

第一章序論

1-1 研究背景

二十世紀以來，人類在科技上的進步是日新月異、突飛猛進，科技產品的進步與改良使得生活更舒適、更便利，顯示器是訊息與人的溝通橋樑，是生活或工作中不可或缺的，最傳統的顯示器應 CRT 莫屬，也就是電子射管顯示器 (Cathode Ray Tube)，一般的家用電視機與電腦螢幕大部分都是 CRT，因為 CRT 的生產成本較低，所以仍是最常用的顯示器，但是在液晶顯示器 (Liquid Crystal Display) 的急起直追之下，現在市面上的電腦螢幕幾乎都是 LCD Monitor，LCD 最大的優勢就是輕薄、省電、無輻射等，雖然仍然有色彩飽和度不足、反應時間不夠快等問題，但是在各家公司的大力發展之下，這些問題也已經被克服了，然而由於材料本身的限制，譬如背光板、濾光片、偏極板等，所需的製程成本仍然很高，而在有機電激發光(Organic Electro-Luminescence; OEL)的領域，因為具有自發光的特性，與 LCD 相比較可減少一些製程成本，但是在材料的特性以及處理上仍有許多急需改進的地方，在學術界以及業界的努力下，已有多項研究成果發表，由於顯示器中除了發光元件之外，還需要薄膜場效電晶體(Thin-Film Transistor; TFT)作為驅動電路，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，利用有機材料作為主動層有機薄膜電晶體也已經被廣泛的研究。

有機材料分為兩種，一種為小分子(small molecular)，另一種為共軛高分子聚合物(conjugated polymer)，除了銻寶之外，國內的 LCD 面板大廠也跨足到有機小分子的領域中，目前已有一些小尺寸的產品問世，譬如汽車音響面板、手機面板、數位相機、小型顯示器等，至於在分子方面，目前國內的領導廠商為台達電子轉投資的翰立光電，生產單色 PLED 面板為主。

導電高分子的發現蠻具有戲劇性的，在 1970 年初期，日本化學家白川英樹用了一

個新方法去合成聚乙炔。偶然因為一次的疏忽，不小心加了一千倍的催化劑，但是卻形成一個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藉著機會碰面討論，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。

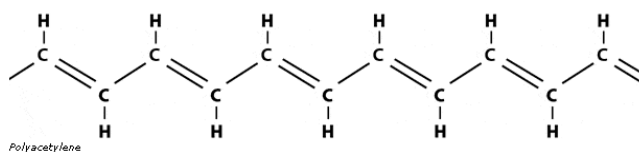


圖 1-1-1 聚乙炔(PA)化學結構圖

導電高分子經過許多科學家的努力研究之後，對於導電機制有了一定的了解，目前常見的共軛導電高分子有聚乙炔(polyacetylene；PA)、聚噻吩(polythiophene；PT)、聚吡咯(polypyrrole；PPy)、聚對位苯(poly(para-phenylene)；PPP)、聚對位苯基乙烯(poly(phenylene vinylene)；PPV)、聚苯胺(polyaniline；PANI)等。由於高分子材料具有質量輕、易加工、成本低等優點，所以在日常生活中有極大的應用。目前的發展範圍有電晶體、發光二極體、整流器、太陽能電池、波導管、抗靜電塗料、電磁波遮蔽層、電容器、電子束阻劑、顯示器等，各方面都被積極研究發展中。

雖然高分子的電激發光最早是由 Patride 等人在 1982 年所發現，但是直到 1990 年，英國劍橋大學 Friend 研究團隊進一步研究聚對位苯基乙烯(poly(phenylene vinylene)；PPV)作為發光二極體的發光層後，共軛導電高分子的電激發光現象才開始被研究【1】，但是製程複雜且發光效率差，到了 1991 年，美國加州大學的 Heeger 團隊發展出聚 2-甲氧基-5-(2-乙基-己氧基)-1,4 對苯乙烯[poly(2-methoxy-5-(2-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylenevinylene)；MEH-PPV]，才大幅提高了發光效率【2】。

高分子材料可以溶於有機溶劑中，利用旋轉塗佈(spin-coated)的方式可做出大面積、可撓曲、高效率、低驅動電壓的發光元件，目前高分子的發光材料研究最多且最有系統

的是 PPV 與 PF(poly(flourenylene))兩個系列，雖然在元件壽命與製程方法上仍不足以製作成高階顯示器，但是已經可以應用在低階小尺寸的商品。

至於利用導電高分子製作有機薄膜電晶體方面，最早的有機薄膜電晶體於 1986 年用聚噻吩(polythiophene；PT)製作成功，其遷移率很小約 $10^{-5} \text{cm}^2/\text{Vs}$ 【3】，利用共軛導電高分子作為電晶體的載子傳輸層的優點有成本較低，因為不需要真空腔體(vacuum chamber)設備，其次利用旋轉塗佈或噴墨印刷(ink-jet printing)的方式可以進行大面積的製作，此外，可以製作在塑膠等可折曲(flexible)的基板上，具有耐用、便宜、製程容易的優點，因此在一些反應速度要求不高的應用方面仍具有相當的優勢，譬如可做成電子標籤、拋棄式手機、電子書、電子海報、360 度顯示器等。

飛利浦的研發實驗室團隊 Leeuw 等人已於 1998 年發展出低成本的高分子積體電路【4】，由於所使用的材料全部都是高分子，所以其成品在彎曲狀態下仍可作用，如下圖 1-1-2 所示



圖 1-1-2 飛利浦可撓曲積體電路之影像圖

1-2 研究動機

在有機電晶體的領域中，最常見到的就是有關於 MIS (Metal Insulator Semiconductor) 結構的場效電晶體 (Field Effect Transistor ; FET)，具有源極(Source)、汲極(Drain)和閘極 (Gate)，如圖 1-2-1：

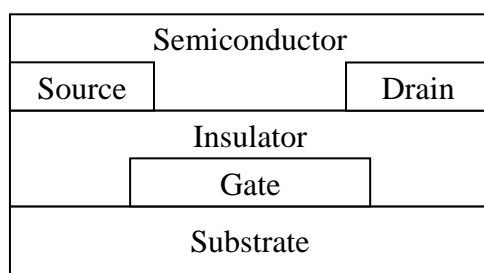


圖 1-2-1 場效電晶體結構圖

源極與汲極之間有半導體層形成的載子通道(Channel)，閘極藉由絕緣層和汲極、源極相隔，當閘極未加電壓時，沒有載子被吸引而形成通道，所以通道此時是關閉的，當閘極施加負電壓時，有機半導體層中的電洞被吸引至源極與汲極之間，形成一個通道，這時通道是打開的，若在源極與汲極間加偏壓，則電洞就會從源極流到汲極，所以藉由閘極可以控制元件的開和關，而這也是目前無機電晶體最廣泛使用的工作原理。

目前利用MIS結構製作的有機薄膜電晶體，其主動層所使用的有機材料有PT、PPV以及P3HT(poly(3-hexylthiophene)等，就載子遷移率而言，大部分的高分子材料都很低，主要是因為較差的有序性以及成膜時的無方向性，與小分子相比，利用真空蒸鍍而排列較整齊的小分子具有較高的載子遷移率，可達到非晶矽的水準，所以在高分子材料中，regioregular P3HT因為有序性和自組織的特性，成膜後具有較規則的形貌，因此在矽基板遷移率可到達 $10^{-2} \text{cm}^2/\text{Vs}$ 【5】，Heeger等人於 2003 年將載子遷移率提高至 $0.2 \text{cm}^2/\text{Vs}$ ，這是目前在矽基板上最高的【6】。

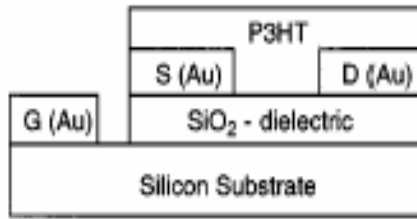


圖 1-2-2 矽基板之 P3HT 有機薄膜電晶體

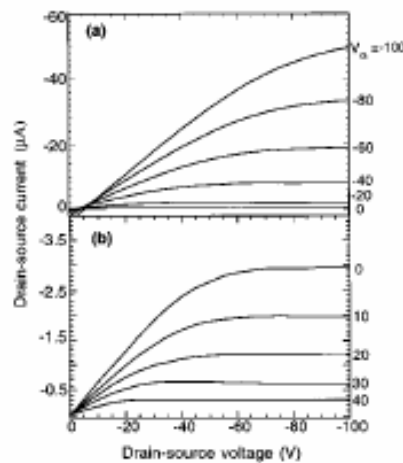


圖 1-2-3 (a)飽和模式(b)空乏模式在不同閘極電壓下電晶體的電壓與電流關係圖

在 MISFET 的結構中，當元件呈現開的狀態時，載子需由源極經過通道到汲極，因此元件的特性受到通道很大的影響，由式 1-1 可知當通道越小，載子到達汲極的數目越多，電流變大，而且載子的傳輸時間變小，所以操作頻率可以更快。

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

其中 I_D ：汲極電流， μ ：載子遷移率， L ：通道長度， W ：通道寬度， C_i ：單位面積閘極介電層電容， V_G ：閘極電壓， V_T ：臨限電壓

雖然通道變小有許多優點，但是在一般的水平式電晶體，通道是利用黃光微影的方式定義出來的，若是要達到次微米(submicrometer)的尺度，將面臨龐大的成本與製程的困難，因此現在有人利用無機半導體中的垂直式場效電晶體，做成結構類似 VMOS 與 UMOS 的有機薄膜場效電晶體。

Richard H. Friend 與 Henning Sirringhaus 等人 2003 年三月在 Science 發表了垂直式

通道的高分子場效電晶體【7】，利用浮雕的方式做出垂直的通道，如下圖 1-2-4 所示：

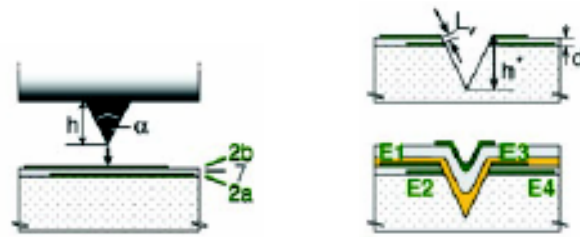


圖 1-2-4 垂直通道高分子場效電晶體製作流程圖

E1 與 E2 之間形成垂直通道，而 E3 與 E4 之間也是垂直通道，通道長度為 0.7 至 0.9 微米，是用旋轉塗佈的方式定義出來的，製程簡便且成本低廉。

除此之外，德國的 Parashkov 等人則是六月在 APL 發表利用黃光微影方式製作的垂直式有機薄膜電晶體【8】，如圖 1-2-5

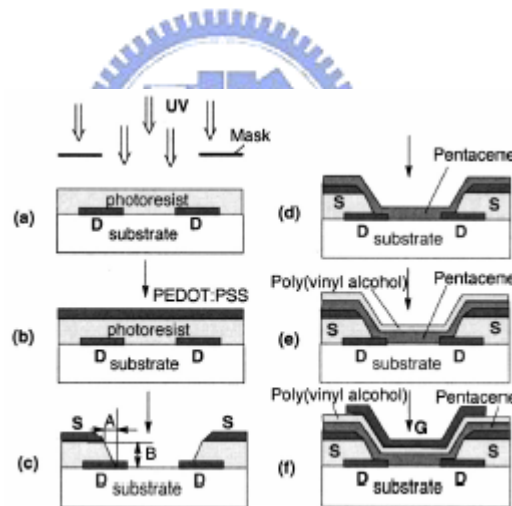


圖 1-2-5 黃光微影製作垂直有機薄膜電晶體流程圖

通道長度是由源極與汲極之間的絕緣層厚度來決定，而此絕緣層為黃光光阻，所以旋轉塗佈的 1.4 微米光阻即為通道長度。

至於其他的垂直式有機電晶體，則還有 Schön 和 Bao 等人的自集合(self-assembled)單層(monolayer)有機場效電晶體【9】【10】，日本的 Kudo 團隊【11】【12】與 Nakayama 團隊【13】也有垂直式結構的研究，然而最讓我們感到驚訝的是巴西的 Meruvia 等人 2004 年發表以碳六十作為射極的金屬基極電晶體【14】，所使用的材料與能帶圖如下

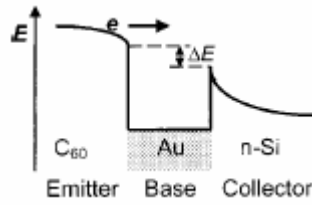


圖 1-2-6 有機射極之金屬基極電晶體能帶圖

在共基極操作下，共基極電流增益 $\alpha=0.99$ ，可算出放大率 $\beta=100$ ，而且也提出有機材料可以應用在金屬基極電晶體的想法，與我們目前的研究相呼應，相信在我們的研究發表之後，會引起大家對有機材料運用在各種無機半導體結構的興趣，有機材料在電晶體上的應用將會更受到重視。

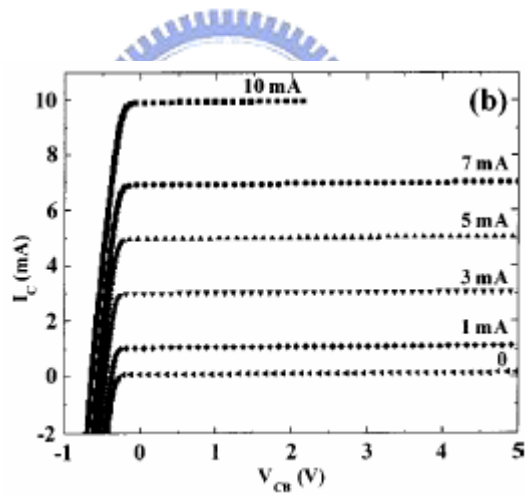


圖 1-2-7 共基極操作在不同射極電流下之集極基極偏壓與集極電流關係圖

第二章實驗原理

2-1 共軛高分子之特性

高分子是由許多的單體(monomer)結合而成，具有極大的分子量，單體藉由共價鍵結串成長鏈聚合物，不同的單體與鍵結方式可形成許多不同種類的高分子，其特性也有很大的差異，所以有相當廣泛的應用。

傳統的有機高分子都是絕緣體，主要是因為主鏈為 σ bond 的單鍵結構，能隙(bandgap)高達 8eV，而且沒有多餘的載子可以傳遞，所以不具有導電性。

共軛高分子(conjugated polymer)則具有導電的特性，因為其主鏈(backbond)結構為單鍵與雙鍵的交互鍵結，稱為共軛鍵結(conjugated bonding)，這是由於除了 sp^2 軌域形成的 σ bond 單鍵鍵結之外，每一個碳原子還有一個 Pz 軌域(Pz orbital)的價電子未配對，在垂直於 sp^2 面上形成未配對鍵，由於 Pz 軌域的重疊，此未配對的電子容易與隔壁配對而形成單雙鍵交替的結構，沿著主鏈形成非定域化(delocalized)的 π 電子系統，與其共軛鍵結軌域形成等效的導電帶與價電帶結構，有較小的能隙，約 1.5~3eV，可允許載子在鏈上傳輸，具有半導體的特性【15】。

藉由不同側鏈(side chains)與共軛高分子聚合物主鏈鍵結，可改變分子的能帶間隙及氧化還原電位，進而改變其發光或光吸收特性調整其光色。因此引進適當的側鏈鍵結，便可得到可見光範圍的發光材料。

共軛高分子中具有電致發光特性的材料主要有兩大系統，PF(polyfluorene)與 PPV(poly(phenylene-vinylene))。其中又以 PPV 系列高分子的研究最為廣泛。1991 年美國加州大學 Heeger 研究群在 PPV 中加入側鏈烷氧基接於苯環後，發展出溶解性佳的高分子材料 MEH-PPV【2】，可溶於有機溶劑中。最大光譜為 610nm，橘紅光，而且具有高量子效率。以 MEH-PPV 製成的發光二極體具有低驅動電壓，高發光效率，旋轉塗佈成膜，製作簡單等特性。圖 2-1-1 為 PPV 與 MEH-PPV 結構式。

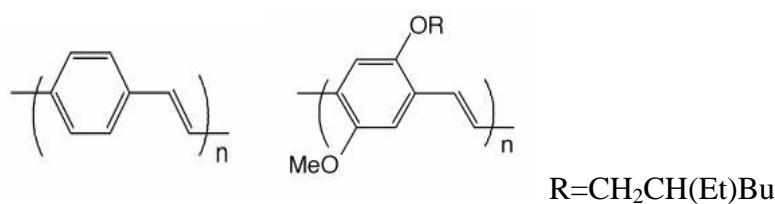


圖 2-1-1 PPV(左)與 MEH-PPV(右)高分子材料結構式

至於在導電性與載子遷移率方面，就利用旋轉塗佈方式之有機高分子聚合物而言，P3HT可說是目前最高的，遷移率高達 $\mu = 0.2 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ，P3HT具有HT(head-to-tail)與HH(head-to-head)兩種結構，早期的regiorandom P3HT包含了HH與HT兩種結構，由於結構的關係，在排列整齊性與導電特性並不理想，最近由於高分子合成在結構控制上有所進展，超過 98.5%HT結構側鏈之高立體規則度聚(3-己烷基噻吩) regioregular P3HT已經被合成出來了，因為具有較佳的有序性與成膜之後的結晶狀，所以遷移率相對於其他高分子材料而言比較大，譬如比MEH-PPV在水平結構大了約 2 個數量級，在有機高分子電晶體的領域中，P3HT被廣泛使用。在其他特性方面，由於P3HT是由四個碳與一個硫組成的五環結構，與六個碳組成的苯環結構相比較不穩定，容易因為氧化而破壞其鍵結，因此製程中盡量使樣品處於真空狀態下或氮氣環境中。

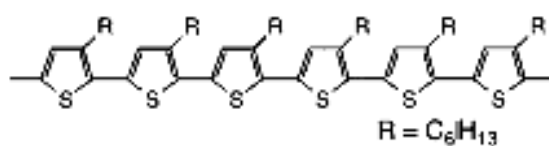


圖 2-1-2 regioregular poly(3-hexylthiophene) (P3HT)

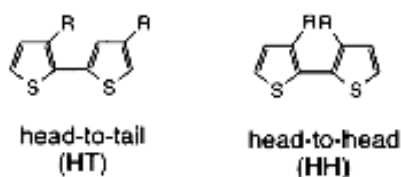


圖 2-1-3 P3HT 側鏈不同的排列方式

P3HT 分子量(molecular weight)約為 87K，其價電帶中最高佔據分子軌域(The Highest Occupied Molecular Orbital ; HOMO)的能量約為 5.1eV，而其導電帶中最低未佔據分子軌域(The Lowest Unoccupied Molecular Orbital ; LUMO)的能量約為 3eV，所以 MEH-PPV 的能隙(bandgap)約為 2.1eV。

2-2 有機二極體元件特性

當金屬與半導體接觸時，因為兩者的費米能階(Fermi Level)不同，而且由於真空能階必須是連續的，所以在熱平衡時，會形成兩種界面，一種是歐姆接觸(Ohmic contact)，另一種為蕭基接觸(Schottky contact)，由於共軛導電高分子大部分為 P 型半導體，電流為電洞(hole)所貢獻，所以我們以 P 型半導體為例說明兩種接觸的不同。

(1)歐姆接觸(Ohmic contact)

當金屬與 P 型半導體接觸時，如果金屬的功函數(work function)大於 P 型半導體的功函數，介面沒有能障(barrier)的存在，不論施加順向或逆向偏壓，電洞在介面的傳輸都沒有受到阻礙，可以自由的傳遞，所以其電壓與電流的關係為線性增加，稱為歐姆接觸，如下圖 2-2-1 所示

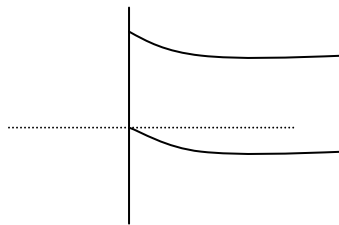


圖 2-2-1 歐姆接觸(P 型半導體)

(2)蕭基接觸(Schottky contact)

當金屬與 P 型半導體接觸時，如果金屬的費米能階(Fermi Level)比半導體的費米能階高，即金屬的功函數小於 P 型半導體的功函數，熱平衡時，P 型半導體中的電洞會流入金屬，介面的電洞濃度降低，費米能階與價帶(valence band)的距離拉大，直到半導體的費米能階提升至與金屬相同，因此介面的能帶向下彎(band bending)形成能障，能階圖如下圖 2-2-2 所示

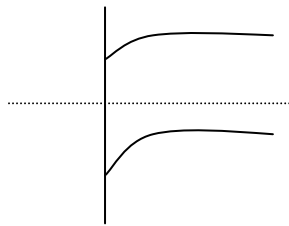


圖 2-2-2 蕭基接觸(P 型半導體)

當施加順向偏壓時(P 型半導體為正，金屬為負)，當外加電壓克服因為擴散形成的內建位能障之後，半導體內的多數載子將不受阻礙的流入金屬，電流急速增加，若是施加逆向偏壓(P 型半導體為負，金屬為正)，則電洞因為受到能障的阻擋而無法由金屬流入半導體中，所以只有少數的穿隧電流，直到所施加的電壓太大使得元件崩潰，此種因為外加偏壓的不同而造成的差異稱為整流效應，只允許電流朝某一特定方向流動，

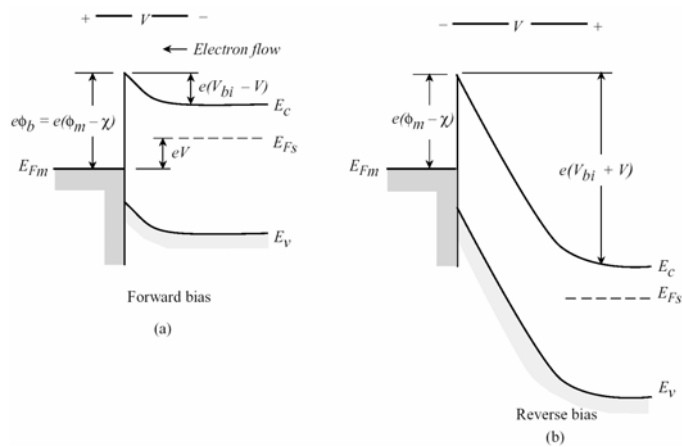


圖 2-2-3 順向與逆向偏壓下的蕭基接觸

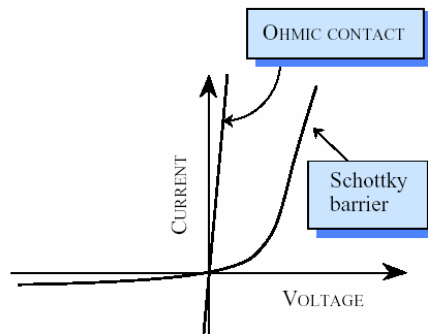


圖 2-2-4 蕭基接觸與歐姆接觸之電壓與電流關係圖

2-3 高分子聚合物載子傳導機制

目前有機導電高分子最大的研究方向就在於有機二極體與有機電晶體，因此我們就以有機二極體的三明治結構來探討，二極體的結構為金屬-半導體-金屬，由於一邊需注入電子，另一邊注入電洞，所以必須選擇功函數適合之金屬，一般常見用來注入電洞的材料有金、鉑、氧化銦錫(ITO)等，具有較大的功函數，而用來注入電子的則是鈣、鋁、鎂、銀等材料，具有較小的功函數，以常見的 ITO/polymer/Al 結構為例，利用能帶圖來說明操作模式，圖 2-3-1 為在不同外加偏壓下的能帶圖，當施加順向偏壓時(ITO 為正，Al 為負)，載子從電極注入有機高分子的能障寬度會隨著電壓的增加而變小，有助於載子的注入，因此從 ITO 端注入電洞，從 Al 注入電子，兩者在高分子材料中復合 (recombination)，如果高分子的能階屬於可見光波段且具有不錯的發光效率，則形成一個有機發光二極體，若是施加逆向偏壓，因為能階的差距太大，當載子注入時受到很大的能障所阻擋，因此形成具有整流特性的有機二極體。

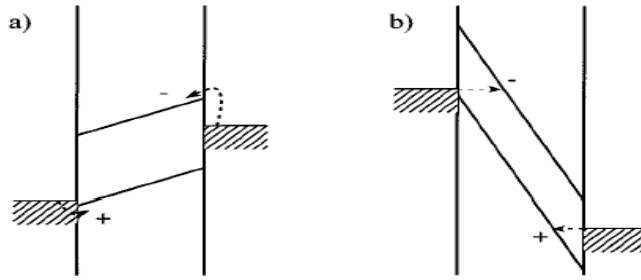


圖 2-3-1 (a)順向偏壓(b)逆向偏壓下有機二極體之能帶圖

目前用來解釋有機高分子發光二極體特性的理論有下列幾種：

(1)熱離子發射理論(Thermionic emission theory)

當介面能障很小而且在低電場的狀況下，由於載子具有熱能，一部分可以跨越介面能障進入有機高分子中，此現象稱為熱離子發射，其電壓與電流的關係式如下式 2-1 所示，因為熱離子發射與載子的能量有關，因此受到溫度很大的影響。

$$J = J_0 \{ \exp[q(V - IR_b) / kT] - 1 \} \quad (2-1)$$

其中 $J_0 = A^* T^2 \exp(-q\Phi_B / kT)$

A^* ：Richardson constant

(2)穿隧效應(Tunneling effect)

若是金屬與半導體的接面能障並沒有很小，但是由於外加偏壓使得接面的能障寬度變小，於是載子就有機會穿過能障而到達有機高分子層，此現象稱為穿隧效應，Heeger 等人曾利用穿隧效應來探討 MEHPPV 【16】，穿隧效應的電壓與電流關係可以利用 Fowler-Nordheim 的理論來加以描述。

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

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

其中參數的定義為 E ：電場強度， ϕ ：介面能障高度， m^* ：電洞的有效質量

由穿隧效應可以了解穿隧電流與電場的大小有關，但是卻與溫度無關，此外，介面能障高度與載子的注入相關，如果其中一邊的能障較低，載子較易注入，高分子中的此種載子較多，稱為多數載子(majority carrier)，而能障較高，不易注入的載子稱為少數載子(minority carrier)，由關係式 2-2 可知即使能障高度只有極小的差距，但反應在電流上則有極大的差異，另外，因為電場大小與電壓和距離有關，所以元件的操作電壓受到高分子層厚度的影響。

(3)空間電荷限制電流(space charge limited current, SCLC)

當金屬與高分子半導體的介面屬於歐姆接觸，沒有能障阻擋，或是外加偏壓很大時，載子的注入不再受到介面能障的影響，此時，載子的傳輸就由有機導電高分子本身的傳輸特性來決定，因為電極注入載子的速率比載子在有機高分子層中的傳遞速度還快，所以在靠近電極的部分會堆積載子，載子的濃度最大，形成空間電荷區，造成鄰近載子的電場變大，而且由於有機層的傳輸長度遠大於空間電荷區寬度，所以可以忽略擴散電流，只考慮電場造成的漂移電流，在理想情況下，考慮無缺陷(trape-free)，兩邊皆為歐姆接觸，載子遷移率不隨電場或溫度改變而變化，不考慮背景濃度，且只有單一種載子，根據 Poission's equation：

$$\nabla^2 V = -\frac{pq}{\epsilon}$$

$$\text{所以 } \frac{dE}{dx} = \frac{pq}{\epsilon}$$

$$\text{又 } J = pq\mu E$$

$$\text{兩式合併可得 } \frac{dE}{dx} = \frac{J}{\epsilon\mu E}$$

在平衡狀態(steady state)下，電流密度 J 為常數，又假設載子遷移率 μ 為常數，所以積分後可得

$$E^2 = \frac{2Jx}{\epsilon\mu}$$

對電場積分後，再代入邊界條件(當 $x=0$ ， $E=0$)可得

$$J = \frac{9}{8} \varepsilon \mu \frac{V^2}{L^3} \quad (2-3)$$

此電壓電流關係式即為 Mott-Gurney square law，其中 V 為外加電壓， L 為有機層的厚度， ε 為介電常數， μ 為載子遷移率，由此關係式可知電流密度正比於電壓的平方，即為空間電荷限制電流理論。

2-4 金屬基極電晶體元件特性

金屬基極電晶體(Metal-Base Transistor)具有一個超薄的金屬層作為基極(base)，夾在兩個半導體中間，一邊為射極(emitter)，另一邊為集極(collector)，像傳統的雙極電晶體(Bipolar Junction Transistor)一樣是一個三端元件(three-terminal device)，但是與BJT的p-n 接面(p-n junction)不同的是MBT為蕭基接面(Schottky junction)，因為結構的關係，所以也被稱為半導體-金屬-半導體電晶體(semiconductor-metal-semiconductor transistor)

【17】，若以無機半導體為例，早期的Si/CoSi/Si異質結構，以很薄($< 100\text{\AA}$)的金屬矽化合物(silicide)作為基極，基極與射極都是利用磊晶(epitaxy)的方式成長的，結構如下圖

2-4-1：

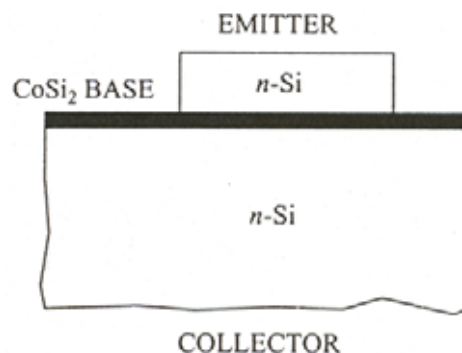


圖 2-4-1 Si/CoSi/Si 異質結構圖

在一般的操作下，射極與基極接面(junction)為順向偏壓(forward biased)，而集極與

基極界面為逆向偏壓(reverse biased)，能帶圖如下圖 2-4-2 所示

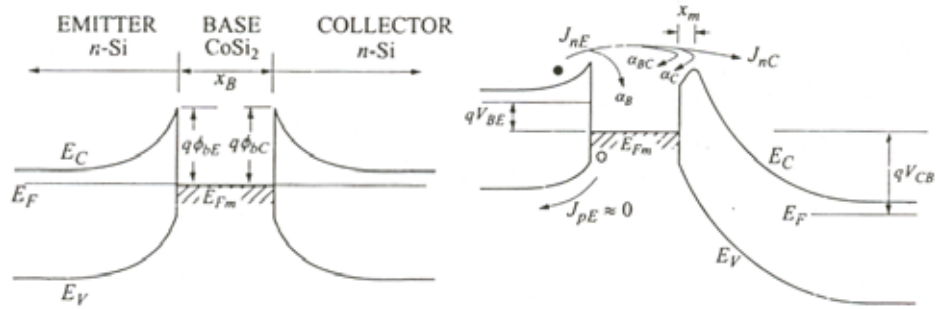


圖 2-4-2 在熱平衡下以及一般操作下之能帶圖

蕭基能障二極體的順向電流，主要是由於多數載子的熱離子發射(thermionic emission)所造成，如式 2-4 所示

$$J = \left[A^* T^2 \exp\left(\frac{-q\phi_b}{KT}\right) \right] \left[\exp\left(\frac{qV}{KT}\right) - 1 \right] \quad (2-4)$$

至於少數載子電流則是可以被忽略的擴散電流，當載子由射極被注入基極之後，由於載子的能量高於金屬費米能階，所以會通過金屬基極而到達集極，但是在傳遞過程中會經過一些衰減機制，若是載子的能量被削弱至無法被集極所收集，就會由基極流出，形成基極電流 I_B ，所以載子流入集極所形成的集極電流 I_C 並不等於射極電流 I_E ，換句話說，射極電流必須等於集極電流加上基極電流 ($I_E = I_C + I_B$)。

在理想情況下，期望射極注入的載子絕大部分到達集極，形成集極電流，只有極少的載子形成基極電流，則可以利用極小的基極電流調變集極電流，由基極控制電晶體的開關，但是在一般的情況下，集極電流與射極電流的關係如下：

$$J_C = \alpha_T J_E$$

$$= \alpha_B \alpha_{BC} \alpha_C J_E$$

α_T 為基極傳輸因子(base transport factor)，沒有被收集的熱載子貢獻在基極電流， α_B 是由於載子在金屬基極中的散射所造成，關係式為：

$$\alpha_B = \exp(-d_B/l_B)$$

其中 d_B 為基極的厚度，而 l_B 為載子在基極中的平均自由徑(mean free path)。

基極與集極界面的量子反射因子為 α_{BC}

$$\alpha_{BC} \approx 1 - \left[\frac{1 - \sqrt{1 - (q\phi_{BC}/E)}}{1 + \sqrt{1 - (q\phi_{BC}/E)}} \right]^2$$

由上式可知，若要改善 α_{BC} ，則必須使射極與基極的能障大於集極與基極的能障，形成一個不對稱的元件。

至於 α_C 則是在影像力感應位能障降低區域的反向散射(back-scattering)所造成，表示式為：

$$\alpha_C = \exp(-x_m/l_C)$$

其中 l_C 為在集極中的平均自由徑。

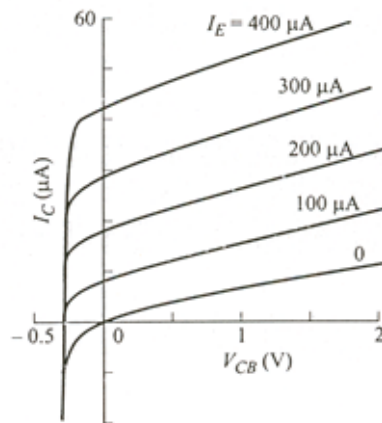


圖 2-4-3 電晶體共基極輸出特性曲線圖【18】

第三章實驗架構

3-1 製程方法

本實驗是以 ITO 玻璃為基板，利用塗佈有機高分子和蒸鍍金屬製作垂直式電晶體，最後再進行封裝與量測，製程方法詳細敘述如下

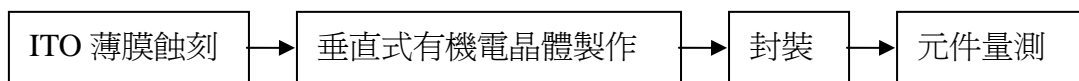


圖 3-1-1 實驗主要步驟流程圖

一、ITO 薄膜蝕刻

(1) ITO 玻璃基板切割

ITO 玻璃(默克 Merck)切割成 3cmx3cm 的尺寸，玻璃厚度為 0.7mm，ITO 膜厚度為 150nm。

(2) 基板清潔

在進行蝕刻之前，需要先進行 ITO 玻璃的清潔步驟，以利基板上光阻劑時的成膜特性，清潔步驟為將基板用無塵紙擦拭後，浸泡在丙酮中，用超音波震盪五分鐘，再用異丙醇震盪五分鐘，最後將氨水、雙氧水、去離子水以 1：1：5 的比例混合，同樣震盪五分鐘，清潔完畢後，用氮氣吹乾基板，並用烤箱將水氣烤乾。

(3) 曝光顯影

(a) 上光阻劑

使用型號為 AZ TFP-650 的正光阻，以 1700rpm 的轉速，旋轉塗佈 40 秒，塗佈之光阻厚度約為 1.6 μm 。

(b) 軟烤

將玻璃基板置於加熱板上，用 90 度加熱 90 秒，使光阻硬化。

(c)曝光顯影

將基板放入蝕刻圖案光罩後，置入曝光機中，以 300nm 紫外光曝光 1 分 40 秒，再浸泡在 AZ-300 顯影液中約一分鐘，並加以搖晃以利光阻顯影乾淨。

(d)硬烤

將顯影完之基板用去離子水沖洗，再用氮氣吹乾，置於加熱板上以 120 度烤 120 秒，使光阻定型。

(4)蝕刻

用硝酸、鹽酸和去離子水以 1 : 12 : 12 的比例配製蝕刻溶液，用加熱板以 80 度稍微加熱蝕刻液後，將硬烤完之玻璃基板放入蝕刻，約需時 4 分鐘，使得無光阻覆蓋之 ITO 薄膜被蝕刻乾淨。

(5)去除光阻

蝕刻完之玻璃基板用去離子水沖洗後，置入丙酮中，超音波震盪器震盪約五分鐘，將光阻確實去除，再用去離子水沖洗後，氮氣吹乾。



ITO 薄膜蝕刻完成後之圖形如下圖 3-1-2

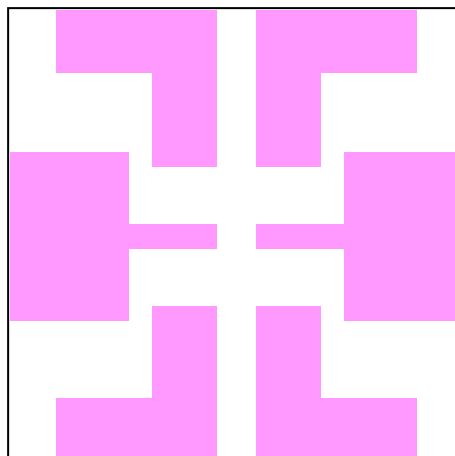


圖 3-1-2 ITO 薄膜蝕刻圖案

二、垂直式有機電晶體製作

電晶體的結構包括集極 (Collector)、基極 (Base)、射極能障 (Emitter Barrier)、射極 (Emitter)和射極接觸金屬，因此在 ITO 薄膜上以旋轉塗佈(spin-coated)方式形成集極與射極，而以熱蒸鍍 (thermal evaporation)方式鍍上基極、射極能障與射極接觸金屬。

(1)清潔

在進行電晶體之製作前，需先清潔 ITO 薄膜蝕刻完之基板，以利旋轉塗佈有機高分子形成集極，清潔步驟為：將基板置入丙酮中，用超音波震盪十分鐘，去離子水沖洗後，用牙刷刷 ITO 薄膜，再用異丙醇震盪十分鐘，然後同樣沖水後牙刷刷洗，最後將氨水、雙氧水、去離子水以 1 : 1 : 5 的比例混合震盪十分鐘，清潔完畢後，用氮氣吹乾，並用加熱板 125 度將水氣烤乾。



(2)集極製作

電晶體之集極是使用 P3HT 高分子有機材料(Aldrich)，製程條件為：將 P3HT 溶於氯仿(Chloroform)中，重量百分濃度為 1.2%，用磁石攪拌溶解後加熱，加熱有助於膜的平整，以 1100rpm 之轉速旋轉塗佈於 ITO 集極接觸電極上，厚度為 1000Å，用棉花棒沾丙酮擦掉其他區域的 P3HT，將基板置於真空玻璃容器中抽真空，並用加熱板加熱，溫度為 125 度烤 1 小時，並確實降溫以免加速氧化。旋轉塗佈之集極圖案如下所示：

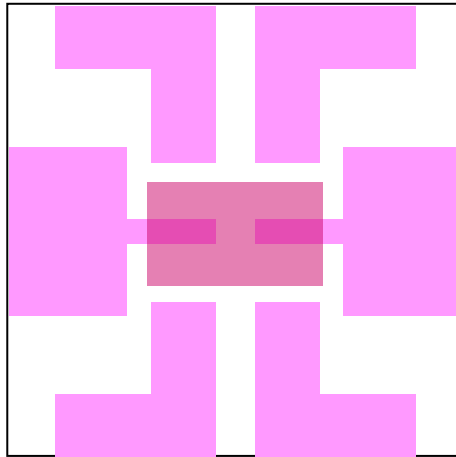


圖 3-1-4 電晶體之集極完成圖

(3)基極蒸鍍（許千樹老師的儀器設備）

本實驗選擇功函數為 4.3 之鋁，作為基極，其薄膜成長方式為熱蒸鍍，厚度約 100Å，在手套箱中進行光罩的放置以減少氧化的機會，此外，由於 100Å 的鋁太薄，無法階梯覆蓋 ITO，所以需再蒸鍍 1000Å 的鋁做接觸電極。熱蒸鍍之基極圖案如下：

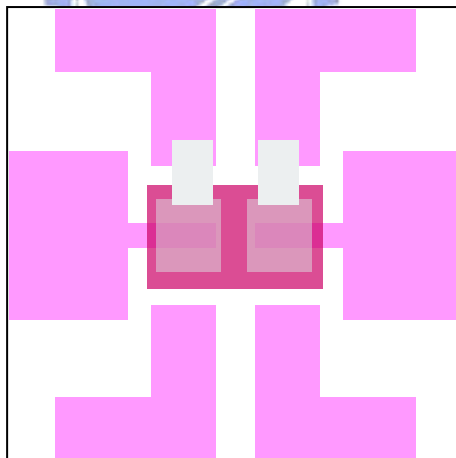


圖 3-1-5 電晶體之基極完成圖

(4)射極能障製作（許千樹老師的儀器設備）

使用氟化鋰 (LiF)作為此實驗之射極能障，將樣品放入光罩，利用熱蒸鍍方法蒸鍍 30Å 之 LiF。

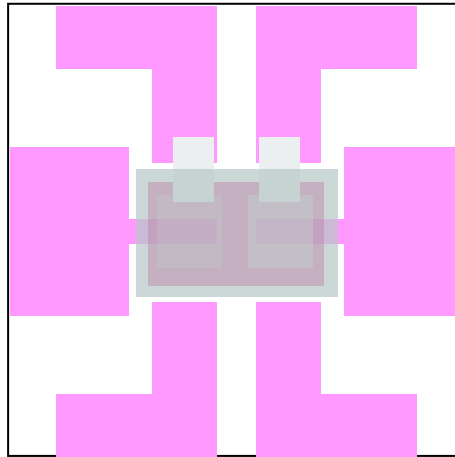


圖 3-1-6 氟化鋰射極能障完成圖

(5)射極有機材料塗佈

以 PVK 作為射極之有機材料(Aldrich)，溶劑為甲苯 (toluene)，重量百分濃度 5%，用磁石攪拌，完全溶解後，不過濾也不加熱，以 2500rpm 轉速塗佈於 LiF 上，轉 60 秒，厚度為 4000Å，用棉花棒沾丙酮擦掉其他區域的 PVK，抽真空後用加熱板 125 度烤 1 小時，確實降溫。

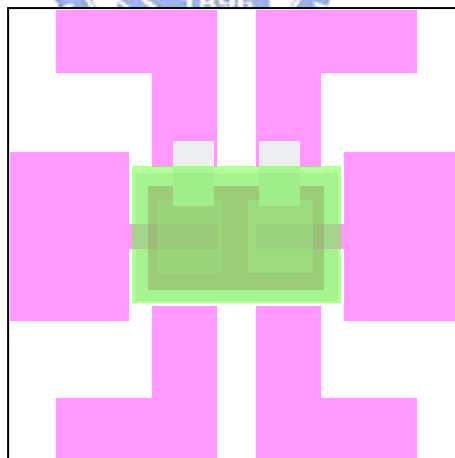


圖 3-1-7 電晶體之射極有機材料完成圖

(6)射極接觸金屬蒸鍍（清大工三館蒸鍍金機台）

選擇功函數較大的金屬，在本實驗使用功函數為 5.2 的金，作為射極接觸金屬，電極金的成長方式仍為熱蒸鍍。

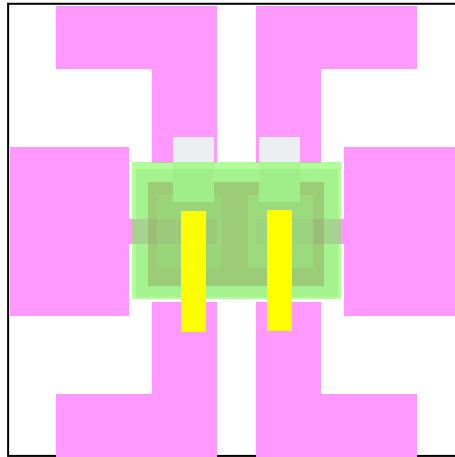


圖 3-1-8 電晶體完成圖

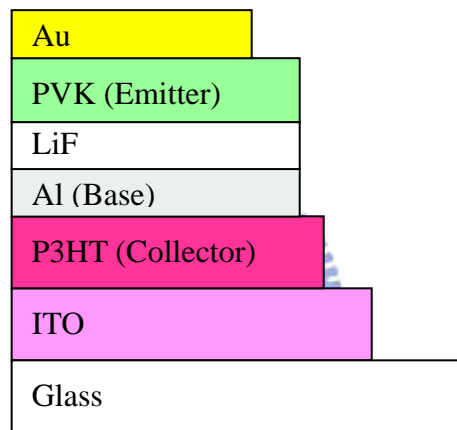


圖 3-1-9 垂直式有機電晶體剖面圖

三、元件封裝

完成蒸鍍射極接觸金屬後，爲了延長元件的壽命以及量測上的方便，元件必須進行封裝，樣品封裝使用 24mm×24mm 的封裝玻璃，在封裝玻璃的四周塗上 UV 封裝膠，覆蓋於 30mm×30mm 的樣品上，用不透光膠帶將主動區保護住，樣品照射紫外光約 50 秒後封裝膠被硬化，將電晶體封於內部，阻隔外界的水氣與氧氣，延長元件的壽命。

製程步驟流程圖如下圖 3-1-10 所示

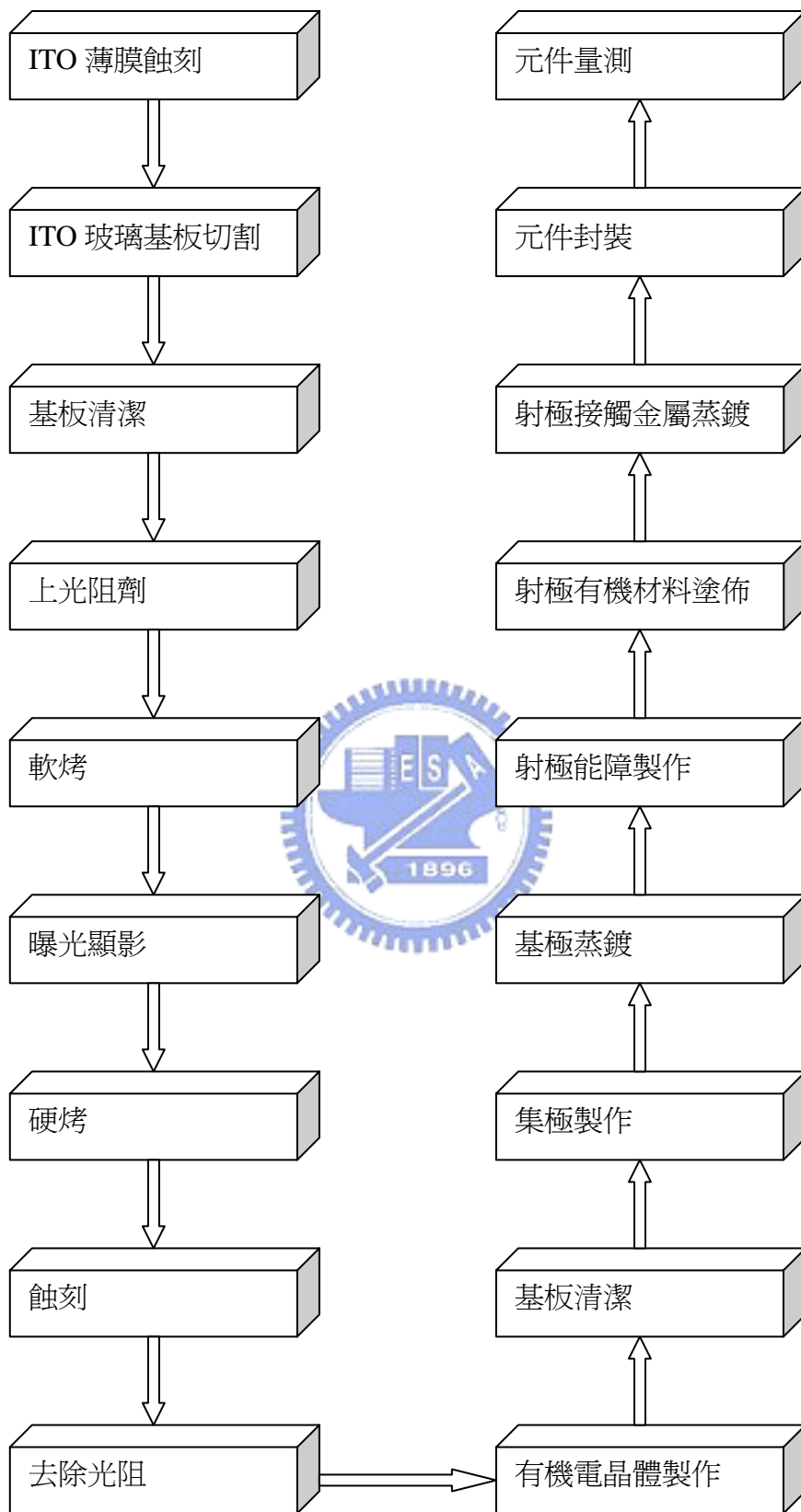


圖 3-1-10 製程步驟流程圖

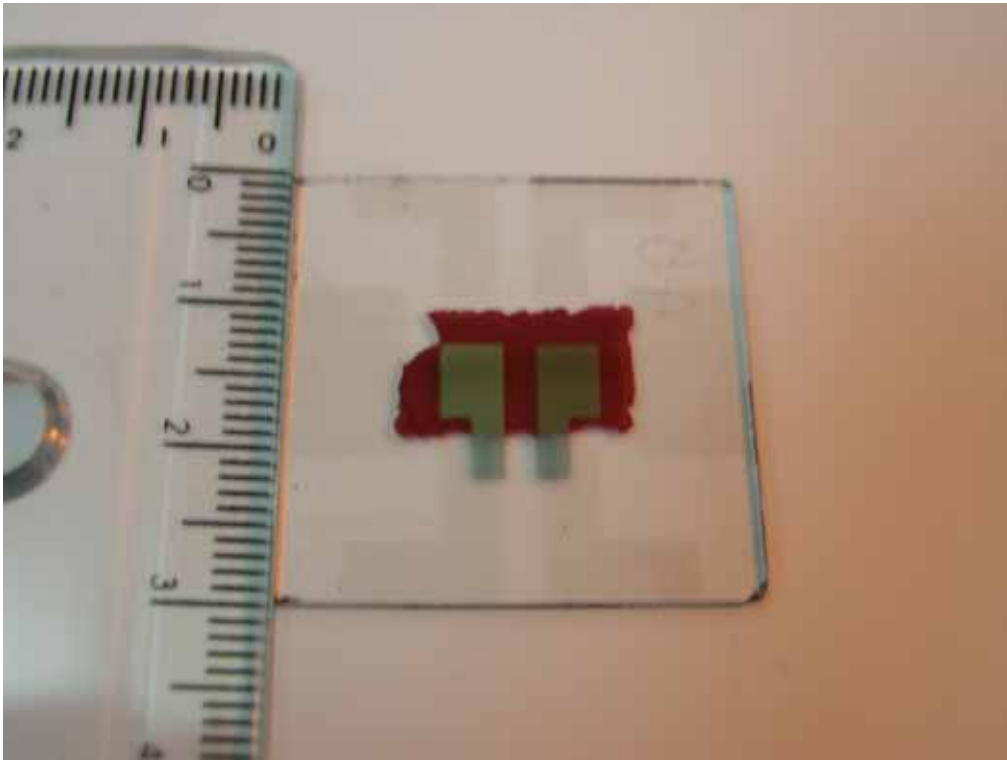


圖 3-1-11 電晶體之集極與基極完成圖

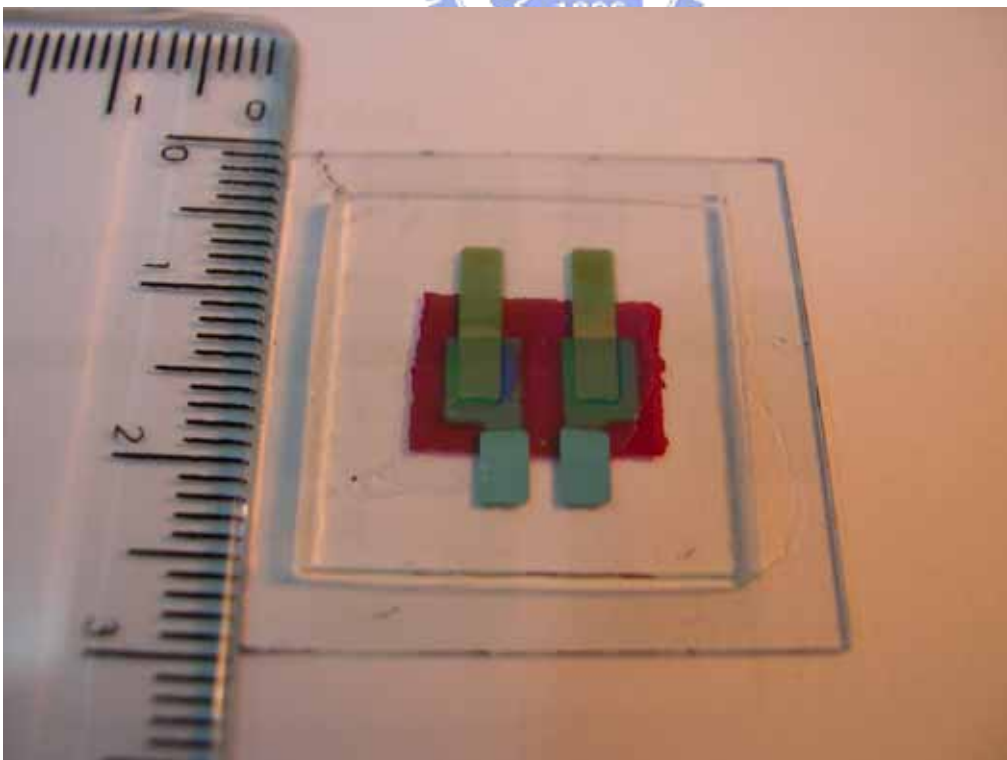


圖 3-1-12 垂直式電晶體完成圖(已封裝)

3-2 元件量測

元件封裝完成後，即可進行元件量測，因為我們的結構是由兩個蕭基二極體 (Schottky diode) 結合而成，所以需量測個別二極體的電性以及電晶體的特性。

本實驗所使用的半導體材料為 P 型高分子半導體，因此電晶體的主要載子為電洞，當電晶體在操作時，射極與基極為順向偏壓，基極與集極為逆向偏壓，量測方式可以分為共射極 (Common Emitter) 和共基極 (Common Base)。

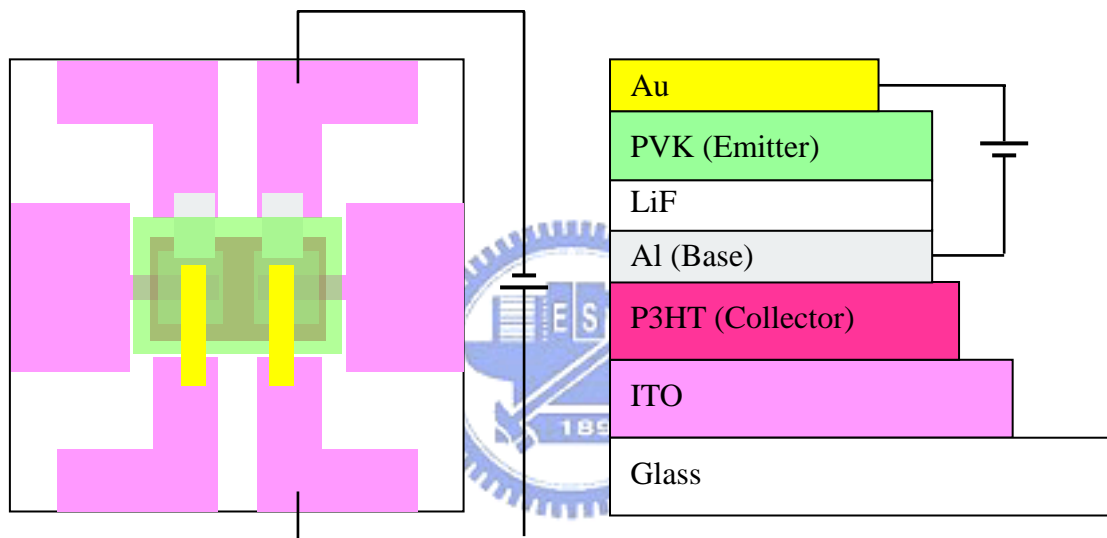


圖 3-2-1 射極與基極兩端順向偏壓電路圖

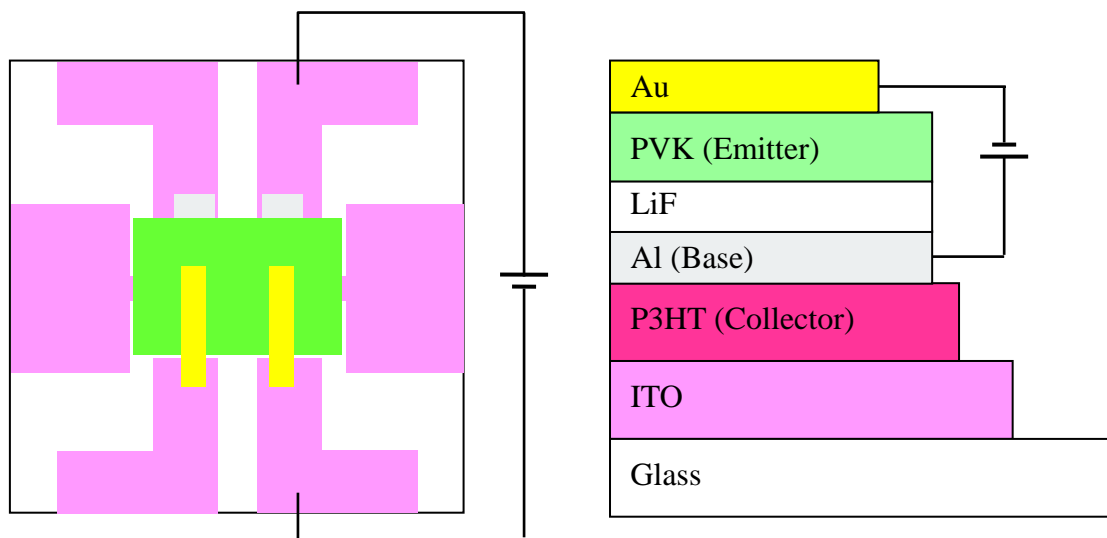


圖 3-2-2 射極與基極兩端逆向偏壓電路圖

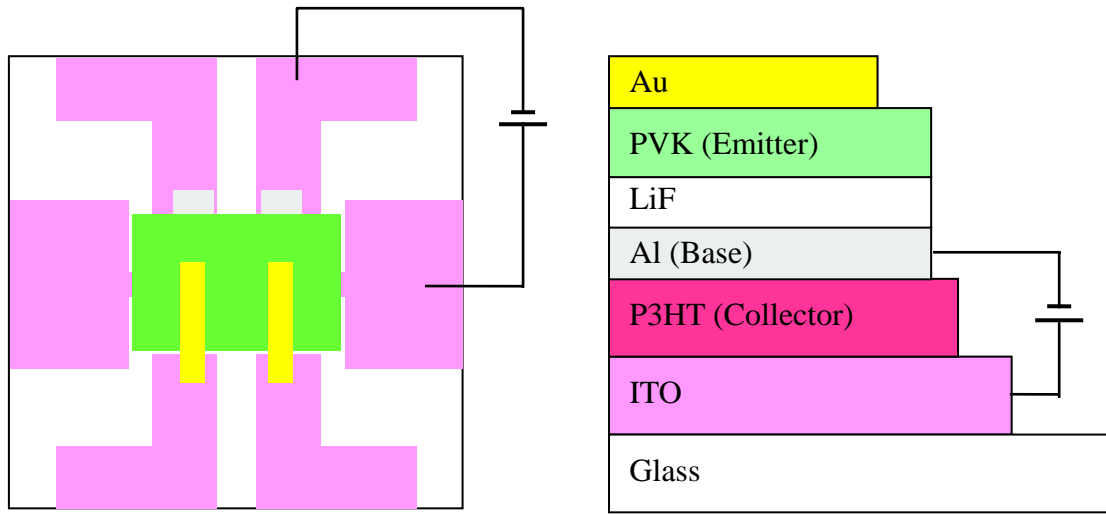


圖 3-2-3 基極與集極兩端順向偏壓電路圖

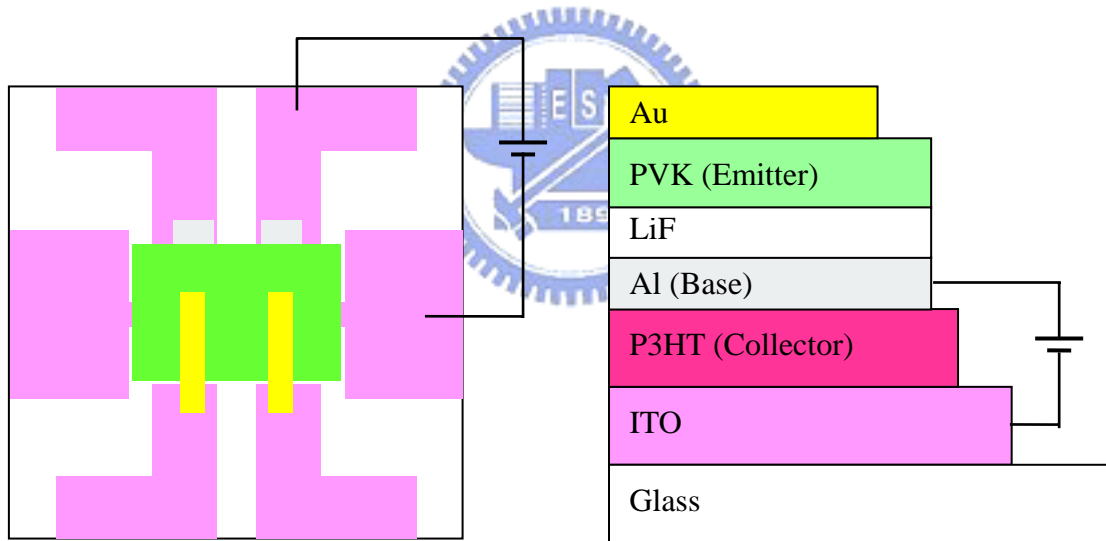


圖 3-2-4 基極與集極兩端逆向偏壓電路圖

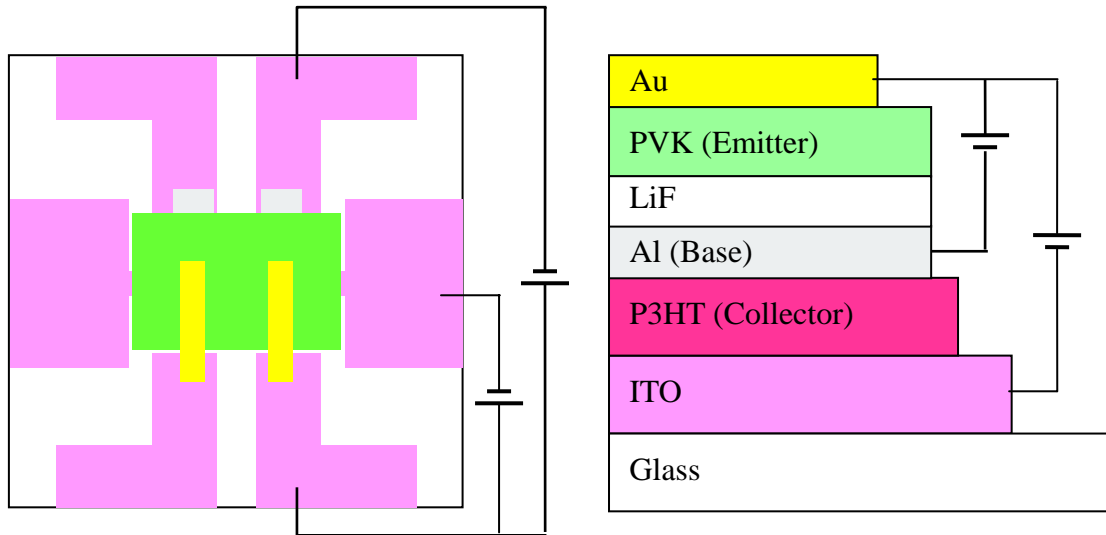


圖 3-2-5 共射極電路架設圖

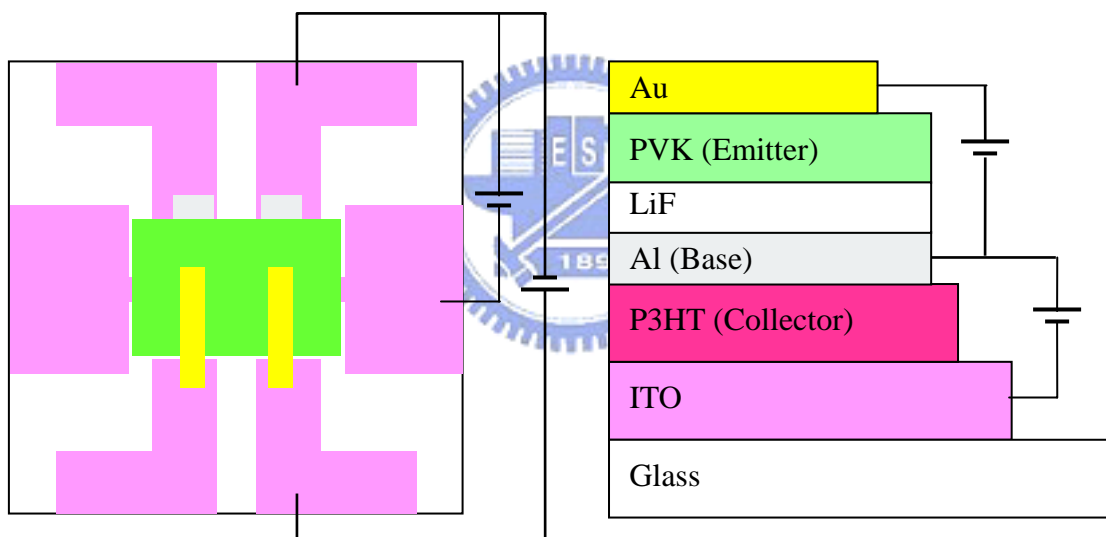


圖 3-2-6 共基極電路架設圖

第四章實驗結果分析

4-1 有機二極體電性量測分析

由於我們的垂直式有機電晶體是由兩個二極體結合而成，所以個別量測二極體的特性，就射極與基極而言，其二極體的結構為 Au/PVK/LiF/Al，當施加順向偏壓時，其電壓與電流的關係如下圖 4-1-1：

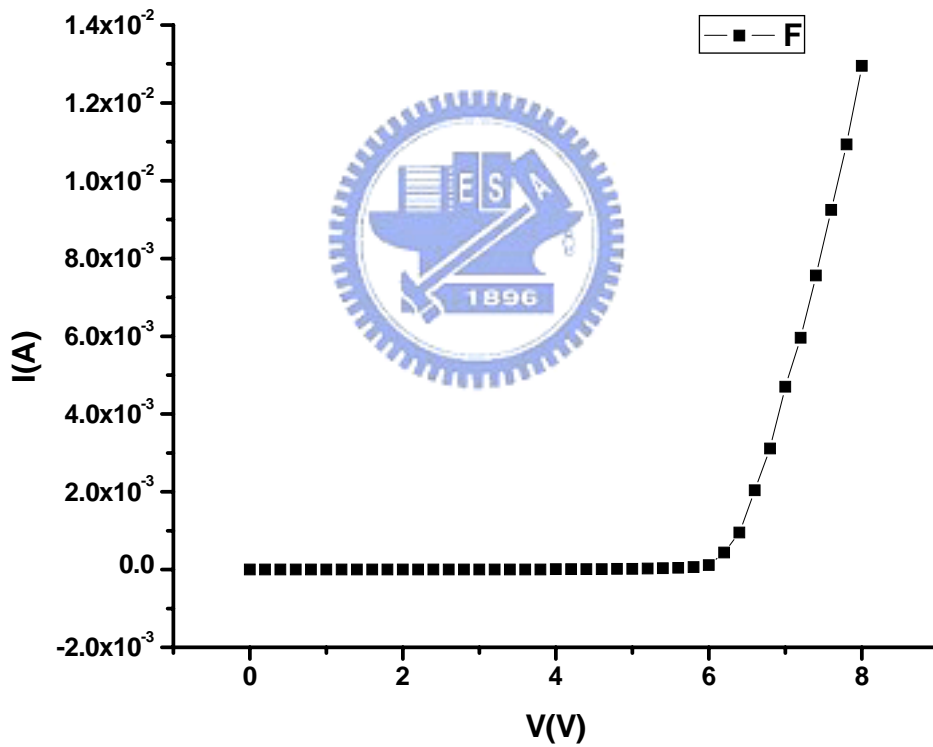


圖 4-1-1 射極與基極順向偏壓 I-V 特性關係圖

若是施加逆向偏壓，則其電壓與電流的關係如下圖 4-1-2：

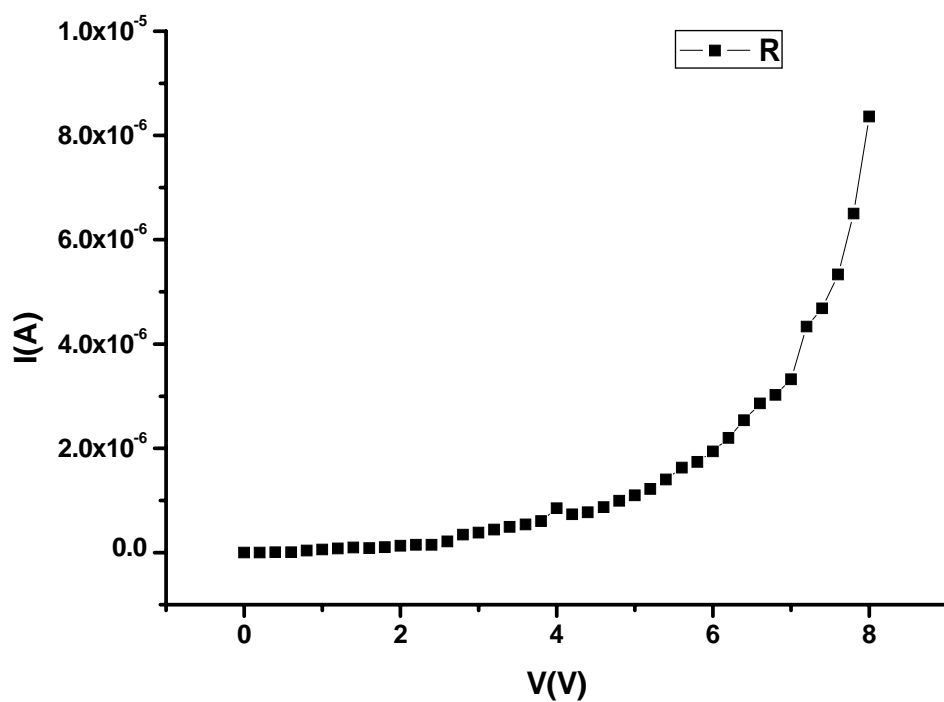


圖 4-1-2 射極與基極逆向偏壓 I-V 特性關係圖

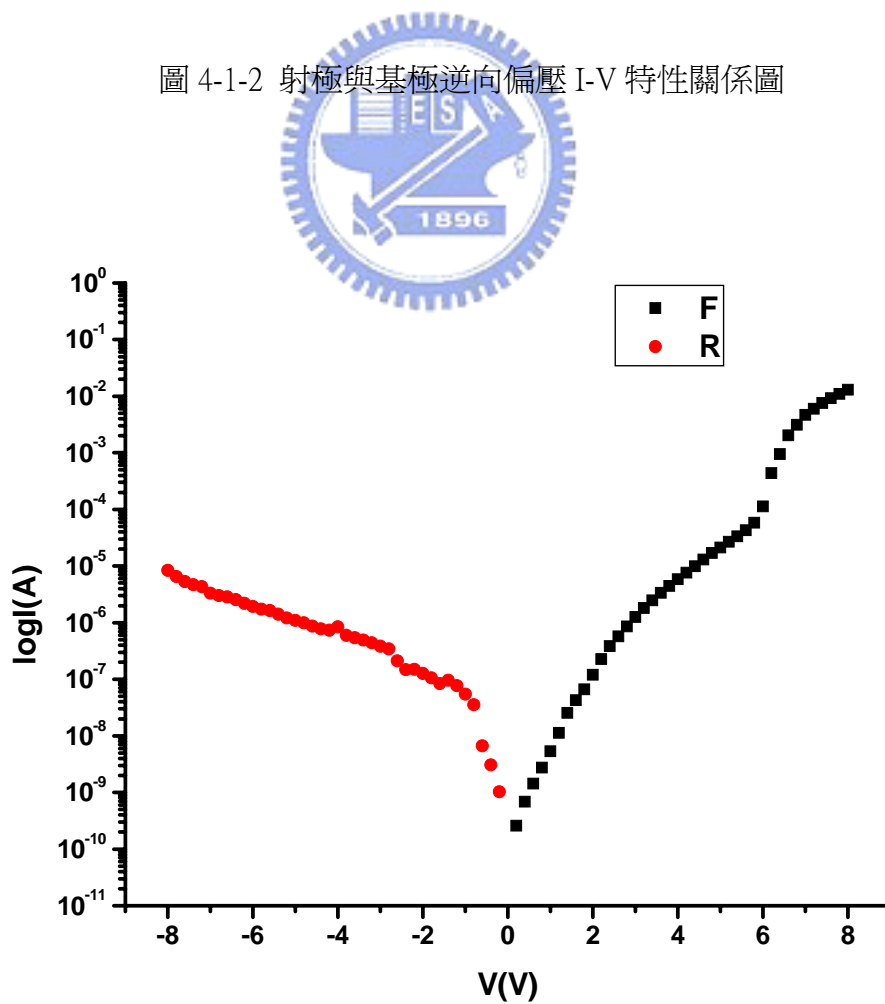


圖 4-1-3 射極與基極二極體電壓與電流對數關係圖

由上圖 4-1-3 可以看出當施加不同方向的偏壓時，電流大小有相當大的差距，所以可知具有二極體的整流特性，當電壓差為 8V 時，順向偏壓電流約為 10^{-2} A，逆向偏壓電流約為 10^{-5} A，整流率(順向與逆向電流比值)約為 10^3 。

就基極與集極而言，其二極體的結構為 Al/P3HT/ITO，當施加順向偏壓時，其電壓與電流的關係如下圖 4-1-4：

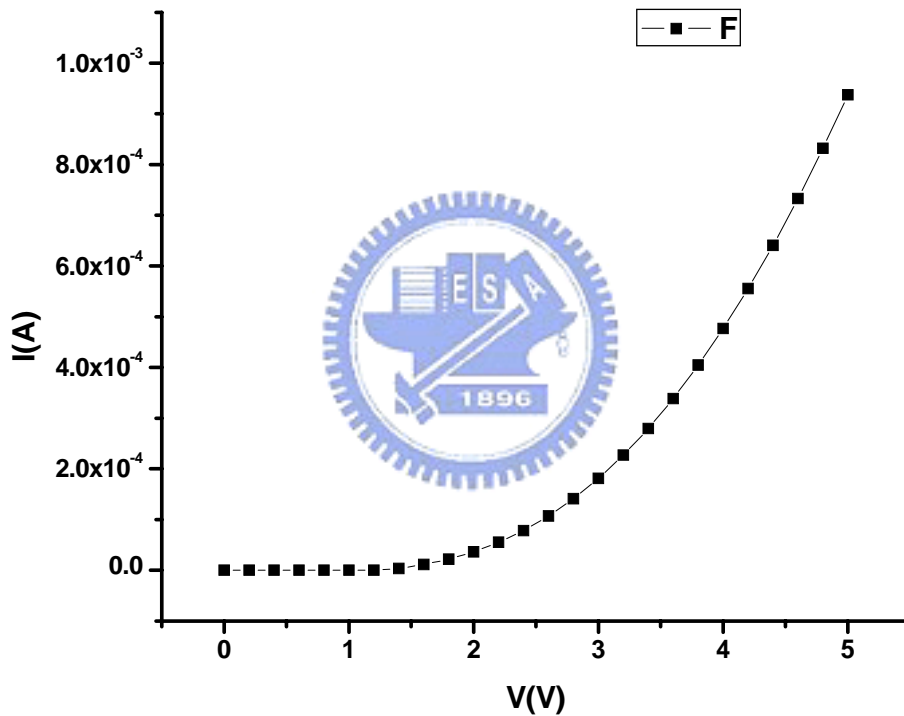


圖 4-1-4 基極與集極順向偏壓 I-V 特性關係圖

若是施加逆向偏壓，則其電壓與電流的關係如下圖 4-1-5：

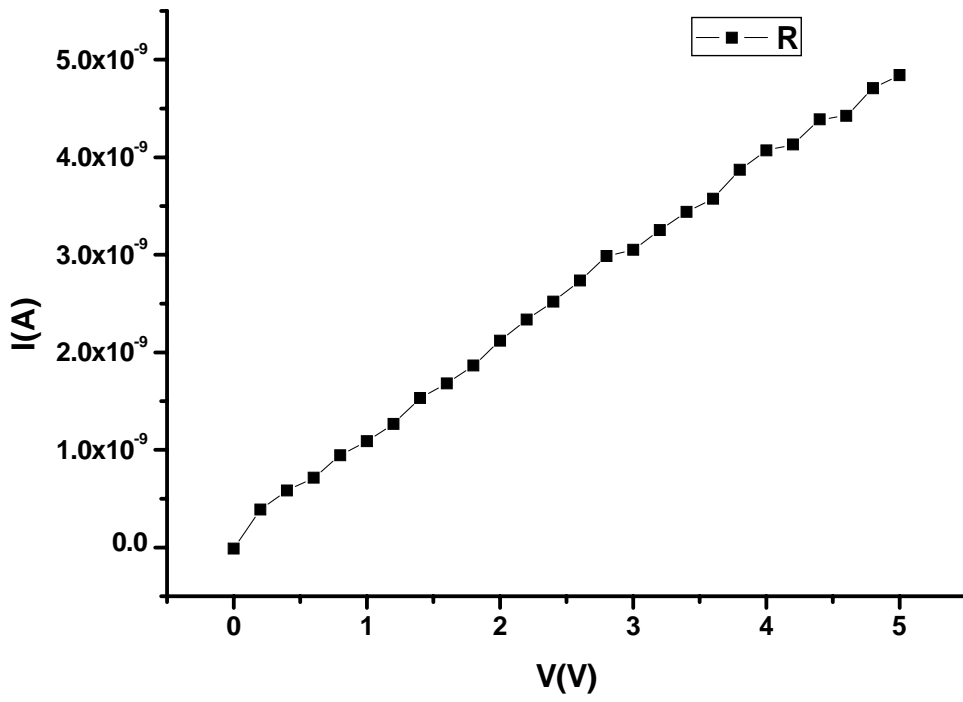


圖 4-1-5 基極與集極逆向偏壓 I-V 特性關係圖

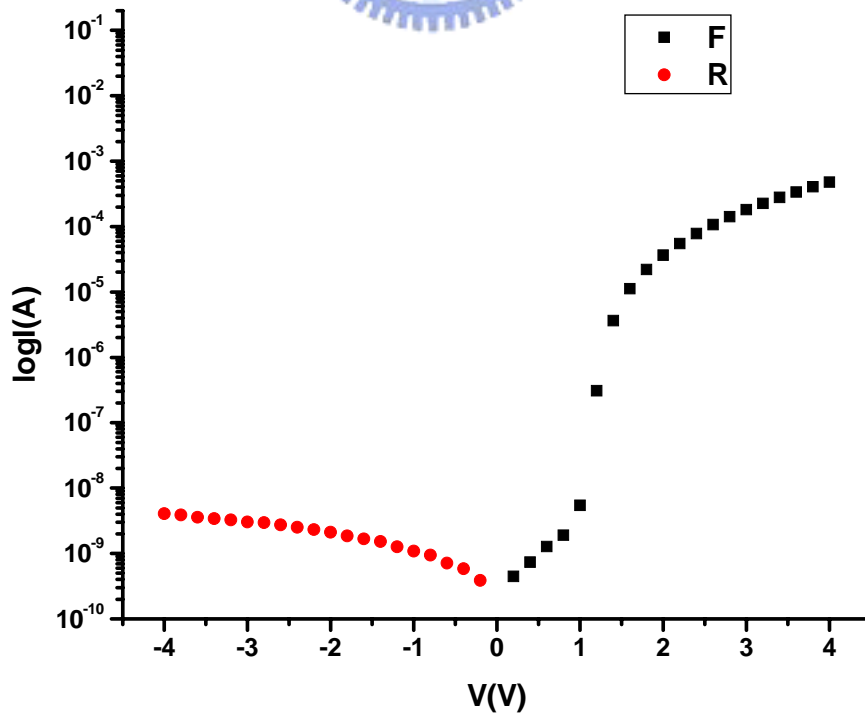


圖 4-1-6 基極與集極二極體電壓與電流對數關係圖

由基極與集極的電壓電流對數關係圖 4-1-6，可知Al/P3HT/ITO在施加 5V的偏壓時，順向電流約為 10^{-3} A，而逆向電流小於 10^{-8} A，具有整流特性，整流率大於 10^5 。

在我們的垂直式電晶體結構中，因為有金屬基極的關係，所以若是沒有接基極電極，而只是在射極與集極兩端施加電壓，由於金屬屏障的關係，其得到的電流是很小的，如下圖 4-1-7 所示：

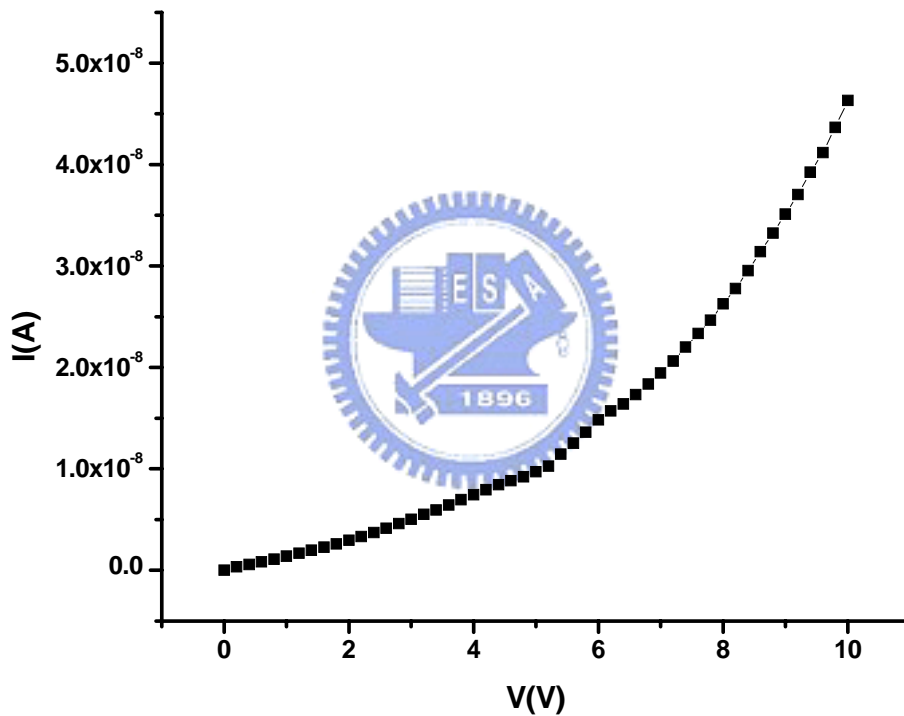


圖 4-1-7 射極與集極端電壓與電流關係圖

4-2 金屬鋁(基極)的特性分析

由於在電晶體的製程上並非全程都是在手套箱中進行，當蒸鍍超薄鋁作為基極之後，必須要拿出手套箱進行旋轉塗佈 PVK 作為射極，因此鋁會暴露在空氣中，所以我們測量超薄的鋁在空氣中的氧化情形，由於當鋁形成氧化鋁時不會導電，所以我們測量

空氣中超薄鋁的電阻變化與時間的關係如下圖 4-2-1，其中 0 分鐘的電阻值為在手套箱中的電阻值。

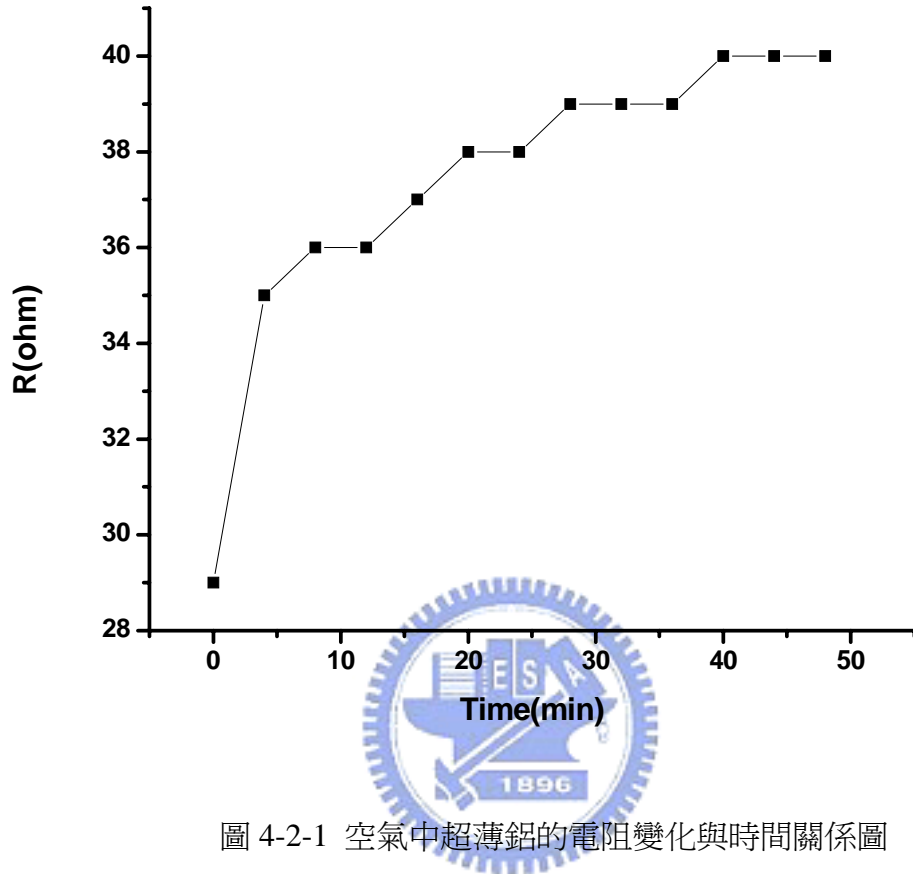
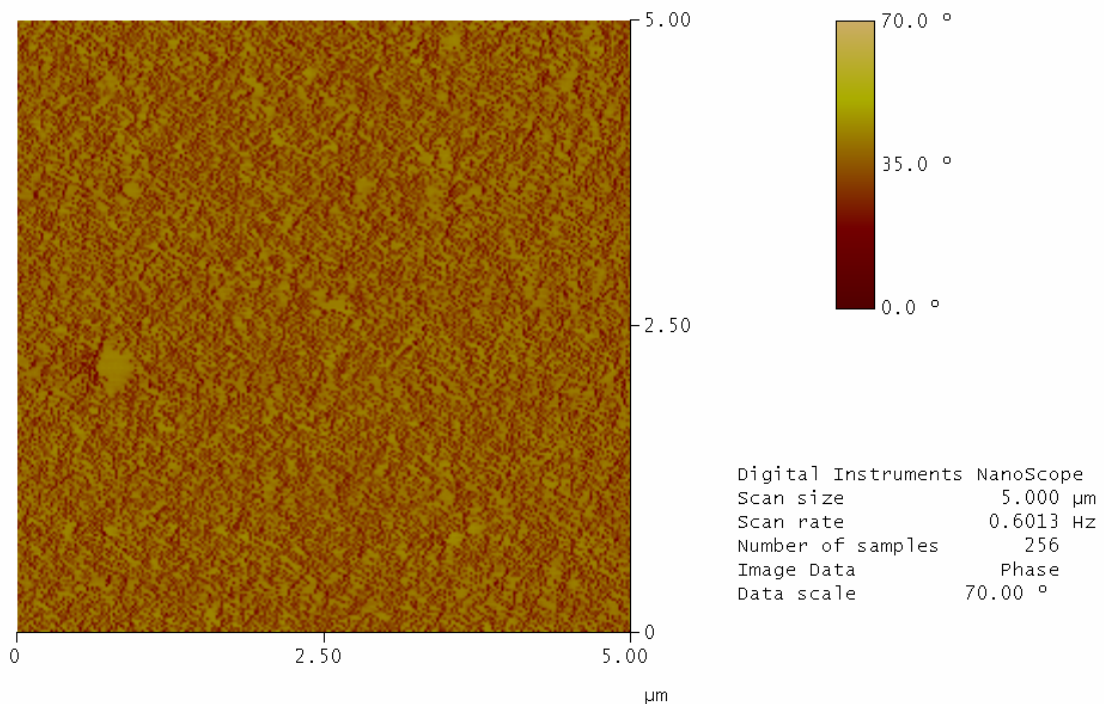


圖 4-2-1 空氣中超薄鋁的電阻變化與時間關係圖

此外，由於在 P3HT 有機層上蒸鍍很薄的鋁，爲了了解鋁在 P3HT 上的分佈情形，我們利用原子力顯微鏡(Atomic Force Microscopy；AFM)觀察 20Å 的鋁在 P3HT 上相位的變化，如圖 4-2-2 所示，由圖可知相位並沒有很劇烈的變化，因此鋁在 P3HT 上並非以區塊的方式分布，而是平均覆蓋在 P3HT 上方。



2nma1onp3htmodify.002

圖 4-2-2 超薄鋁在 P3HT 上 AFM 影像圖

4-3 垂直式有機電晶體特性量測結果分析

一、輸入特性量測結果

電晶體的結構為 Au/PVK/LiF/Al/P3HT/ITO 如圖 3-1-9 所示，其製程步驟如圖 3-1-10 所示，電晶體共射極電性量測架構如圖 3-2-5 所示，使用的量測系統為 HP4156。

圖 4-3-1 為共射極操作下電晶體的輸入特性量測結果，因為射極端接地，所以基極為負電壓時，射極與基極為順向偏壓的二極體，電流由射極流入從基極流出，若是集極為不加電壓，即 $V_{CE}=0$ ，則集極與基極也是順偏二極體，所以基極電流是由射極與集極

電流相加而得。當集極加負電壓時，比較基極電壓與集極電壓後，如果集極與基極仍為順向偏壓，則電流仍然是集極流入基極流出，但是因為偏壓較小，所以基極電流變小，當集極負電壓越來越大，使得集極與基極成為逆向偏壓後，電流不再由集極流入，而是在集極形成一個電場，將射極流入的載子通過基極後掃入集極，因此射極電流只有一部分由基極流出，大部分被集極所收集，所以在相同的射極與基極壓差下，基極電流越來越小。

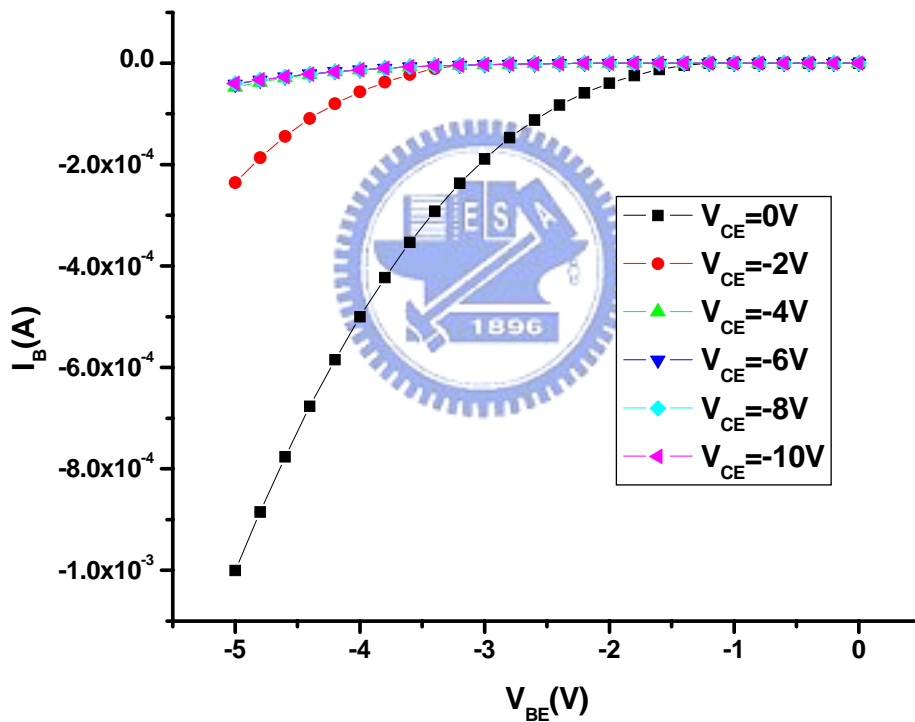


圖 4-3-1 共射極操作電晶體輸入特性量測曲線圖

二、輸出特性量測結果

圖 4-3-2 為共射極輸出特性量測結果，因為使用基極電流調變，強迫基極電流流出，所以射極與基極必為順向偏壓，由射極注入載子到基極，再由基極與集極之間逆偏產生

的電場將載子掃入集極，由集極流出，當基極電流為 0A 時，由於金屬基極屏障，所以即使集極加電壓，載子仍無法由射極注入而到達集極，此時電晶體是關閉(off)的，集極電流很小約-15nA(負號表示流出電晶體)，當基極電流為 -2×10^{-7} A，載子由射極注入基極，集極電壓由 0V 至-1.4V 時，基極與集極之間仍為順向偏壓，所以電流為集極流入基極流出，集極電流此時為正(正號表示流入電晶體)，而集極電壓加大後，由-1.4V 至-5V，基極與集極之間為逆偏，建立一個電場，將射極注入的載子掃入集極，形成集極電流流出，集極電流約為 -1.9×10^{-7} A，此時電晶體為開(on)的狀態，共射極電流增益 β 為 0.97，當基極電流變大時，射極注入的載子數目也增加，因此在相同的集極射極偏壓下，集極收集到更多的載子，集極電流變大，具有電晶體調變現象。

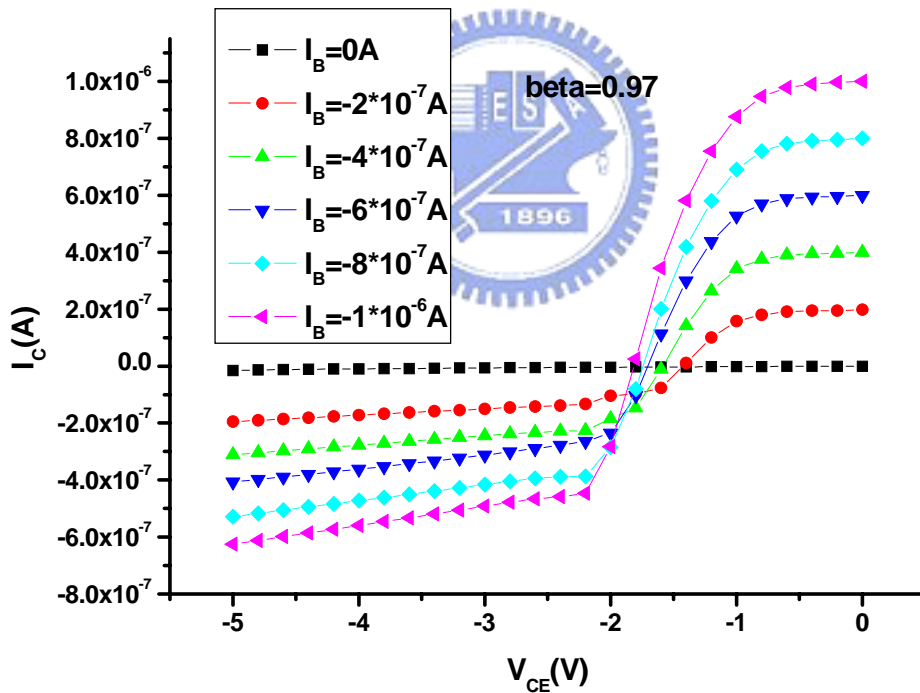


圖 4-3-2 共射極操作電晶體輸出特性量測曲線圖

垂直式有機電晶體共基極電路架構如圖 3-2-6 所示，量測結果如下圖 4-3-3 所示， I_C 為 V_{CB} 的函數，由於使用射極電流 I_E 調變，所以控制電流源以獲得所需的射極電流，當

集極加正電壓，集極與基極為順向偏壓，因此很大的順向電流由集極流過集極基極界面，集極電流 I_C 為正，表示流入，當集極加負電壓，集極與基極為逆向偏壓，因此射極注入的電洞會被逆向偏壓形成的電場掃入集極，成為集極電流 I_C 流出，為負號。如果 I_C 的數值大小越接近 I_E (不考慮正負號)，則共基極電流增益(common base current gain) $\alpha = I_C/I_E$ 接近 1，表示射極注入的載子大部分被集極接收，而且可利用 $\beta = \alpha / 1 - \alpha$ 算出放大率 β 。由下圖可知當射極電流 $I_E=0.2 \mu A$ ，集極基極電壓 $V_{CB}=-5V$ 時，集極電流 $I_C=-0.119 \mu A$ ，共基極電流增益 $\alpha=0.595$ ，放大率 $\beta=1.47$ 。

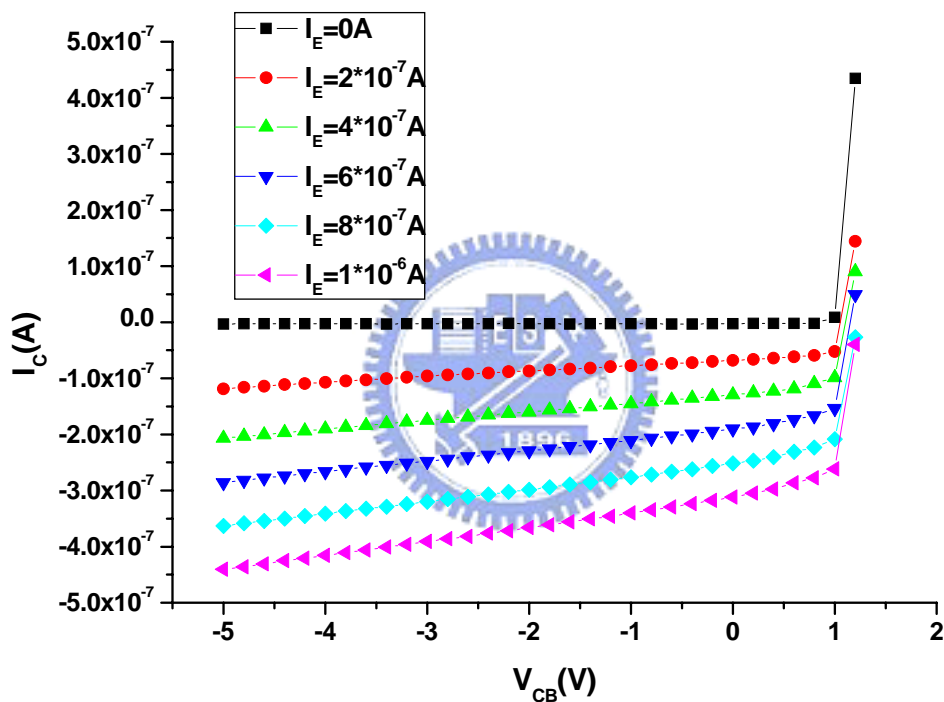


圖 4-3-3 共基極操作電晶體輸出特性量測曲線圖

如果對不同 V_{CB} 做 I_C-I_E 關係圖，理想情況下，即使 V_{CB} 越來越大，但是注入的 I_E 是固定的，所以 I_C 應趨近一個固定值，會有飽和情況，所以 I_C-I_E 關係圖的曲線應該是重疊的斜直線，有固定的斜率，此斜率即為 α 值，是一定值。

但是由圖 4-3-4 可知，當我們增加集極電壓，即 V_{CB} 變大時， I_C 也會些微增加，這主要是由於集極成膜的平坦性不足，因此蒸鍍金屬鋁當作基極時，會有部分集極沒有基極

覆蓋，而直接與射極接觸，形成孔洞(pinhole)，使得射極電流 I_E 分為經過基極的 I_E^{SMS} 與經由孔洞的 I_E^{PH} ，所以當集極電壓增大時，會有少部分的射極電流 I_E^{PH} 經由基極的開孔直接流入集極，造成集極電流 I_C 增加而且沒有飽和。

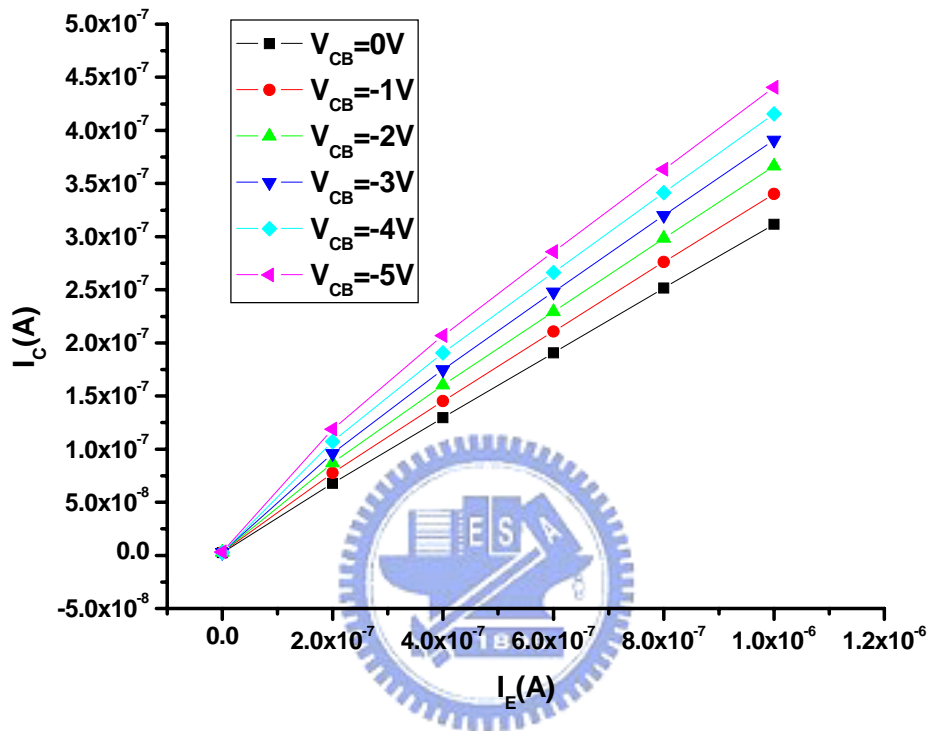


圖 4-3-4 共基極操作下電晶體 I_C - I_E 關係圖

此外，在共射極操作下，當基極電流 I_B 固定，改變集極電壓 V_C 時，產生通過基極開孔的射極電流 I_E^{PH} ，因此使得整體的射極電流輕微增加，並且貢獻至集極電流，如圖 4-3-5，所以集極電壓增大時，放大率小幅增加。

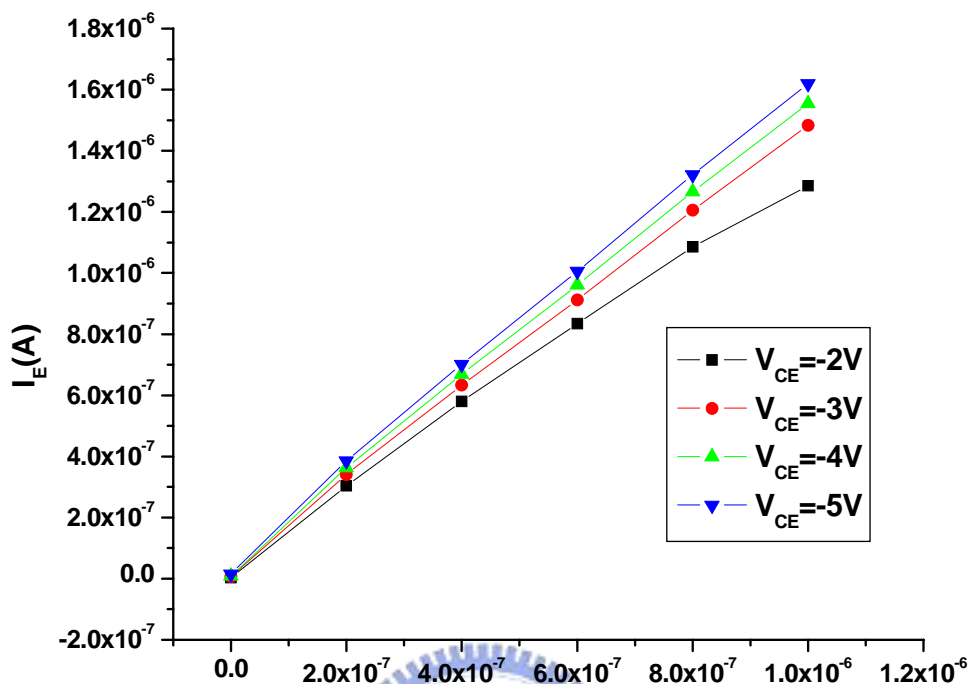


圖 4-3-5 共射極操作下電晶體 I_E - I_B 關係圖

三、不同射極材料

最初製作電晶體時，因為 P3HT 具有良好的二極體特性，所以選用 P3HT 作為射極材料，但是根據理論應該建立一個非對稱性的結構，射極與基極的電洞能障應該要大於基極與集極的電洞能障，由於 P3HT 的 LUMO 為 5.1，所以對電洞而言必須選擇 LUMO 更大的材料，我們選用 PVK 當作射極材料，其 LUMO 為 5.8，因此當電洞由 PVK 注入基極之後，將具有更大的能量克服衰減機制，因此到達集極的電洞變多，集極電流增加，放大率 β 較大，由實驗得知射極材料使用 PVK 的電晶體 β 為 1.68，大於 P3HT 的 0.07，如圖 4-3-7 與 4-3-8。

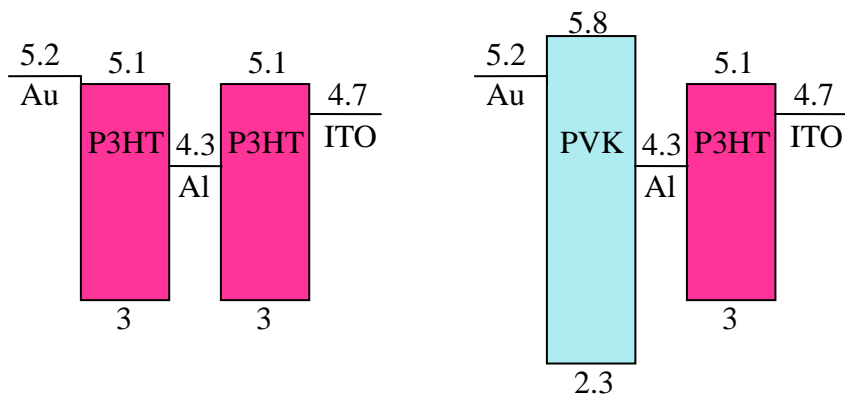


圖 4-3-6 不同射極材料之電晶體能帶圖

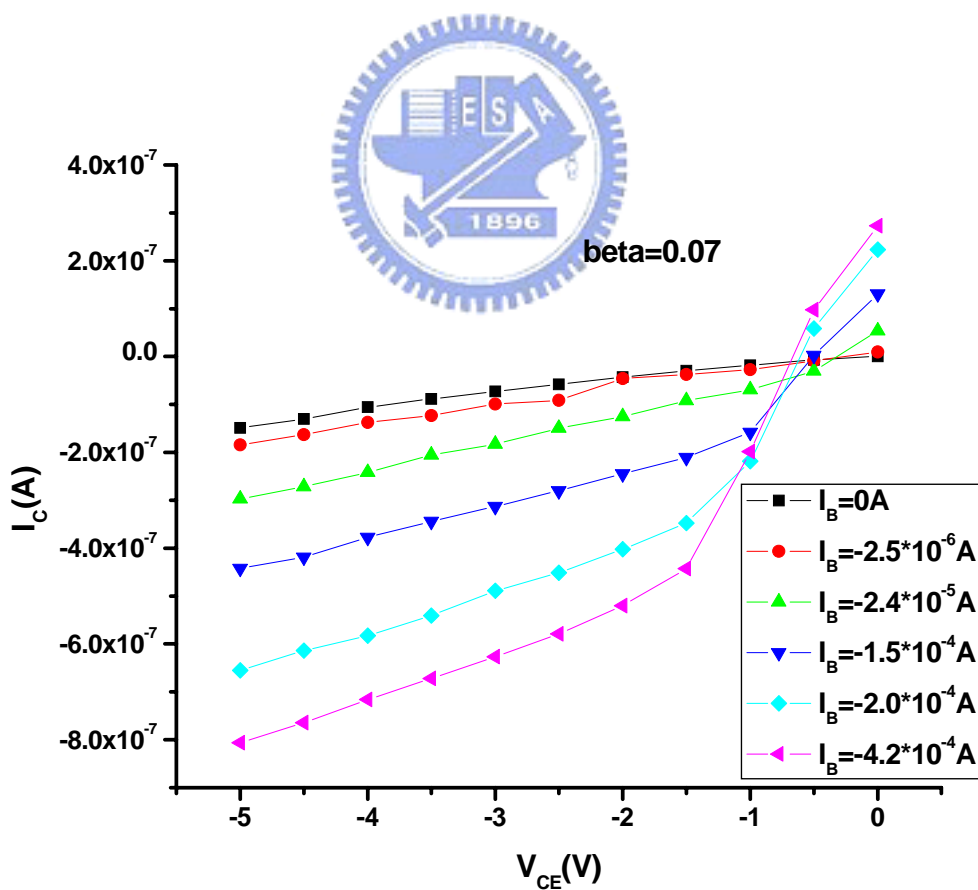


圖 4-3-7 射極材料為 P3HT 之電晶體特性圖

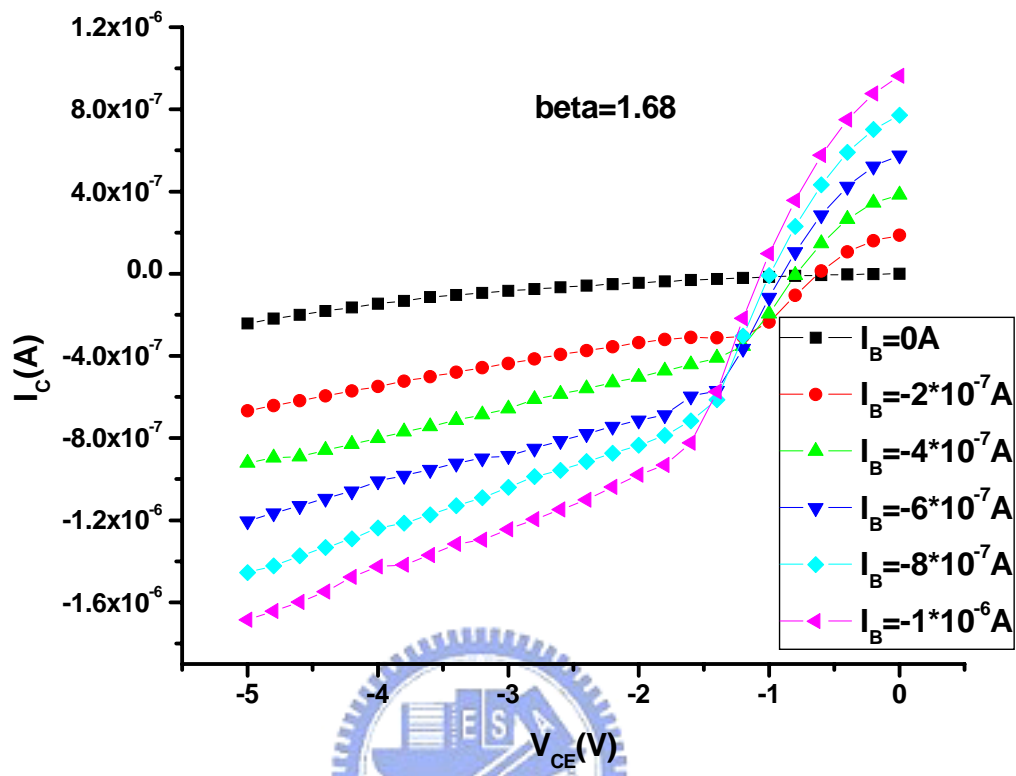


圖 4-3-8 射極材料為 PVK 之電晶體特性圖

四、使用絕緣層作為射極能障

若是在射極與基極之間加一個絕緣層當作射極能障，則射極注入的電洞會被絕緣層擋住而累積，在絕緣層中形成位能降(potential drop)，因此降低了電子注入的等效能障，同時也增加了電洞注入的等效能障，所以由射極注入基極的電洞能量增加，最後能夠被集極收集的電洞數目也變多，放大率 β 變大。

嘗試用旋轉塗佈方式成長 PMMA 絕緣層作為射極能障，但是在製程上必須考慮互溶、破壞、厚度和均勻性等問題，不易製作出具有良好特性之元件。

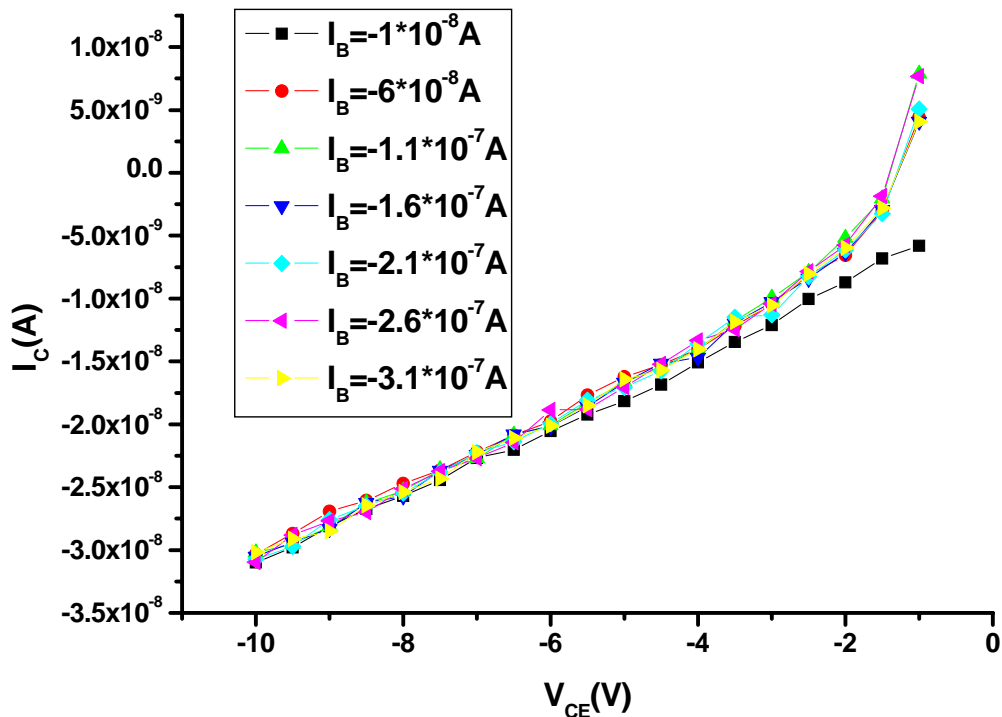


圖 4-3-9 使用 PMMA 射極能障之電晶體共射極輸出特性圖

氟化鋰 LiF 是有機發光二極體常用來降低電子注入能障，增加電子注入，提高發光效率的絕緣層，效用與 PMMA 相同，因此也可以增加電洞注入能障，而且是利用蒸鍍方式成長 LiF，容易形成超薄的絕緣層，也不會破壞已經完成的基極與集極，不僅製程簡單，電晶體特性也有提升。

我們在同一製程條件下，比較加入 LiF 之後的差異，在相同的 I_B 與 V_{CE} ，沒有 LiF 的電晶體放大率約 0.24，加入射極能障 LiF 的電晶體放大率增加為 0.86。

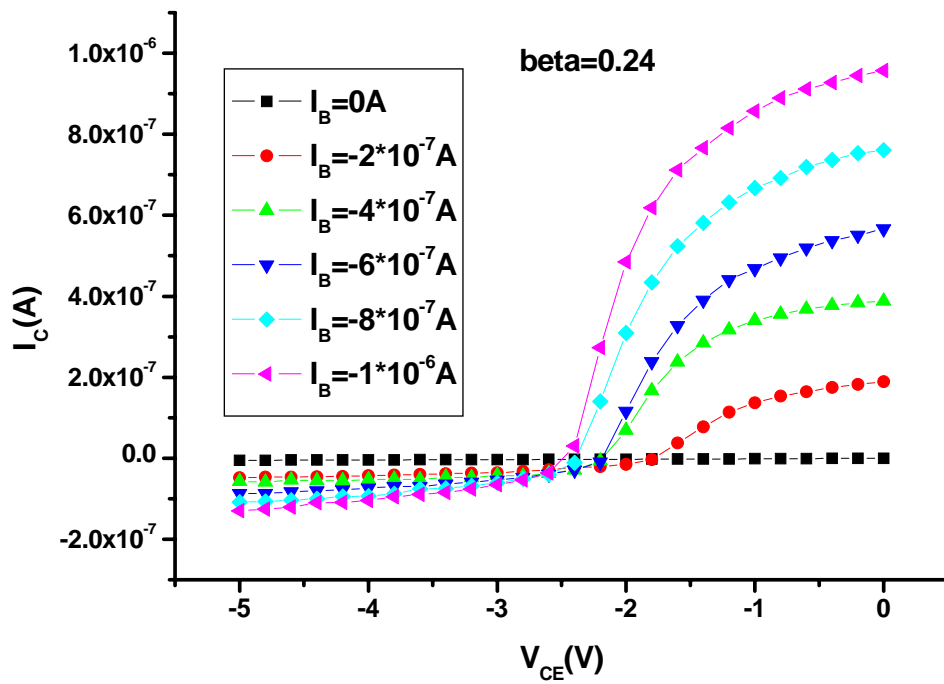


圖 4-3-10 無射極能障之電晶體共射極輸出特性圖

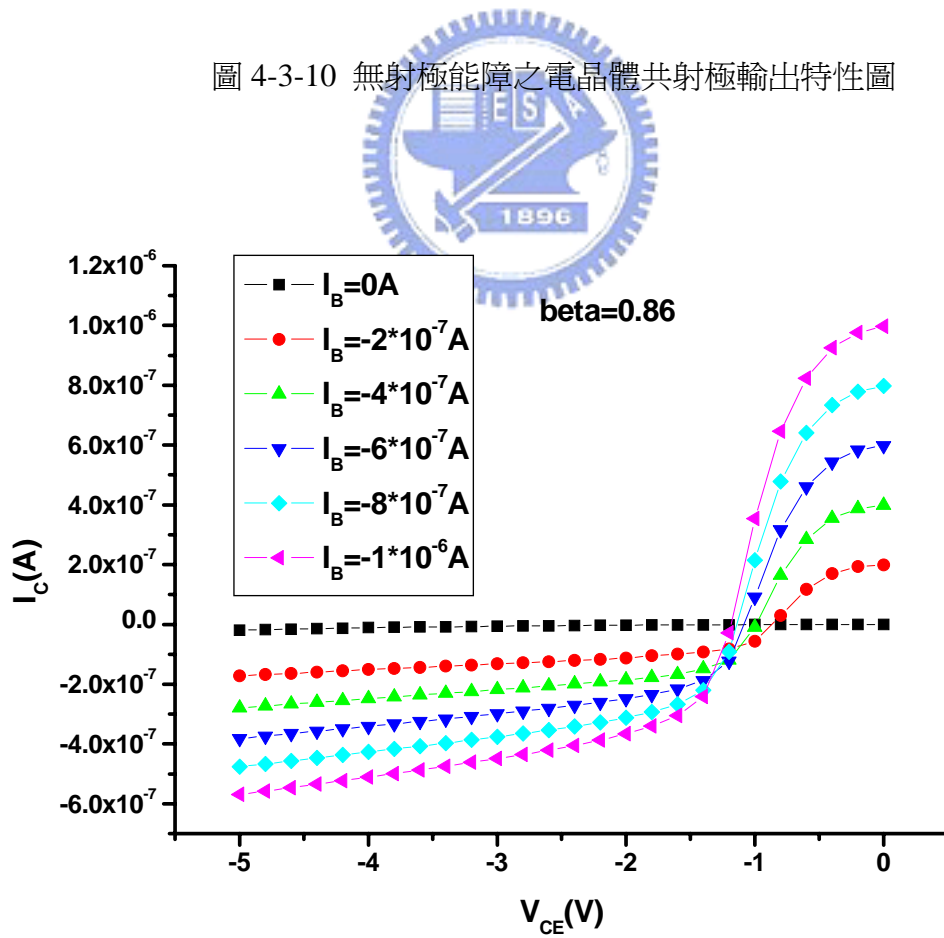


圖 4-3-11 使用 LiF 射極能障之電晶體共射極輸出特性圖

五、生命期(lifetime)

雖然電晶體製作完成後會先進行封裝再做量測，以確保量測過程中不會受到水氧的影響，並且延長元件的生命期，但是由於有機材料的不同和封裝技術的差異，因此每個人所做的有機元件生命期是不同的，我們測試在這樣的材料與結構中，電晶體能夠維持多久的壽命。

將 2004 年 5 月 7 日製作完成的電晶體元件進行共射極量測，所得結果如圖，當 $I_B = -0.2 \mu A$ ， $V_{CE} = -5V$ ，放大率 β 為 0.97，在空氣中室溫下的環境經過 20 天之後，於 5 月 27 日再次進行量測，在相同的 I_B 與 V_{CE} 條件下，放大率 β 為 0.88，由此可知，電晶體經過 20 天之後，放大率約衰減 10%，對於還處於實驗室階段的元件而言，這樣的壽命還算是可以接受的。

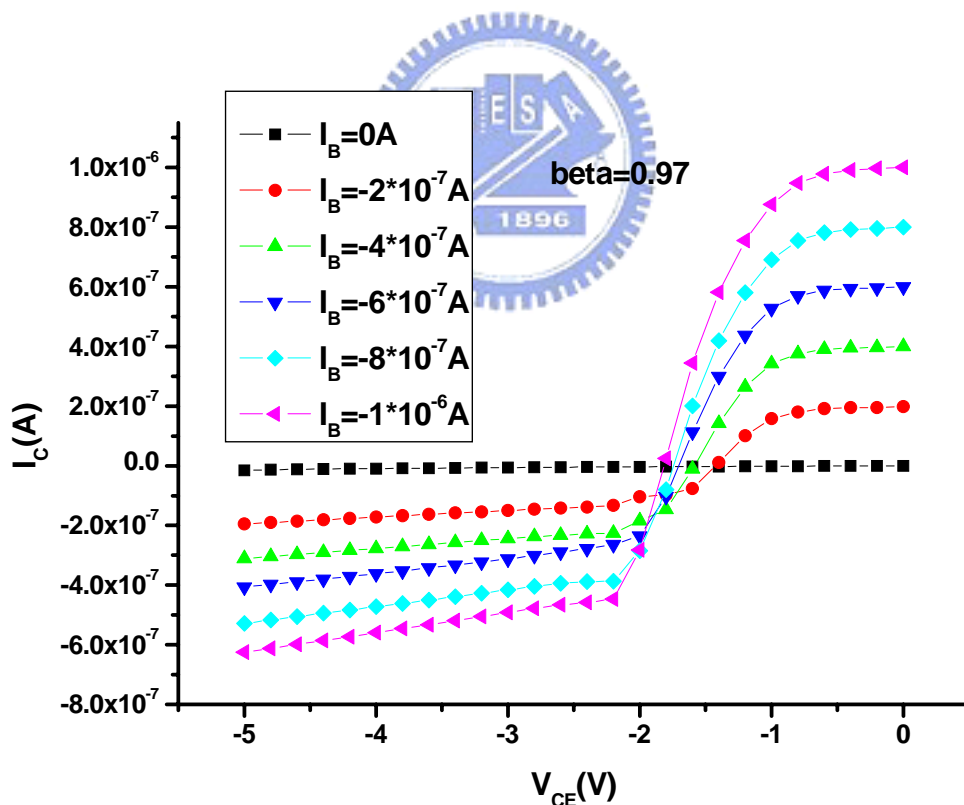


圖 4-3-12 電晶體共射極量測輸出特性(5 月 7 日量測結果)

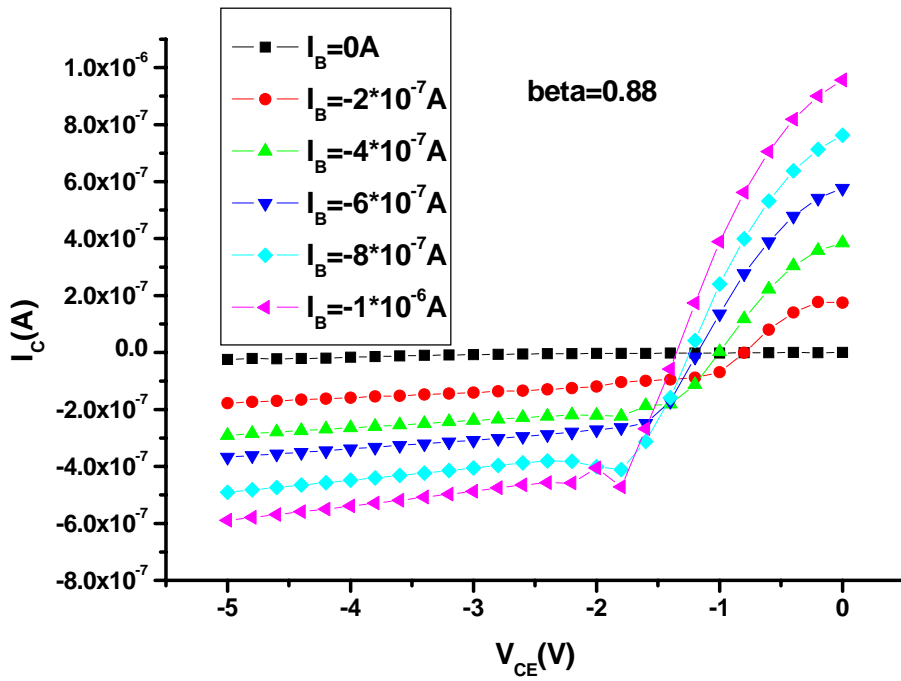


圖 4-3-13 20 天後電晶體共射極量測輸出特性(5 月 27 日量測結果)

六、最佳的電晶體特性量測結果

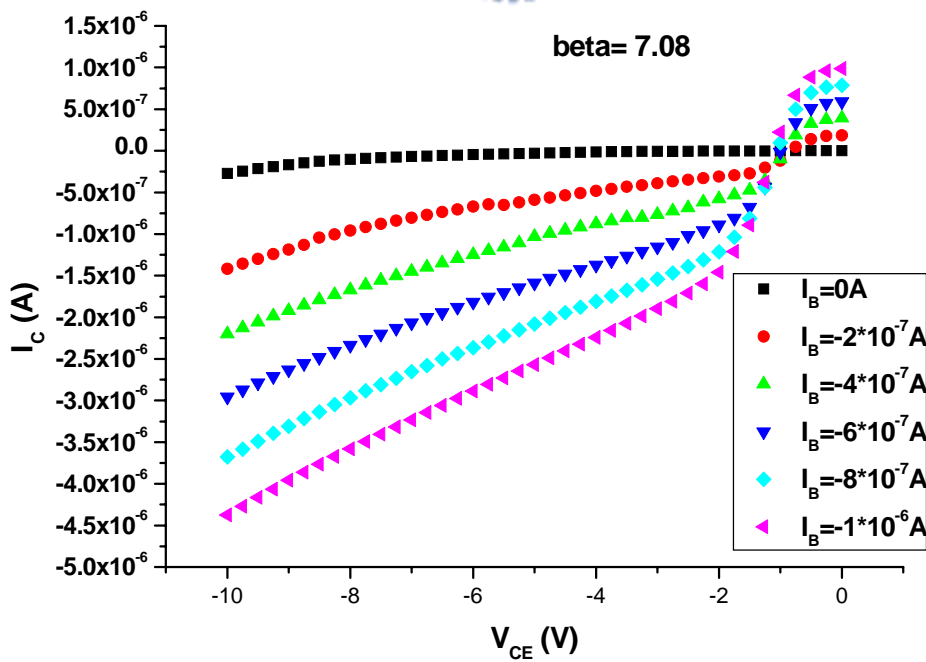


圖 4-3-14 電晶體特性量測最佳結果

上圖 4-3-14 為目前最佳的電晶體特性量測結果，電晶體的製作條件如下：鋁 89Å(鍍率 0.2 Å/s 電阻 29Ω)、LiF31 Å、，在不同的基極電流下，集極電流也不同，具調變作用，當基極電流 I_B 為 -2×10^{-7} A，集極電壓-10V時，集極電流 $I_C = -1.417 \times 10^{-6}$ A，共射極電流增益 $\beta = 7.08$ 。



第五章結論與展望

我們以 Au/PVK/LiF/Al/P3HT/ITO 這樣的結構成功做出第一個 Polymer-Metal-Polymer transistor，由第四章的實驗結果可知此垂直式電晶體具有基極調變的作用，而且共射極電流增益 β 最大可到達 7.08。

根據實驗數據分析的結果，發現Au/PVK/LiF/Al和Al/P3HT/ITO都具有二極體的整流特性，整流率可達 10^3 與 10^5 。

在電晶體的特性方面，利用射極材料 PVK 的 LUMO 大於 P3HT 的 LUMO 所形成的能帶不對稱情形，讓注入基極的電洞具有較大的能量克服在基極中散射等衰減機制，增加被集極收集的機率，此外，在結構中加入 LiF 作為射極能障，由於載子累積所形成的位能降會降低電子注入的等效能障，也同時增加電洞的能帶差，讓載子具有更高能量，被集極收集的機率提高，放大率提升。

由共射極輸出特性分析中發現，集極電流會出現不夠飽和的情形，但是因為基極為金屬鋁，所以無法用 BJT 的 Early effect 解釋，而不飽和主要是因為當集極成膜不夠平整時，基極鋁的覆蓋會出現開孔，少部分的集極與射極相接，所以當集極電壓增加時，產生通過孔洞的射極電流，整體射極電流微幅提升，並且貢獻在集極電流，形成不飽和的現象。

由生命期的測試發現經過 20 天後，電晶體的共射極電流增益 β 由 0.97 變成 0.88，只有衰減大約百分之十，可知封裝後的材料穩定度很高，元件是具有可靠性。

垂直式電晶體在低電壓下操作就可獲得微安培 (μA) 的集極電流，但是當我們嘗試將基極電流加大以獲得毫安培 (mA) 等級的集極電流時，集極電流卻沒有等倍增加，這是之後必須解決的問題。

雖然在實驗過程中發生許多問題，譬如 P3HT 材料用盡，而新 P3HT 和舊的有所差異 (顏色、載子遷移率)，蒸鍍金也經常出現故障，譬如鍍完的金為黑色等問題，但是我們仍然做出特性不錯的垂直式電晶體，然而在儀器設備的限制與製程不夠穩定的情況

下，還需要更多的嘗試才能提升元件的特性，這也是未來的努力方向。

未來我們可以在很多方面進行改善來提升元件的放大率，譬如可以嘗試更多高分子材料與基極金屬材料的組合，甚至於是不同的射極能障材料，由於不同材料的導電帶與價電帶或功函數都不一樣，可以進行不同的搭配，而且還可以對 LiF 的厚度做探討，讓注入的電洞能量更高。

由於目前的有機材料幾乎都是 p-type 的材料，以後若是有 n-type 有機材料，則可以利用旋轉塗佈或蒸鍍的方式製作 BJT，此外，若是將高分子材料用小分子取代，也可以利用蒸鍍來製作 Organic-Metal-Organic transistor。



参考文献

- 【1】J. H. Burroughes, D. D.C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burn, A. B. Holmes, " Light-emitting diodes based on conjugated polymers" , *Nature*, 347 (1990) 539.
- 【2】D. Braun and A. J. Heeger, "Visible light emission from semiconducting polymer diodes" *Appl. Phys. Lett.* **58**, 1982 (1991)
- 【3】A. Tsumura, H. Koezuka, and T. Ando, *Appl. Phys. Lett.* **49**, 1210 (1986)
- 【4】C. J. Drury, C. M. J. Mutsaers, C. M. Hart, M. Matters, and D. M. de Leeuw, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 108 (1998)
- 【5】Zhenan Bao, Ananth Dodabalapur, and Andrew J. Lovinger, " Soluble and processable regioregular poly(3-hexylthiophene) for thin film field-effect transistor applications with high mobility" , *Appl. Phys. Lett.* **69**, 4108 (1996)
- 【6】Guangming Wang, James Swensen, Daniel Moses, and Alan J. Heeger " Increased mobility from regioregular poly(3-hexylthiophene) field-effect transistors" , *J. Appl. Phys.* **93**, 6137 (2003)
- 【7】Natalie Stutzmann, Richard H. Friend, Henning Sirringhaus* "Self-Aligned, Vertical-Channel, Polymer Field-Effect Transistors" *Science* **299**, 1881 (2003)
- 【8】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 "Vertical channel all-organic thin-film transistors" *Appl. Phys. Lett.* **82**, 4579 (2003)
- 【9】Jan Hendrik Schön, Hong Meng & Zhenan Bao "Self-assembled monolayer organic field-effect transistors" *Nature* **413**, 713 (2001)
- 【10】J. H. Schön, and Z. Bao "Nanoscale organic transistors based on self-assembled monolayers" *Appl. Phys. Lett.* **80**, 847 (2002)

- 【11】 Kazuhiro Kudo*, Masaaki Iizuka, Shigekazu Kuniyoshi, Kuniaki Tanaka, Thin Solid Films 393 (2001) 362-367
- 【12】 Kazuhiro Kudo*, Satoshi Tanaka, Masaaki Iizuka, Masakazu Nakamura, Thin Solid Films 438-439 (2003) 330-333
- 【13】 Ken-ichi Nakayama, Shin-ya Fujimoto, and Masaaki Yokoyama, Appl. Phys. Lett. **82**, 4584 (2003)
- 【14】 M. S. Meruvia and I. A. Hümmelgen, M. L. Sartorelli and A. A. Pasa, W. Schwarzacher, Appl. Phys. Lett. **84**, 3978 (2004)
- 【15】 V. Bulovic and S. R. Forrest, “*Semiconductors And Semimetals*” **65**, 3 (2000)
- 【16】 A.J.Heeger,I.D.Parker,and Y.Yang, “Carrier Injection into Semiconducting Polymers:Fowler-Nordheim Field-Emission Tunnelilng”, Synth.Met. 67,23(1994)
- 【17】 KWOK K. NG “COMPLETE GUIDE TO SEMICONDUCTOR DEVICES” 2nd Edition, Wiley-Interscience Press, New York, 2002, pp.289-293.
- 【18】 E. Rosencher, P. A. Badoz, J. C. Pfister, F. Arnaud d´Avitaya, G.. Vincent, and S. Delage, Appl. Phys. Lett. **49**, 271 (1986)