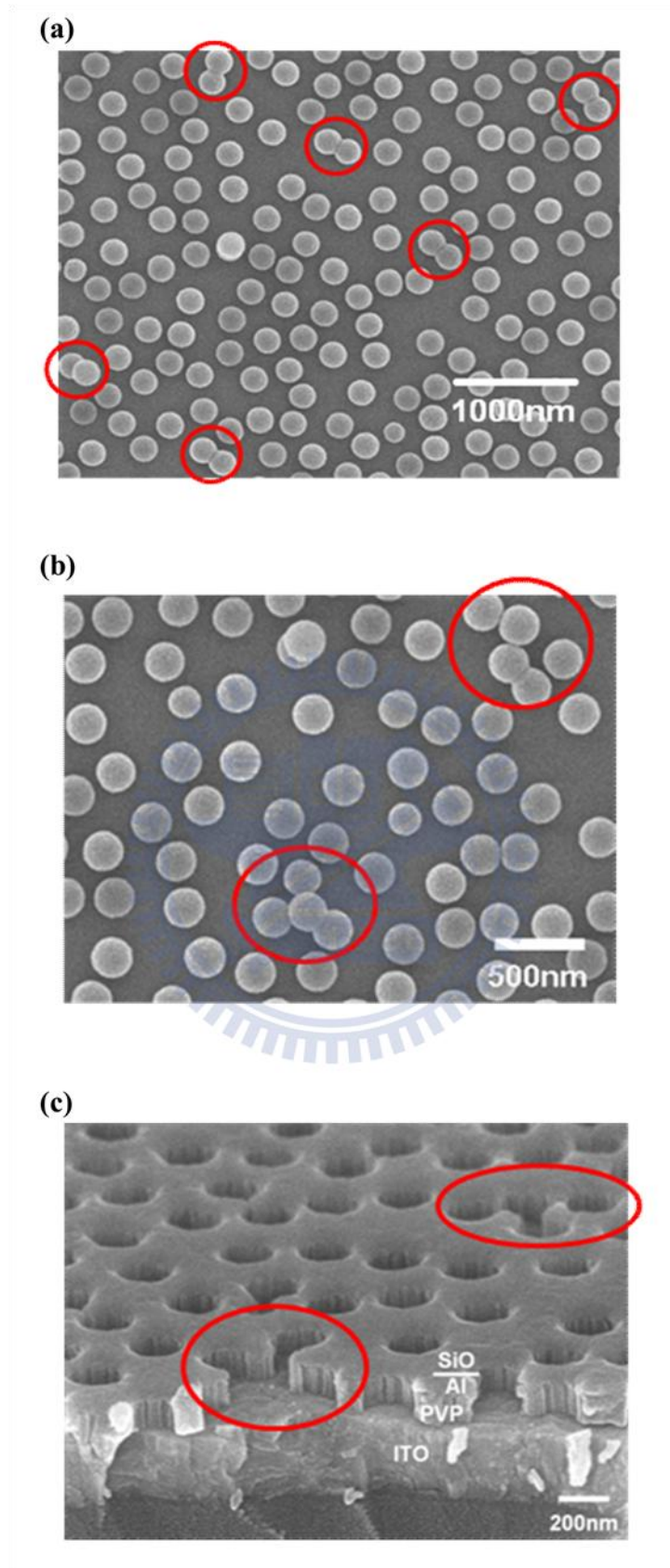


圖 4-9、(a)(b)SEM 俯視圖 (c)SEM 側視圖[20]

為了解決這個難題，我們嘗試利用奈米壓印的技術[23,24]來製作規則化的載子通道。奈米壓印的目的是將模具上的圖案轉移到被壓印的基板上。實驗構想如圖 4-10 所示。首先將 PVP 塗佈於 ITO 玻璃基板上，以符合 SCLT 的實際結構，接著使用旋轉塗佈法(spin coating)或噴墨列印法(ink-jet printing)將光阻均勻分佈在 PVP 表面，再依照壓印機台的使用方式開始進行壓印。從幾次失敗的實驗結果中，也就是未壓印出結構或是只有局部有結構轉移，我們猜測二氧化矽(SiO_2) 模具壓玻璃基板，硬物壓硬物，容易產生受力不均的問題，導致壓印結構無法順利成形。因此，我們回歸到原始的壓印方法，製作軟性的 SCLT 地基，以 PET/ITO 為基板，再以 SiO_2 模具進行壓印。目前已經成功將圖案轉移到光阻上。

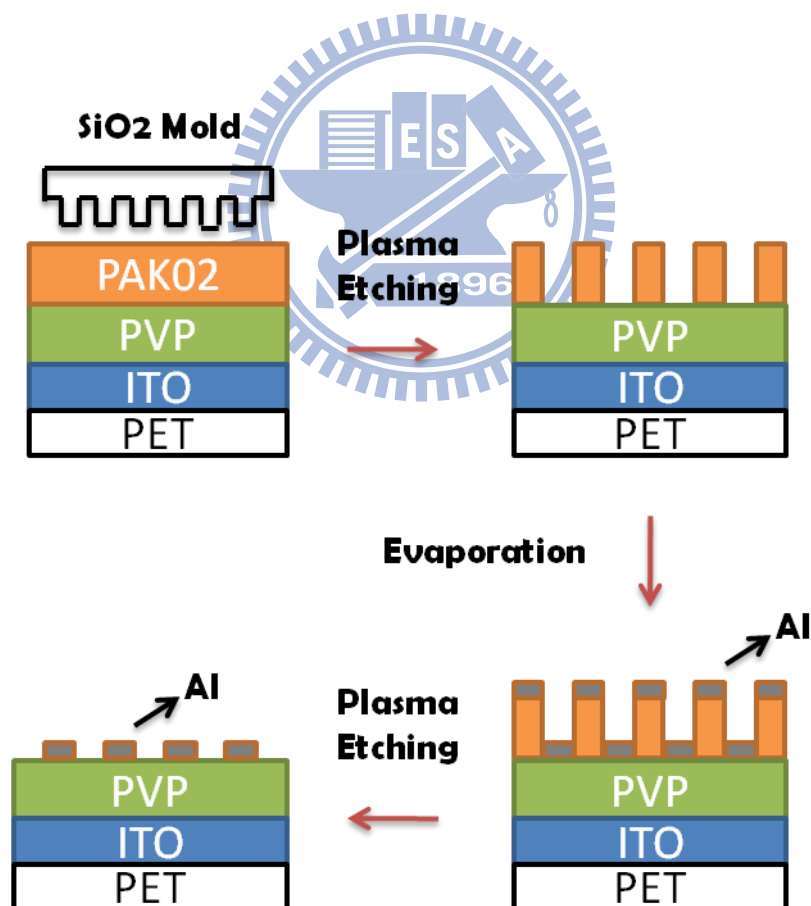


圖 4-10、壓印流程圖

由於實驗尚在測試階段，我們是以現有的線狀(wire)二氧化矽(SiO_2)模具來進行初步的測試，此 SiO_2 模具的規格為：線寬(pitch)= 90nm，週期(period)= 240nm，高度(height)= 210nm。PAK-02 為 UV 固化型的光阻，具有能夠附著和塗佈在有機基板的性質，來源為 Toyo Gosei Co.。壓印機台 Nanonex-NX2000 為清華大學奈材中心之設備。截至目前為止，已經順利將模具的圖案轉移到軟性基板的光阻上，壓印成功的面積最大為 0.5 mm^2 ，只要加以改善模具的品質，使壓印成功的面積提升到 1 mm^2 以上，就可以適用在 SCLT 的主動區面積，未來會繼續完成電漿蝕刻的工作，製作出規則化的通道結構。圖 4-11 為現階段的壓印成果。

(a)

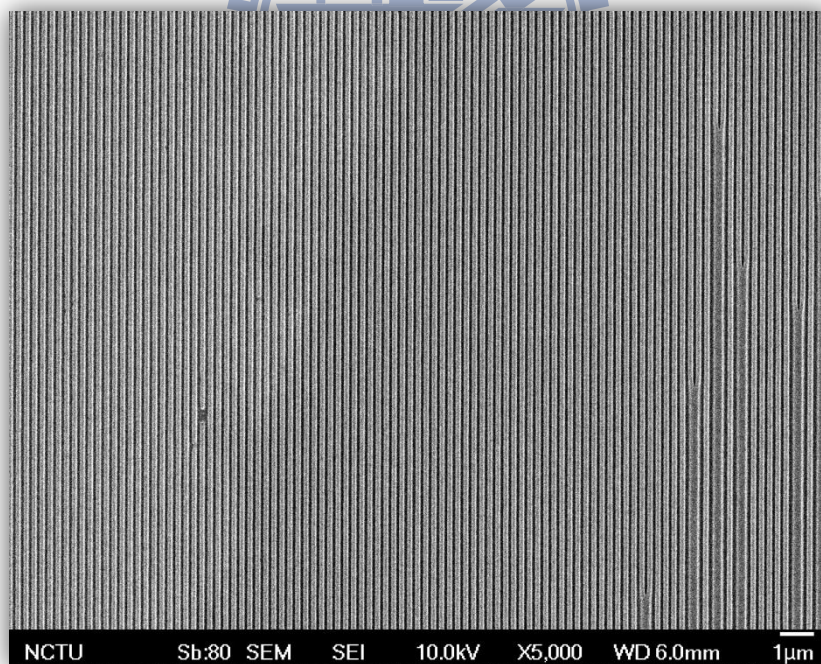
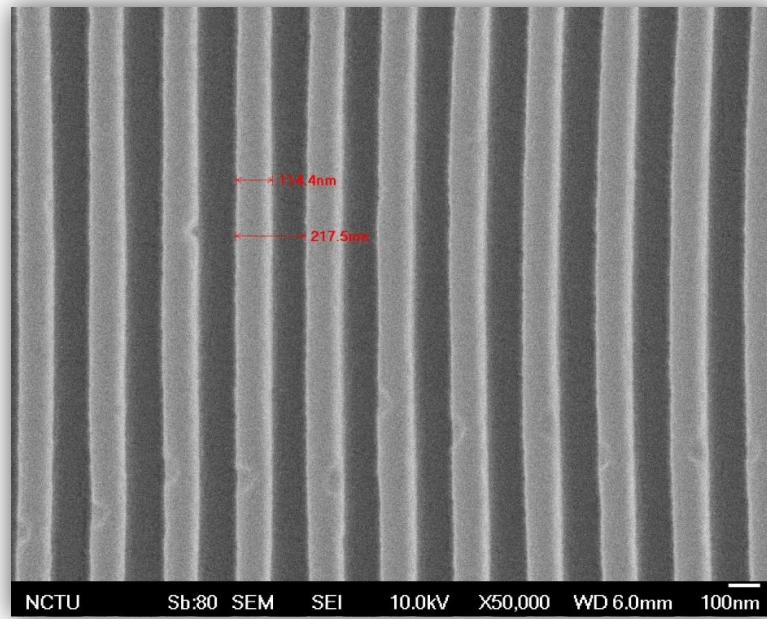


圖 4-11、壓印結構 (a)俯視圖

(b)



(c)

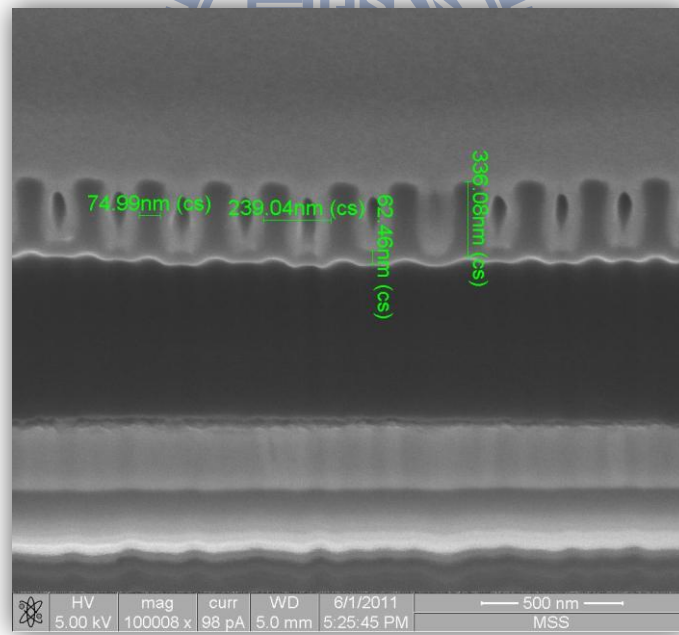


圖 4-11、壓印結構 (b)SEM 俯視圖 (c)FIB 側視圖

第五章 結論與未來展望

本論文為研究共軛高分子作為空間電荷限制電晶體(space-charge-limited transistor, SCLT)之主動層材料的行為與應用成果。目的在於導入具有空氣穩定性的半導體高分子材料與 SCLT 作結合，期望在共軛高分子應用於光電領域有所貢獻。在此，我們成功的利用 poly(3,3'-didodecyl quarter thiophene) (PQT-12) 製作具有高電流開關比的 SCLT。

由於 PQT-12 具有空氣穩定性，也就是擁有較高的 HOMO 能階，如果依照傳統 SCLT 的結構，電漿處理過的 ITO 底電極作為射極(emitter)，電洞會因為 ITO 與 PQT-12 之間的能障而無法順利注入主動層。MoO₃/Al 的功函數與 HOMO_{PQT-12} 較為接近，因此 MoO₃/Al 對於 PQT-12 有良好的電洞注入特性。ITO 底電極作為集極(collector)、MoO₃/Al 上電極作為射極、PVP 厚度增加以及載子通道直徑減小，經過以上元件結構的改良，PQT-12 SCLT 展現高效能的輸出特性：操作電壓 0.6 V，電流開關比 4×10^4 ，開關擺幅 105 mV/decade。同時，我們也透過負載式反相器展現 PQT-12 SCLT 應用在低功率消耗的邏輯電路之可能性。未來，對於其他高 HOMO 的共軛高分子材料，我們已經準備了適當的 SCLT 結構來為其應用鋪路。

另外一個部份，在製作孔洞狀基極(base)結構時，因為聚苯乙烯球聚集所產生的大孔洞通道漏電問題，我們將使用奈米壓印(nanoimprint)的技術來製作規則的洞狀結構，目前在軟性的 SCLT 基板上已經有了初步的壓印成果，相信在不久的將來，就能夠實現大面積規則通道的 SCLT。

參考文獻

- [1] H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang and .J.Heeger
J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1977**, 16, 578
- [2] A. L. Briseno, S. C. B. Mannsfeld, S. A. Jenekhe, Z. Bao, Y. Xia *Mater. Today* **2008**, 11, 38-47.
- [3] M. D. Curtis, J. Cao, J. W. Kampf *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 4318
- [4] R. J. Tseng, R. Chan, V. C. Tung, Y. Yang *Adv. Mater.* **2008**, 20, 435
- [5] J. P. Hong, M. C. Um, S. R. Nam, J. I. Hong, S. Lee *Chem. Commun.* **2009**, 310
- [6] A. L. Briseno, S. C. B. Mannsfeld, M. M. Ling, S. Liu, R. J. Tseng, C. Reese, M. E. Roberts, Y. Yang, F. Wudl, Z. Bao *Nature* **2006**, 444, 913
- [7] S. Berson, R. D. Bettignies, S. Bailly, S. Gullerez *Adv. Funct. Mater.* **2007**, 17, 1377
- [8] Y. D. Park, H. S. Lee, Y. J. Choi, D. Kwak, J. H. Cho, S. Lee, K. Cho *Adv. Funct. Mater* **2009**, 19, 1200
- [9] C. H. Chuang, Y. Y. Lin, Y. H. Tseng, T. H. Chu, C. C. Lin, W. F. Su, C. W. Chen *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 18717
- [10] J. S. Kim, Y. Park, D. Y. Lee, J. H. Lee, J. H. Park, J. K. Kim, K. Cho *Adv. Funct. Mater.* **2010**, 20, 540
- [11] K. M. Coakley, B. S. Srinivasan, J. M. Ziebarth, C. Goh, Y. Liu, M. D. McGehee *Adv. Funct. Mater.* **2005**, 15, 1927
- [12] S. Hoshino, M. Yoshida, S. Uemura, T. Kodzasa, N. Takada, T. Kamata, K. Yase *J. Appl. Phys.* **2004**, 95, 5088
- [13] B. S. Ong, Y. Wu, P. Liu, S. Gardner *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 3378
- [14] Susmita Pal; Arun K. Nandi *J. Appl. Polymer Sci.* **2006**, 6, 101
- [15] 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; D. M. de Leeuw *Nature*, **1999**, 401, 685
- [16] 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 *Adv. Funct. Mater.* **2005**, 15, 77
- [17] B. S. Ong, Y. Wu, P. Liu, S. Gardner *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 3378

- [18] Z. Bao, A. Dodabalapur, A. J. Lovinger *Appl. Phys. Lett.* **1996**, 69, 4108
- [19] Y. Watanabe, K. Kudo *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 87, 223505
- [20] Y. C. Chao, M. C. Niu, H. W. Zan, H. F. Meng, M. C. Ku *Org. Electron.* **2011**, 12, 78
- [21] Y. C. Chao, M. C. Ku, W. W. Tsai, H. W. Zan, H. F. Meng, H. K. Tsai *Appl. Phys. Lett.* **2010**, 97, 223307
- [22] Y. C. Chao, C. Y. Chen, H. W. Zan, H. F. Meng *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2010**, 43, 205101
- [23] S. Y. Chou, P. R. Krauss, P. J. Renstrom *Appl. Phys. Lett.* **1995**, 67, 3114
- [24] H. Tan, A. Gilbertson, S. Y. Chou *J. Vac. Sci. Technol. B* **1998**, 16, 3926

