

國立交通大學

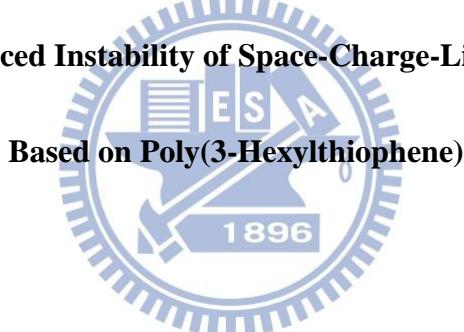
顯示科技研究所

碩士論文

聚 3-己基噻吩空間電荷限制電晶體對

偏壓不穩定性之研究

Bias-Stress-Induced Instability of Space-Charge-Limited Transistor



研究生：呂季遠

指導教授：冉曉雯 博士

中華民國一百零一年七月

對電晶體限制荷電空間空隙基己基聚 3-

研究之穩定性不壓偏

Bias-Stress-Induced Instability of Space-Charge-Limited Transistor

Based on Poly(3-Hexylthiophene)

研究生：呂季遠

Student : Chi-Yuan Lu

指導教授：冉曉雯 博士

Advisor : Dr. Hsiao-Wen Zan



Submitted to Display Institute

College of Electrical Engineering and Computer Science

National Chiao-Tung University

in partial Fulfillment of Requirements

for the Degree of Master

in

Display Institute

July 2012

Hsinchu, Taiwan

中華民國一百零一年七月

對電晶體空間荷電限制電荷空隙基 3-己基噻吩

研究之穩定性偏壓

研究生：呂季遠

指導教授：冉曉雯 博士

國立交通大學

顯示科技研究所

摘要

由於有機電晶體具有低臨界電壓、製程簡單、可大面積製造、成本較低與可
用溶液製程等許多優點，使其具有相當潛力，並可應用於許多電子產品上，像是
可撓式顯示器的驅動元件、互補式電路、射頻辨識和生醫感測器等等，這些在近
年來被廣泛地開發，然而運用於商品的過程中以及對元件更進一步了解上，我們
需要知道元件的穩定性，因此在本研究中針對基於 P3HT (Poly(3-Hexylthiophene))
做為主動層材料的空間電荷限制電晶體(space-charge-limited transistor, SCLT)來
探討其環境及偏壓穩定性。在文獻[1]中，以 pentacene 作為主動層且閘極經自組
裝分子處理過的水平結構 OTFT 元件，其在低偏壓條件 V_{GS} 為 -3V, V_{DS} 為 -2V 時，
經過 3500 秒的偏壓下臨界電壓偏移量 δV_t 約為 -0.2V，而在我們的元件以 P3HT
作為主動層且基極經自主裝分子處理後，於低偏壓條件下 V_{BE} 為 -1V, V_{CE} 為 -1.5V
時，經過 3500 秒的偏壓下臨界電壓偏移量 δV_t 約為 -0.07V，顯示我們的元件具有

不錯的偏壓穩定性，而在環境穩定性方面若於一般環境下元件良好封裝的情況時，在 7 小時內其 δV_t 的絕對值約為 0.008V，電流變化比小於 0.3%。除了有自組裝分子的元件，我們也比較沒有自組裝分子的元件，並且比較不同偏壓操作情形下 δV_t 對時間的改變。



Bias-Stress-Induced Instability of Space-Charge-Limited Transistor

Based on Poly(3-Hexylthiophene)

Student : Chi-Yuan Lu

Advisor: Dr. Hsiao-Wen Zan

Display Institute

National Chiao Tung University

Abstract

Because organic transistors possess many advantages like low threshold voltage, simple making, large-area manufacturing, low cost, solution-processed, which let it have potential to be used in many electronic products such as driving component of flexible display, complementary circuits, radio-frequency identification, biosensor and etc. All of above are widely developed, however if we want to more understand our device mechanism and let it be applied as commercial products, we should more realize the stability of our device. Therefore, in this thesis we discuss environment and bias instability in our space-charge-limited transistor (SCLT) based on P3HT (Poly(3-Hexylthiophene)) as active layer. In some reports [1], they research horizontal-structure OTFT. The active layer is pentacene and the gate is dealt with self-assembled molecular. For low bias condition, V_{GS} is -3V and V_{DS} is -2V after III

3500 seconds bias time, the threshold voltage shift δV_t is approximate -0.2V. For our SCLT, the active layer is P3HT and base is dealt with self-assembled molecular. if we give it low bias condition, V_{GS} is -1V and V_{DS} is -1.5V after 3500 seconds bias time, the threshold voltage shift δV_t is approximate -0.07V. It implies that our vertical structure device also possesses good bias stability. About environment stability, if we well seal our device and store it in atmosphere, within 7 hours the absolute value of δV_t is less than 0.008V, and the current variation ratio is less than 0.3%. Besides we make device which is not dealt with self-assembled molecular. Furthermore, we give device different bias condition and see the change of δV_t versus time.



誌謝

第一次聽到研究所的名詞是因為求學路程中有一位常為我解答問題的表哥，因為他常幫我解答一些我不會的問題，讓我感覺到原來一個碩士生是可以如此博學，在那時候有個念研究所的想法快速地閃過我小小的腦袋，因此每當我求學路程中要決定自己往哪個方向發展時，我都會想到那時的想法，就這樣一路走過來，不知不覺地來到畢業的這個時刻。在碩士生涯的這兩年中，很高興能夠跟大家一起奮鬥過，以下對曾經幫助我的各位獻上我的感謝。

感謝冉曉雯老師與孟心飛老師這兩年來的指導，提供這樣的實驗環境讓我可以跟大家一起學習。感謝我的麻吉洪正學長對我一路的照顧，除了在實驗上提供我一些建議及學習上的幫助，在我沮喪的時候也適時地帶給我歡笑，總是在我需要你的時候對我伸出援手真的很謝謝你的幫忙，能成為你的小弟讓我感到十分慶幸，你是最棒的學長，希望未來你能順順利利畢業，並得到 Nature 之王的封號。感謝武衛學長將您電晶體的功夫傳授給我，雖然你比我早離開實驗室，不過一點都不覺得你離開常常不時關心我的近況。感謝長絢學長，還記得你騎著機車帶我認識實驗室，並在這兩年載著我一起度過許多歡樂的時光。感謝王辰學長在我快畢業時提供建言及幫助。謝謝銘志學長總是在機台出問題時出手相助並且給我一些不錯的建議。感謝永軒一路無私的奉獻，雖然常常找你麻煩，不過很謝謝你一路下來對我的幫忙。感謝良豪的時相討論讓我收穫不少，謝謝凱瑞在我找你幫忙的時候，都會給予我協助。謝謝俊宏，你的嘴砲帶來的歡樂，還有拜託你物光一定要過啊。謝謝我在實驗室所有遇到的人因為你們才能讓整個實驗室穩定的運作，因為你們我才有許多美好的回憶。特別感謝我的弟弟勇億，因為我眼睛的毛病，有時都要請你幫我處理數據，真的很謝謝你，感謝我的父母除了讓我不必為了經濟上的需要而奔波也在精神上支持我走下去，感謝你們在我人生中無時無刻的幫助。

目錄

| | |
|------------------------------|------|
| 摘要 | I |
| Abstract | III |
| 誌謝 | V |
| 目錄 | VI |
| 圖目錄 | VIII |
| 第一章 介紹 | 1 |
| 1.1 為何使用有機半導體..... | 1 |
| 1.2 有機垂直電晶體之介紹..... | 2 |
| 1.3 動機..... | 3 |
| 第二章 理論背景 | 4 |
| 2.1 共軛分子..... | 4 |
| 2.2 空間電荷限制電晶體之載子注入與傳輸機制..... | 6 |
| 2.3 偏壓耐壓度機制介紹..... | 16 |
| 第三章 實驗設置 | 22 |
| 3.1 介紹..... | 22 |
| 3.2 化學藥材配置..... | 22 |
| 3.2.1 絝緣層 | 22 |
| 3.2.2 主動層 | 23 |

| | | |
|-------------------|----------------------|-----------|
| 3.3 | 基板之準備..... | 25 |
| 3.4 | 元件製程..... | 27 |
| 3.5 | 量測..... | 31 |
| 3.5.1 | 量測儀器介紹..... | 31 |
| 3.5.2 | 電性量測..... | 33 |
| 第四章 | 結果與討論 | 37 |
| 第五章 | 結論與未來發展 | 55 |
| 5.1 | 結論..... | 55 |
| 5.2 | 未來發展..... | 56 |
| 參考文獻 | | 58 |

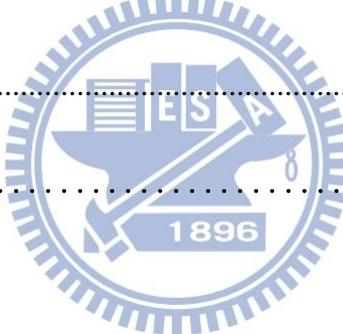


圖 目 錄

| | |
|---|----|
| 圖 2.1-1 碳原子 sp^2 混合軌域 σ 鍵與 2p 軌域 π 鍵 | 4 |
| 圖 2.1-2(a)乙烯軌域鍵結(b)乙烯化學鍵結 | 5 |
| 圖 2.1-3(a)兩種苯環的震動形式(b)苯環軌域鍵結 | 6 |
| 圖 2.2-1 真空三極管示意圖 | 7 |
| 圖 2.2-2 SCLT 元件結構示意圖 | 8 |
| 圖 2.2-3 SCLC 電洞傳輸示意圖 | 9 |
| 圖 2.2-4(a)shallow trap 能階分布圖(b)deep trap 能階分布圖 | 10 |
| 圖 2.2-5 logJ-logV 特性圖 | 12 |
| 圖 2.2-6 歐姆接觸與蕭基接觸之電流(I)-電壓(V)關係圖 | 14 |
| 圖 2.2-7 歐姆接觸與蕭基接觸之能帶示意圖 | 15 |
| 圖 2.3-1 雙極子形成示意圖 | 20 |
| 圖 3.2.1-1 PVP，PMF，和 PVP-PMMA 分子結構 | 23 |
| 圖 3.2.2-1(a)P3H 單體(b)P3HT 頭對頭(HH)鍵結(c)P3HT 尾對尾(TT)鍵結 (d)P3HT 頭對尾(HT)鍵結 | 24 |
| 圖 3.2.2-2 P3HT 分子排列示意圖 | 25 |
| 圖 3.4-1(a)SCLT 元件結構圖(b)SCLT 元件結構側視圖 | 29 |
| 圖 3.4-2(a)SCLT 製程側視圖(b)SCLT 製程俯視圖 | 30 |
| 圖 3.5.1-1 Agilent E5270b | 31 |

圖 3.5.1-2 Agilent 4145B 32

圖 3.5.1-3 Tektronix AFG3022 32

圖 4-1(a)無 OTS 處理過元件上注入 J_C - V_{CE} 電性圖(b)無 OTS 處理過元件

上注入 J_C - V_{BE} 電性圖 37

圖 4-2(a)無 OTS 處理過元件下注入 J_C - V_{CE} 電性圖(b)無 OTS 處理過元件

下注入 J_C - V_{BE} 電性圖 38

圖 4-3(a)有 OTS 處理過元件上注入 J_C - V_{CE} 電性圖(b)有 OTS 處理過元件

上注入 J_C - V_{BE} 電性圖 39

圖 4-4 在大氣環境下 J_C - V_{BE} 電性圖 40

圖 4-5 在手套箱環境下 J_C - V_{BE} 電性圖 41

圖 4-6 一般環境下 on-state 上注入偏壓條件 δV_t 對時間(sec)作圖 42

圖 4-7 手套箱與一般環境下 on-state 上注入操作偏壓條件 δV_t 對時間(sec)

作圖 43

圖 4-8 on-state 不同操作偏壓條件 δV_t 對時間(sec)比較圖 44

圖 4-9 手套箱環境下不同注入與製程條件 on-state 操作偏壓 δV_t 對時間

(sec)比較圖 46

圖 4-10 一般環境下 off-state 上注入偏壓條件 δV_t 對時間(sec)作圖 47

圖 4-11 手套箱與一般環境下 off-state 上注入操作偏壓條件 δV_t 對時間

(sec)作圖 49

圖 4-12 off-state 不同操作偏壓條件 δV_t 對時間(sec)比較圖 50

圖 4-13 手套箱環境下不同注入與製程條件 off-state 操作偏壓 δV_t 對時間

(sec)比較圖 51

圖 4-14 手套箱與一般環境下 off-state 上注入操作偏壓 δV_t 對時間(sec)比

較圖 52

圖 4-15 不同頻率 AC 交流偏壓條件 δV_t 對時間(sec)比較圖 53



第一章 介紹

1.1 為何使用有機半導體

由於有機半導體所製程的產品擁有許多優勢像是高機械強度、可撓性，可加工特性，因此在未來，這些優勢將會直接運用在我們日常生活所會用到的產品，並成為我們生活不可或缺的一部分。

為了改善有機材料的性能，使它成為我們理想中的材料，有機共軛高分子材料因而一直被研究。在 1970 年中期，Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid 和 H. Shirakawa 發現聚乙炔混和於溴或碘的蒸氣[2]可以改善其導電度提升至 10^6 ，自此之後，關於有機聚合物的研究蓬勃發展。1986 年時 A. Tsumura 和他所帶領的團隊使用電化學的方法，成功地製造出第一顆有機電晶體。從此許多團隊開始在有機電晶體裡的不同領域裡投入研究，像是結構的改變、新製程的開發、新材料的合成，分子排列的特性等等。

我們對於有機電晶體的興趣大部分來自於其低成本的低溫製程，在這樣的製程方式中可以增加機械強度及其彈性上的優勢。這些特質源於有機半導體的兩樣基本特性。

1. 有機半導體擁有在分子特性上的優勢(不需要透過長晶使其排列整齊，取而代之的是可透過低溫製程就可自我排列的特性，因此可利用低耗能的方式得到其有序排列的目的，所以可大大地降低成本)。

2. 有機分子的鍵結，是透過凡德瓦爾力所形成，所以鍵結通常較弱(其弱鍵
結提供了機械柔軟度並且容易加工製造使其在價錢及性能上提供相當
大的優勢)。

1.2 有機垂直電晶體之介紹

在過去的幾十年裡，已有其它團隊研究過垂直式有機電晶體[3][4]，此別於傳統有機場效電晶體，傳統有機場效電晶體是將閘極與通道做成平行，利用給閘極電壓使載子累積而產生通道電流；垂直式電晶體則是將閘極與通道做成互相垂直，並控制閘極位能使通道導通。由於垂直式電晶體不需要經過複雜的黃光微影製程，因此在製程上較傳統有機場效電晶體便宜。一般水平結構的有機場效電晶體因為經過黃光微影製程，在需考慮到製程成本下所以通道較不容易縮短，導致元件需要高電壓來驅動，且使用黃光微影製程來製做有機場效電晶體是非常困難的，因為光阻可能與有機主動層產生互溶的現象，另外還有表面形態需克服。然而垂直式有機電晶體利用主動層的膜厚來定義通道長度，所以比傳統有機場效電晶體更容易製做較短的通道長度，因此不需要昂貴的黃光微影製程。我們的空間電荷限制電晶體即可被用來克服這些議題。如同另一種垂直式電晶體，靜態感應電晶體(static-induction transistor, SIT)擁有許多好處像是低操作電壓，高輸出電流，高工作頻率和高開關比。SCLT 的原理即利用類似真空三極管[5]的原理，並

用空間電荷限制電流(space-charge-limited current, SCLC)的理論來解釋其電流特性。

1.3 動機

雖然有機電晶體有很多無機電晶體所沒有的好處，但是其穩定性仍需被詳細考慮。近年來無機電晶體的穩定性之研究已經被大大地改善並研究，然而有機電晶體仍留有許多關於穩定性之基本問題需要被克服。這些問題不只對於工業和商業要來接受這些產品是很重要的，以及對學術上了解有機電晶體更多基本的特性是非常有幫助的，所以我們對穩定性的議題感到興趣。

為了瞭解用 P3HT 此種電洞材料當作主動層所做成的 SCLT 之穩定性，我們針對偏壓的不穩定性和環境的不穩定性來研究。P3HT 是個在近年來被廣為使用的材料且其偏壓穩定性以及電性上的特性也被很多團隊研究過。但是這些研究都只跟傳統場效有機電晶體有關，因此我們研究 SCLT 來了解垂直式電晶體的穩定性。

第二章 理論背景

2.1 共軛分子

在碳原子的原子軌域中碳原子可形成不同幾何結構的混合軌域。根據 VSEPR (Valence Shell Electron Pair Repulsion)理論，傳統軌域模型顯示碳原子 sp^2 混合軌域跟 s 和 p 軌域的疊加有關。如圖 2.1-1

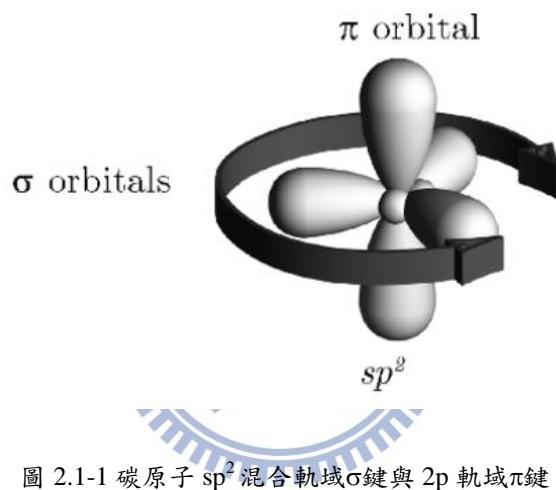
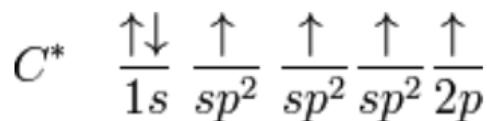


圖 2.1-1 碳原子 sp^2 混合軌域σ鍵與 2p 軌域π鍵

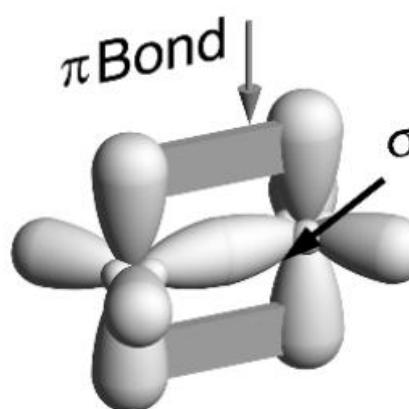
從單原子的觀點描述混合軌域鍵結的形成，我們可以知道碳原子的基態為 $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$ 或是可以寫成：

$$C \quad \frac{\uparrow\downarrow}{1s} \quad \frac{\uparrow\downarrow}{2s} \quad \frac{\uparrow}{2p_x} \quad \frac{\uparrow}{2p_y} \quad \frac{}{2p_z}$$

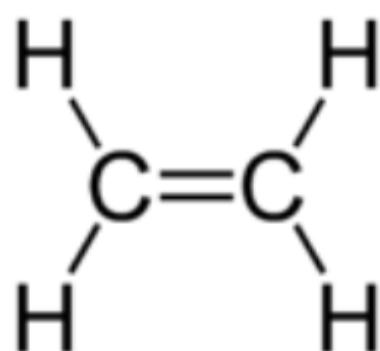
以乙烯做為例子來描述 sp^2 混合軌域的形成。乙烯分子中有一個雙鍵介於兩個碳原子間。在這個分子中，兩個碳原子間一個 π 鍵結和一個 σ 鍵被拿來做為雙鍵，並且在每個碳原子裡有三個 sp^2 混合軌域。在碳原子裡用一個 2s 軌域與三個 2p 軌域裡其中的兩個 2p 軌域形成 3 個 sp^2 混合軌域，並留有一個 2p 軌域，因此我們可以推知共有三個 sp^2 軌域以及一個 2p 軌域：



在乙烯分子中兩個碳原子利用兩個 sp^2 軌域的重疊形成一個 σ 鍵結，並且每個碳原子利用與氫原子所形成的 s-sp² 軌域來組成互為 120° 相同長度且相同強度的共價鍵，而 2p-2p 軌域互相重疊會與碳原子間與氫原子所構成的平面互相垂直形成 π 鍵結。見圖 2.1-2



(a)



(b)

圖 2.1-2(a) 乙烯軌域鍵結(b) 乙烯化學鍵結

下面我們換以苯環做為例子，苯環有兩個眾所皆知的共振形式，如圖 2.1-3。

在這兩種共振形式中，皆有一個 σ 級在任兩個碳原子間。而在苯環分子裡 π 級結

能夠以非固定區域性方式在原子與原子間自由移動。

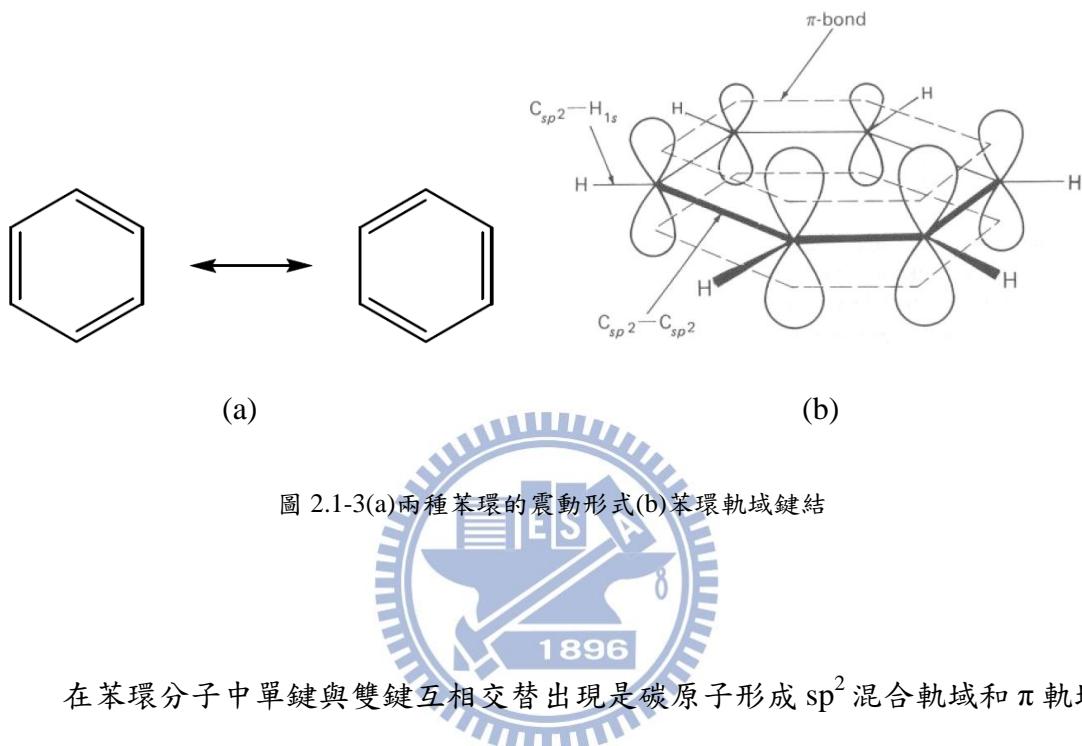


圖 2.1-3(a)兩種苯環的震動形式(b)苯環軌域鍵結

在苯環分子中單鍵與雙鍵互相交替出現是碳原子形成 sp^2 混合軌域和 π 軌域的結果。材料中若有相鄰碳原子形成 sp^2 混合軌域並形成非固定區域性 π 軌域在原子間自由移動，我們稱之為共軛分子，例如本篇論文所介紹的材料 P3HT。

2.2 空間電荷限制電晶體之載子注入與傳輸機制

空間電荷限制電晶體(space-charge-limited transistor, SCLT)的操作機制與結構類似於真空三極管[5]的機制，見圖 2.2-1。在真空三極管中有兩個電極以及一個網狀柵極來控制元件裡的位能。若真空三極管陰極接負偏壓而陽極接地，當我

們施加負偏壓於柵極時，電子從陰極射出經過柵極再到陽極就會變得相當困難，因為電子要通過一個負位能障；相對地如果我們給柵極一個正偏壓則能幫助電子通過。

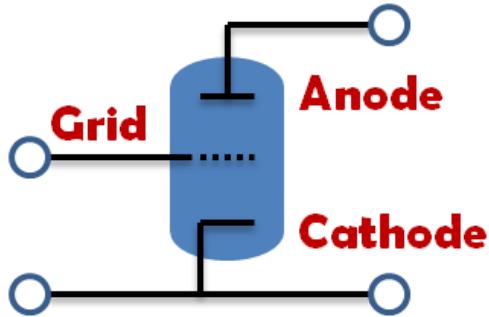


圖 2.2-1 真空三極管示意圖

因此我們基於這樣的想法將其運用在我們的 SCLT 元件。差別在於我們的通道是有機材料而非真空，我們利用有機薄膜材料的厚度當作我們的通道，網狀鋁做為柵極即為我們的基極，基極的腳色如同真空三極管負責控制通道電流達到開關的目的，銦錫氧化物(Indium Tin Oxide, ITO)做為陰極即為集極， MoO_3/Al 做為陽極即為射極，如圖 2.2-2。由於我們的有機材料的最高佔有分子軌域(Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO)跟電極的功函數較接近且電洞載子遷移率大於電子載子遷移率，因此我們的主動層材料在我們的元件中為電洞傳輸層。

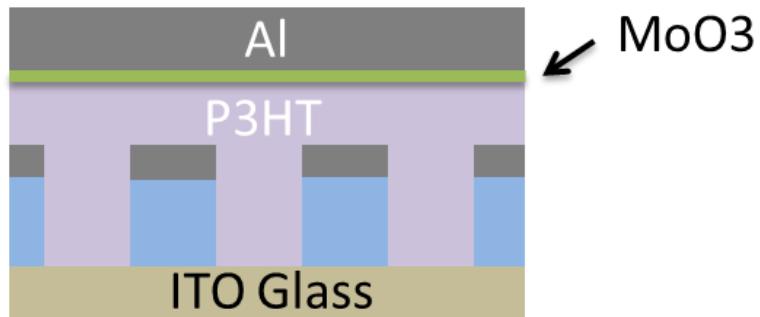


圖 2.2-2 SCLT 元件結構示意圖

載子傳輸機制對於了解材料的電性行為是很重要的。然而目前對於有機材料傳輸的機制仍然不是很清楚。如果要簡單說明之我們可以透過兩個機制來做定性上的電性解釋，其中一個是塊材限制理論，另一個則是接面限制理論。下面的兩個機制常被我們用來解釋元件 I-V 特性。

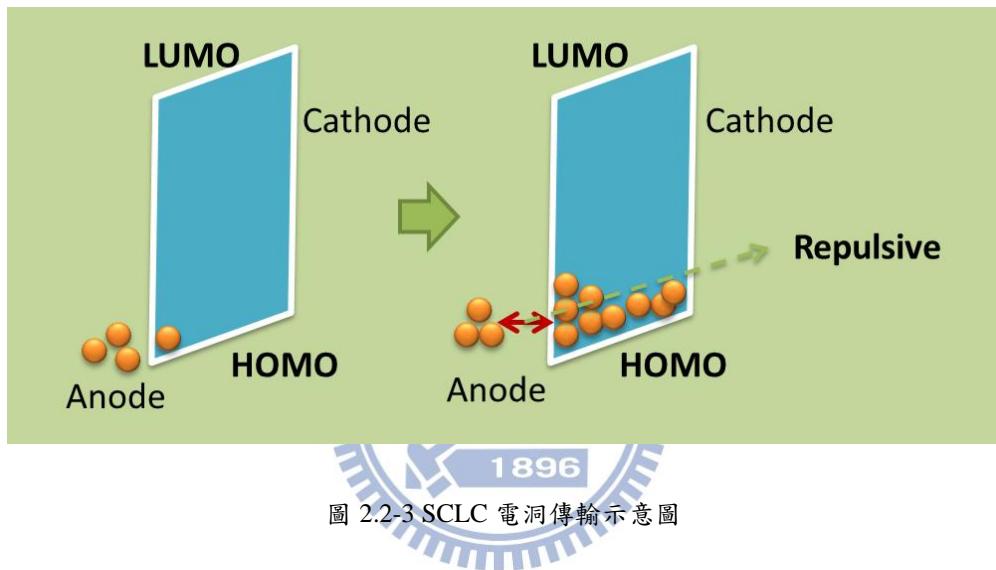
1. 塊材限制

我們使用空間電荷限制電流來解釋塊材限制材料。

以下為空間電荷限制電流(space-charge-limited current, SCLC)的理論假設：

- (1) 忽略載子所形成的擴散電流
- (2) 只考慮單一載子注入的電流且忽略複合電流
- (3) 忽略因熱平衡所產生的載子(寬的能隙)
- (4) 半導體的載子遷移率為常數並且很低($\sim 10^{-6}\text{-}10^{-1}\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)
- (5) 金屬與半導體的接面為歐姆接面(能障低於 0.2 eV)
- (6) 電場終止於金屬接面

電洞從陽極射出因為低載子遷移率所以不會傳輸太快，因此電洞載子會堆積在金屬和半導體的接面以及半導體內，如圖 2.2-3。金屬半導體接面電洞的累積會阻礙陽極來的電洞注入並導致電洞在有機半導體裡累積形成空間電荷。而電流與電壓的關係由修正過的 Mott-Gurney 理論可得知若在 trap-free 下所造成的 SCLC 電流會正比於電壓的平方，下面我們做較詳細的討論。



以下對能階的描述皆為真空位能相對於所對應的電子位能，根據 trap state 的能階在費米能階(E_F)的相對位子可定義出兩種形式的 trap 分別為 shallow trap 和 deep trap，如圖 2.2-4，以電洞載子所受到的 trap 為例，若 trap state 的能階 E_t 大於 E_F 我們稱之為 shallow trap，若 E_t 小於 E_F 我們稱之為 deep trap。

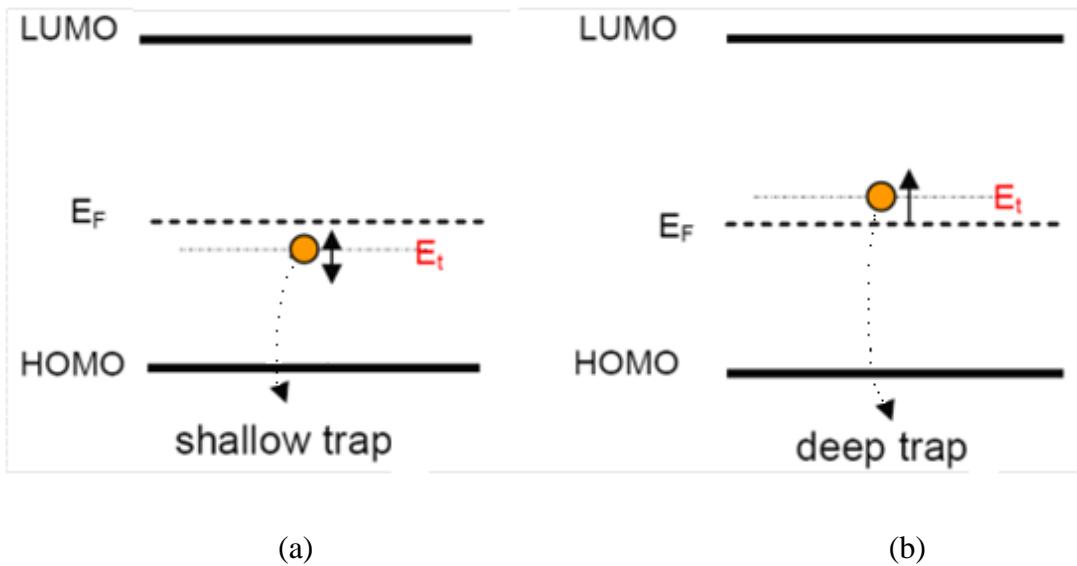


圖 2.2-4(a)shallow trap 能階分布圖(b)deep trap 能階分布圖

對於 trap-free 或 trap-filled (deep trap)情況:

在此我們假設電洞載子經由陽極端的電極注入至 p 型有機半導體，其電流密度與電壓關係可由下面的式子推得電流密度會正比於電壓的平方。

$$J = \mu \rho F \quad (\text{飄移電流}) \quad (2.1)$$

$$\frac{dE}{dx} = \frac{\rho}{\varepsilon_s} \quad (\text{Poisson 方程}) \quad (2.2)$$

$$\frac{dF}{dx} = 0 \quad (\text{連續方程}) \quad (2.3)$$

$$\rightarrow J = \frac{9}{8} \varepsilon_s \mu \frac{V^2}{d^3} \quad (2.4)$$

V : 施加電壓

F : 電場

ε_s : 半導體介電係數

ρ : 半導體電荷載子濃度

d : 兩端電極長度

μ : 半導體載子遷移率

Shallow trap 的情況:

對於 shallow trap 的情形, SCLC 電流應該乘上修正因子 θ 修正, 修正因子 θ 只與 trap 在半導體能階的深度及數量有關跟施加電壓無關[6]。根據這樣的模型

SCLC 電流密度跟施加電壓的平方成正比

$$J = \mu \rho F \quad (\text{飄移電流}) \quad (2.5)$$

$$\frac{dF}{dx} = \frac{\rho_f + \rho_t}{\varepsilon_s} \quad (\text{Poisson 方程}) \quad (2.6)$$

$$\frac{dJ}{dx} = 0 \quad (\text{連續性方程}) \quad (2.7)$$

$$\rightarrow J = \frac{9}{8} \theta \varepsilon_s \mu \frac{V^2}{d^3} \quad (2.8)$$

$$\theta = \frac{\rho_f}{\rho_f + \rho_t} = \left(\frac{N_v}{N_t} \right) e^{-E_t / kT} \quad (2.9)$$

k : Boltzmann 常數

N_v : 價帶的能態密度

N_t : trap 的能態密度

E_t : trap 的能階

ρ_f : 自由載子密度

ρ_t : 被 trap 的載子密度

在非常低的操作電壓下，注入載子量相較於因熱運動所產生的自由載子量可被忽略，電流密度我們用歐姆定律描述如下：

$$J = q\mu n \frac{V}{d} \quad (2.10)$$

簡單的 logJ-logV 圖形可由以上描述繪製成圖 2.2-5:

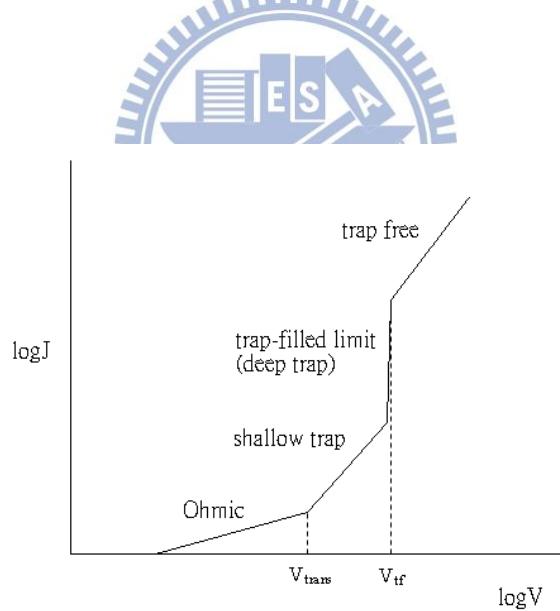


圖 2.2-5 logJ-logV 特性圖(V_{trans} : 注入載子量相較於因熱運動所產生的自由載子量比較重要時的過度電壓， V_{tf} : trap 被填滿時的電壓)

Trap 能階若為連續能量分佈形式：

考慮 Poole-Frenkel-type 輽子遷移率

$$\mu_{eff}(F) = \mu_0(T) e^{\beta\sqrt{F}} \quad (2.11)$$

$$\beta = \frac{\sqrt{q/\pi\varepsilon_s}}{kT} \quad (2.12)$$

由 trap-filling 效應，可知 hopping-type 輽子遷移率

$$\mu_0(T) = \mu_0 e^{-\frac{T_t}{T}} \quad (2.13)$$

對於能量以指數形式分佈於能隙的 trap，trap 在某特定能量的能態密度可描述為

$N_t(E)$ [7]



$$N_t(E) = \frac{N_t}{kT_t} e^{-\frac{(E-E_V)}{kT_t}} \quad (2.14)$$

因此，對於單一載子傳輸的電流密度可描述為[8]

$$J = N_V \mu(E_t, F) q \left(\frac{\varepsilon_s m}{N_t q(m+1)} \right)^m \left(\frac{2m+1}{m+1} \right)^{m+1} \frac{V^{m+1}}{d^{2m+1}} \quad (2.15)$$

$$\mu_{eff}(E_t, F) = \mu_0 e^{(-m+\beta\sqrt{F})} \quad (2.16)$$

$$m = \frac{T_t}{T} \quad (2.17)$$

m : trap 能量分佈的經驗參數

T_t : 描述跟分佈相關的特徵溫度

2. 接面限制

在我們的元件中，最重要的接面為金屬半導體接面。藉由功函數的差別，我們可以分成兩種接面。其一為 Ohmic 接面，其二為 Schottky 接面。電流(I)-電壓(V)特性圖，如圖 2.2-6

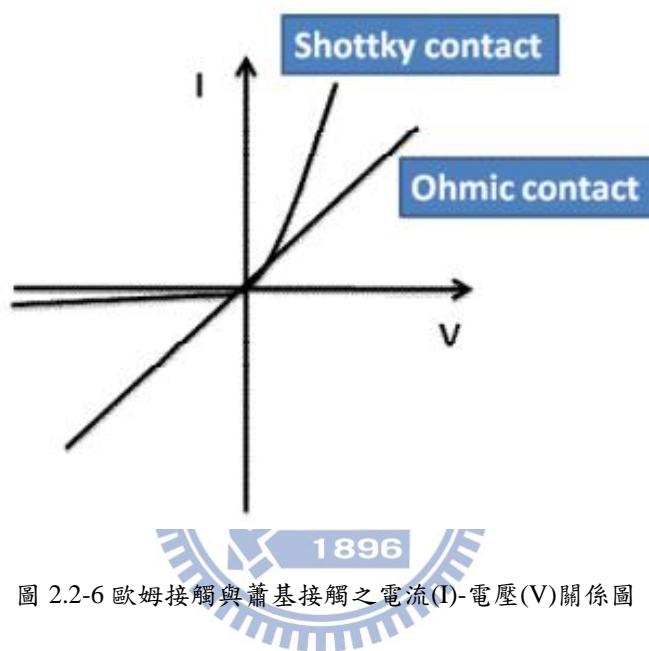


圖 2.2-6 歐姆接觸與蕭基接觸之電流(I)-電壓(V)關係圖

下面以 p 型半導體為例。如果 p 型半導體 HOMO 能階減掉費米能階(E_F)小於 0.2eV，我們視為 Ohmic 接面。如果 p 型半導體 HOMO 能階減掉費米能階(E_F)大於 0.2eV，我們視為 Schottky 接面，見圖 2.2-7。

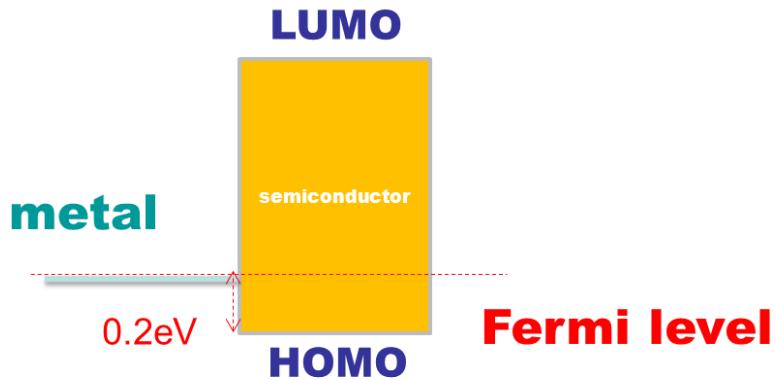


圖 2.2-7 歐姆接觸與蕭基接觸之能帶示意圖

對於 Ohmic 接面電流密度可描述為：

$$J = q\mu n \frac{V}{d} \quad (2.18)$$



對於 Schottky 接面由熱場效發射理論可知:⁹⁶

$$J \propto T^2 \exp\left(\frac{-q\varphi_b}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{qV_a}{k_B T} - 1\right) \quad (2.19)$$

下面介紹其它接面的注入描述。

金屬-絕緣體-半導體接面

在我們的 SCLT 元件漏電流可能透過鋁經氧化鋁到 p 型半導體，下面是關於此主要的漏電機制。

熱場效發射電流

$$J \propto T^2 \exp\left(\frac{-q\varphi_b}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{qV_a}{k_B T} - 1\right) \quad (2.20)$$

Fowler-Nordheim 穿隧電流

$$J \propto \frac{F^2}{\varphi_b} \exp\left(B \frac{-\varphi_b}{F}\right) \quad (2.21)$$

直接穿隧電流

$$J \propto \exp(-\alpha d) \quad (2.22)$$

V_a: 施加偏壓

φ_b: 能障高度

k_B: Boltzmann 常數

T: 絶對溫度

F: 電場

B: 常數



2.3 偏壓耐壓度機制介紹

在近年來，越來越多的研究者對共軛高分子做為有機電晶體主動層感到興趣，因為其可低溫製程，可撓性，易加工，可大面積製造等等。像是 P3HT 這種材料可有較高的載子遷移率及可溶性，並擁有上述所說等等的好處。然而其環境上的穩定度，可重複性，偏壓耐壓的穩定性，仍有待繼續研究，特別是關於臨界

電壓(threshold voltage)，因經過長時間操作而施加長時間偏壓導致臨界電壓漂移的行為。臨界電壓的飄移與元件判讀的準確性是非常有關係的，所以飄移越小越好，尤其像是對於邏輯元件，記憶體的儲存讀取刪除等等，若其飄移太大對於設計上的視窗範圍過大，這樣的設計範圍可能會導致元件崩壞。

在無機及有機電晶體中常見對偏壓耐壓度的研究像是給定閘極固定偏壓看其臨界電壓的漂移現象，如 pentacene [9][10]，P3HT [11]，a-sexithiophene [12]，和非晶矽[13]。在本篇論文中將藉由一些傳統有機場效電晶體的研究結果來定性解釋我們 SCLT 元件對偏壓耐壓度的結果。

在過去的一些研究[14]中，我們可以知道若給定閘極偏壓所造成的臨界電壓飄移現象可因去除固定閘極偏壓而回復。而導致臨界偏壓飄移的現象有很多機制，像是在介電層中的缺陷所造成的 trap，半導體與介電層接面的 trap，半導體本身自己的 trap，可自由移動的離子，帶電荷能態的產生，雙極子的行成[15]等。

在第四章的結果與討論中我們將著重於對雙極子如何造成 SCLT 臨界電壓漂移做定性上的解釋，因為雙極子在有機材料中形成後的壽命並不短[16][17][18]，所以在下次量測時我們可以看到其所造成的影響。以下介紹雙極子產生的機制。

當電洞因彼此經過聲子的交互作用可能形成雙極子(hh)_{BP}

$$h + h \rightarrow (hh)_{BP} \quad (2.23)$$

h: 電洞

因此我們可根據此反應寫出跟電洞濃度 N_h 有關的式子，如下：

$$dN_h/dt = -kN_h^2 + bN_{BP} \quad (2.24)$$

也可寫成

$$dN_h/dt = -\frac{N_h}{\tau} + bN_{BP} \quad (2.25)$$

$$\text{其中 } \tau^{-1} = N_h \sigma v_t \quad (2.26)$$

$$\rightarrow k = \sigma v_t \quad (2.27)$$

若用 Arrhenius theory 以及 trap cross section 來了解反應速率 k 與能障 E_B 的關係

[19][20] 可知



$$\sigma \propto \exp(-E_B/kT) \quad (2.28)$$

$$\rightarrow k \propto \exp(-E_B/kT) \quad (2.29)$$

N_{BP} : 雙極子的濃度

b : 常數，

v_t : 热溫度

σ : trap cross section

由上面的討論可知反應速率主要跟濃度和 E_B 有關，因此從反應式可知當 N_h 相對於 N_{BP} 為多數時，此反應式偏向於往右反應，即形成雙極子 N_{BP} 的速率較快；

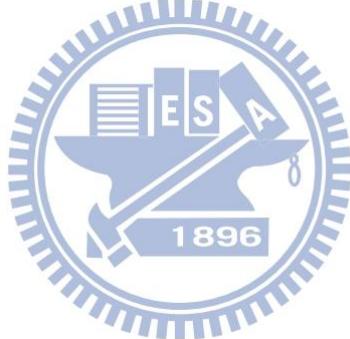
當 N_{BP} 相對於 N_h 為多數時，此反應式偏向於往左反應，即形成電洞 N_h 的速率較快。

電洞形成雙極子的機制如圖 2.3-1 所示，當自由移動的電洞與另一電洞可能因為經過獲得熱能或透過穿隧形成雙極子，其機率 P_B 被描述如下
藉由熱能形成雙極子

$$P_B = \exp(-E_B/kT) \quad (2.30)$$

藉由穿隧形成雙極子

$$P_B = \exp(-2R/R_0) \quad (2.31)$$



E_B : 庫侖位能障

R : 電洞與電洞間距

R_0 : 電洞波函數延伸距離

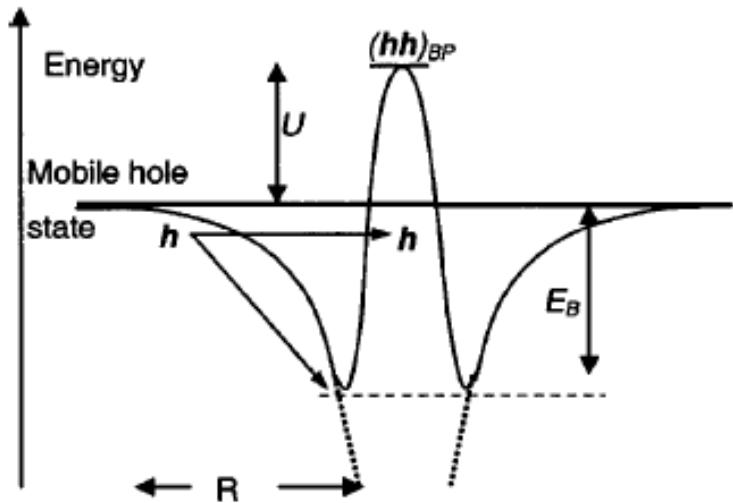


圖 2.3-1 雙極子形成示意圖

對(2.23)式平衡下的雙極子濃度可寫成

$$N_{BP}N_V = N_h^2 \exp(U/kT) \quad (2.32)$$

$$N_h + 2N_{BP} = N_0 \quad (2.33)$$



N_V : 有效電洞能態濃度

N_0 : 未形成任何雙極子下的電洞載子濃度

對我們的 P3HT 而言因為 U 並不很大因此電洞的 entropy 會限制雙極子的形成。

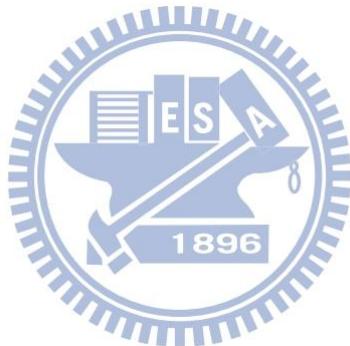
當 U 很小的話由(2.32)和(2.33)式可將 N_{BP} 近似為

$$N_{BP} = (N_0^2/N_V) \exp(U/kT) \quad (2.34)$$

由式(2.24)可推得當 $dN_h/dt = 0$ 時

$$b=k N_V \exp(-U/kT) \quad (2.35)$$

然而因偏壓所造成的臨界偏壓飄移是可恢復的，例如經過放置一段時間後可透過熱力學平衡使臨界偏壓回復，亦或是利用吸收接近能帶波長的光進行回復如下式所描述



第三章 實驗設置

3.1 介紹

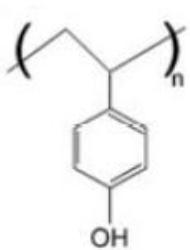
在本章中，將會詳細介紹化學藥材配置、基板準備、製程、量測儀器及量測內容。

3.2 化學藥材配置

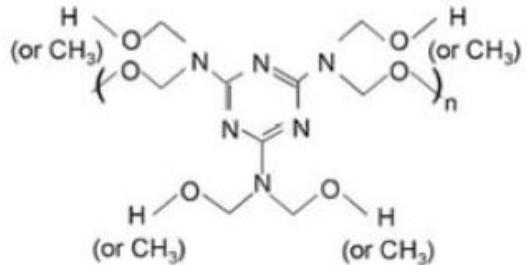
3.2.1 絝緣層



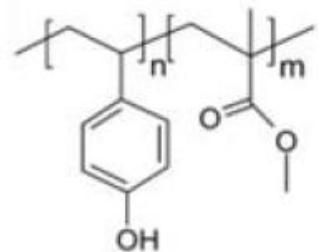
我們元件的絝緣層是以 PVP (poly(4-vinylphenol)) 與 cross linker PMF (poly(melamine-co-formaldehyde)methylated)做混合，優點為若使用 PVP 當作絝緣層其難被其它有機溶劑溶解。PVP 熔點為 360°C ，平均分子量為 250000，PMF 為 511。在絝緣層溶液的配置部分我們會將 PVP 溶於 PGMEA (Propylene glycol monomethyl ether acetate) 8wt% 一天，之後在加入 PMF，PVP 與 PMF 的重量百分比為 11:4 並靜置約 4 小時。然後我們會將其成膜於 ITO 基板 2000\AA ，接著退火 200°C 一個小時來完成 cross link，見圖 3.2.1-1。



**Poly-4-vinylphenol
(PVP)**



**Poly melamine-co-formaldehyde
(Cross-linking agent)**



PVP-co-PMMA

圖 3.2.1-1 PVP，PMF，和 PVP-PMMA 分子結構

3.2.2 主動層

元件主動層為電洞傳輸材料 P3HT (poly(3-hexylthiophene))。一般來說在有機材料中電洞的載子遷移率 μ_h 高於電子載子遷移率 μ_e [21]。而我們通常使用具高電洞載子遷移率 μ_h 的材料來當作主動層。

P3HT 因為其側鏈的烷基使得其擁有較好的溶解力，P3HT 主鏈為 thiophene，側鏈為己基。P3HT 以主鏈及側鏈間相對位置連接方式的不同可分為三種[22]，其一為尾對尾(TT)，其二為頭對頭(HH)，其三為頭對尾(HT)，如圖 3.2.2-1。

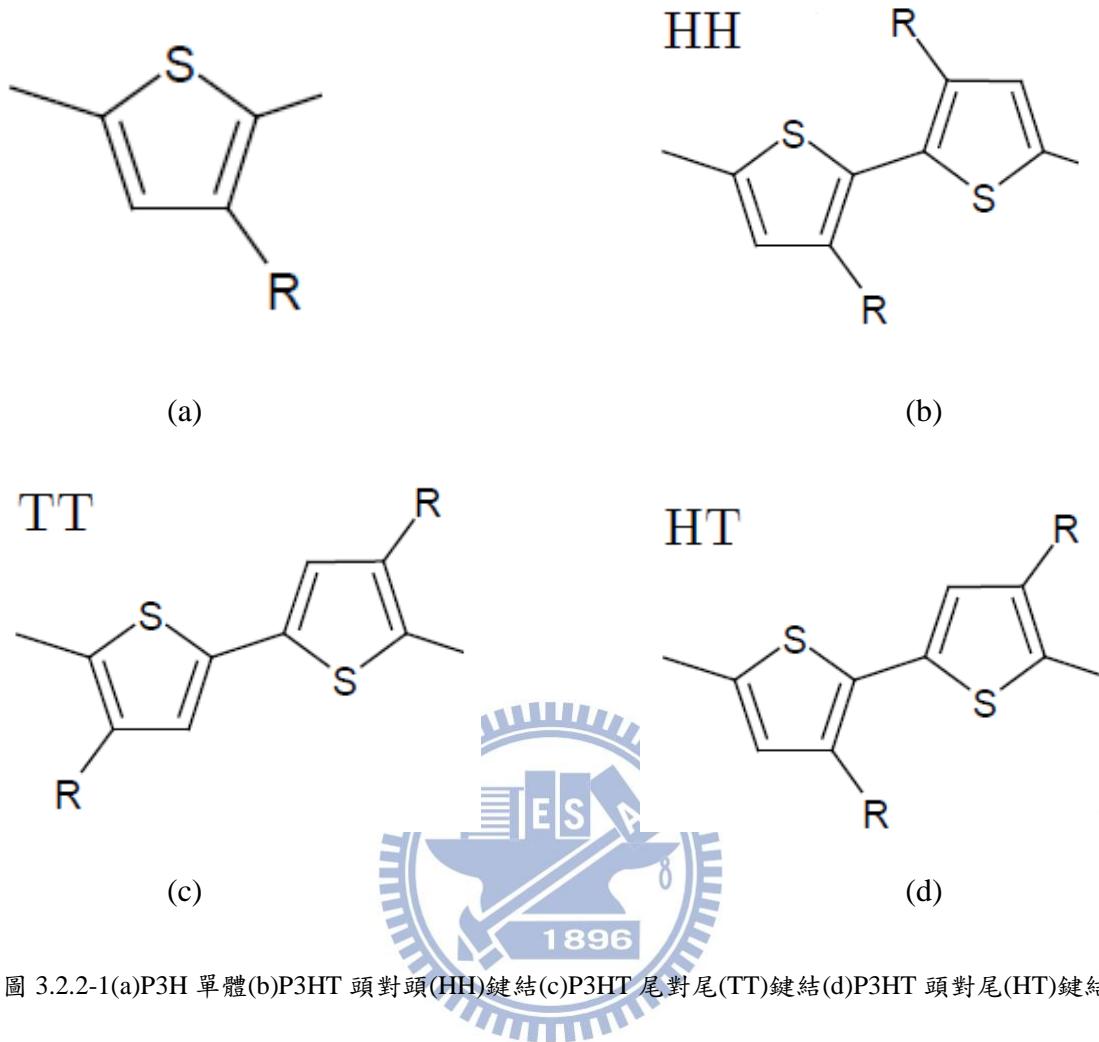


圖 3.2.2-1(a)P3H 單體(b)P3HT 頭對頭(HH)鍵結(c)P3HT 尾對尾(TT)鍵結(d)P3HT 頭對尾(HT)鍵結

P3HT 最主要的兩種連接方式為 HT 和 HH，如果 HT 和 HH 的比值低於 1 我們稱之為 RD-P3HT (regionrandom-P3HT)，如果 HT 和 HH 的比值高於 66 我們稱之為 RR-P3HT (regionregular-P3HT)，我們所購買的 P3HT 為 Aldrich Chemical Cooperation 所生產的 RR-P3HT。因為 RR-P3HT 有較多比例的 HT 在 P3HT 裡，這樣可以降低結構重新結晶所需要的活化能，因此可以增加 P3HT 的載子遷移率 [23]。我們購得的 RR-P3HT 平均子量為 87000，熔點為 238°C，HT 的比例高達 98.5%，且 LUMO/HOMO 分別為 3.0/5.2。

一般來說，共軛分子載子在主幹上的傳輸 (intra-molecular transport: conjugated direction) 有最大的載子遷移率 $\mu \sim 1000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ，其次為 π - π 堆疊的傳輸 (inter-molecular: hopping direction) $\mu \sim 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ，而載子在側鏈方向上 (alkyl stacking direction) 的傳輸則會受阻 $\mu \sim 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 。P3HT 如同大部分 polythiophene 在適當的基板上成膜後會自我組裝並結晶化形成二維共軛堆疊，當分子與分子堆疊再一起時，分子間的 π 軌域會互相重疊，因而增加 P3HT 載子遷移率 [24]。P3HT 如圖 3.2.2-2 有三種不同的堆疊方式，分別是 edge-on、face-on 與 vertical，在我們的結構中，孔洞外靠近基極處的 P3HT 排列主要為 edge-on，孔洞內靠近基極處 3 種排列皆有，孔洞內排列主要為 vertical。

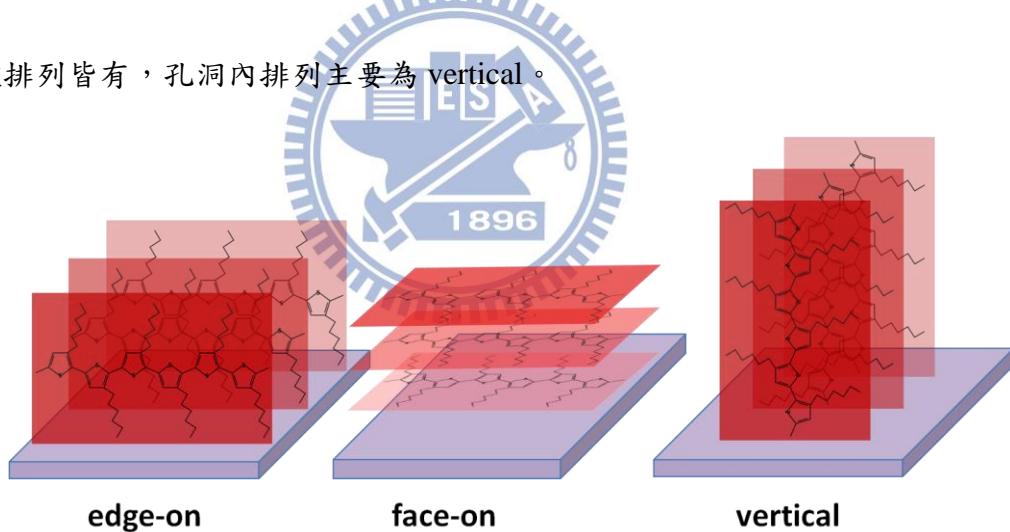


圖 3.2.2-2 P3HT 分子排列示意圖

3.3 基板之準備

我們的玻璃基板為 CORNING EAGLE 2000T。玻璃基板上長上一層 Indium Tin Oxide (ITO)，本實驗的 ITO 基板來源為安可光電公司，厚度約為 200nm，ITO

為一透光的電極，其穿透率可達 80~90%，電阻小於 $7\Omega/\text{cm}^2$ 。首先我們將 ITO 玻璃切成 $3\times 3\text{cm}^2$ ，為了避免表面的不平整而導致的散射和尖端放電現象，因此我們會進行一連串的步驟來清除表面的汙染和塵埃，下面介紹清洗 ITO 玻璃基板製做的流程。

步驟：

- (1) 將 ITO 玻璃基板浸於去離子水的水流中五分鐘。為了使基板表面上的塵埃移除。
- (2) 將 ITO 玻璃基板浸於丙酮並經過超音波震盪約十分鐘。為了去除基板上沾黏性汙染。
- (3) 將 ITO 玻璃基板浸於去離子水的水流中五分鐘。為了清洗掉上面步驟所造成汙染的溶液。
- (4) 將 ITO 玻璃基板浸於異丙醇溶液並經過超音波震盪約十分鐘。為了移除沾黏性的殘留物並做二次清洗。
- (5) 將 ITO 玻璃基板浸於去離子水的水流中五分鐘。為了清洗掉上面步驟所造成汙染的溶液。
- (6) 使用氮氣槍吹乾 ITO 玻璃基板上的水。
- (7) 將 ITO 玻璃基板放置於加熱到 120°C 的加熱板約五分鐘。為了去除殘留的水氣。



ITO 的圖形製做

為了做下電極，我們使用在實驗室設計的遮罩。下面步驟為在 ITO 玻璃基板製做 ITO 的圖形的步驟。

步驟：

(1) 將 ITO 玻璃基板放置於 170°C 的加熱板約 10 分鐘。此時趁熱快速將乾式光阻貼附於基板。

(2) 使用定義好電極圖案的光罩在紫外線下進行 32 秒的曝光。

(3) 配置 K₂CO₃ 溶液，把 50mg 的 K₂CO₃ 溶於 1000ml 的水，將基板浸沒其中顯影 50 至 80 秒，顯影會使未照到紫外線的光阻脫離，接著用去離子水沖洗，再使用無塵紙擦拭表面未照到紫外線的殘餘光阻以及顯影液。

(4) 將顯影好的基板用加熱 50°C 至 60°C 的鹽酸蝕刻掉未被光阻覆蓋的 ITO 約 50 秒。

(5) 使用 5wt% 的 NaOH 來清除照到紫外線的光阻最後用去離子水清洗。

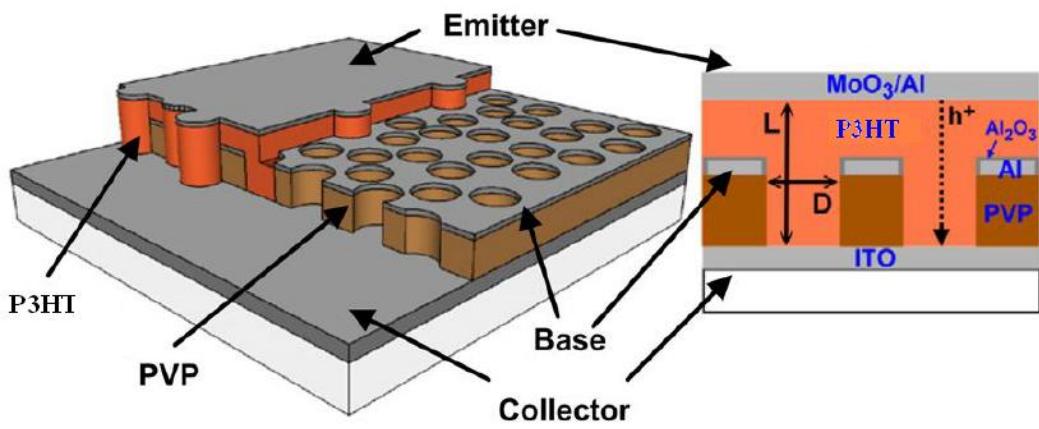
3.4 元件製程

空間電荷限制電晶體的製程如下，把定義好的 ITO 圖形經過如上述清洗 ITO 玻璃基板的步驟後，將元件送入手套箱氮氣環境下後，我們使用 100W 的氧電漿來處理清洗過後的 ITO 約 10 分鐘，目的是為了使 ITO 的表面平坦化，再將之前

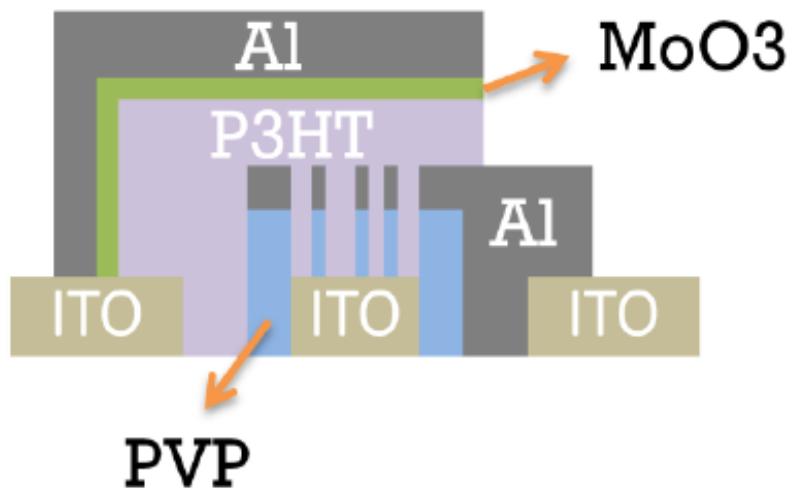
所介紹過配置好的 PVP 旋轉塗佈於 ITO 上，然後以 200°C 退火一個小時形成 2000Å 厚度的薄膜作為我們的絕緣層，配製 P3HT 溶液以 1.5wt% 溶於 CB (Chlorobenzene)，將其旋轉塗佈於 PVP 上後以 200°C 退火 10 分鐘，此層是為了能夠使 PS (polystyrene spheres) 小球附著，再用 xylene spin rinse 於 P3HT 上，使 P3HT 表面變得粗糙，這樣可以加強 P3HT 與 PS 小球的附著。接下來準備小球溶液，把直徑約 100nm 的 PS 小球溶於酒精稀釋到 0.4wt%。將我們的元件拿出手套箱放入配製好的小球溶液中 90 秒然後用酒精 rinse，並浸至於 220°C 的異丙醇 10 秒鐘，再迅速以氮氣槍吹乾。PS 小球會以非最密堆積隨機分佈於 P3HT 上，成為基極蒸鍍的遮罩。我們均勻鍍上 40nm 的鋁當作基極電極，然後用 3M Scotch 隱形膠帶將 PS 小球撕下。接著將元件送回手套箱，以功率 100W 的氧電漿乾蝕刻掉未覆蓋鋁金屬的 PVP，有鋁的部分受到氧電漿轟擊會形成一層薄的氧化鋁，並藉氧電漿提高 ITO 的公函數。準備 P3HT 溶液以 4.5wt% 溶於 CB，用旋轉塗佈的方式使其成膜在孔洞化結構上當作我們元件的主動層，再退火 200°C 約 10 分鐘形成 350nm 厚度的薄膜。蒸鍍 MoO₃ 約 100nm 之後再鍍上鋁電極 40nm 當作射極，最後進行封裝。整個元件完成後面積大約為 1mm²。元件完成後的圖與製程示意圖，分別如圖 3.4-1 與圖 3.4-2。

若為經過自組裝分子處理的元件其製程與前面不同處在於，蝕刻掉 PVP 後我們將元件泡入 OTS (Trichloro(octadecyl)silane) 溶於甲苯的自組裝分子溶液，濃度為 0.01M 浸泡時間為 1 小時 30 分鐘，接著用甲苯溶液 rinse，rinse 完後烤 200°C

約 1 小時，之後後面步驟與蝕刻掉 PVP 後面的步驟相同。



(a)



(b)

圖 3.4-1(a)SCLT 元件結構圖(b)SCLT 元件結構側視圖

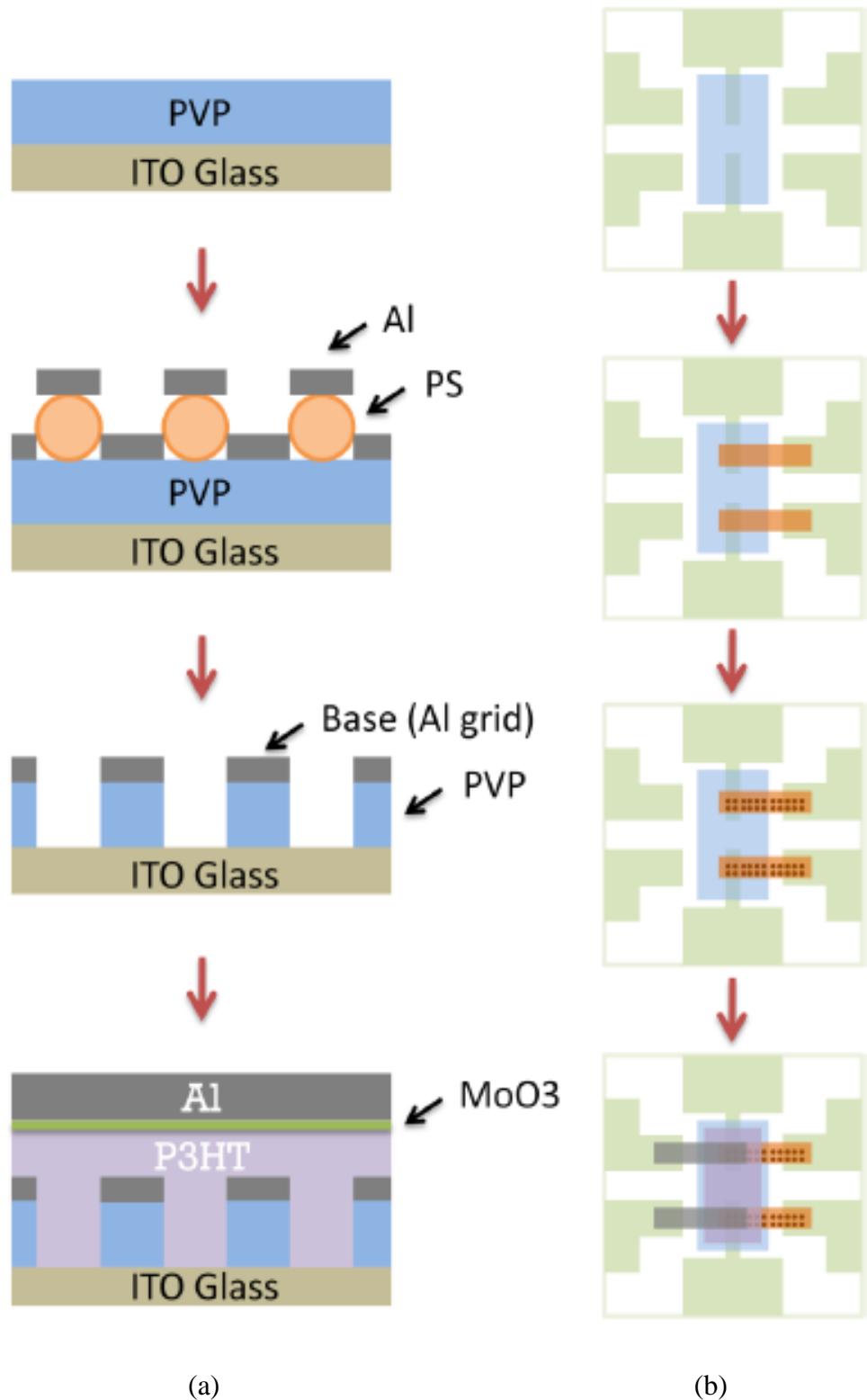


圖 3.4-2(a)SCLT 製程側視圖(b)SCLT 製程俯視圖

3.5 量測

3.5.1 量測儀器介紹

在量測偏壓耐壓度上我們在大氣下的量測儀器是使用 Agilent E5270B，如圖 3.5.1-1，量測時元件是在有封裝的情況下量測，並且保存於手套箱，在氮氣環境下我們用的量測儀器是 Agilent 4145B，量測時元件是在有封裝的情況下量測，並且保存於手套箱，如圖 3.5.1-2，AC 交流訊號產生器我們是用 Tektronix AFG3022，如圖 3.5.1-3。



圖 3.5.1-1 Agilent E5270b



圖 3.5.1-2 Agilent 4145B

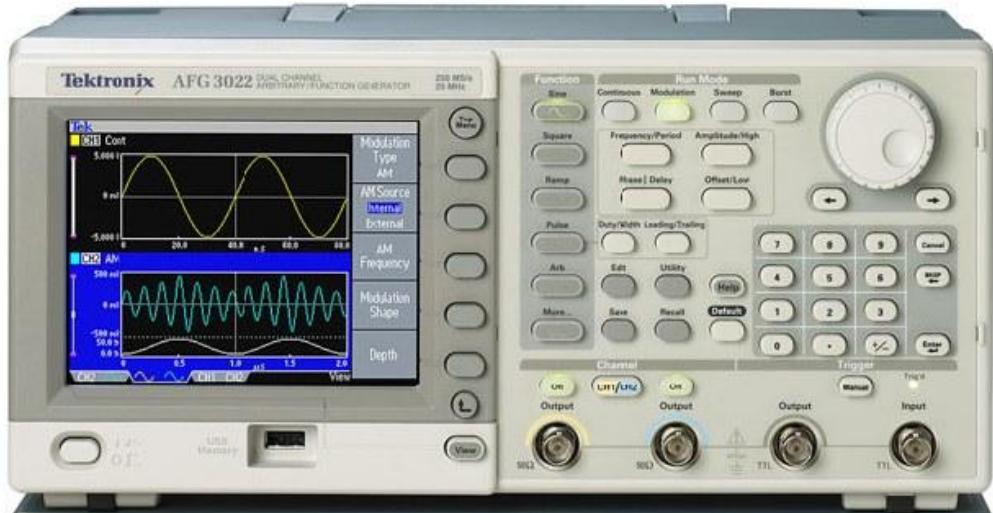


圖 3.5.1-3 Tektronix AFG3022

3.5.2 電性量測

基本的電性量測我們分為上注入和下注入，在這邊定義電極上注入情形時 MoO₃/Al 為射極代號 E，ITO 為集極代號 C，Al 為基極代號 B，當元件為上注入時，電洞從 MoO₃/Al 注入至 ITO，上注入的元件我們又分為無自主裝分子 OTS 處理過和有 OTS 處理過。欲得知 I_C-V_{CE} 時改變基極 V_{BE} 的電壓從 -0.9V 間隔 0.35V 至 1.2V，掃 V_{CE} 從 0V 至 -1.5V 量測對應的 I_C，I_E，I_B，欲得知 I_C-V_{BE} 時改變操作電壓 V_{CE} 從 0V 間隔 -0.5V 至 -1.5V，掃 V_{BE} 從 -1.2 至 1.2V 量測對應的 I_C。當元件為下注入時我們重新定義 ITO 為射極代號 E，MoO₃/Al 為集極代號 C，Al 為基極代號 B，當元件為下注入時，電洞從 ITO 注入至 MoO₃/Al 並做與上注入相同的量測。



偏壓耐壓度我們主要探討臨界電壓 V_t 的飄移現象，對 V_t 的萃取我們是在 V_{CE} 固定為 -1.5V 下，J_C 用 log scale 表示並對 V_{BE} 作圖，下面我們用圖 3.5.2-1 做說明。

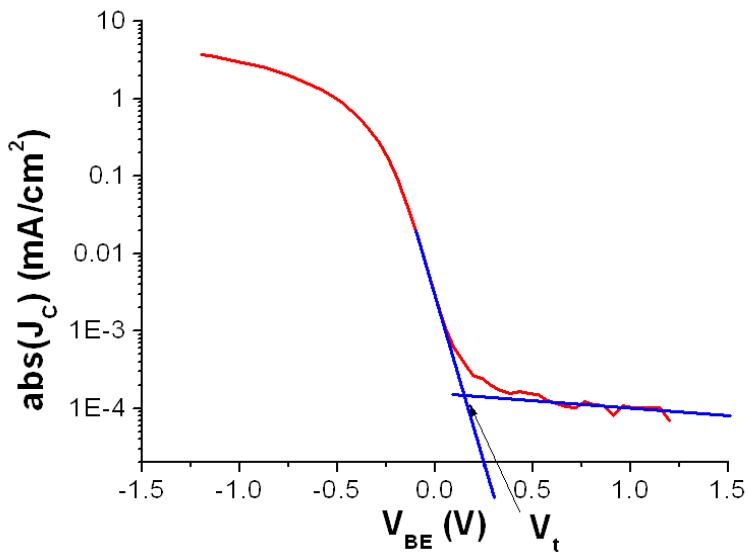


圖 3.5.2-1 V_t 萃取示意圖

紅線為實際量測的線，我們在元件 V_{BE} 為 $-1.2V$ 至 $1.2V$ 間找紅線二次微分最接近於 0 的點做為反曲點，並在圖上找到其對應的斜率將它 fitting 出來如藍色線所示，然後在圖上 off 區 V_{BE} 為 $0.8V$ 至 $1.2V$ 處 fitting 出一條回歸線，一樣用藍色線所示，兩線的交點即定義為 V_t ，而 $V_t(\text{final})$ 扣掉 $V_t(\text{initial})$ 我們定義為 δV_t 。

為了確定 V_t 的飄移，是跟偏壓有關係，所以我們也簡單地測試環境穩定度，分別在一般大氣，及氮氣環境下。在一般大氣環境下且元件封裝的情況，置於大氣環境下一段時間後，時間的長短大約為 7 小時，觀察在 V_{CE} 為 $-1.5V$ 時的 I_C - V_{BE} 變化。在手套箱且元件封裝的情形下，置於氮氣環境下一段時間後，時間的長短大約為 15 天，我們觀察在 V_{CE} 為 $-1.5V$ 時的 I_C - V_{BE} 對時間的變化。

對於偏壓耐壓的條件，我們分為下列幾種偏壓條件。在一般大氣環境下，給定基極 V_{BE} 為 $-1V$ ，作為 on-state 上注入直流偏壓耐壓度的條件。在一般大氣及

手套箱環境下，給定 V_{BE} 為-1V 且給定 V_{CE} 為-1.5V，作為元件 on-state 直流偏壓操作下，上注入和下注入的偏壓耐壓度的條件。在手套箱環境下，元件經過自主裝分子處理過後，給定 V_{BE} 為-1V 且給定 V_{CE} 為-1.5V，作為元件 on-state 直流偏壓操作下，上注入偏壓耐壓度的條件。前述所說偏壓條件偏壓時間皆給至 3500 秒並且量測此段時間內各時間點的 I_C - V_{BE} 觀察 δV_t 對時間的改變量，並於 3500 秒後不給任何偏壓條件做相同量測及觀察。

在一般大氣環境下，給定基極 V_{BE} 為 1V，作為 off-state 上注入直流偏壓耐壓度的條件。在一般大氣及手套箱環境下，給定 V_{BE} 為 1V 且給定 V_{CE} 為-1.5V，作為元件 off-state 直流操作下，上注入和下注入的偏壓耐壓度的條件。在手套箱環境下，元件經過自主裝分子處理過後，給定 V_{BE} 為 1V 且給定 V_{CE} 為-1.5V，作為元件 off-state 直流偏壓操作下，上注入偏壓耐壓度的條件。前述所說偏壓條件偏壓時間皆給至 3500 秒並且量測此段時間內各時間點的 I_C - V_{BE} 觀察 δV_t 對時間的改變量，並於 3500 秒後不給任何偏壓條件做相同量測及觀察。

在一般大氣及手套箱環境下，固定量測時間 1500 秒給定不同 V_{BE} 偏壓但固定 V_{CE} 為-1.5V，作為元件 off-state 直流操作下，上注入偏壓耐壓度的條件，看 δV_t 在固定時間下對不同 δV_{BE} 偏壓的改變量。 δV_{BE} 的算法是在 V_{CE} 固定為-1.5V 下， J_C 用 linear scale 表示並對 V_{BE} 作圖，下面我們用圖 3.5.2-2 做說明。

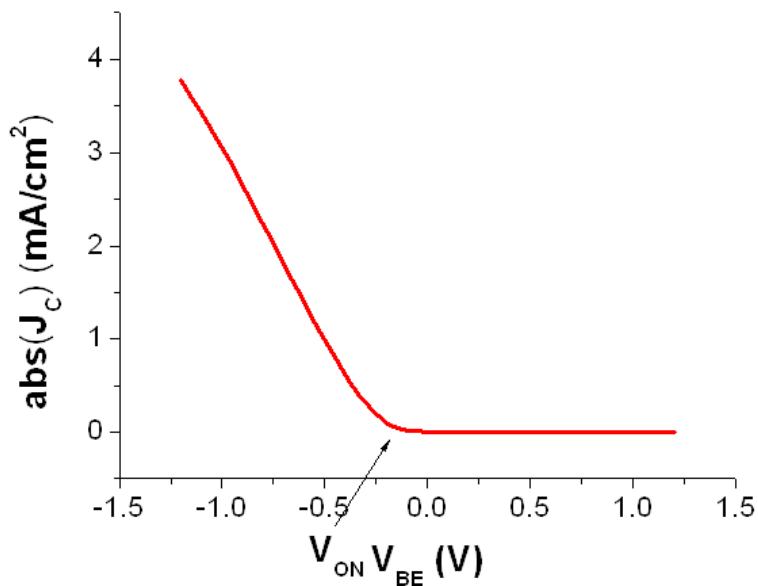


圖 3.5.2-2 V_{on} 萃取示意圖



紅線為實際量測的線，我們在元件 V_{BE} 為 $-1.2V$ 至 $1.2V$ 間找紅線二次微分最

大值處定義為 V_{on} ， V_{BE} 減掉 V_{on} 即為 δV_{BE} 。

在一般大氣環境下，對交流偏壓耐壓度的量測，交流偏壓耐壓度的測試上我們給定 V_{BE} 為 $-1V$ 至 $1V$ 的方波訊號並給定固定 V_{CE} 為 $-1.5V$ ，作為元件交流操作情況下，上注入偏壓耐壓度的條件，然後量測 I_C-V_{BE} 並看其 δV_t 對時間的改變量。

第四章 結果與討論

在本章中將對第三章的量測做結果與討論的說明。基本的電性量測上注入且無自主裝分子 OTS 處理過的元件電性結果如圖 4-1

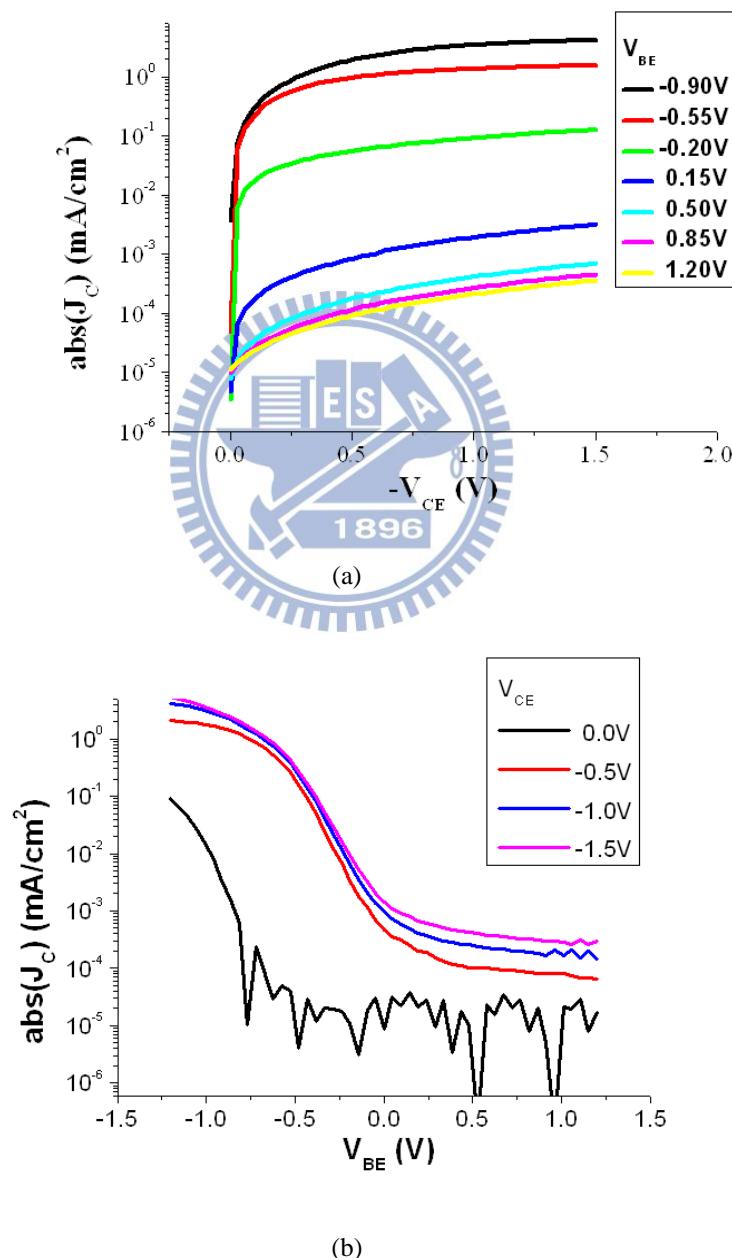


圖 4-1(a)無 OTS 處理過元件上注入 J_C - V_{CE} 電性圖(b)無 OTS 處理過元件上注入 J_C - V_{BE} 電性圖

下注入且無自主裝分子 OTS 處理過的元件電性結果如圖 4-2

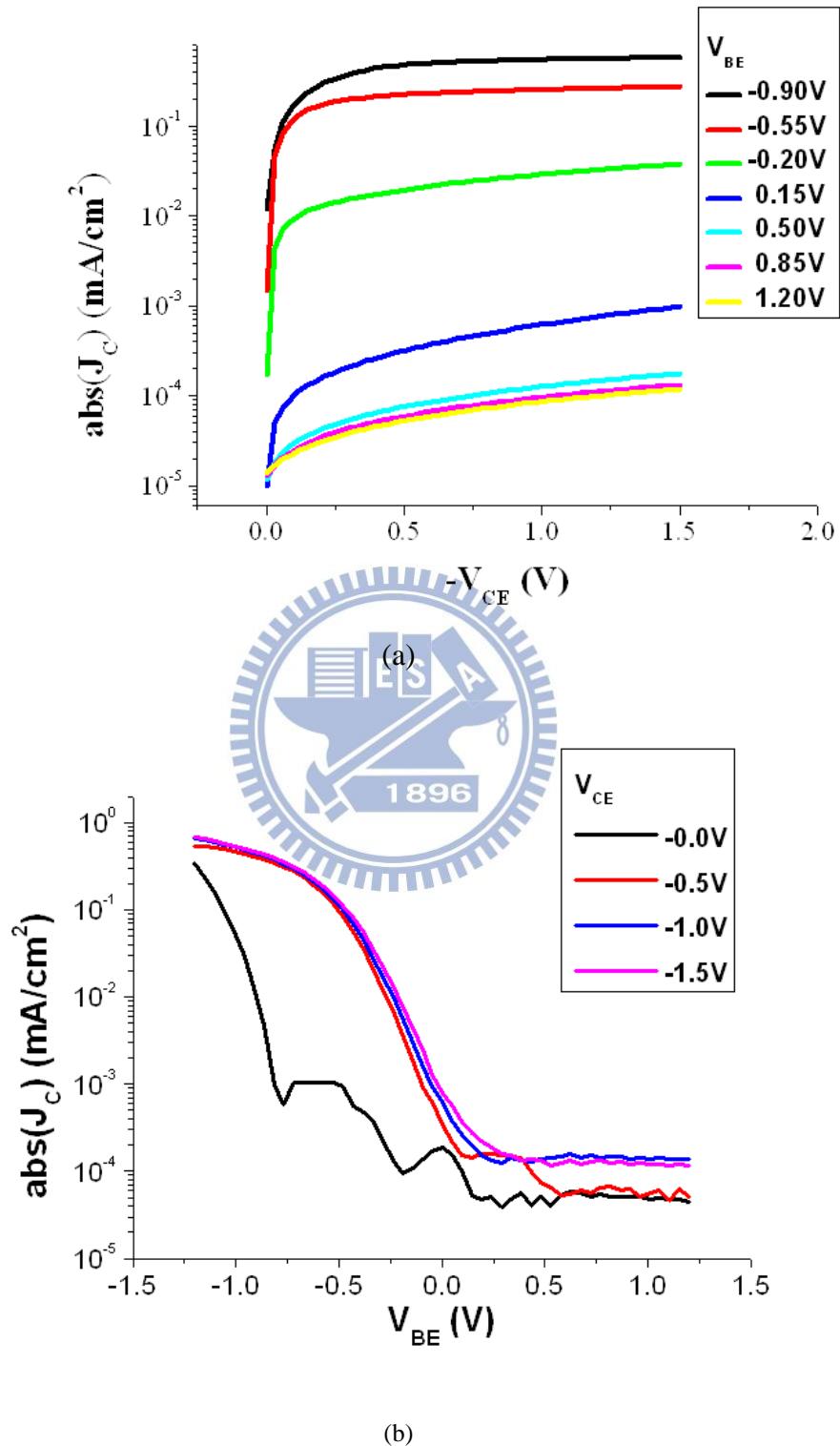


圖 4-2(a)無 OTS 處理過元件下注入 J_C - V_{CE} 電性圖(b)無 OTS 處理過元件下注入 J_C - V_{BE} 電性圖

上注入且有自主裝分子 OTS 處理過的元件電性結果如圖 4-3

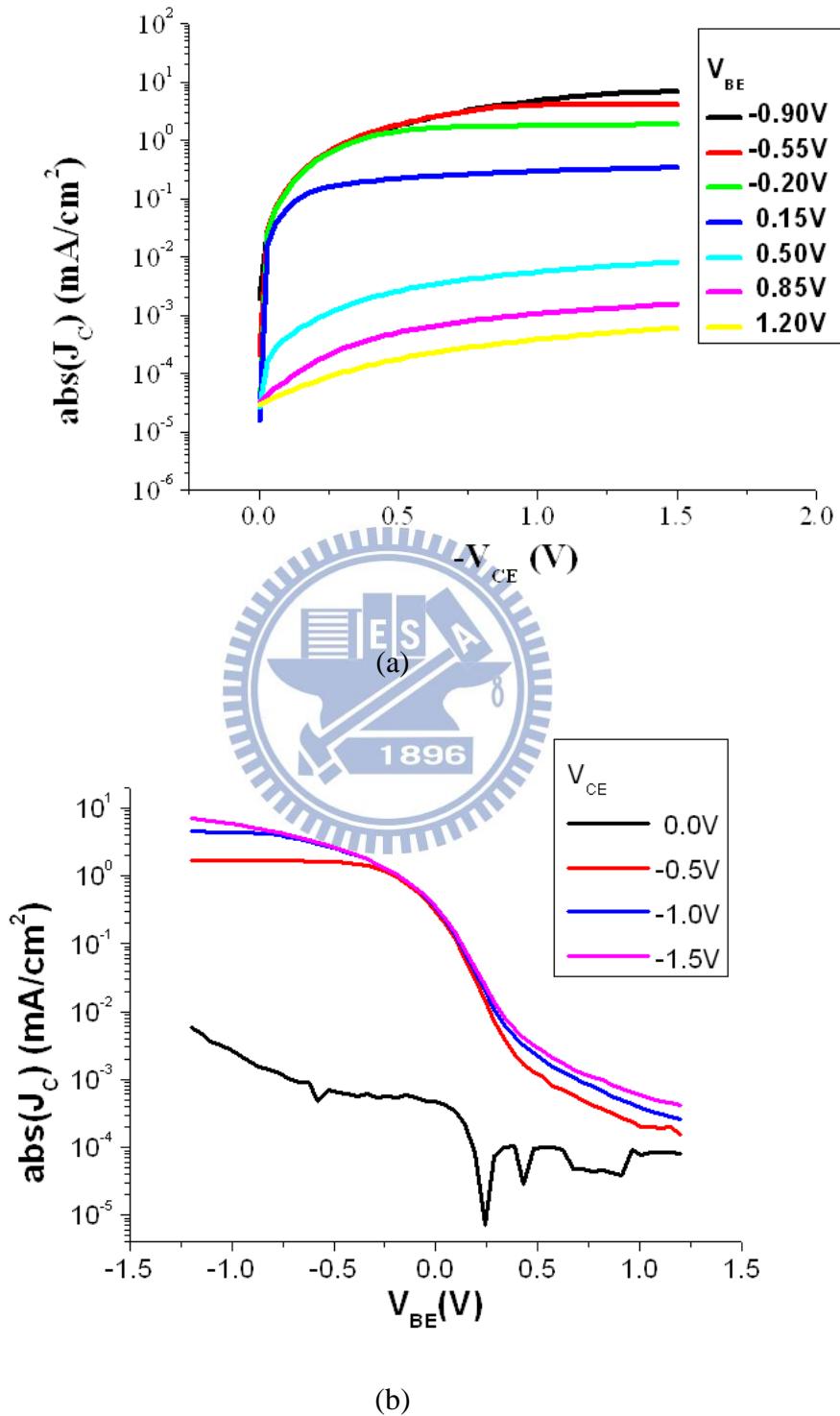


圖 4-3(a)有 OTS 處理過元件上注入 J_c - V_{CE} 電性圖(b)有 OTS 處理過元件上注入 J_c - V_{BE} 電性圖

針對大氣環境下穩定度方面的量測， I_C - V_{BE} 如圖 4-4。我們可以看出在時間為 7 個小時內，若元件良好封裝且在大氣環境的情況下，當 V_{CE} 為 -1.5V 時，重複量測 I_C - V_{BE} 可觀察到其 δV_t 約為 0.008V，電流變化比約為 0.3%。

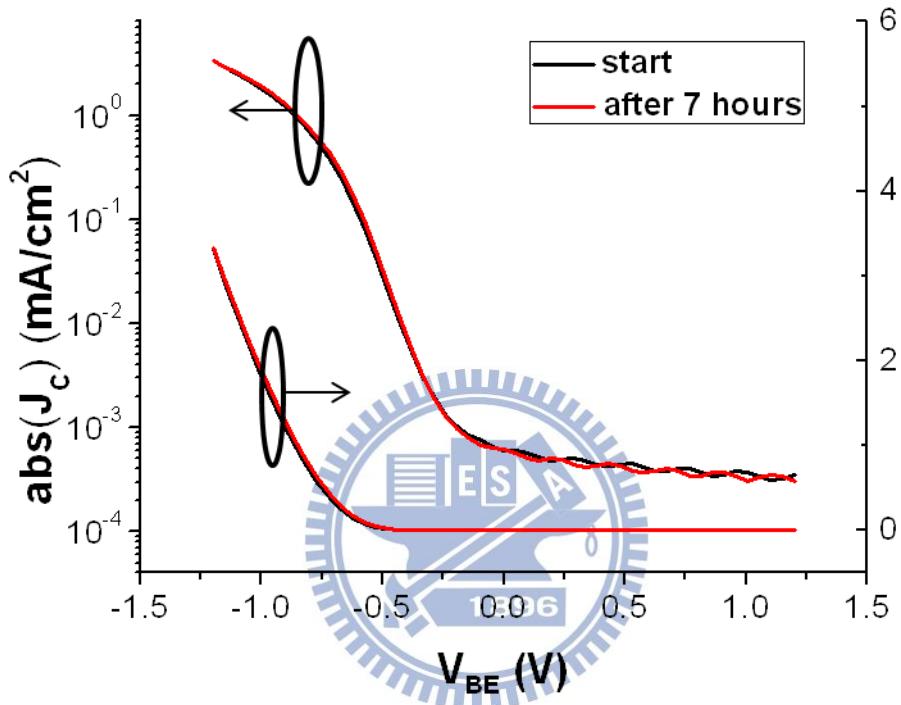
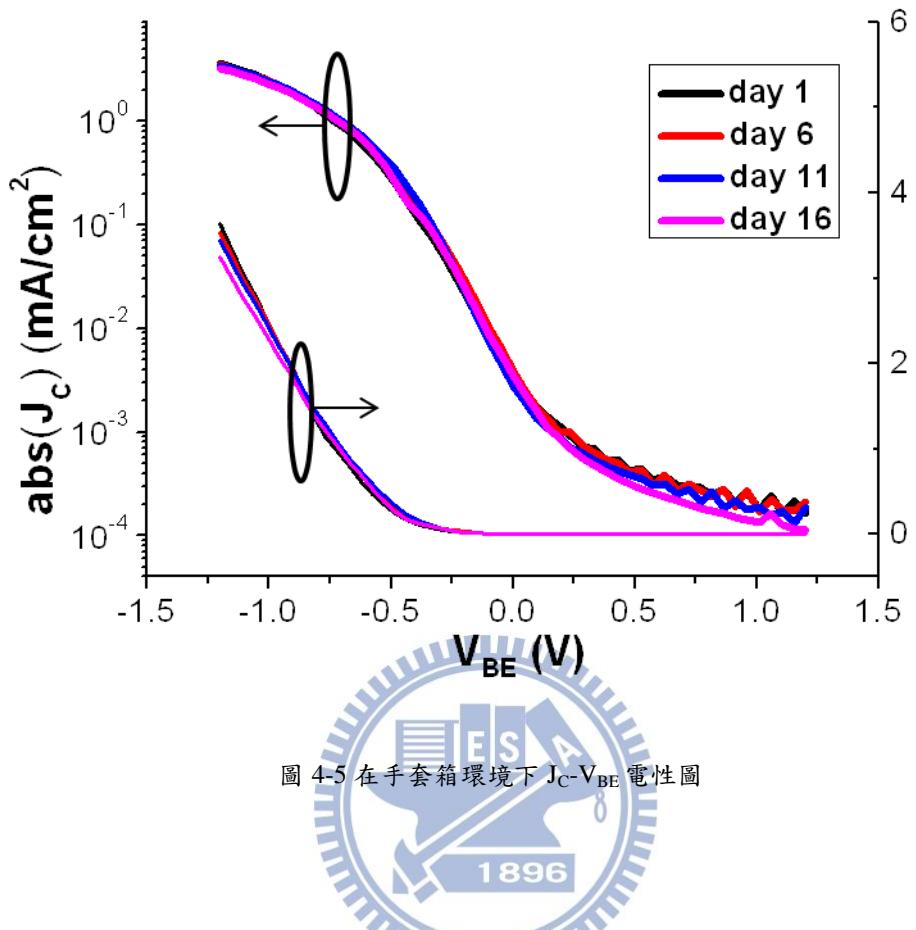


圖 4-4 在大氣環境下 J_C - V_{BE} 電性圖

對手套箱環境穩定度的測試方面，如圖 4-5。我們可以看出在時間經過 5 天時，若元件良好封裝且於手套箱的情況下，當 $V_{CE}=-1.5V$ 時，重複量測 I_C - V_{BE} 可觀察到其 δV_t 約為 -0.008V，電流變化比約為 -2.7%，因此我們可推測不管是在大氣或手套箱環境量測，在 7 小時內 δV_t 的絕對值小於 0.008V，電流變化比的絕對值小於 0.3%，而之後我們探討因偏壓所造成的 V_t 變化皆不會小於上述所述之值，所以若在此段時間內所做的偏壓耐壓度量測，可排除水氧所造成的問題。



偏壓耐壓穩定度方面，若於一般環境下，當元件 on-state 時，上注入偏壓耐壓度的偏壓條件給定 V_{BE} 為-1V，量測時固定 V_{CE} 為-1.5V 掃 V_{BE} 電壓從-1.2V 至 1.2V 量測其對應的 I_C 值，看其在時間 3500 秒內 δV_t 的變化，之後觀察回復一個小時 δV_t 的回復情況，可以看到如圖 4-6 的變化

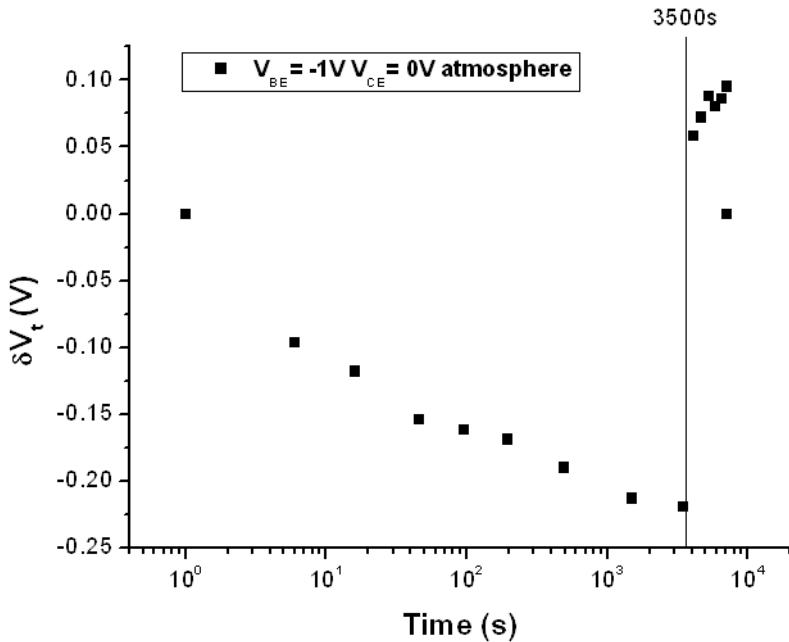


圖 4-6 一般環境下 on-state 上注入偏壓條件 δV_t 對時間(sec)作圖



由圖我們可以看到 δV_t 會隨著給負偏壓的時間增加而下降，當 3500 秒時 δV_t 的偏移量約為 -0.225V，在經過 3500 秒後，我們不給任何偏壓，進行回復性的量測，可發現 δV_t 會快速回復，且 δV_t 會隨恢復時間越長而上升，若在其後進行連續多次的量測，可使 δV_t 回復為接近於 0。

定性上的說明如下，若給 V_{BE} 負偏會導致正電荷在基極處累積，由第二章 2.3 節的說明我們可知，累積的正電荷因負偏壓使圖 2.3-1 的 E_B 值變小並使 U 值變大，並由(2.34)式可知這樣會使正雙極子更容易形成且更穩定，因此導致正雙極子增加，一般來說形成正雙極子的載子遷移率遠小於電洞載子遷移率 [25][26]，因此會滯留於基極增加電洞通過基極所需克服的位能障，產生類似屏

蔽效應的作用，使得下次量測時， δV_t 會更往負值方向偏移，而偏壓時間給得越久正雙極子產生越多，使屏蔽作用越強。若不給 V_{BE} 偏壓後，由第二章 2.3 節的說明可知，此時由於過多的正雙極子因圖 2.3-1 位能 U 值變小，使得正雙極子釋放出電洞載子，因而導致 δV_t 往正值方向回復。

若於一般環境及手套箱環境下，當元件於 on-state 且在操作情況下，上注入偏壓耐壓度的偏壓條件給定 V_{BE} 為 -1V， V_{CE} 為 -1.5V，量測時固定 V_{CE} 為 -1.5V，掃 V_{BE} 從 -1.2V 至 1.2V 量測其對應的 I_C 值，看其在時間 3500 秒內 δV_t 的變化，之後觀察回復一個小時 δV_t 的回復情形，可以看到如圖 4-7 的變化。

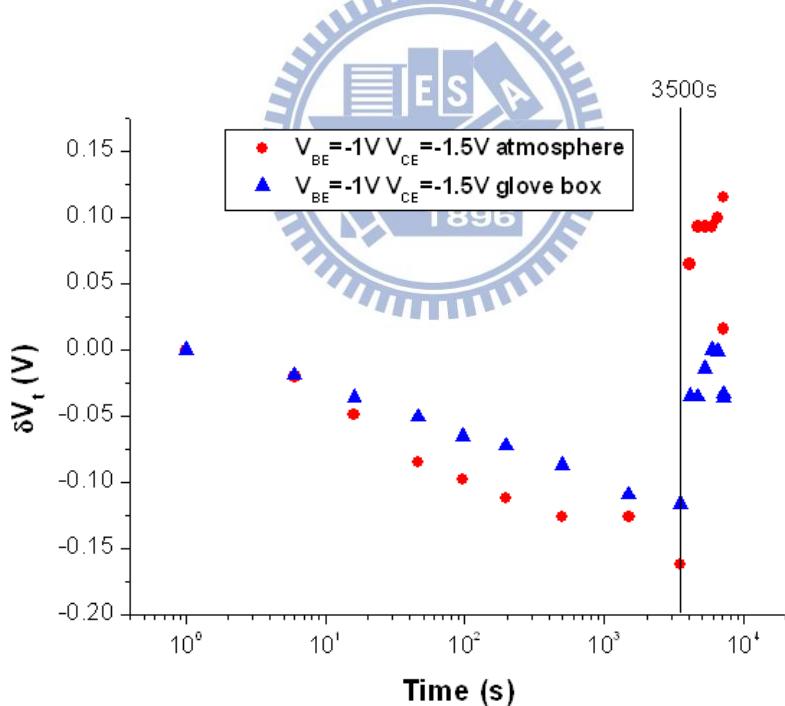


圖 4-7 手套箱與一般環境下 on-state 上注入操作偏壓條件 δV_t 對時間(sec)作圖

由圖我們可以看到 δV_t 會隨著給負偏偏壓的時間增加而下降，當在一般大氣

環境下偏壓時間為 3500 秒時， δV_t 的偏移量約為 -0.16V，當在手套箱環境下偏壓時間為 3500 秒時， δV_t 的偏移量約為 -0.1V，在經過 3500 秒後，我們不給任何偏壓，進行回復性的量測，可發現兩種環境下 δV_t 皆會快速回復，且 δV_t 會隨恢復時間越長而上升，若在其後進行連續多次的量測，皆可使 δV_t 回復為接近於 0。

我們可發現在手套箱的偏壓耐壓穩定度上比在一般大氣環境下還好，原因可能為在無塵室的手套箱環境的溫度為恆溫且較低，然而於一般大氣環境下溫度可能變動且較高，所以在手套箱環境的 δV_t 偏移較小並且擾動程度較低。

比較 on-state 的三個偏壓情況如圖 4-8，我們可以得知，不管是在大氣環境下或是手套箱環境下，偏壓給定 V_{BE} 為 -1V 且 V_{CE} 為 -1.5V 其 δV_t 偏移會來得比只有給 V_{BE} 為 -1V 的 δV_t 偏移還小。

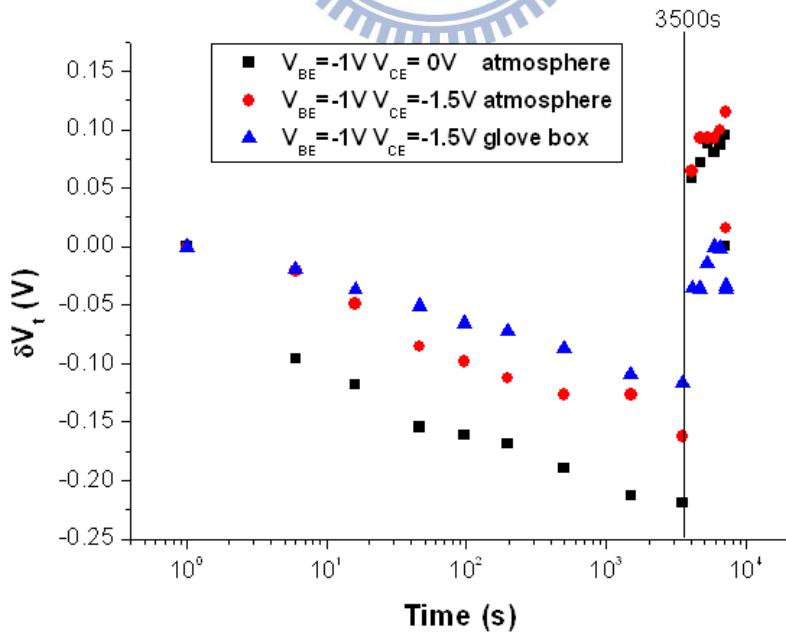


圖 4-8 on-state 不同操作偏壓條件 δV_t 對時間(sec)比較圖

原因我們解釋如下，因為給操作偏壓 V_{CE} 為-1.5V 時，會受到 Poole-Frenkel 效應[27][28]的影響導致庫侖位能障 E_B 值變小，以及因注入電洞的干擾使雙極子較容易釋放出電洞，所以往集極方向的電子位能會有較大幅度的上升，使得正雙極子容易往集極方向釋放出電洞載子，因此雙極子的形成變的比較困難，屏蔽效應就會下降， δV_t 的偏移因而變小。

若元件皆在手套箱裡的情形下，觀察元件於 on-state 時且在操作情況下，比較不同注入方式及製程對偏壓耐壓度的反應。對於上注入與下注入，下注入以特別以 BI 表示，電極定義請見第三章 3.5.1 節，偏壓耐壓度的條件皆給定 V_{BE} 為-1V 且 V_{CE} 為-1.5V，量測時固定 V_{CE} 為-1.5V，掃 V_{BE} 電壓從-1.2V 至 1.2V 量測其對應的 I_C 值，看其在給偏壓時，時間 3500 秒內 δV_t 的變化，之後觀察不給偏壓時，回復一個小時的 δV_t 變化。對於元件有加 OTS 處理過後的元件如第三章 3.4 節所提，在手套箱環境下，給定上注入偏壓條件 V_{BE} 為-1V 且 V_{CE} 為-1.5V，量測時固定 V_{CE} 為-1.5V，掃 V_{BE} 電壓從-1.2V 至 1.2V 量測其對應的 I_C 值，看其在給偏壓時，時間 3500 秒內 δV_t 的變化，之後觀察不給偏壓時，回復一個小時的 δV_t 變化。其結果如圖 4-9

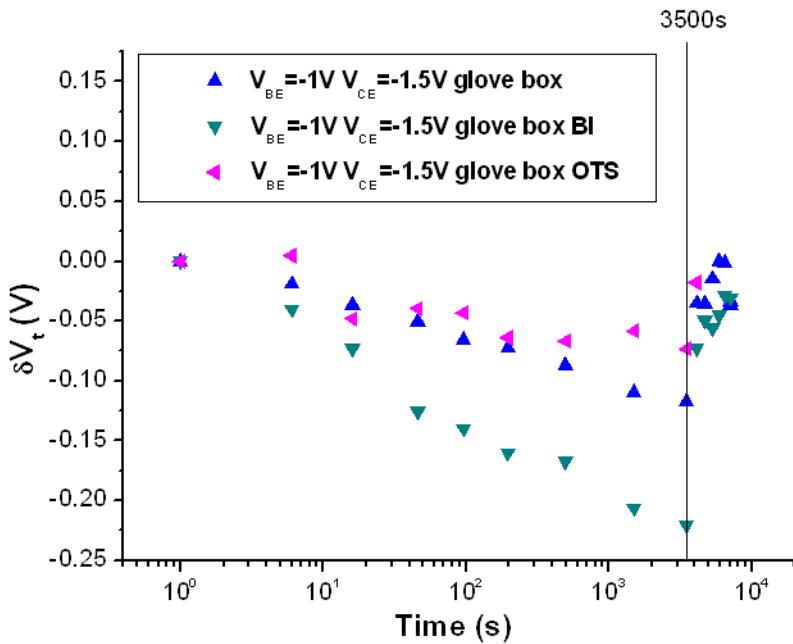


圖 4-9 手套箱環境下不同注入與製程條件 on-state 操作偏壓 δV_t 對時間(sec)比較圖



我們可發現下注入跟上注入比較起來，下注入 δV_t 負偏移量較多約為 $-0.225V$ 且回復較慢，上注入 δV_t 約為 $-0.12V$ ，而 OTS 的情況為 δV_t 偏移最小者約為 $-0.07V$ 。原因我們解釋如下，因為在我們的元件中下注入通常比上注入更不好注入電洞，如之前提到的電性圖，如圖 4-1 和圖 4-2 所示，因為較少的電洞注入，可使雙極子較不容易受到碰撞的干擾而釋放出電洞，因此屏蔽作用較強， δV_t 負偏移量較大。有加入 OTS 這種自組裝分子的元件，其對 P3HT 的排列較好，會增加孔洞外靠近基極處 P3HT edge-on 方向的排列，孔洞內會增加 vertical 方向的排列，從文獻[29][30][31]中，可知分子排列越有序越不容易形成雙極子，因此屏蔽效應較弱， δV_t 負偏移量最小。

若於一般環境下，當元件 off-state 時，下注入偏壓耐壓度的偏壓條件給 V_{BE} 為 1V 作為 off-state 直流偏壓耐壓度的條件，對我們 I_C - V_{BE} 的量測為固定 V_{CE} 為 -1.5V，掃 V_{BE} 電壓從 -1.2V 至 1.2V 量測其對應的 I_C 值，看其在時間 3500 秒內 δV_t 的變化，之後觀察回復一個小時的 δV_t 變化，可以看到如圖 4-10 的變化

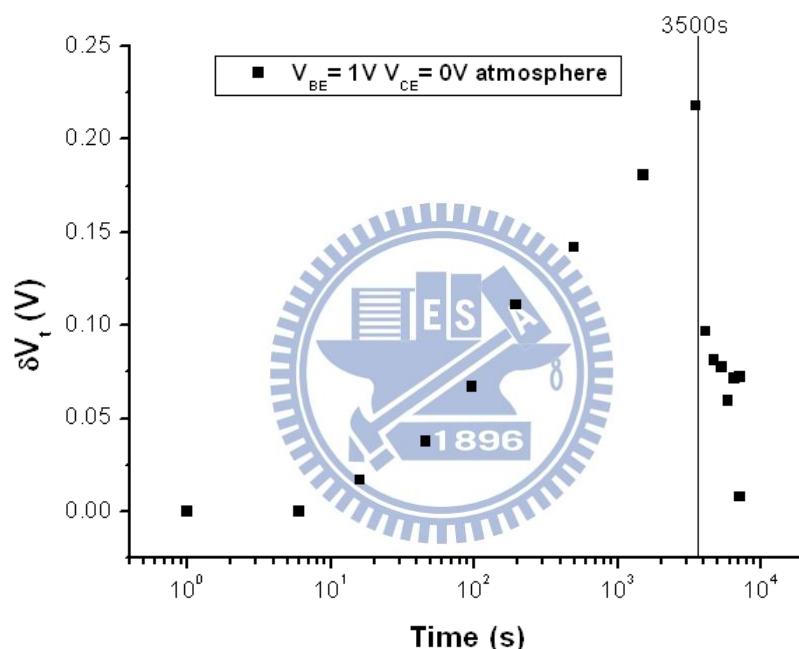


圖 4-10 一般環境下 off-state 上注入偏壓條件 δV_t 對時間(sec)作圖

由圖我們可以看到 δV_t 會隨著給正偏偏壓的時間增加而上升，當 3500 秒時 δV_t 的偏移量約為 0.22V，在經過 3500 秒後，我們不給任何偏壓，進行回復性的量測，可發現 δV_t 會快速回復但相較於 on-state 回復較慢些，且 δV_t 會隨恢復時間越長而下降，若在其後進行連續多次的量測，可使 δV_t 回復為接近於 0，一般在

一個小時左右 δV_t 可回復為原值。

定性上的說明如下，若給 V_{BE} 正偏會因正偏壓使圖 2.3-1 的 E_B 值變大並使 U 值變小，由(2.34)式可知這樣會使原本存在於基極的雙極子變的較不穩定且釋放出電洞載子，所以雙極子更不會滯留於基極，因此可降低電洞通過基極所需克服的位能障，減少屏蔽效應，使得下次量測時， δV_t 會往正值方向偏移，而偏壓時間給得越久則雙極子造成的屏蔽作用越弱， δV_t 會更往正值方向偏移。若不給 V_{BE} 偏壓後，此時在基極的 U 值變大使雙極子重新行成，因而導致 δV_t 往負值方向回復。

若於一般環境下及手套箱環境下，當元件於 off-state 且在操作情況下，偏壓耐壓度的偏壓條件給定 V_{BE} 為 1V， V_{CE} 為 -1.5V，量測時固定 V_{CE} 為 -1.5V，掃 V_{BE} 從 -1.2V 至 1.2V 量測其對應的 I_C 值，看其在時間 3500 秒內 δV_t 的變化，之後觀察回復一個小時 δV_t 的回復情形，可以看到如圖 4-11 的變化

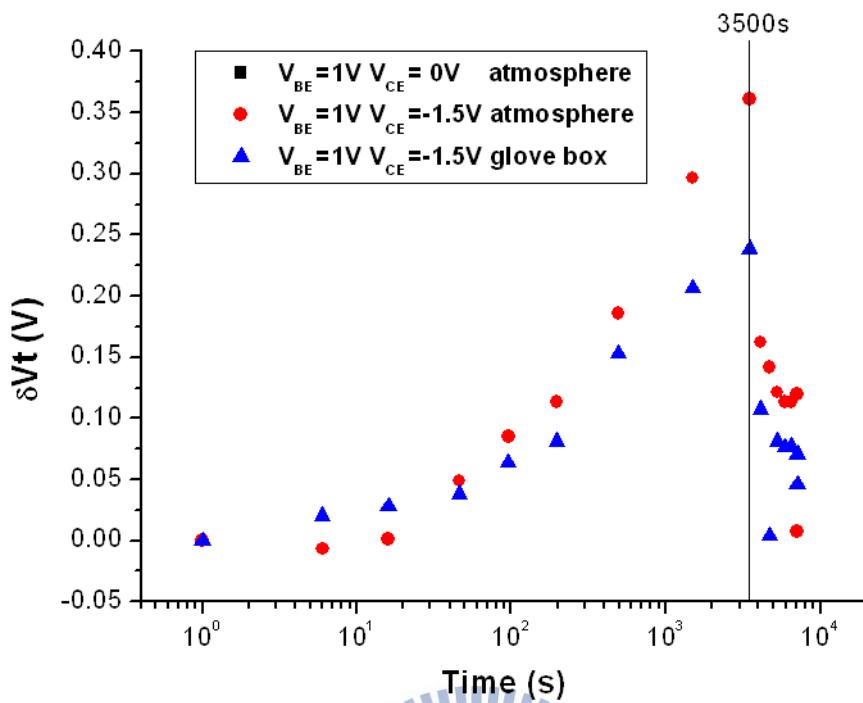


圖 4-11 手套箱與一般環境下 off-state 上注入操作偏壓條件 δV_t 對時間(sec)作圖

由圖我們可以看到 δV_t 會隨著給正偏偏壓的時間增加而上升，當在一般大氣環境下偏壓時間為 3500 秒時， δV_t 的偏移量約為 0.36V，當在手套箱環境下偏壓時間為 3500 秒時， δV_t 的偏移量約為 0.24V，在經過 3500 秒後，我們不給任何偏壓，進行回復性的量測，可發現兩種環境下 δV_t 皆會隨時間回復，若在其後進行連續多次的量測，皆可使 δV_t 回復為接近於 0。

我們可發現在手套箱的偏壓耐壓穩定度上比在一般大氣環境下還好，原因可能為在無塵室的手套箱環境的溫度為恆溫且較低，所以手套箱雙極子就不容易釋放出電洞載子，然而於一般大氣環境下溫度可能變動且較高，所以在手套箱環境的 δV_t 偏移較小並且擾動程度較低。

比較 off-state 的三個偏壓情況如圖 4-12，我們可以得知，不管是在大氣環境下或是手套箱環境下，偏壓給定 V_{BE} 為 1V 且 V_{CE} 為 -1.5V 其 δV_t 的偏移會來得比只有給 V_{BE} 為 1V 的 δV_t 的偏移還大。

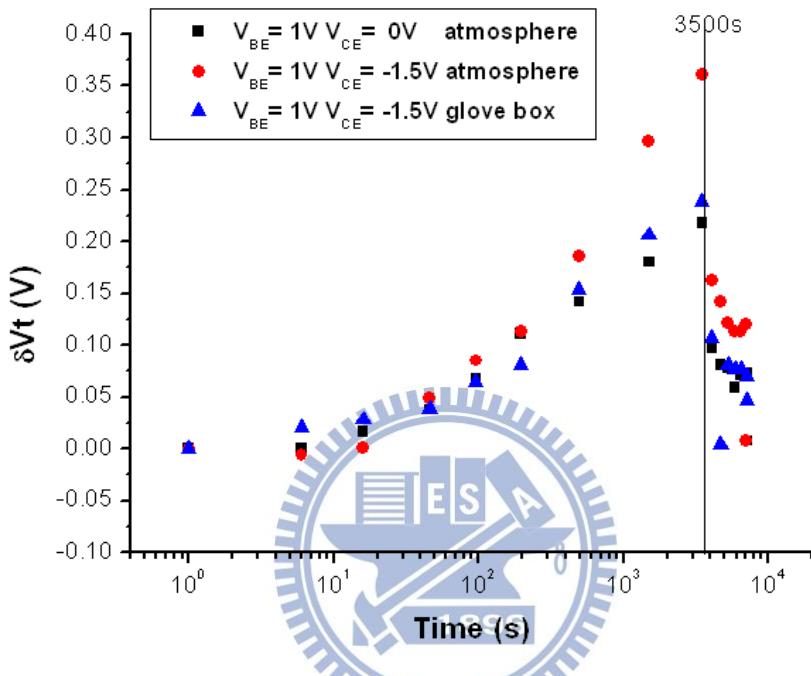


圖 4-12 off-state 不同操作偏壓條件 δV_t 對時間(sec)比較圖

原因我們解釋如下，因為雙極子釋放出電洞載子除了受到正偏壓還會受到操作偏壓 V_{CE} 為 -1.5V 時 Poole-Frenkel 效應的影響，其導致庫侖位能障 E_B 值變小以及因注入電洞的干擾使雙極子較容易釋放出電洞，因為給 V_{CE} 負偏壓會使往集極方向電子位能有較大幅度的上升，使得正雙極子更容易往集極方向釋放出電洞載子，屏蔽效應就會下降，所以對於 off-state 的 δV_t 的偏移因而增加。

若元件皆在手套箱裡的情形下，觀察元件於 off-state 時且在操作情況下，比

較偏壓耐壓度對不同注入方式及製程的反應。對於上注入與下注入(BI 表示)，皆給定偏壓耐壓度的條件 V_{BE} 為 1V 且 V_{CE} 為 -1.5V，量測時固定 V_{CE} 為 -1.5V，掃 V_{BE} 電壓從 -1.2V 至 1.2V 量測其對應的 I_C 值，看其在給偏壓時，時間 3500 秒內 δV_t 的變化，之後觀察不給偏壓時，回復一個小時 δV_t 的變化。對於元件有加 OTS 處理過後的元件如第三章 3.4 節製程所提，在手套箱環境下，給定上注入偏壓耐壓度的條件 V_{BE} 為 1V 且 V_{CE} 為 -1.5V，量測時固定 V_{CE} 為 -1.5V，掃 V_{BE} 電壓從 -1.2V 至 1.2V 量測其對應的 I_C 值，看其在給偏壓時，時間 3500 秒內 δV_t 的變化，之後觀察不給偏壓時，回復一個小時的 δV_t 變化。其結果如圖 4-13。

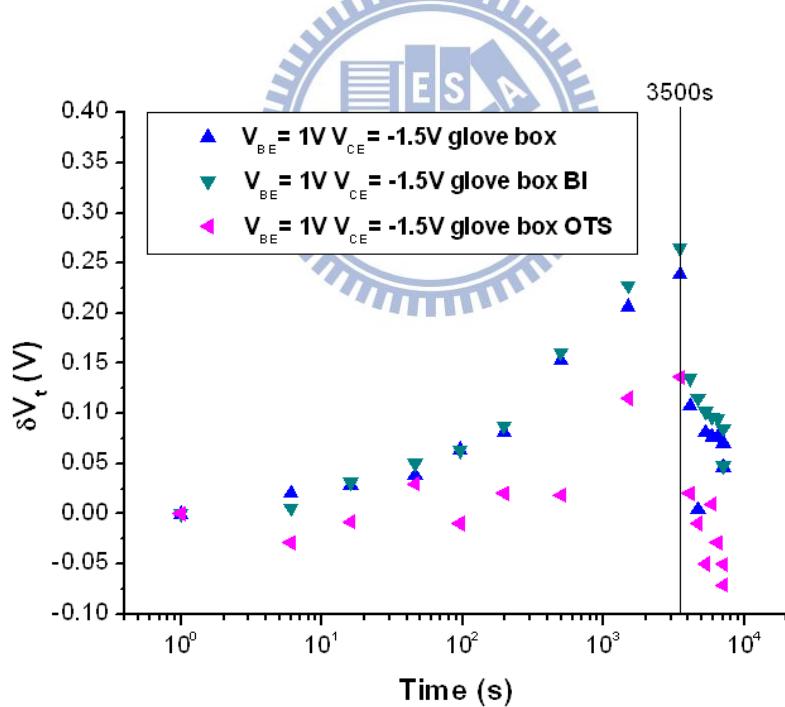


圖 4-13 手套箱環境下不同注入與製程條件 off-state 操作偏壓 δV_t 對時間(sec)比較圖

我們可發現 off-state 有操作偏壓時下注入跟上注入比較起來，下注入 δV_t 正

偏移量約為 0.275V 上注入 δV_t 約為 0.25V，而 OTS 的情況為 δV_t 正偏移量最小者約為 0.125V。原因我們解釋如下，因為在我們的元件在 off-state 有操作偏壓時，元件為關的狀態所以受到注入影響較少，因此上下注入的 δV_t 差不多，並沒有一定的關係。有加入 OTS 這種自組裝分子的元件，其對 P3HT 的排列較好，如同之前所提分子排列較有序越不容易形成雙極子，使原本在基極的雙極子相對上比較少，所以加入偏壓後相對前者釋放較少的電洞載子，因此屏蔽效應減弱程度較少，其 δV_t 正偏移量最小。

若一般大氣及手套箱環境下，固定量測時間給定不同 V_{BE} 偏壓但固定 V_{CE} 為 -1.5V，作為元件 off-state 直流操作下偏壓耐壓度的條件，看 δV_t 對固定時間 1500 秒下不同 δV_{BE} 偏壓條件的改變量，如圖 4-14

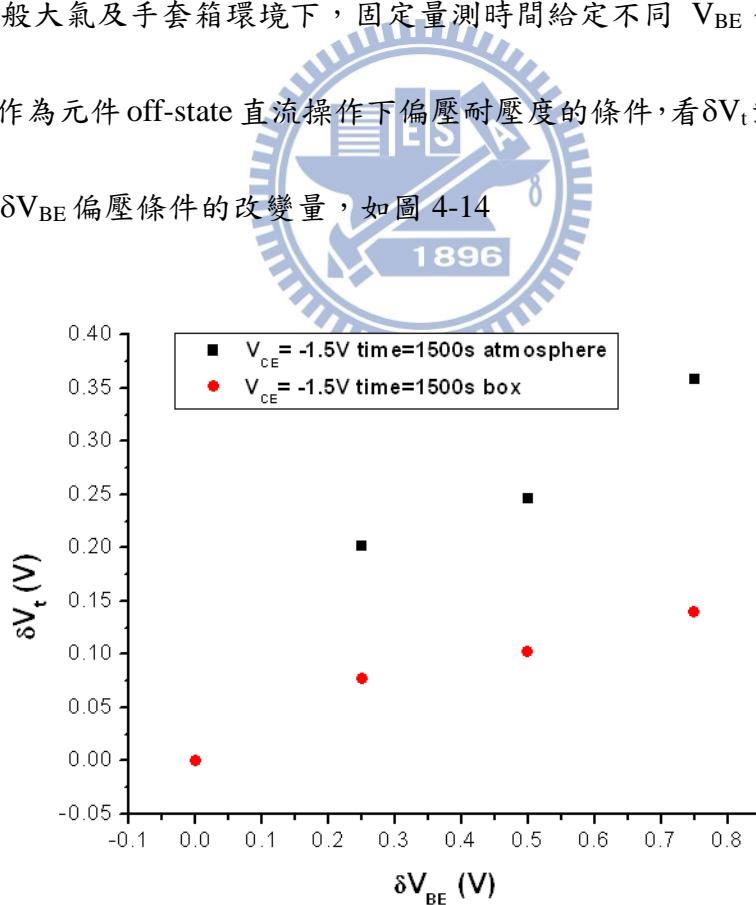


圖 4-14 手套箱與一般環境下 off-state 上注入操作偏壓 δV_t 對時間(sec)比較圖

從圖我們可看出，當 δV_{BE} 越大則 δV_t 的變化量也越大，若由之前的推論可知當 δV_{BE} 給越正偏會使圖 2.3-1 的位能 U 值變得越小，因此使雙極子的量越少， δV_t 往正值的改變量越大，而在手套箱的環境下 δV_t 變化最小，可能為手套箱環境較穩定且低溫。

下面為對在一般大氣環境下的偏壓耐壓度的量測，AC 偏壓耐壓度的測試上我們給定基極 V_{BE} 為-1V 至 1V 的方波訊號並改變不同的頻率條件 1Hz，30Hz，60Hz 且給定固定操作偏壓 V_{CE} 為-1.5V，作為元件交流偏壓操作情況下偏壓耐壓度的條件，然後量測 I_C - V_{BE} 並看 δV_t 值對時間的改變量，在 5000 秒後我們進行回復性的量測，如圖 4-15。

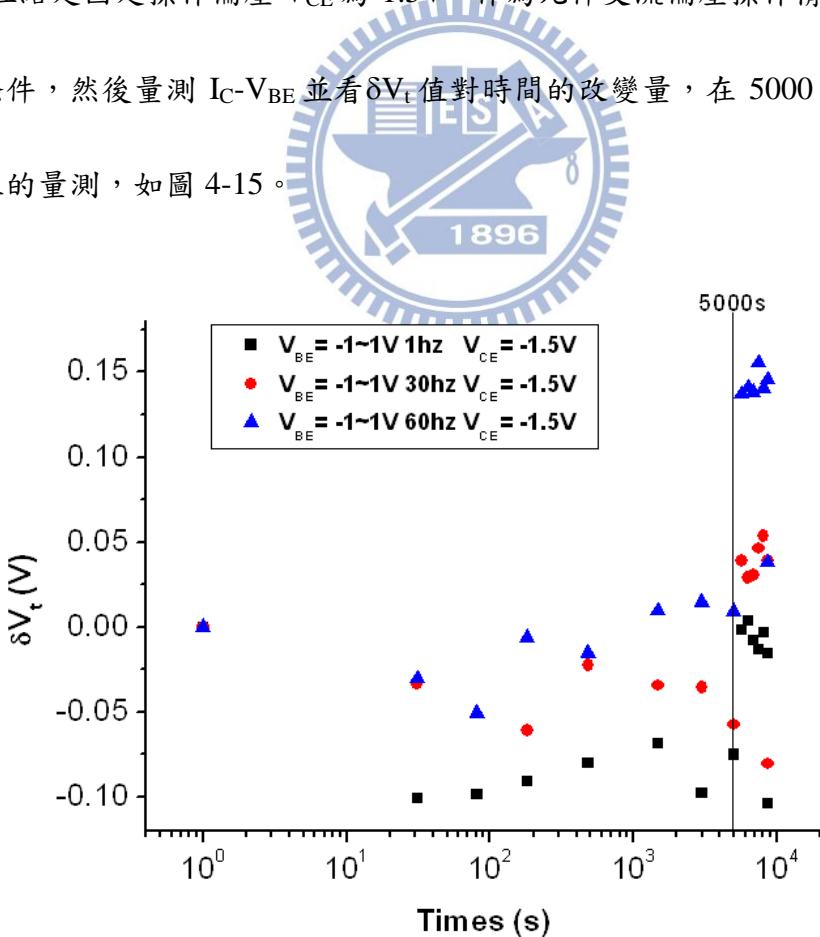
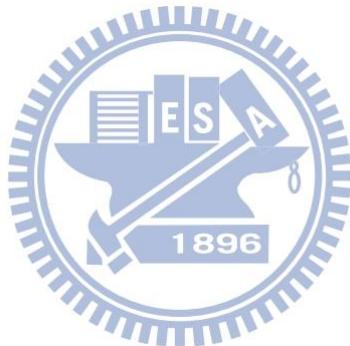


圖 4-15 不同頻率 AC 交流偏壓條件 δV_t 對時間(sec)比較圖

我們可觀察到在低頻時 δV_t 值會是偏向為負值，頻率越高時 δV_t 偏向負值的量會越小。原因可能為當低頻時形成雙極子是比較容易的，所以 δV_t 值偏向為負值，但當高頻時此效應就會被減少。



第五章 結論與未來發展

5.1 結論

本論文為研究空間電荷限制電晶體(space-charge-limited transistor, SCLT)偏壓耐壓穩定度的成果。目的在於了解我們元件本身的偏壓穩定度並改善之，盡量使 δV_t 不管在怎樣的偏壓情況下其絕對值越小越好。我們改變不同的注入方式及製程並且改變偏壓條件，從第四章結果與討論可得知，有 OTS 處理過的元件在上注入操作偏壓情況下(V_{CE} 為-1.5V)不管是 on-state (V_{BE} 為-1V)或 off-state (V_{BE} 為 1V)， δV_t 偏移量皆為最小。在手套箱環境下 on-state，給定上注入偏壓耐壓度的條件 V_{BE} 為-1V 且 V_{CE} 為-1.5V，時間 3500 秒時 δV_t 約為-0.07V，並且可快速回復。在手套箱環境下 off-state，給定上注入偏壓耐壓度的條件 V_{BE} 為 1V 且 V_{CE} 為-1.5V，時間 3500 秒時 δV_t 約為-0.125V，並且可快速回復。AC 偏壓耐壓度方面，在手套箱環境下 V_{BE} 為-1V 至 1V 的方波交流訊號，且在操作偏壓情況下 V_{CE} 為-1.5V 時， δV_t 則偏向為負值，當頻率增加可以減少此情況。在解釋方面我們引用雙極子的概念來解釋 δV_t 的偏移，其似乎可以解釋我們的結果，因此若能減少雙極子在基極的量或避免其累積及釋放即可使 δV_t 偏移量變小。

5.2 未來發展

我們研究偏壓耐壓度，在未來運用於驅動主動式陣列有機發光二極體(active matrix organic light emit diode, AMOLED)上是相當重要的，在未來當我們的 SCLT 整合到 AMOLED 當作驅動元件時，元件 δV_t 的飄移除了影響元件開關特性，也會影響其亮度表現，因此 δV_t 隨時間的飄移對其所能夠使用的偏壓範圍甚至到整個整合元件的壽命有很大的關聯。所以在未來我們除了努力改進 SCLT 元件，使其 δV_t 飄移趨近於 0 以外，也會試著找出更精確可推得其 δV_t 與時間的關係，此

對若要運用於商業產品來說，做加速測試是很重要的。並且在不同偏壓的偏壓條件我們將會做更詳細的探討，此有助於我們在電路設計上修正 δV_t 的飄移所造成的影响與了解元件適用的偏壓範圍。



在未來關於如何減少元件臨界偏壓的偏移，我們可以透過改善元件的製程來達到，例如可以將元件改成 MoO_3/Al 當作下注入的電極增加其注入電流，以及找到上自組裝分子層最優化的條件，並將主動層使用刮刀塗佈的方式讓排列更加規則減少雙極子的形成，當然臨界偏壓的偏移除了雙極子的效應，也跟我們元件基極鋁電極受到氧電漿轟擊形成的氧化鋁缺陷有關，所以在未來我們會使用原子層沉積法(Atomic Layer Deposition, ALD)來長出氧化鋁減少缺陷。

而其他未來的工作像是量測方面，由我們的結果與討論可以知道，臨界偏壓的偏移仍未達到飽和，因此在未來除了加長時間量測，也會對回復的量測做更細

部的探討，增加回復量測的量測密度，並由此可得知元件的壽命時間，另外我們也可嘗試改變元件溫度對其量測，這樣可以知道溫度對我們元件偏壓耐壓度的影響，也可了解臨界偏壓的偏移形成機制與溫度的關係。



参考文献

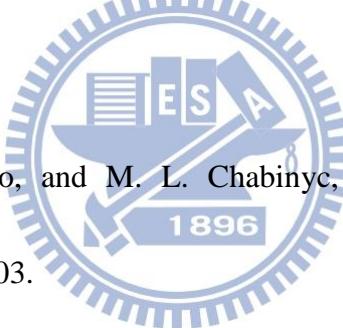
- [1] Ute Zschieschang, R. ThomasWeitz, Klaus Kern, and Hagen Klauk, *Appl. Phys. A* (2009) 95: 139–145
- [2] H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang and J.Heeger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 16, 578
- [3] I. Kymissis, *Organic Field Transistors*, Chapter5, Springer (2009)
- [4] K. Kudo et al., *thin Solid Films*, 331, 51 (1998)
- [5] K. K. Ng, *Complete guide to semiconductor devices*, IEEE press, New York, 2002
- [6] Hameed A. Al Attar and Andy P. Monkman, *Adv. Funct. Mater.* 2006, 16, 2231–2242
- [7] M. A. Lambert, *Phys. Rev.* 1956, 103, 1648.
- [8] M. A. Lambert, and P. Mark, *Current Injection in Solids*, Academic Press, New York, 1970
- [9] H. W. Zan and S. C. Kao, *IEEE Electron Device Lett.*, vol. 29, no. 2, pp. 155–157, Feb. 2008.
- [10] T. H. Kim, C. K. Song, J. S. Park, and M. C. Suh, *IEEE Electron Device Lett.*, vol. 28, no. 10, pp. 874–876, Oct. 2007.
- [11] S. C. Wang, J. C. Lou, B. L. Liou, R. X. Lin, and C. F. Yeh, *J. Electrochem. Soc.*, 58

vol. 152, no. 1, pp. G50–G56, Nov. 2004.

- [12] H. L. Gomes, P. Stallinga, F. Dinelli, M. Murgia, F. Biscarini, D. M. de Leeuw, T. Muck, J. Geurts, L. W. Molenkamp, and V. Wangner, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 84, no. 16, pp. 3184–3186, Apr. 2004.

- [13] S. Sambandan, L. Zhu, D. Striakhilev, P. Servati, and A. Nathan, *IEEE Electron Device Lett.*, vol. 26, no. 6, pp. 375–377, Jun. 2005.

- [14] Y. R. Liu, R. Liao, P. T. Lai, Senior Member, IEEE, and R. H. Yao, *IEEE TRANSACTIONS ON DEVICE AND MATERIALS RELIABILITY*, VOL. 12, NO. 1, MARCH 2012



- [15] R. A. Street, A. Salleo, and M. L. Chabinyc, *Phys. Rev. B*, vol. 68, pp. 085316-1–085316-7, 2003.

- [16] D. Spiegel, P. Pincus, A.J. Heeger, *Synthetic Metals* Volume 28, Issues 1–2, 30 January 1989, Pages 385–391

- [17] Z. Vardeny, E. Ehrenfreund, O. Brafman, M. Nowak, H. Schaffer, A. J. Heeger, and F. Wudl, *Phys. Rev. Lett.* 56, 671–674 (1986)

- [18] Y H Kim, M Nowak, Z G Soost and A J Heeger, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 21 L503-L508 (1988)

- [19] T.J. Tredwell, C.R. Viswanathan, *Appl. Phys. Lett.* 36, 462 (1980)

- [20] D.K. Schroder, *Semiconductor Material and Device Characterization*, 2nd ed.,

Wiley, New York, 1998

- [21] K. M. Coakly and M. D. McGehee, *Chem. Mater.* 16, 4533 (2004)
- [22] Susmita Pal; Arun K. Nandi *J. Appl. Polymer Sci.* 2006, 6, 101
- [23] 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
- [24] 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. Fun. Mat.* 77-82 , 15 (2005)
- [25] J. A. E. H. van Haare, E. E. Havinga, J. L. J. van Dongen, R. A. J. Janssen, J. Cornil, and J-L. Bredas, *Chem.-Eur. J.* 4, 1509 (1998).
- [26] N. C. Greenham and R. H. Friend, in *Solid State Physics*, edited by H. Ehrenreich and F. Spaepen (Academic, New York, 1996), Vol. 49, p. 1, and references therein.
- [27] J. Frenkel, *Phys. Rev.* 54, 647 (1938).
- [28] Masayuki Ieda, Goro Sawa, and Sousuke Kato, *J. Appl. Phys.* 42, 3737 (1971)
- [29] P. J. Brown, H. Sirringhaus, M. Harrison, M. Shukunov, and R. H. Friend, *Phys. Rev. B* 63, 125204 (2001).
- [30] X. M. Jiang, R. Osterbacka, O. Korovyanko, C. P. An, B. Horovitz, R. A. J.

Janssen, and Z. V. Vardeny, *Adv. Funct. Mater.* 12, 587 (2002), and references therein.

- [31] M. J. Nowak, D. Spiegel, S. Hotta, A. J. Heeger, and P. A. Pincus, *Macromolecules* 22, 2917 (1989).

