

高效能下接觸式傳電子型有機薄膜電晶體
High Performance Bottom-contact Organic Thin Film
Transistors with Air-stable N-channel Organic
Semiconductors

研究生：高嘉駿

Student : Chia-Chun Kao

指導教授：林鵬

Advisor : Pang Lin

國立交通大學

材料科學與工程研究所

博士論文

A Thesis

Submitted to Department of Materials Science and Engineering

College of Engineering

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Doctor of Philosophy

in

Materials Science and Engineering

July 2008

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十七年九月

高效能下接觸式傳電子型有機薄膜電晶體

研究生:高嘉駿

指導教授:林 鵬 老師

國立交通大學材料科學與工程研究所博士班

摘要

本論文主要以有機合成的方法，藉由改良有機小分子的化學結構，進一步開發出適合於下接觸式電極元件結構的傳電子型有機半導體，所合成出的有機材料為 naphthalenetetracarboxylic diimide (NTCDI) 為主的衍生物。而本論文所使用的有機薄膜電晶體，結構組成主要為：玻璃為元件的基板，ITO作為閘極，元件的介電層為二氧化矽。而電晶體的源極跟汲極，依本實驗的設計，分別採用了ITO、Mo、MoW三種不同功函數的金屬電極。將本實驗室合成出的有機材料，應用於下接觸式元件結構的有機薄膜電晶體，所得到的電子傳輸速率為 $0.01\sim 0.03\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ ，並且此元件是可穩定於一般大器條件下操作。

為了更深入研究有機化合物的化學結構與元件穩定的相關特性，本實驗室將有機分子以緩慢成長的方式，將化合物成長出單晶的形式，藉由 X 光單晶繞射儀的分析得到分子確實排列的狀態，研究得到化學結構中含有氟化的取代基會造成分子與分子間更緊密的排列，也是此類化合物能在空氣下穩定的緣故。

High Performance Bottom-contact Organic Thin Film Transistors with Air-stable N-channel Organic Semiconductors

Student: Chia-Chun Kao

Advisors: Pang Lin

Department of Materials Science and Engineering
National Chiao Tung University

Abstract

In our studies, we try to modify chemical structures which can be useful applied in bottom-contact OTFTs. Naphthalenetetracarboxylic diimide-based n-type organic semiconductors have been synthesized and a high mobility of ca. $0.01\text{-}0.03\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ was measured through bottom-contact devices in air. In the fabrication of our device, glass was used as the substrate, tin indium oxide (ITO) was the gate electrode, and silicon dioxide was the dielectric layer. In addition, we would like to realize that relations between the organic semiconductor and metal contact. Three different metals, ITO, molybdenum (Mo), and molybdenum-tungsten (MoW) were used as source/drain electrodes.

Moreover, we also interested in single structures of our synthetic organic materials. Single crystals were grown, by a solvent-evaporation method, from a N,N-Dimethylacetamine. Molecules that are constructed via the electron-withdrawing groups would effectively help n-type organic materials to resist oxygen and moisture.

誌謝

在這段學習過程中，首先要感謝工研院顯示中心 0E100 的所有同仁，其中特別感謝家充學長、精一學長、建賢學長、裕淵、金龍、子偉、良湘、克斌、美汝，對於實驗上的建議及幫助，也感謝過去怡凱學長、景發學長還有堂祥學長的指導，還有許許多多曾經幫助過我的前輩。沒有你們的教導，是無法完成這篇論文。

對於本論文辛苦的指導教授，學生也要特別感謝交通大學材料系的林鵬老師與工研院顯示中心組長李正中組長，謝謝兩位老師給予學生這個機會學習，並且在求學的過程中不斷導正實驗的缺失，讓學生在學術上獲益良多。此外也要特別感謝國立暨南大學應用材料及光電工程學系詹立行老師多次參與實驗討論及提供寶貴的建議，讓本論文更加完備。最後也要謝謝實驗室裡的好伙伴：柚子寶、三角、阿夢、黑哥，以即已畢業的俊安學長、仁豪學長跟適存學長，還有毓真、俞婷、映眉、小蔡、拉吉，謝謝你們這段時間的陪伴跟支持，讓枯燥的研究生生活增添許多歡樂。

最後也要感謝我的父母、姊姊和妹妹，在我冗長的求學生涯中，給了我生活上最大的支持，同時也感謝我女友明容在身旁的陪伴，你們的溫暖讓我無後顧之憂的完成這個博士學位。

目錄

中文摘要.....	I
英文摘要.....	II
誌謝.....	III
目錄.....	IV
圖目錄.....	VI
表目錄.....	X
附圖目錄.....	XI
第一章 緒論.....	1
1.1 前言.....	1
1.2 有機薄膜電晶體元件結構與基本操作原理.....	3
1.3 有機半導體材料與元件特性關係.....	9
1.3.1 傳電洞型有機半導體材料.....	10
1.3.2 傳電子型有機半導體材料.....	12
1.4 有機材料PDI-8CN ₂ 應用於下接觸式電極元件結構.....	20
第二章 實驗.....	23
2.1 研究動機.....	23

2.2 藥品.....	24
2.3 實驗儀器.....	25
2.4 元件製作.....	27
2.5 有機傳電子半導體材料合成.....	30
第三章 實驗結果與討論.....	34
3.1 有機傳電子型半導體材料.....	34
3.2 傳電子型有機薄膜電晶體元件特性.....	35
3.3 NTCDI-R 有機薄膜電晶體連續電壓操作測試.....	43
3.4 NTCDI-R 單晶分子結構解析.....	46
3.5 下接觸式電極元件效能提升.....	59
第四章 結論.....	69
參考文獻.....	70
附圖.....	73
Vita.....	81
PUBLICATIONS.....	82

圖目錄

圖 1-1 軟性電子顯示介面.....	1
圖 1-2 有機薄膜電晶體結構圖.....	3
圖 1-3 OTFTs 電性圖、元件寬、長示意圖.....	4
圖 1-4 OTFTs 元件操作特性圖:(a)IDVD、(b)IDVG.....	5
圖 1-5 下接觸式電極元件結構(圖左),上接觸式電極元件結構(圖 右).....	6
圖 1-6 有機薄膜電晶體基本操作原理示意圖.....	7
圖 1-7 元件加電壓前(左)和施加電壓後(右).....	8
圖 1-8 基板溫度與分子排列關係.....	9
圖 1-9 pentacene 與 DH6T 分子化學結構圖.....	10
圖 1-10 文獻上常見 p-type 有機半導體分子化學結構.....	12
圖 1-11 Pc_2Lu 和 Pc_2Tm 的化學結構圖.....	13
圖 1-12 tetracyanoquinodimethane 化學結構圖.....	14
圖 1-13 $F_{16}CuPc$ 化學結構和電性圖.....	15
圖 1-14 DFH-6T 分子化學結構圖.....	16
圖 1-15 分子化學結構圖.....	16
圖 1-16 分子單晶排列圖.....	17

圖 1-17 DCMT 分子化學結構圖.....	17
圖 1-18 NTCDA、NTCDI 分子化學結構圖.....	18
圖 1-19 NTCDI 的分子化學結構和單晶排列結構.....	19
圖 1-20 互補式電晶體電性圖.....	20
圖 1-21 PDI-8CN ₂ 分子化學結構與下接觸式電極元件結構.....	21
圖 1-22 以 OTD 修飾電極的電晶體元件特性.....	22
圖 2-1 下接觸式電極薄膜電晶體元件結構圖.....	28
圖 2-2 上接觸電極元件結構製作流程圖.....	29
圖 2-3 NTCDI-R 合成流程圖.....	31
圖 2-4 PTCDI-OCF ₃ 合成流程圖.....	32
圖 3-1 NTCDI-R和PTCDI-OCF ₃ 化學結構圖.....	35
圖 3-2 Pentacene 有機薄膜電晶體元件特性圖.....	36
圖 3-3 NTCDI-CF ₃ 有機薄膜電晶體元件特性圖.....	37
圖 3-4 不同基板溫度對應元件的電荷傳輸速率.....	38
圖 3-5 NTCDI-OCF ₃ 有機薄膜電晶體元件特性圖.....	39
圖 3-6 NTCDI-CF ₃ 上接觸式電極與下接觸式電極元件特性.....	40
圖 3-7 NTCDI-OCF ₃ 上接觸式電極與下接觸式電極元件特性.....	41
圖 3-8 連續電壓操作元件電流下降曲線圖.....	43
圖 3-9 NTCDI-CF ₃ 連續電壓操作前後電晶體之ID-VG圖.....	44

圖 3-10 NTCDI-OCF ₃ 連續電壓操作前後電晶體之ID-VG圖	45
圖 3-11 化合物NTCDI-OCH ₃ 與NTCDI-OCF ₃ 固體單晶形狀.....	47
圖 3-12 NTCDI-OCH ₃ 與NTCDI-OCF ₃ 分子單晶結構.....	48
圖 3-13 NTCDI-OCH ₃ 單晶分子排列.....	49
圖 3-14 NTCDI-OCH ₃ 分子三維堆疊形狀.....	50
圖 3-15 NTCDI-OCF ₃ 單晶分子排列.....	51
圖 3-16 NTCDI-OCF ₃ 分子三維堆疊形狀.....	52
圖 3-17 共軛分子間堆疊距離.....	53
圖 3-18 NTCDI-OCH ₃ 與NTCDI-OCF ₃ 元件環境測試.....	54
圖 3-19 NTCDI-CF ₃ 與NTCDI-OCF ₃ 沈積在二氧化矽上的AFM表面分 析.....	55
圖 3-20 上接觸式與下接觸式電極元件結構之電荷傳遞方式.....	56
圖 3-21 NTCDI-CF ₃ 分子排列與電子傳遞路徑.....	57
圖 3-22 NTCDI-OCF ₃ 分子排列與電子傳遞路徑.....	58
圖 3-23 PTCDI-OCF ₃ 材料化學結構與電晶體元件結構圖.....	59
圖 3-24 上接觸式電極元件特性 (PTCDI-OCF ₃)	60
圖 3-25 PTCDI-OCF ₃ 之下接觸式電極元件特性圖.....	61
圖 3-26 PTCDI-OCF ₃ 為主的有機薄膜電晶體連續電壓操作測試(一般 大氣條件下).....	62

圖 3-27 PTCDI-OCF ₃ 為主的有機薄膜電晶體連續電壓操作測試(真空環境下).....	63
圖 3-28 有機材料化學結構與元件結構圖.....	64
圖 3-29 MoW 為主的下接觸式電極元件結構電性圖.....	65
圖 3-30 ITO 為主的下接觸式電極元件結構電性圖.....	66
圖 3-31 Mo 為主的下接觸式電極元件結構電性圖.....	67
圖 3-32 金屬電極與傳電子型有機半導體材料相關能階圖.....	68



表目錄

表一 基板溫度與元件特性.....	39
表二 NTCDI-CF ₃ 與NTCDI-OCF ₃ 在下接觸式電極元件特性.....	42
表三 不同電極材質之下接觸式電極元件特性值.....	67



附圖目錄

附圖 1 . ^1H - N M R , 化合物 NTCDI-OCH_3	74
附圖 2. ^{13}C -NMR, 化合物 NTCDI-OCH_3	75
附圖 3. EI質譜儀, 化合物 NTCDI-OCH_3	76
附圖 4. ^1H -NMR, 化合物 NTCDI-OCF_3	77
附圖 5 . ^{13}C H - N M R , 化合物 NTCDI-OCF_3	78
附圖 6. EI質譜儀-NMR, 化合物 NTCDI-OCF_3	79
附表一 NTCDI-OCF_3 與 NTCDI-OCH_3 解單晶數據表.....	80

第一章 緒論

1.1 前言

近年來，有機半導體分子及導電高分子材料的研發極為迅速，有機分子材料在光電及電子元件的應用潛力極廣。包括光伏電池 (photovoltaic cell)、太陽能電池(solar cell)、有機發光二極體(organic light-emitting diode)……. 等；而越來越多的光電產品開始傾向選用有機分子做為材料，理由無非在於有機材料的可塑性高且價格亦便宜，可以輕易針對需求設計材料，也可以減低製成上的成本，以達到商品最大利益的目的，而近幾年來，由於電腦不管在速度上、實用上，結合快速的網路架構，已經成為生活上不可或缺的重要工具，伴隨而來的，便是平面顯示器的發展，從舊式的映像管顯示器，到目前當紅的液晶平面顯示器，近年來，也致力發展出更薄、更省電的有機發光二極體顯示器，甚至於近期才剛發表的可折曲式的電子紙或電子書 (e-paper)，這種種的演進過程，無一不是在訴求尺寸更輕、更小、甚至是可以折曲 (flexible) 的顯示器 (圖 1-1)，而科學家為了達到此一遠景，目前所需突破的其中一個重要關鍵，就是如何製作出一個具有高效能的有機薄膜電晶體 (organic thin film transistors, OTFTs)。



圖 1-1 軟性電子顯示介面 (摘錄自文獻 1, 2, 3)

有機薄膜電晶體和金屬氧化物半導體 (metal-oxide-semiconductor transistor, MOS) 電晶體最大不同處，即在於 OTFTs 採用有機半導體材料取代 MOS 中的無機矽半導體材料，此舉大大提高了各種電子產品的設計自由度。現今許多研究工作正投入元件製作在軟性可撓式塑膠或是薄金屬基板上的軟性電子器件 (flexible electronics) 技術研究與開發，強調的不外乎就是軟性電子具有製成便宜、重量輕、成本低廉、耐摔與耐衝擊等特性。而在元件製作的技術上，主要有三個發展方向：一是降低現有半導體製成的溫度，以期能直接將電晶體作在塑膠基板上，二是將玻璃或矽基板上的電子元件以類似貼印 (stamping) 的原理蝕刻轉貼在塑膠基板上，第三個方向則是使用具有高溶解度的有機材料以噴墨列印 (inkjet printing) 的方式來製造有機薄膜電晶體。

國際上著名期刊 Nature 已在 2000⁴年、2001⁵年發表了以有機為主的可撓性電路板 (circuit) 和利用 OTFTs 結合 LCD 做成的主動式顯示器 (active-matrix displays) 進而更在 2003⁶年英國劍橋大學的研究團隊也在此期刊上刊登了所研發出的可撓主動式電子墨顯示器 (flexible active-matrix electronic-ink displays)，除了國際知名研發團隊如 IBM、飛利浦 (philips)、貝爾實驗室 (朗訊, Lucent) 等紛紛投入相關研究開發外，國內工研院顯示科技中心也正積極的加入此一領域，這更顯示了 OTFTs 對於軟性電子產品的重要性，在這類有機半導體的新興發展下，也預期 OTFTs 將為高科技電子產業結構和人類生活帶來革命性的變化。

1.2 有機薄膜電晶體元件結構與基本操作原理

首先我們來檢視單一個薄膜電晶體基本架構，圖 1-2 是一個簡單的 OTFT 元件結構，由圖可明顯看出，一個電晶體大略可分成四個部分：閘極(gate)、絕緣層 (insulator)、兩側的源極 (source) 和汲極 (drain) 最後是半導體層 (semiconductor)。其中閘極、源極和汲極代表不同的三個電極，在過去文獻中，這三個電極常用的金屬為金、銀或是合金，或者為一般面板製程中的氧化銦錫 (ITO) 材料。整個電晶體的操作，主要是由閘極與汲極來主導。其中閘極的電壓大小將決定電晶體的開關狀態；而汲極的電壓則決定當電晶體處於開的狀態時，流經汲極和源極之間的電流大小，也由於這樣的閘極電場操作方式，我們也可稱它為“場效電晶體”(field effect transistor)。

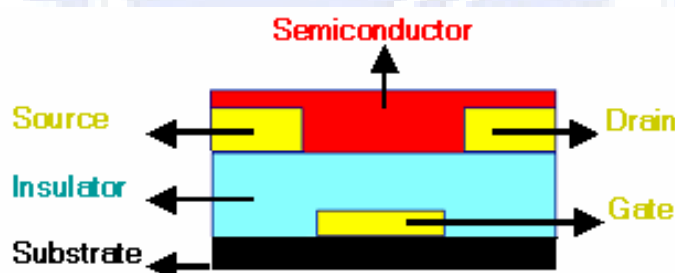


圖 1-2 有機薄膜電晶體結構圖

對於一個電晶體而言，以下是三個常見用來描述電性的名詞：一是電荷移動率 (charge mobility, μ , $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)，二是元件電流開/關比 (on/off ratio)，第三則是電晶體結構之寬/長比 (W/L)。電荷移動率越高，意味電荷跑得快，所以可以處理的訊號量也就越多，至於多高的值才符合需求，一般而言，用有機為半導體材質做成的電晶體，

電荷移動速率普遍低於無機矽半導體，而到目前所發表的有機半導體材質中，眾所知的pentacene⁷這個材質，其電荷移動率已經可高達 $1\sim 2\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ ，這樣的速率已經可以和非晶矽（amorphous silicon）的半導體相比擬。而越大的電流開/關比對於整個操作上而言，如圖 1-3 左，也代表只需耗費更少的伏特數，就可以驅動電晶體源極和汲極間電流的開通。

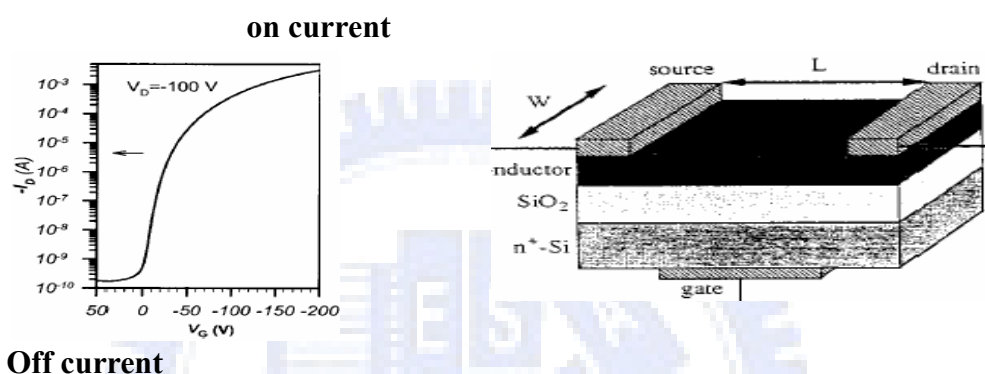


圖 1-3 OTFTs 電性圖、元件寬、長示意圖（摘錄自文獻 8）

寬和長也會影響電晶體的操作效率；如圖 1-3 右，寬（W）其實指的就是電晶體的深，而長（L）指的就是源極和汲極間的距離（channel length）。對於不同有機半導體材料，其W/L的值並無一定，主要還是得視製作完成的元件性質為主，不過在這邊要強調，為了達到越小尺寸電子產品的理想，元件縮小的區勢是不可避免的，而通常製作元件的方向上會是以W/L值要大於 10 以上為原則，所量測到之 μ 或開/關比才不會有失真的現象。如圖 1-4，左邊的曲線圖代表電晶體在不同閘極電壓下，增加汲極電壓對應到的不同的電流圖，而右邊的曲線圖則是取一固定飽和的汲極電壓（ $V_{D\text{ sat}}$ ），增加閘極的電壓所得的操作曲線圖，由右圖線性區段向下做延伸線，交會於X軸的交點就是電晶

體的臨界電壓 (V_T)；唯有在閘極電壓大於電晶體的起使電壓 ($V_G > V_T$) 且另外施加一電壓於汲極，電晶體兩個電極之間才會有電流產生。

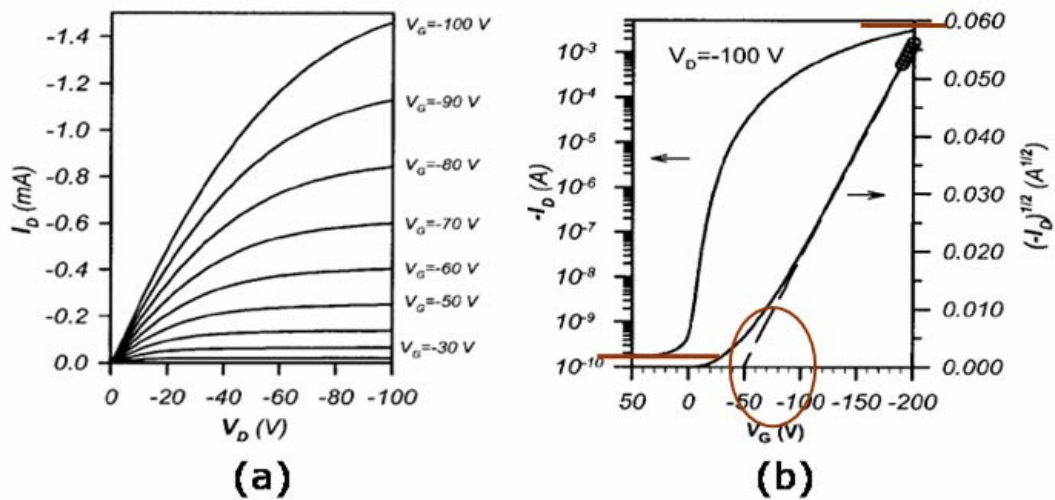


圖 1-4 OTFTs 元件操作特性圖：(a) IDVD、(b) IDVG

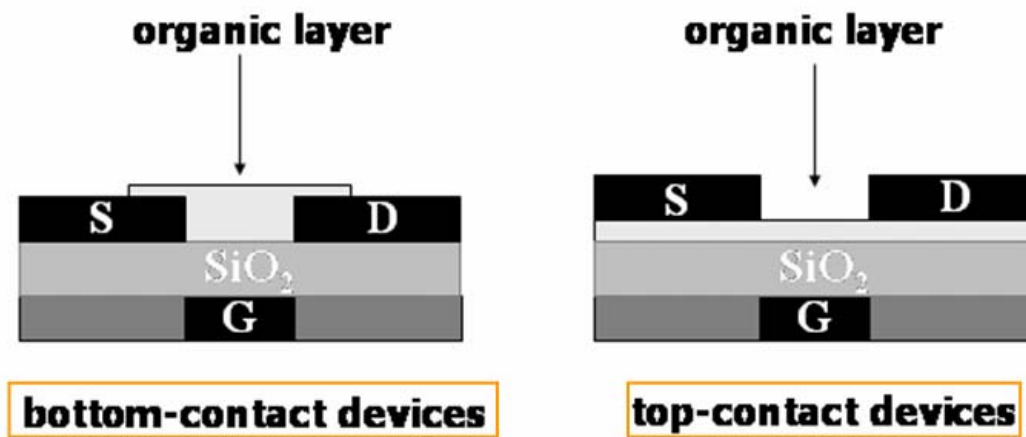
而圖 1-4 也是一般電晶體在加電壓之下的電性圖；從圖形的數據中，代入一特定數學式⁹：

$$I_D = W/2L C_o \mu (V_G - V_T)^2$$

中，就可以推得電晶體的電荷移動率。其中 I_D 是源極和汲極間的電流， W 是電晶體的寬， C_o 是絕緣層的電容量， μ 是電荷移動率， L 是電晶體的長， V_G 是閘極電壓， V_T 是起始電壓。利用前式將 $I_D^{1/2}$ 對 V_G

作圖，從作圖之斜率平方即可獲得有關電荷移動率的大小。

如圖 1-5 所示，一般文獻中所常見的元件結構多分為兩種，其最大的差別是在於元件製程的最後兩個步驟，以下接觸式電極元件結構為例，會先在介電層之上製作汲極與源極兩個金屬，最後再蒸鍍上有機半導體。而上接觸式電極元件結構則為在介電層之上先蒸鍍有機半導體層，再將汲極與源極兩個電極製作在半導體層之上，完成電晶體製作。而在過去有機薄膜電晶體研究上，上接觸式電極的元件模式



Gate (G): 閘極; Source (S): 源極

Drain (D): 汲極; SiO₂ (Insulator layer): 介電層

圖 1-5 下接觸式電極元件結構（圖左），上接觸式電極元件結構（圖右）

(top-contact devices)被廣為運用在有機電晶體元件的製程上¹⁰⁻¹²。但以實際應用的角度來思考，下接觸式電極元件形式(bottom-contact devices)更符合有機電晶體的製作。因為在有機元件製作過程中，有

機半導體材料因為機械強度通常較一般無機半導體來得弱，也比較容易因為空氣中水氣和氧氣滲透的問題而使得元件特性降低，所以一般元件製作過程中，會盡量避免讓已經沈積完成的有機半導體層在另外一道製程程序中過度暴露。最好的方法，就是讓有機半導體沈積的這個步驟是所有製程中的最後一個程序。如此，下接觸式電極的有機電晶體就成了最符合有機元件製作的模式。在下接觸式電極元件製作中，需先將元件三個電極和介電層先以微影蝕刻方式分別堆疊並定義各層圖形，最後才將有機半導體層以真空蒸鍍方式覆蓋在源極和汲極之間，完成有機薄膜電晶體。

而 OTFTs 的操作原理和一般矽半導體相類似，有機半導體也可以分為傳電子型半導體 (n-type) 和傳電洞型半導體 (p-type)。如圖 1-6 所示，

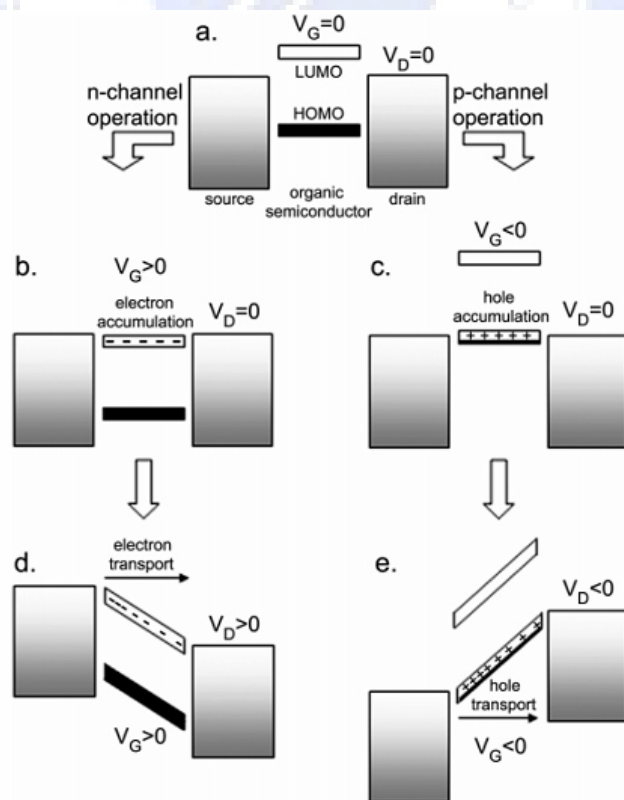


圖 1-6 有機薄膜電晶體基本操作原理示意圖

無論是傳電子型或是傳電洞型的有機半導體，其材料本身會有兩個能階，分別為最高填滿軌域（HOMO）和最低未填滿軌域（LUMO）。HOMO 能階主要功用在於傳遞電洞，而 LUMO 能階的功用主要為傳遞電子。這與矽半導體中的價帶（valence band）和傳導帶（conductive band）的意義相同。電晶體在操作過程中通常需要於閘極與汲極施加一電壓，閘極有點類似整個電晶體的開關，經施加電壓後會將電荷誘導在介電層和半導體層之間，而汲極施加電壓的作用即為控制電晶體的電流流通。元件操作的程序也如圖 1-6 所示，舉傳電子型半導體為例，當施加一適當正電壓於閘極，此時半導體與介電層間會因施加的電壓而產生電場，這個電場會使得半導體本身的 HOMO、LUMO 能階下降，同時若於汲極再施加一正電壓，那電晶體的兩個電極間就會因為施加的電壓而產生電位差，所以就會有電流流通汲極與源極之間。相同得原理也發生在傳電洞型的有機薄膜電晶體之上，只是施加的電壓要改為負偏壓。圖 1-7 即為一簡易傳電洞正型（p-type）有機半導體所製作成的 OTFT：

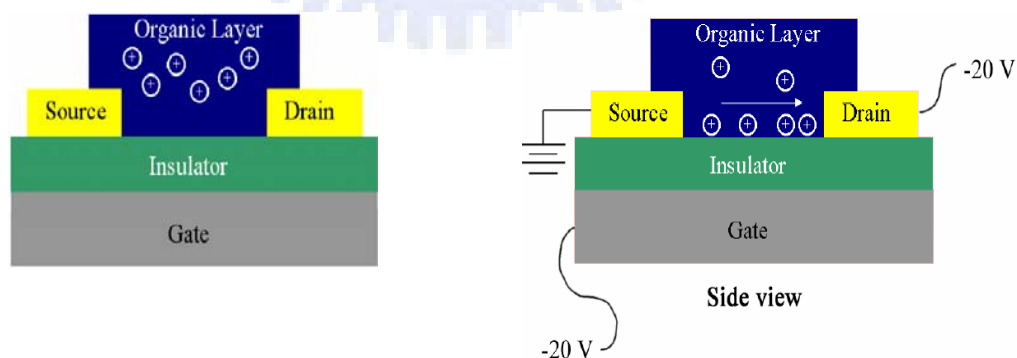


圖 1-7 元件加電壓前（左）和施加電壓後（右）（摘錄自文獻 13）

圖左邊表示著當電晶體未受到任何外加電壓下(此處配合半導體的電性施加為負壓)，其有機半導體層內電荷是較為散亂的分佈，若在閘極和汲極加一特定電壓，則會因為在電晶體電極間的場效應下，有機半導體層會有明顯的電荷排列，而此一排列的行為，將有助於電流順利流通源極和汲極之間，使得電晶體是處於一個“開”的狀態。當然在實際上電晶體的運作情形，有著更複雜的物理意義，這裡僅是用簡單的定性上說明來解釋電晶體的構成和基本操作原理。

1.3 有機半導體材料與元件特性關係

有機半導體的電荷傳輸速率與有機半導體分子排列有很大的關係，一般而言，有機半導體層的分分子排列越整齊，電荷傳輸速率通常也比較高，而有機分子的排列好壞通常與蒸鍍有機層時基板的溫度有關。如圖 1-8，

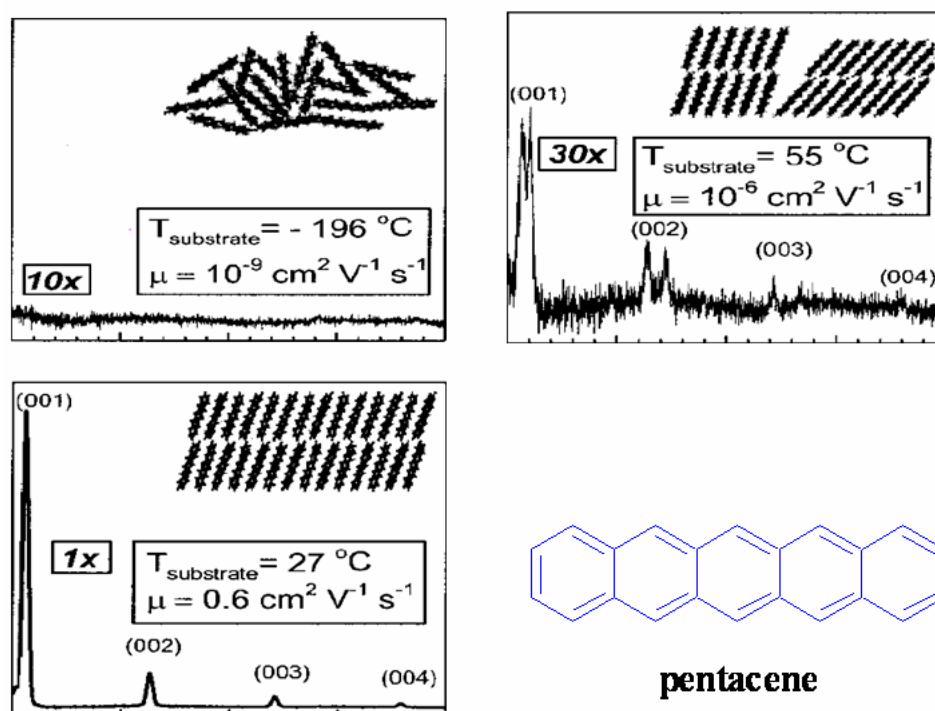


圖 1-8 基板溫度與分子排列關係 (摘錄自文獻 14)

以 pentacene 為例，不同基板溫度會造成不同分子排列狀態，基板溫度過高或是過低對於有機分子排列都是不利的。而不同的有機化學結構材料，其最佳的排列基板溫度也會不同。然而，也如同無機半導體，有機半導體就傳導電性，也分為傳電洞正型有機半導體（p-type organic semiconductor）和傳電子負型有機半導體（n-type organic semiconductor）兩種。以下就針對 p-type 和 n-type 這兩種有機半導體材質分別做一個介紹：

1.3.1 傳電洞型有機半導體材料

對於有機半導體，現今文獻中大多仍以傳電洞型有機半導體為主，和有機傳電子半導體比起來，p-type 有機半導體有較佳的穩定性¹⁰，而且通常為多環狀芳香性碳氫化合物（polycyclic aromatic hydrocarbons, PHAs）的有機物質，也都是較傾向傳電洞的特性¹⁵。較常見而且有較好效率的 p-type 有機傳電洞半導體，就屬 pentacene¹⁶ 和 oligothiophene¹⁷，其結構如下圖 1-9。pentacene 的電荷移動率早在 1992 年就被 G. Horowitz 發表在期刊中¹⁸，當時測到的值為 $2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。其間不斷去改良元件製程方式，到 1995 年¹⁹，電荷移動率提升至 $3.8 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，1996 年²⁰的 $0.62 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，直至

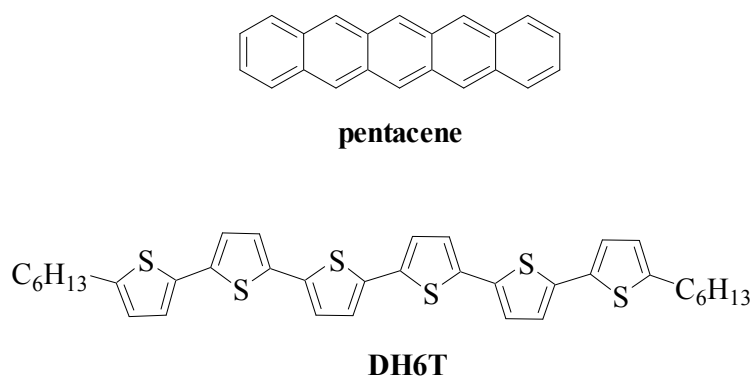


圖 1-9 pentacene 與 DH6T 分子化學結構圖

2000年²¹，pentacene的電荷移動率已經提升至 $> 2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，電荷移動率的改變主要是由於有機分子蒸鍍的過程中，將原先室溫下的基板加熱並保持溫度一定的高溫，讓有機半導體分子能夠以緩慢的速度整齊排列在基板上，如此一來，才更有利於電荷的傳遞。而這樣的電荷移動速率下的電晶體，大致已經可以用在一些較低階的電子產品。

另外常見的傳電洞有機半導體為oligothiophene，到目前的文獻上，它是僅次於pentacene的有機傳電洞半導體材質；例如圖 1-10中所見的DH6T，從1993年²²來就有刊載出不錯的電荷移動率， $0.05 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。其他相類似的分子²³其電荷移動率也有到 $0.1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 的水準。發展到1998年，IBM²⁴實驗室已經將DH6T的電荷移動率提高至 $0.13 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。這類分子的優點就是可以稍微改變分子本身結構；譬如DH6T就是將六個共軛的thiophene環的 α 、 ω 兩頭末端接上hexyl ($-\text{C}_6\text{H}_{13}$)，讓原先溶解度不佳的共軛分子變得有溶解度。可溶性有機半導體分子的好處在前言部分已經有提過，不外乎就是減低製作的成本和簡便元件製作過程，雖然oligothiophene這類結構並沒有極佳的電荷移動率，不過具有溶解度的有機半導體材質仍然是研究的主要目標。另外，文獻上也有發表過一些傳電洞型的有機材質，其中包括有機高分子材質和金屬錯合物，結構就如圖 1-10^{25,26}所示。綜觀有機傳電洞型的半導體材質，目前大多還是採用pentacene分子，主要還是因為有較高電荷移動率之故。

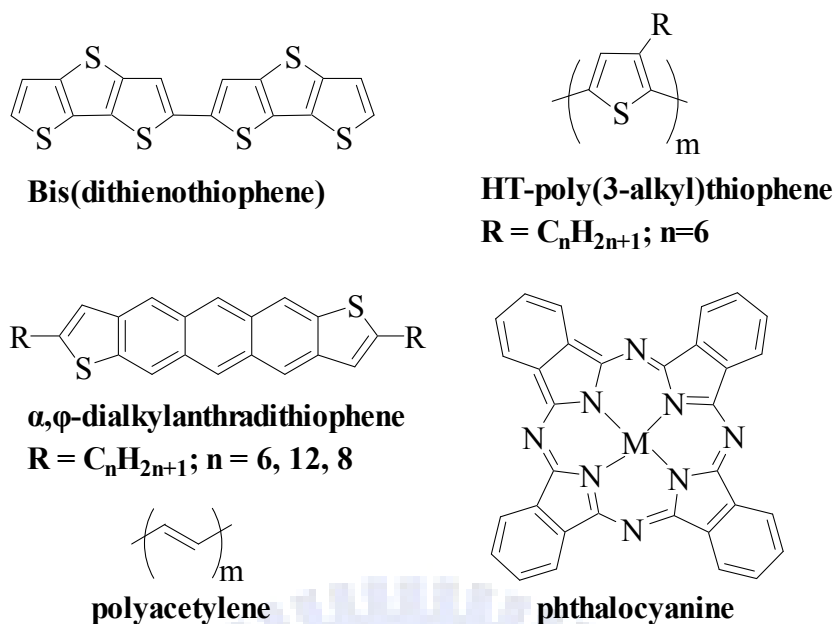


圖 1-10 文獻上常見 p-type 有機半導體分子化學結構

1.3.2 傳電子型有機半導體材料

傳電子型有機半導體材料在發展上，比傳電洞型半導體材料慢了許多，原因在於有機物的共軛平面系統，通常是比較有利於傳遞電洞，傳電洞的有機材料也相對比較穩定。傳電子有機半導體主要是以負電荷來導通電流，帶有負電荷的有機分子，在電晶體的運作之下很容易就跟空氣中的氧氣和水氣起化學作用變質²⁷，導致電晶體在運作一段時間之後，電荷傳輸效率就會有明顯的降低，如此一來就會減低了有機傳電子型半導體的元件穩定性，造成元件的壽命通常很短。有機傳電子材料這樣的一個先天上的劣勢，致使材料在發展上較為緩慢。

但是，發展有機薄膜電晶體除p-type的有機半導體外，n-type的材料是不可缺少的。因為現今無機半導體工業上，所採用的元件形式為一種互補式的電晶體（complementary circuit）²⁸；在這邊簡單說明，這種結合式的電晶體元件，主要是串接兩個p-type和n-type的有機

薄膜電晶體。原因是由於單一的電晶體（單一個p-type或n-type）在長時間使用下，大量的電力消耗下所產生的熱也會相對的增加，元件本身溫度的過高往往會導致穩定性不佳和可靠性降低。然而，若將兩種型式的電晶體結合，去設計串接的電路，這樣的改變將會大大改進單一電晶體的缺點，同時也達到節省能源的目的。所以雖然說現今有機半導體的傳電洞型元件已經有不錯的材質，但是為了上述的目標，去研發出一個有高效率、高穩定性的傳電子型的有機半導體材料，仍然是有必要且刻不容緩的一件事情。

文獻上 1990 年²⁹ Guillaud 提出兩個具有傳電子效果的大環有機金屬錯合物材料，lutetium biphthalocyanine (Pc_2Lu) 和 thulium biphthalocyanine (Pc_2Tm) 結構如圖 1-11：

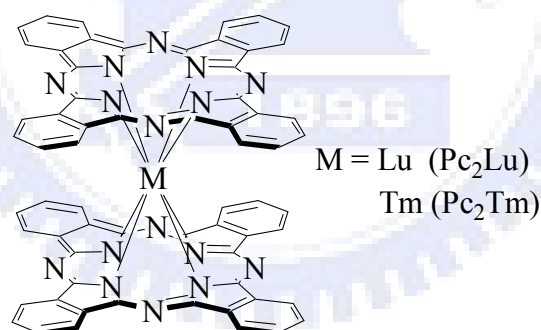


圖 1-11 Pc_2Lu 和 Pc_2Tm 的化學結構圖

這個兩個分子在室溫、真空的狀態之下所做成的元件是穩定的，其n-type的電子傳輸速率為 $10^{-3}\sim 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ （真空下）。接著在 1994 年Brown³⁰的研究團隊，發表了以tetracyanoquinodimethane (TCNQ) 為材質的有機薄膜電晶體，其結構如圖 1-12。

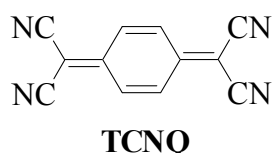


圖 1-12 tetracyanoquinodimethane 化學結構圖

同樣的，當元件暴露在空氣下所測得的電子移動率偏低，大約只有 $3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 而電流開關比為 450。隔年，1995³¹年Haddon發表了C₆₀為主的傳電子型電晶體，製作上是利用在高真空環境下將C₆₀薄膜沈積在元件上，過程中並無和氧氣接觸，且在沈積上C₆₀薄膜之前，先用 tetrakis(dimethylamino)ethylene (TDAE) 去前處理元件的表面；此一步驟主要是在除去金屬和有機半導體層間的介面問題，可以有效的降低起始電壓和提高載子注入有機層的速度。元件沒有做任何表面處理之下的元件測得電子傳輸速率為 $0.08 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，臨界電壓值為 15 V。而元件表面經過TDAE處理過後所量測到電子傳輸速率增加為 $0.3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，臨界電壓減低至 -2.7 V。但非常不幸的，用C₆₀做成的電晶體對於空氣非常敏感，若移至一般大氣條件操作，則元件效能會有很明顯的快速下降。這裡作者就有提到，若非在高真空條件下，空氣中的氧分子會抓取電子，導致元件效率大大降低。

在過去的文獻當中，metallophthalocyanines這個大環金屬錯合物分子是用來當p-type的有機導體材料；然而從實驗的經驗中科學家也發現一個有趣的結果，若在原先p-type的分子上接上一些強拉電子基的有機取代基（例如氟），會有效地降低最低電子佔據能階（LUMO）的能階能量，可以讓電子更容易注入（injection）有機材料分子，形成具有n-type形式的有機半導體材料。在 1998 年Bao³²就提出經由在p-type分子上增加拉電子取代基，成功將原先p-type的材料轉變為

n-type。文獻中試了幾種不同陰電性的取代基，包括氯(Cl⁻)、氰(CN⁻)、氟(F⁻)。其中以copper hexadecafluorophthalocyanine (F₁₆CuPc) 所得到的效能最好，結構和電性如圖 1-13：

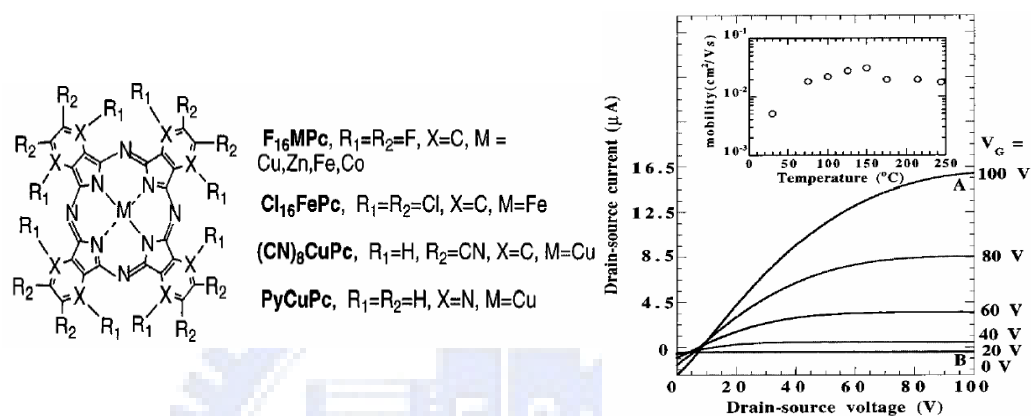


圖 1-13 F₁₆CuPc化學結構和電性圖（摘錄自文獻 32）

所得到的電子傳輸速率為 $0.03 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，電流開關比為 $10^4 - 10^5$ 。然而和先前所發表傳電子材料最大不同處，即在於F₁₆CuPc的元件在空氣之下操作是穩定的，在真空下所得到的電荷移動率就算是移至一般大氣條件下，仍然可測的相同的數值，這對傳電子型材料而言是一大突破，也提高了發展互補式電晶體元件的可能性。

然而這篇文獻所提出傳電洞材料轉變成為傳電子材料的設計方式，也開始為科學家所探討，尤其是以thiophene為主的共軛分子為多；在 2000 年Facchetti³³就發表了第一個以sexithiophene為主的 α,ω -diperfluorohexylsexithiophene (DHF-6T) n-type有機材料。結構如圖 1-14:

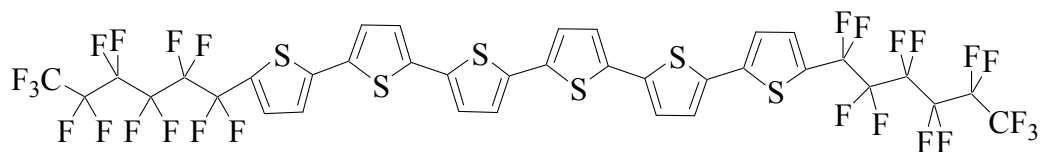


圖 1-14 DFH-6T 分子化學結構圖

元件的源極和汲極所使用的電極分別為金和鋁，系統在氮氣下所測得的最高電子傳輸速率為 $0.02 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，電流開關比為 10^5 。同樣的作者也在 2003 年也發表了類似的結構如圖 1-15：

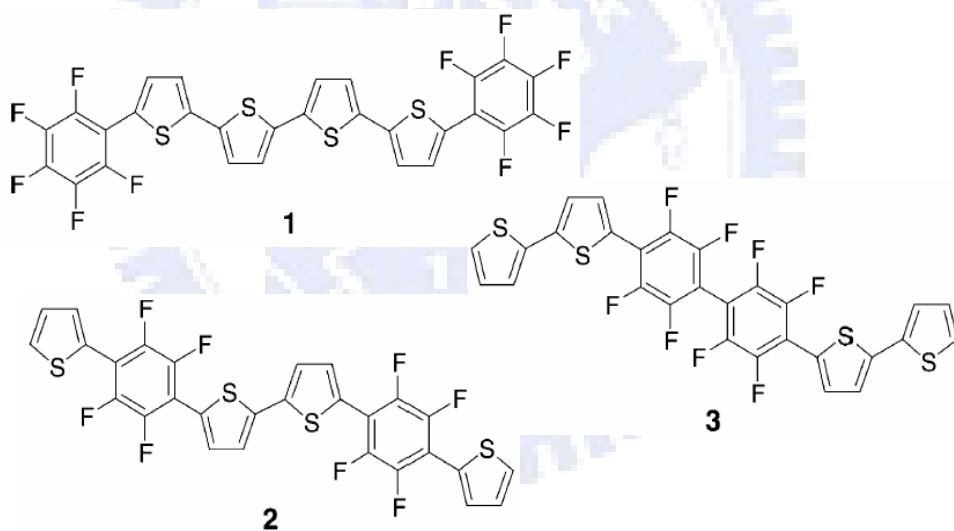


圖 1-15 分子化學結構圖 (摘錄自文獻 34)

其中這三個結構的電子傳輸速率依序為 0.08 、 0.01 、 4×10^{-5} 。而影響這三個化合物傳輸速率最大主因為薄膜的形態；其中 **1** 和 **2** 這兩個分子有比較相似的平面共軛堆疊，而且共軛系統堆疊的方式較為緊密，這樣是比較有利於電荷傳遞的堆疊方式。而 **3** 這個分子其分子和分子間

的排列情形就較為雜亂，大大影響了電荷的傳遞（見圖1-16為三個分子的結晶結構）。

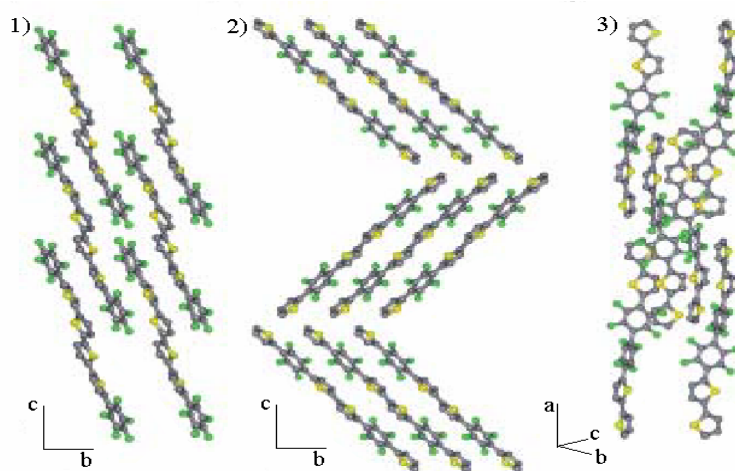


圖 1-16 分子單晶排列圖（摘錄自文獻 34）

近期，2003年 Pappenfus³⁵ 在文獻上發表了 3,4-dibutyl-5,5-bis(dicyanomethylene)-5,5-dihydro-2,2:5,2-terthiophene (DCMT)，結構如圖1-17。

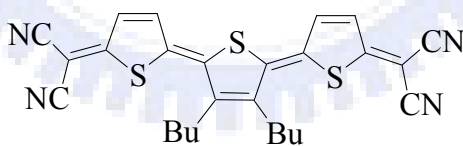


圖1-17 DCMT分子化學結構圖

主要也是由thiophene為共軛主體，CN-當作是強的拉電子基，而中間的兩個旁支（butyl group）設計上是為了增加分子的溶解度。DCMT 這個分子有很好的成膜性質，且將材料做成電晶體元件測到一個不錯的電子傳輸速率為 $0.2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，電流開關比 $> 10^6$ 。

除了上述包括大環的金屬錯合物、 C_{60} 、還有以thiophene為主的幾類化合物可以應用在傳電子有機半導體上外，另外還有一些重要的有機化學結構的材料，也可以用來當作有機傳電子型材料。在1996³⁶年Katz首度發表這類的化合物1,4,5,8-naphthalene tetracarboxylic dianhydride (NTCDA) 和1,4,5,8-naphthalene tetracarboxylic diimide (NTCDI)。分子結構如圖1-18：

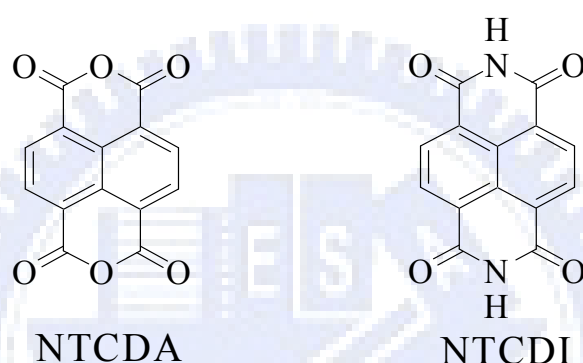


圖1-18 NTCDA、NTCDI分子化學結構圖

使用NTCDA來作為傳電子型半導體材料，主要是由於這個化合物本身有一個非常容易讓電子注入的低LUMO能階。在元件的製作上，用矽當作基板，二氧化矽當為絕緣層，源極和汲極用金當作電極，電晶體長為12 μm 寬為250 μm 。有機分子NTCDA在 3×10^{-6} torr的壓力下加熱沈積在元件上而元件基板溫度為55 $^{\circ}\text{C}$ ，薄膜厚度約為500 \AA 。在真空下操作元件得到的電子傳輸速率為 $1\sim 3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。若移至一般大氣條件下操作，則電荷傳輸率會有1-2個級數 (order) 下降趨勢。主要原因還是在於元件對於濕氣和氧氣是容易敏感的。而由另外一個化合物NTCDI所做成的元件，其電子傳輸速率只有 $10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，低於NTCDA。到了2000年，Katz隨即在Nature³⁷上發表了

naphthalenetetracarboxylic diimide，主要是在NTCDA上將anhydride官能基轉變為imide。Katz研究團隊試了多種長碳鏈的取代基，最後發現以氟化後的長碳鏈作為取代基，所得到的電子傳輸速率是最高的，且在空氣下是穩定的，而且經過長碳鏈的取代之後，也順利增加了化合物本身的溶解度，得到了一個具有高的電荷傳輸率同時具有溶解度的傳電子型半導體材料。分子結構和結晶排列方式如圖1-19。元件的製作上，由於此化合物具有較高的溶解度，故除了利用真空下加熱沈積的製作方式外，也可以經由旋塗的方式來製作元件，以真空下加熱沈積的方式所得到元件的電子傳輸速率為 $0.1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，元件電流開關比約 10^5 。

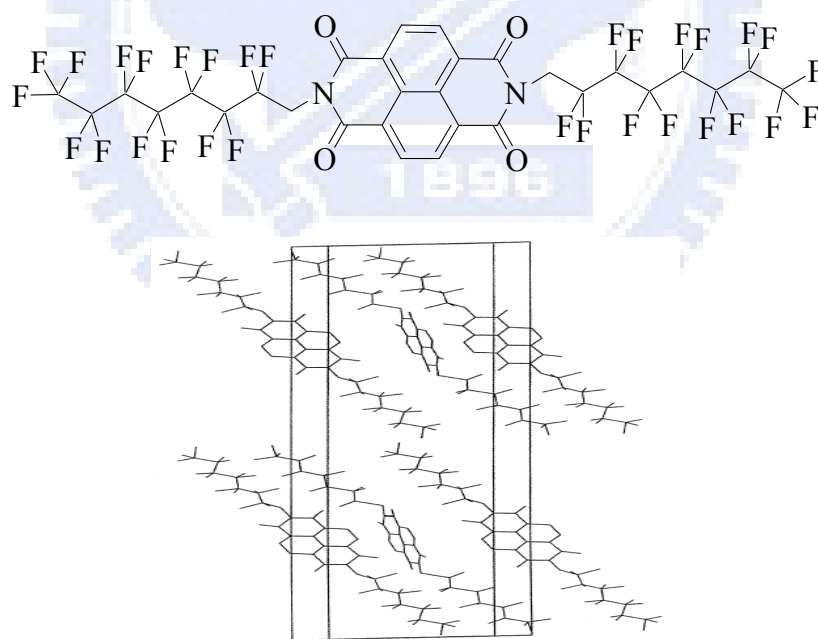


圖1-19 NTCDI的分子化學結構和單晶排列結構（摘錄自文獻37）

另外，Katz更利用了這個穩定且高效率的n-type有機材料結合p-type有機材料 α, ω -dihexylquinquethiophene (DH5T)，做成了具有邏輯運算能力的互補式有機電晶體，訊號轉換 (switching) 的可操作電壓範圍為 $<5\text{ V}$ 到 $>95\text{ V}$ 。電性如圖1-20。所以在有機n-type半導體材料的進步之下，的確也讓有機薄膜電晶體朝更多更全面的應用上去發展，也越貼近實際應用價值。

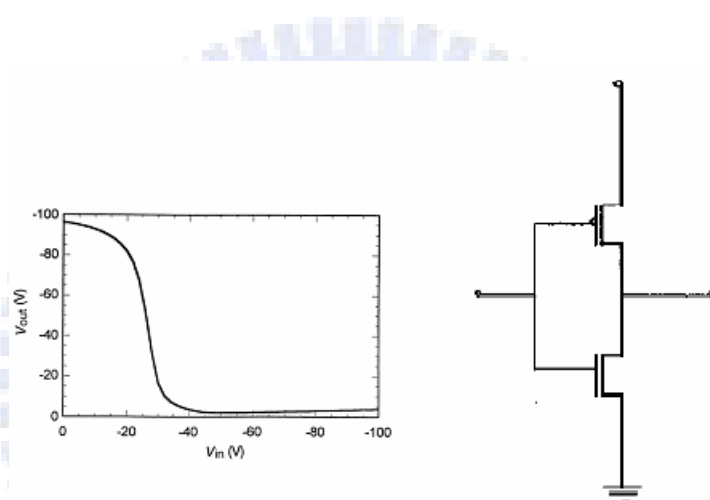


圖1-20 互補式電晶體電性圖 (摘錄自文獻37)

1.4 有機材料PDI-8CN₂應用於下接觸式電極元件結構

2006年，Yoo研究團隊嘗試將合成出PDI-8CN₂的傳電子型有機材料，製作出高效能的下接觸式電極元件結構³⁸。此材料化學結構主要為PTCDA的共軛平面搭配碳數為8的飽和碳氫鍵，其中共軛系統的兩側同時接上-CN的強拉電子基。化學結構與元件結構如圖1-21所示。

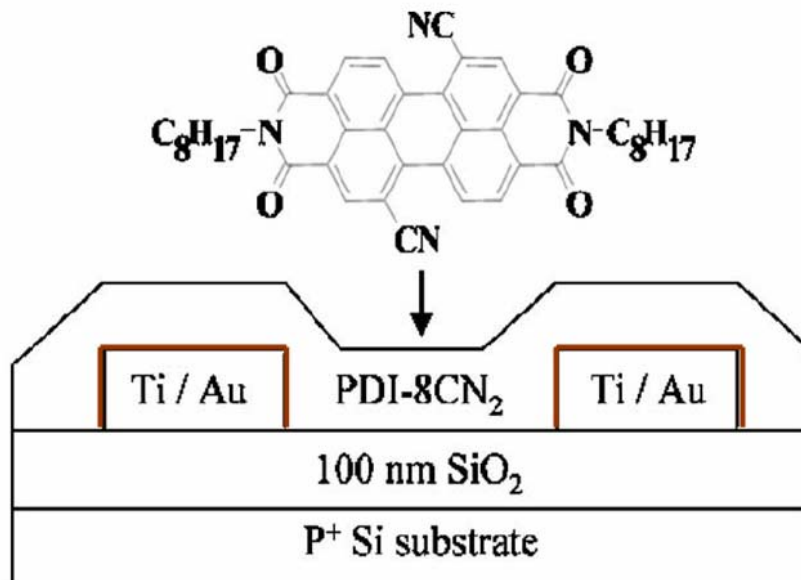


圖 1-21 PDI-8CN₂分子化學結構與下接觸式電極元件結構（摘錄自文獻 38）

元件以矽晶圓為基板，二氧化矽為介電層，汲極與源極的材料為金，作者在蒸鍍電極前預先鍍上薄金屬鈦目的為讓金與二氧化矽間的結合性更佳，最後將有機半導體層製作在元件之上完成有機薄膜電晶體。本篇文獻的重點為利用自組裝單層薄膜的化學方法，將多種長碳鏈的硫醇類飽和碳氫化合物修飾在金的電極表面，目的為降低金屬電極與有機半導體之間的接觸電阻來提升下接觸式電極元件效能。實驗結果為當使用 1-octadecanethiol (OTD) 來修飾金屬表面時，的到下接觸式電極元件特性為圖 1-22 所示，

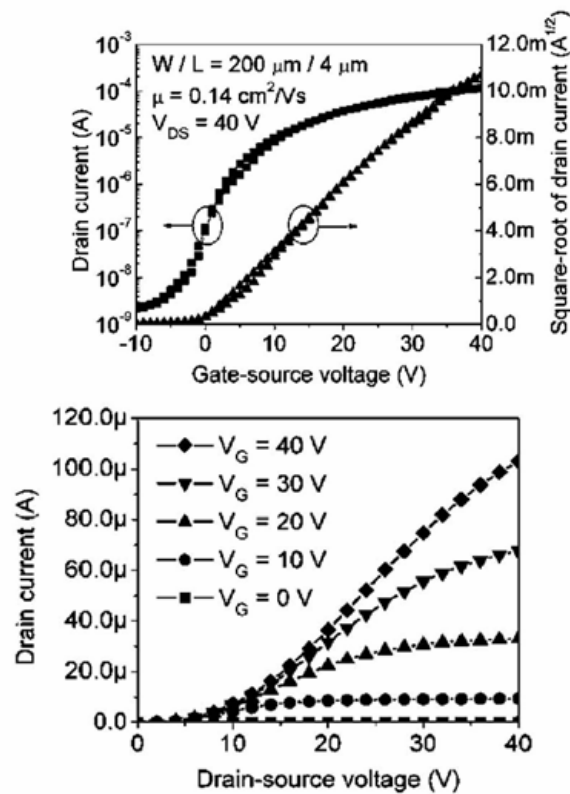


圖 1-22 以 OTD 修飾電極的電晶體元件特性圖

文獻中所發表的電子傳輸速率為 $0.14 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、元件電流開關比為 1.2×10^3 、元件臨界電壓為 1.6 V 。若以傳輸速率來看，的確是有提升下接觸式元件效能，但此元件有兩個缺點，第一為作者所發表的元件特性皆是在真空下量測，並無在一般大氣環境下操作。另外則為電晶體的電流開關比過低，可能會造成元件開關區不明顯而較不利於實際應用。有鑑於此，本論文仍以開發改良下接觸式電極元件為主軸，無論從改良傳電子型有機半導體化學結構，或是嘗試改變不同元件金屬電極來提升下接觸式電極元件效能。

第二章 實驗

2.1 研究動機

根據過去文獻顯示，有機薄膜電晶體通常採用上接觸式電極（top-contact devices）的元件結構模式，原因為有機半導體通常製作在這類的元件結構上，會有較佳的電晶體元件特性。即使使用相同的有機半導體材料，上接觸式電極的電晶體元件結構其特性仍會優於下接觸電極的元件結構（bottom-contact devices）。但一般文獻上，在上接觸電極元件結構中，源極與汲極這兩種金屬電極材料會經由金屬光罩的製程方式，真空蒸鍍在有機半導體之上。這樣的製程條件會侷限有機薄膜電晶體的開發，原因在於金屬光罩的線寬有限，並無法無限制的縮短源極跟汲極之間的距離（channel length），若要考慮到元件在金屬熱蒸鍍過程中，避免電極的金屬材料滲透到源極與汲極之間導致電晶體漏電導穿的問題，所使用的金屬光罩就得避免使用定義線寬小於 $100\ \mu$ 的設計。此外，由於上接觸電極的元件製作順序為先蒸鍍上有機半導體材料，進一步再製作上汲極與源極兩個電極，基本上除了使用金屬光罩製程，並無法再將元件進行一般的黃光蝕刻程序。由於有機半導體雖然可塑性高但相對的機械強度就會是比較弱，故對於一般的有機半導體材料，並無法承受多次的製程。所以，解決此一問題的方式，就是將有機薄膜電晶體的元件結構朝向下接觸式電極元件結構發展。使用下接觸式元件結構最大的優點就是元件製作的最後一道程序，即是將有機半導體製作在元件之上隨即完成電晶體的製作，如此一來即可避免有機半導體材料因再次的暴露在製程之中而減低甚至破壞了有機半導體本身的特性。基於此，本論文主要針對下接觸

式電極有機薄膜電晶體元件的開發，並利用改變汲極與源極的金屬電極材料，提升有機薄膜電晶體元件效能。

有機半導體材料亦如無機半導體材料一般，可分為傳電子型有機材料 (n-type) 或是傳電洞型有機材料 (p-type)。如前言所述，過去文獻多半是針對有機傳電洞型半導體材料作開發研究。原因在對於有機分子本身化學特性而言，本是屬於較容易傳遞電洞的特性。有機分子化學結構中用來傳遞電荷的共軛系統(平面的六元環結構或是含硫原子的五圓環共軛結構)，多半因共軛系統本身富有電子的關係，會比較適合於外來電洞的傳遞，材料也相對穩定。對於傳遞電子的有機半導體材料而言，傳電子型有機分子結構上，通常會利用較強的拉電子取代基，以有機合成的方式將這類高陰電性的原子或是化學結構與平面的共軛系統相連結。此時這共軛系統會因為結構上多出的強拉電子取代基，導致共軛系統本身略有缺電子的現象，才使得外來電子得以在這樣的共軛平面中傳遞。再者，以現今半導體電路設計而言，需要同時搭配傳電子型材料與傳電洞型材料形成比較有效率的邏輯電路形式。對於有機半導體而言，同時發展出兩種高效率的傳電子型及傳電洞型半導體材料是絕對有其必要性。本論文也針對過去文獻中較少探討的傳電子型有機半導體材料，改良過去文獻中所發表的有機材料，期能將新合成出的傳電子型有機半導體材料應用在有機薄膜電晶體之上，開發出一高效能下接觸式有機薄膜電晶體元件。

2.2 藥品

Acetic anhydride

購自 Riedel-deHaën

Acetophenone 99%	購自 Lancaster
4-Bromoacetophenone	購自 Aldrich
1-Bromooctane	購自 Lancaster
Chloroform- d_6	購自 Aldrich
α, α -dichloro- <i>p</i> -xylene 98%	購自 Acros
1,5-Dimethylnaphthalene	購自 Aldrich
Dimethyl- d_6 sulfoxide	購自 Aldrich
4-Fluoroacetophenone 99%	購自 Lancaster
4-Methylacetophenone 96%	購自 Lancaster
Hydrochloric acid 37 %	購自 Riedel-deHaën
Imidazole	購自 Merck
n-Octylamine 98%	購自 Lancaster

上述所列之藥品皆不純化直接使用。而實驗所需之溶劑 acetone、ethanol、carbotetrachloride、chloroform、ethyl acetate (EA)、hexane、methanol 分別購自於 Acros、Tedia、Fisher、Merck、Fluka、Riedel-deHaën、J. T. Baker、Mallinckrodt 等公司。

2.3 實驗儀器

(1) 質譜儀(Mass Spectroscopy)：

係使用 JMS-700 double focusing mass spectrometer (JEOL, Tokyo,

Japan), 以 10kv 的操作電壓加速氙(Xenon, Xe), 與基質(matrix) 為 3-硝基苯甲醇(3-nitrobenzyl alcohol)的條件下, 以 FAB(fast atom bombardment)或是 EI(electron impact)為游離方式測量其分子量, 由交通大學應用化學系質譜分析實驗室代測。

(2) 元素分析儀(Elemental Analyzer, EA) :

係使用 Perkin-Elmer 2400CHN 型 EA, 以熱燃燒方式將化合物轉為簡單氣體如: 二氧化碳(CO₂)、水(H₂O)、氮氣(NO₂), 再分離測量其熱傳導函數, 得化合物中碳(C)、氫(H)、氧(O)、氮(N)各元素比例, 由交通大學應用化學系元素分析實驗室執行。

(3) 核磁共振光譜儀(NMR) :

係使用 Bruker-DRX-400 MHz 核磁共振光譜儀, 鑑定化合物之結構。氫(¹H)譜和碳(¹³C)譜化學位移單位為 ppm、耦合常數單位為 Hz, 並以 CDCl₃(¹Hδ7.24 ppm, ¹³Cδ77 ppm)、DMSO - d₆ (¹Hδ2.50 ppm, ¹³Cδ39.5 ppm)和 CD₂Cl₂(¹Hδ5.23 ppm, ¹³Cδ54 ppm)為內標。圖譜標示以 s 代表單裂(singlet)、d 代表雙裂(doublet)、t 代表三裂(triplet)和 m 代表多裂(multiplet)。

(4) 原子力顯微鏡(atomic force microscopy, AFM):

實驗所使用的機器為 DI-3000 型機台, 並使用輕敲式模式。AFM 為近十年才快速發展的一種觀察微米尺度的表面顯影技術, 首先是由 Binnig、Quate 與 Gerber 在 1986 年提出, 特色為利用原子間的斥、引力與距離的關係, 來得知表面真實的起伏型態。

(5) 粉末 X-射線繞射儀(power X-ray diffractometer) :

係使用 Bede, D1 型粉末 X-射線繞射儀, 掃瞄之 θ 角為 50 至 600, 進行材料晶體之檢測。

(6) 單晶 X-射線繞射儀(single-crystal X-ray diffractometer)：

係使用 BRUKER SMART 1000 CCD Diffractometer System 型 X-射線繞射儀，將有機單晶形式固體，進行材料晶體之檢測。由清華大學化學系元素單晶分析實驗室執行。

(7) 熱阻式有機真空沈積系統 (thermally evaporator)：

為蒸鍍有機半導體材料之真空沈積系統，腔體為不銹鋼材，所使用的真空系統為，低真空機械幫浦一具搭配高真空渦輪幫浦一具。腔體最高真空值可達 5×10^{-7} torr。

(8) 電晶體電性量測機台(semiconductor parameter analyzer)：

實驗所使用的電性量測機器為HP 4156A型機台，將元件置於結合氣動式平台量測箱中，透過光纖系統輔助檢視，將探針置於元件電極之上施加特定電壓紀錄機器偵測到的電流值，經計算得知元件電器特性。對於薄膜電晶體而言，電壓電流分析主要可分為汲極電流-汲極電壓(Drain current-drain voltage, I_D - V_D)以及汲極電流-閘極電壓(Drain current-gate voltage, I_D - V_G)量測，其中 I_D - V_D 曲線可以觀察元件的飽和電流特性，而 I_D - V_G 曲線則可以計算元件的載子遷移率(mobility, μ)、臨限電壓(threshold voltage, V_{th})以及開關比(on/off ratio)等重要的元件參數。

2.4 元件製作

本實驗有機薄膜電晶體的所有製程相關，係與工業技術研究院顯示科技中心合作取得相關製程元件。有機薄膜電晶體的元件結構為採用下接觸式電極元件結構，主要目的為前面所描述到這種結構的元件是比較具有實際應用價值。本論文中所使用電晶體元件結構為下

接觸式電極(bottom-contact)，而閘極 (gate electrode) 位置於介電層 (dielectric layer) 之下 (bottom-gate)。下接觸式元件結構的製程方式流程圖如圖 2-1 所示：

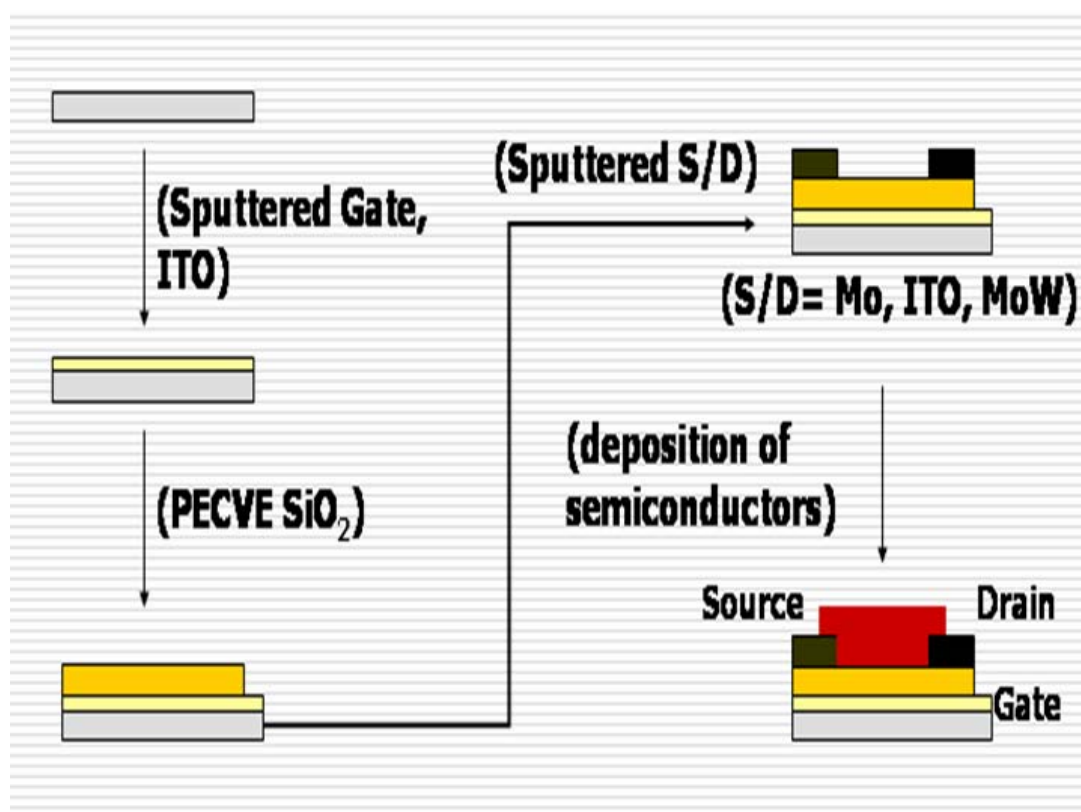


圖 2-1 下接觸式電極薄膜電晶體元件結構圖

如流程圖所示，電晶體元件結構主要包括了閘極 (gate)、汲極 (drain) 和源極 (source) 三個電極。在電晶體製作程序上，元件是以玻璃為底材，以電漿濺鍍的方式將厚度為 100 奈米 indium-tin oxide (ITO) 沈積在玻璃上面，並利用 plasma-enhanced chemical vapor deposited (PECVD) 的沈積方式將介電層二氧化矽覆蓋在 ITO 之上。藉著微影蝕刻技術定義出閘極接觸點，也同時將汲極和源極定義在介電層之上，元件寬長比為 500/30 μm 。在最後元件主動層的製作上，則是利

用熱阻式真空蒸鍍方式，並透過金屬圖樣化遮罩將有機半導體材料熱蒸鍍至元件上，完成有機薄膜電晶體元件。

本論文實驗上，同時也針對過去文獻較常使用的上接觸式金屬元件結構 (top-contact)，搭配實驗是室成出的有機傳電子型材料，製作出上接觸式電極有機薄膜電晶體，其目的在於能與過去文獻做一系列電晶體特性比對，藉此增加實驗中無論在材料合成上或是元件製作上的可信度。上接觸式電極元件結構的製程方式與前述下接觸式元件結構類似，其最大製作差異即為最後兩個製程步驟，如圖 2-2 所示：

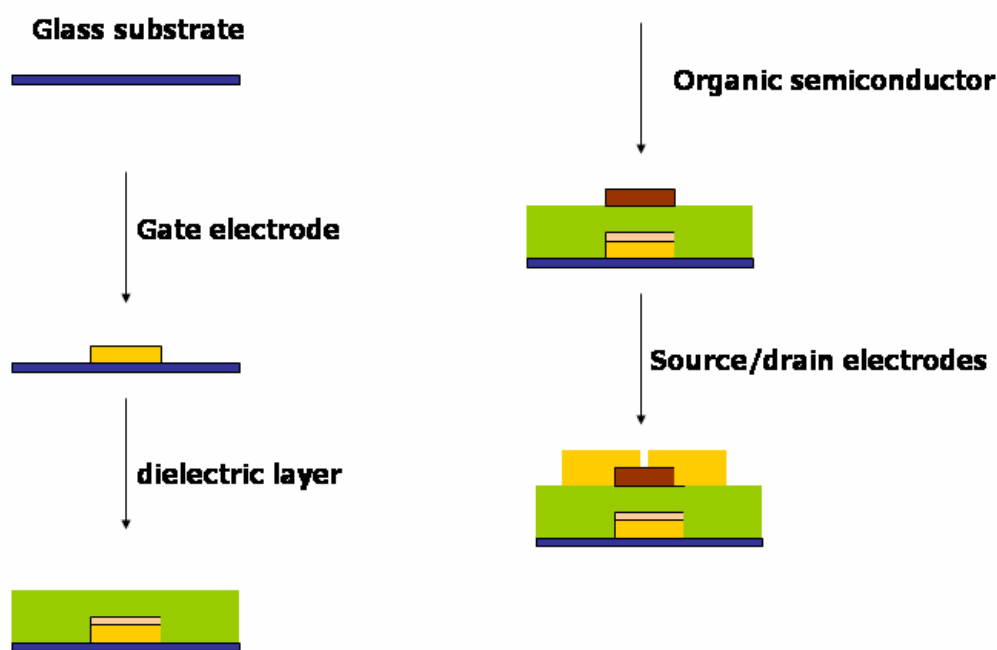


圖 2-2 上接觸電極元件結構製作流程圖

如流程圖所示，有機半導體材料會預先以真空蒸鍍的方式製作在介電層之上，最後再將原極與汲極兩個電極以金屬遮罩的方式定義在有機半導體之上。此時元件的電極選擇通常為較低熔點金屬，且不會經由

黃光蝕刻製程方式定義線寬，其原因為保護有機半導體不會因為過度的製程條件而損害本身的半導體特性。

2.5 有機傳電子型半導體材料合成

先前文獻研究中，Katz 的研究團隊首先合成出了以 naphthalene-tetracarboxylic di-imide (NTCDI-R) 為主的一系列傳電子型有機半導體材料，並成功應用在有機薄膜電晶體之上。不幸的為其所開發出的有機傳電子型材料皆無法有效成功的應用在下接觸式電極元件結構之中，或者元件電極需經過特殊表面處理程序方能使用。由於下接觸式電極元件，存在較大的金屬-有機半導體間接觸電阻，往往會導致電晶體元件效能較上接觸式電極元件來的差。所以，本研究計畫的要點主要針對有機半導體材料，改良其有機分子化學結構，研究探討如何利用材料結構不同而造成不相同的分子堆疊形式，進而將這類的傳電子型有機材料應用在下接觸電極元件結構之中。本實驗中最大的發現，即為利用醚類的多氟取代的取代基 (-OCF₃) 分子，替代過去文獻中Katz 研究團隊所開發出的多氟甲基取代基 (-CF₃) 分子，由於過去以-CF₃取代基為主的NTCDI傳電子型半導體，分子化學結構中的末端仍屬於分子排列中sp²的平面排列方式，故會造成有機分子間還是屬於較為不柔軟、限制較大的堆疊形式。但經過本實驗室改良過後，有機分子末端成為較具沿展性的sp³三方向排列方式，故推論有機分子間能有較大的機會可以經由更緊密的方式堆疊排列。藉此型態的改變，改善有機半導體材料與下接觸電極元件結構之間的匹配性，提升下接觸式電極元件的電晶體元件特性。有機材料合成的流程如圖 2-3 與圖 2-4，如合成流程所示，合成上將共軛主體 (anhydride)

混合胺類取代基 (amine), 加入咪唑 (imidazole) 後在氮氣環境下升溫至 70~100 °C, 待反應完全後, 加入稀鹽酸攪拌 24 小時。以抽氣過濾方式得到固體並用大量去離子水沖洗, 最後置入真空烘箱中除水, 除水之後所得殘餘物即為反應完之粗產物。粗產物需經過至少兩次昇華純化之後, 方可作為傳電子型有機半導體材料。而有機化合物結構及純度測定係經由核磁共振光譜儀、質譜儀和元素分析檢測。詳細的合成步驟如後:

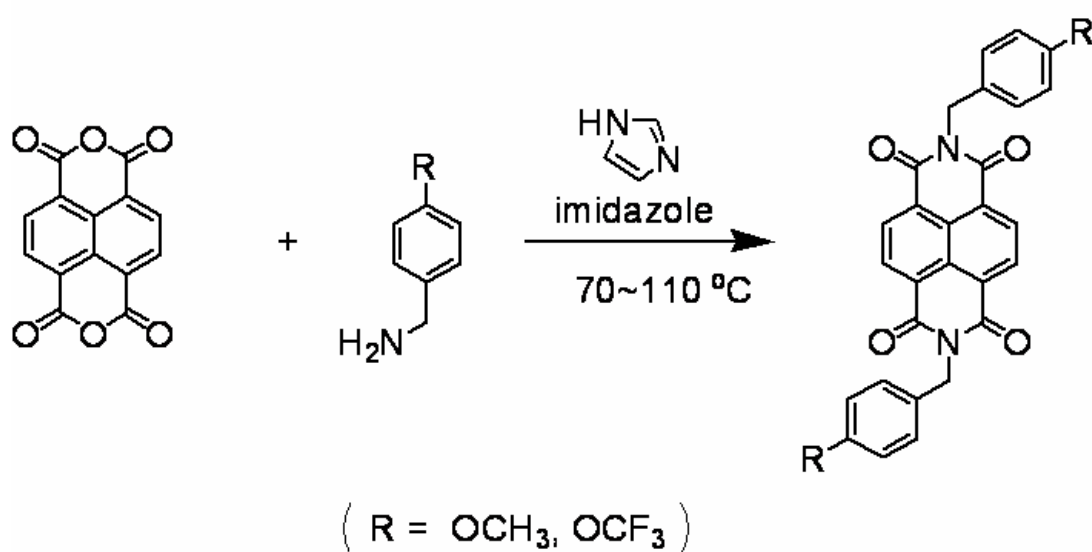


圖 2-3 NTCDI-R 合成流程圖

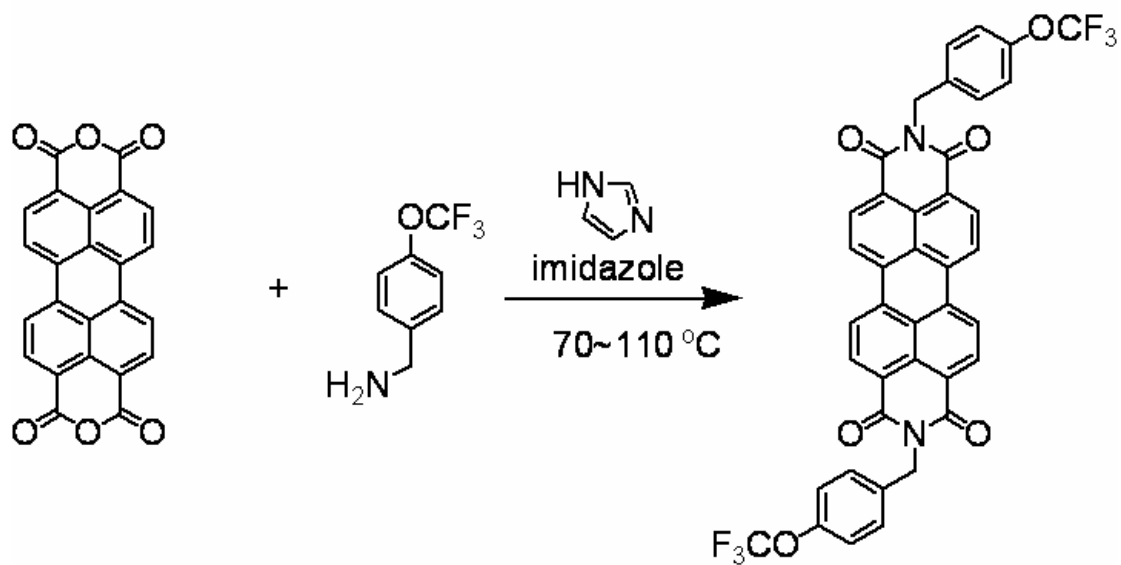


圖 2-4 PTCDI-OCF₃合成流程圖

化合物NTCDI-R (-OCH₃、-OCF₃)，合成方式：

取代基-OCH₃及-OCF₃的合成方式皆相同，本實驗步驟以-OCF₃取代基為例。起始物為 1,4,5,8-naphthalene-tetracarboxylic dianhydride (NTCDA) 和 4-(trifluoromethoxy)benzylamine (-OCF₃)，取 1.5 克NTCDA和 2.67 克-OCF₃混合 10 克imidazole，將混合物在氮氣下升溫至 100⁰C攪拌至少 12 小時。待反應完全後，到入適量的稀鹽酸攪拌，最後將溶液過濾烘乾除水得到粗產物，產率約 70%。純化方式為昇華，粗產物經過兩次昇華後得化合物即為本實驗所用有機材料，總產率約為 50~60%。

NTCDI-OCH₃：¹H NMR (500 Hz, CDCl₃) δ 8.74 (s, 4H), δ 7.51 (d, J =

8.5 Hz, 4H), δ 6.84 (d, $J = 8.5$ Hz, 4H), δ 5.32 (s, 4H), δ 3.76 (s, 6H); ^{13}C NMR (100 Hz, CDCl_3) δ 162.84, 131.09, 130.81, 126.71, 113.88, 55.23, 43.44; EI-MS: calcd MW, 506.5; $m/e = 506$ ($\text{M} + \text{H}$) $^+$; Anal. Found (calcd) for $\text{C}_{30}\text{H}_{16}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_6$: C71.14 (71.12); H4.38 (4.66); N5.53 (5.92).

NTCDI-OCF₃ : ^1H NMR (500 Hz, CDCl_3) δ 8.76 (s, 4H), δ 7.59 (d, $J = 8.5$ Hz, 4H), δ 7.15 (d, $J = 8.0$ Hz, 4H), δ 5.36 (s, 4H); ^{13}C NMR (100 Hz, CDCl_3) δ 162.75, 148.81, 135.12, 131.29, 130.88, 126.76, 126.63, 121.41, 121.04, 119.36, 43.26; EI-MS: calcd MW, 614.4; $m/e = 614.0$ ($\text{M} + \text{H}$) $^+$; Anal. Found (calcd) for $\text{C}_{30}\text{H}_{16}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_6$: C58.64 (58.65); H2.62 (3.04); N4.56 (4.81).

化合物PTCDI-OCF₃，合成方式：

PTCDI-OCF₃材料合成與NTCDI系列相同，將PTCDA與胺類化合物混和imidazole後，氮氣下將溫度升高至 100⁰C攪拌至少 12 小時，待反應完全後，到入適量的稀鹽酸攪拌，最後將溶液過濾烘乾除水得到粗產物，產率約 60%。純化方式為昇華，粗產物經過兩次昇華後得化合物即為本實驗所用有機材料，總產率約為 40~50%。材料為紅色固體，由於此材料對於各種溶劑溶解度極低，故無法將其經核磁共振光譜儀檢測，但最終產物仍經由元素分析儀鑑定其化合物純度。PTCDI-OCF₃ : Anal. Found (calcd) for $\text{C}_{40}\text{H}_{20}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_6$: C65.05 (64.73); H2.73 (3.02); N3.79 (3.90).

第三章 實驗結果與討論

3.1 有機傳電子型半導體材料

傳電子型有機半導體材料的選用上，如同本文前面所述，有機分子的化學結構上必須包括一個共軛平面為主體，除了共軛主體本分之外，還需增加具有強拉電子基的取代基結構，強拉電子基團會因原子極性不同關係而產生化學結構極化現象，致使平面的共軛主體呈現缺電子的狀態因而變得較容易傳遞電子。對於有機分子化學結構而言，由於平面的共軛主體分子排列上通常較為剛硬、受限制，實驗上也可以經由修飾上飽和碳氫鍵的分子結構來增加整個有機半導體分子的柔軟度，同時也可以提高有機分子對於溶劑溶解度。故考量以上傳電子型有機材料的特性，本論文針對Katz研究團隊在 2000 年“Nature”中所發表的NTCDI-R系列的有機分子結構，進行化學結構上的改良。由於瞭解到分子會因取代基的不同而改變自身分子排列的型態，合成上將NTCDI-R末端的取代基由原先的 $-CF_3$ 結構改良為 $-OCF_3$ 結構取代基。此一改變預期分子將由於含有更為柔軟的醚類取代基（ $-OCF_3$ ），分子結構於排列的過程中會擁有更多的空間進行結構上的堆疊。實驗上也試圖藉由分子堆疊狀態的變化提升下接觸式電極元件結構的電晶體特性。圖 3-1 為本實驗室新合成出的有機傳電子型小分子材料，主要為NTCDI-R及PTCDI- OCF_3 兩種化學結構。詳細的合成步驟及結構鑑定已詳述於實驗部分。

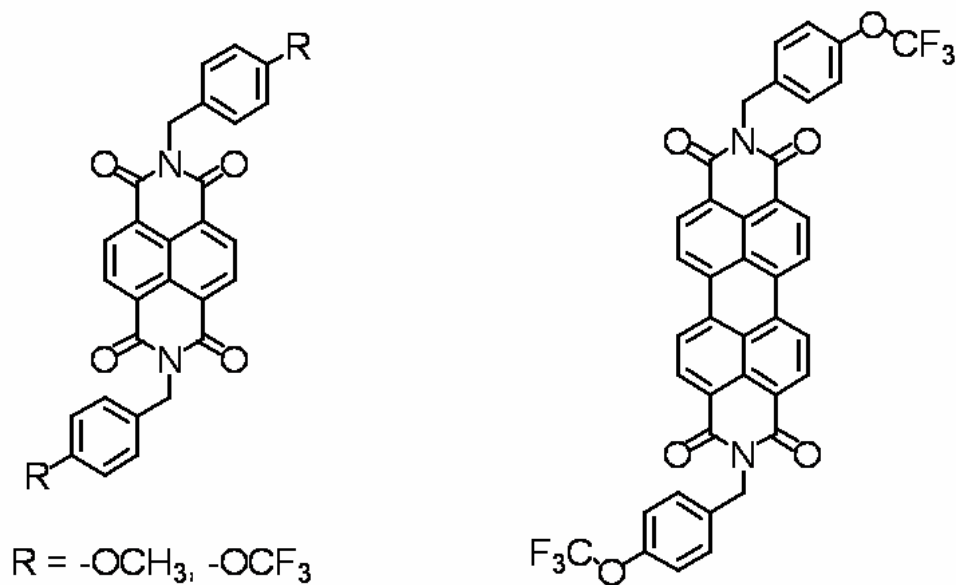


圖 3-1 NTCDI-R和PTCDI-OCF₃化學結構圖

3.2 傳電子型有機薄膜電晶體元件特性

文獻上，無論是傳電動型或是傳電子型有機半導體材料，過去的研究多針對於有機分子特性上的開發。所以搭配的有機薄膜電晶體元件的選擇上就較為單一，大多只是針對上接觸式電極元件結構做改良。但也如前言所述，上接觸式電極的元件結構並非有利於有機薄膜電晶體實際應用在產品之上。而下接觸式元件結構又因為本身跟有機半導體材料有匹配性的限制下，以過去發表文獻中，僅有Yoo的研究團隊發表在 2006 年“Applied Physics Letters”上所開發出以PDI-8CN₂為主的下接觸式電極有機薄膜電晶體。但此元件僅在真空下量測電晶體特性，且電晶體本身有電流開關比過小的缺點。鑑於此，本論文中針對傳電子型有機半導體材料進行化學結構改良，並著重於下接觸式電極元件結構開發，來提高有機薄膜電晶體的實際應用

性。

本論文電晶體的元件測試實驗中，因應跟過文獻比對的需求，會同時將合成出的傳電子型有機材料製作在上接觸式電極元件結構之上，一方面可以與過去文獻相對應，另一方面則可以清楚瞭解有機材料於兩種不同元件結構形式中的特性差異。如此，實驗上先將過去文獻中最常使用的傳電洞型有機材料 (pentacene) 製作在我們自身製程的元件之上，以瞭解元件是否有達到一般文獻上的水準。如圖 3-2 所示，

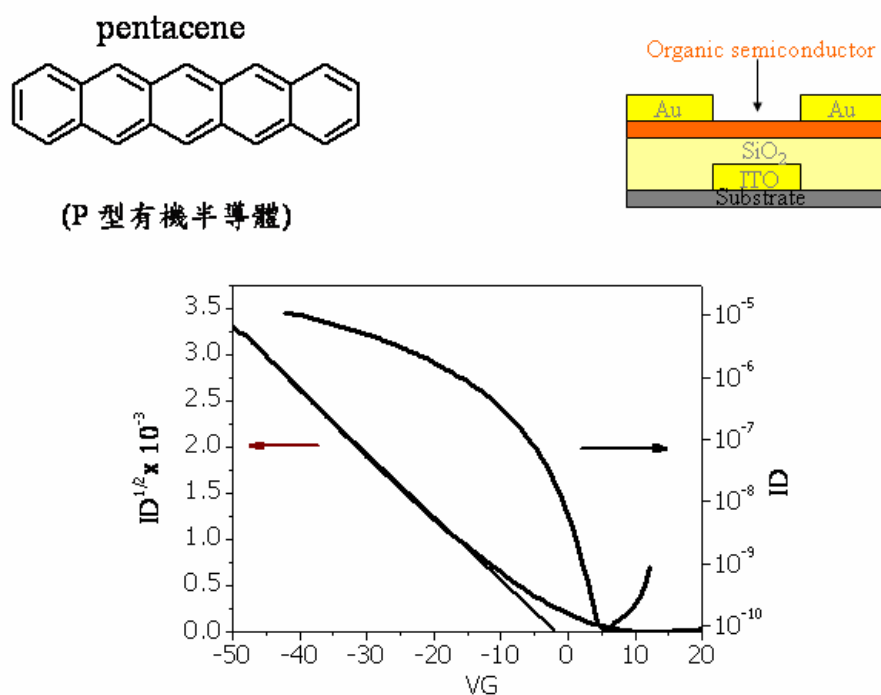


圖 3-2 Pentacene 有機薄膜電晶體元件特性圖

以pentacene製作出的上接觸式電極元件，經過量測計算後，得到元件的電荷傳輸速率為 $0.28 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、元件電流開關比為 10^5 、元件臨界電壓為 -0.3 V 。此一元件特性在過去文獻所發表相關數據中，已是屬

於所有元件特性的平均值之上，代表對於實驗室所製作出的有機薄膜電晶體元件，其效能是沒有問題的。而由於本論文中所使用的傳電子型有機小分子材料皆為實驗室自行合成，除了化學結構鑑定無誤外，我們也嘗試將文獻中已發表的傳電子型材料NTCDI- CF_3 製作在我們的上接觸式電極元件結構之上，如圖 3-3 所示，

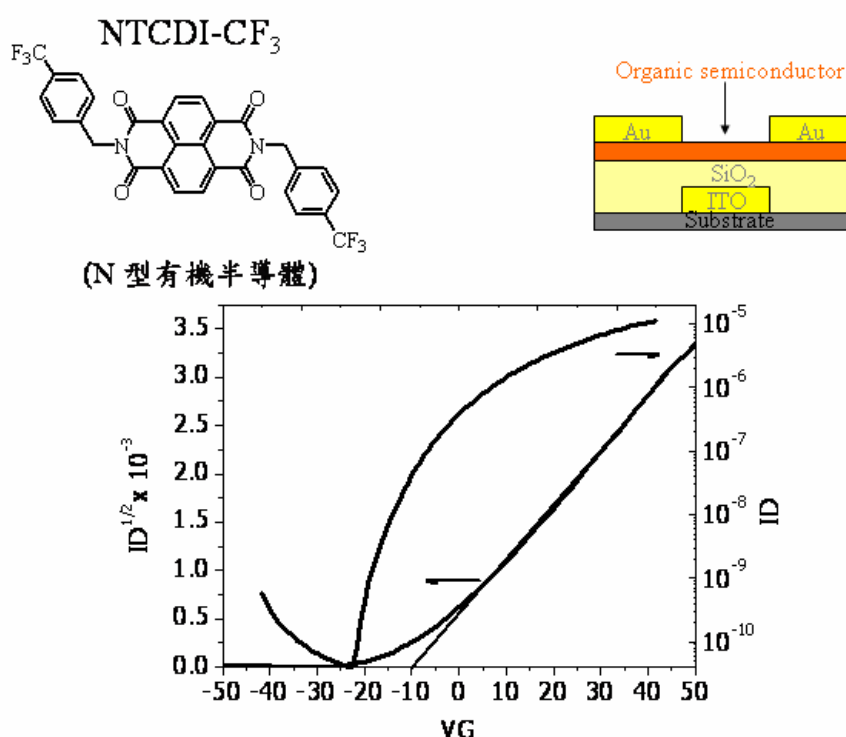


圖 3-3 NTCDI- CF_3 有機薄膜電晶體元件特性圖

以NTCDI- CF_3 為主的上接觸式元件有機薄膜電晶體，經過量測計算之後，得到電晶體元件的電荷傳輸速率為 $0.1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、元件電流開關比為 10^5 、元件的臨界電壓為 -10 V 。藉由得到的電性量測結果去比對Katz研究團隊所發表的元件特性，發現電晶體的電性幾乎是相同的，這也明顯的驗證出，實驗室自行合成有機傳電子型的這類小分子材料，的確是跟過去文獻中所發表的結果相一致，也更確定了本實驗

的準確性。基於前置的對照實驗後，我們隨即將合成出新化學結構的有機傳電子型材料NTCDI-OCF₃導入電晶體元件之中。相同的，實驗上也先將有機半導體材料製作成上接觸式電極元件結構，以方便與過去文獻中元件特性相比對。由於NTCDI-OCF₃這個有機半導體材料屬於新開發的有機材料，元件製作之前需先驗證出最佳的蒸鍍條件。實驗上會變換蒸鍍時不同的基板溫度得到適合的有機分子排列，同時也藉由元件特性表現，找出最佳化的元件製作條件。如圖 3-4 所示，

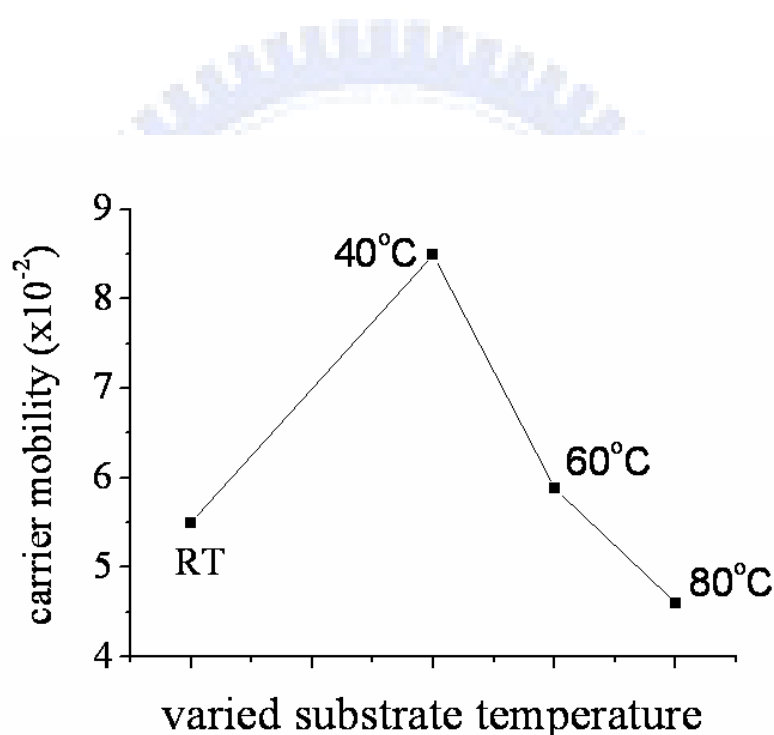


圖 3-4 不同基板溫度對應元件的電荷傳輸速率

從實驗中可以很明確的視出當基板溫度為 40°C 時，元件得到的電子傳輸速率為最高，詳細的元件特性如表一所示：

表一 基板溫度與元件特性：

	Mobility $\times 10^{-2}$ ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)	$I_{\text{on}} / I_{\text{off}}$	Threshold Voltage (V)
RT.	5.49	6.57×10^4	-9.2
40°C	8.49	4.04×10^5	-4.3
60°C	5.88	2.48×10^5	6.6
80°C	4.60	2.22×10^5	9.1

在得到相關最佳製程條件之後，我們將NTCDI-OCF₃製作成上接觸式電極有機薄膜電晶體。如圖 3-5 所示，

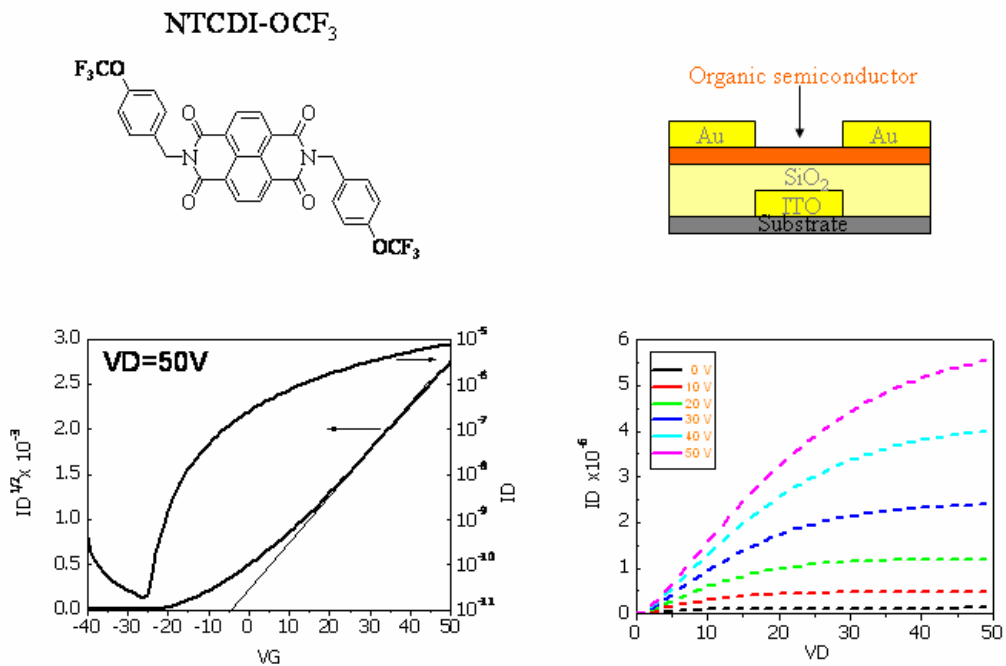


圖 3-5 NTCDI-OCF₃有機薄膜電晶體元件特性圖

元件ID-VG圖係閘極施加由-40 V到 50 V，汲極電壓固定為 50V得到電晶體ID-VD圖。另外汲極施加由 0 V到 50 V，閘極分別施加一特定電壓 (0, 10, 20...50 V) 得到電晶體元件ID-VD圖。經過量測計算後，以NTCDI-OCF₃為主的傳電子型有機薄膜電晶體之電子傳輸速率為 0.08 cm² V⁻¹ s⁻¹、電晶體電流開關比為 10⁵、元件臨界電壓為-4.3 V。其元件特性以上接觸式電極元件來說，雖然無過去文獻上所發表的其他材料特性來得佳，但皆已達一定水準。

由於本論文著重於下接觸式電極元件開發，故隨即將所有材料導入製程之中，比較之間的差異性。圖 3-6 為NTCDI-CF₃製做成上接觸式電極與下接觸電極元件結構的電性比較圖，

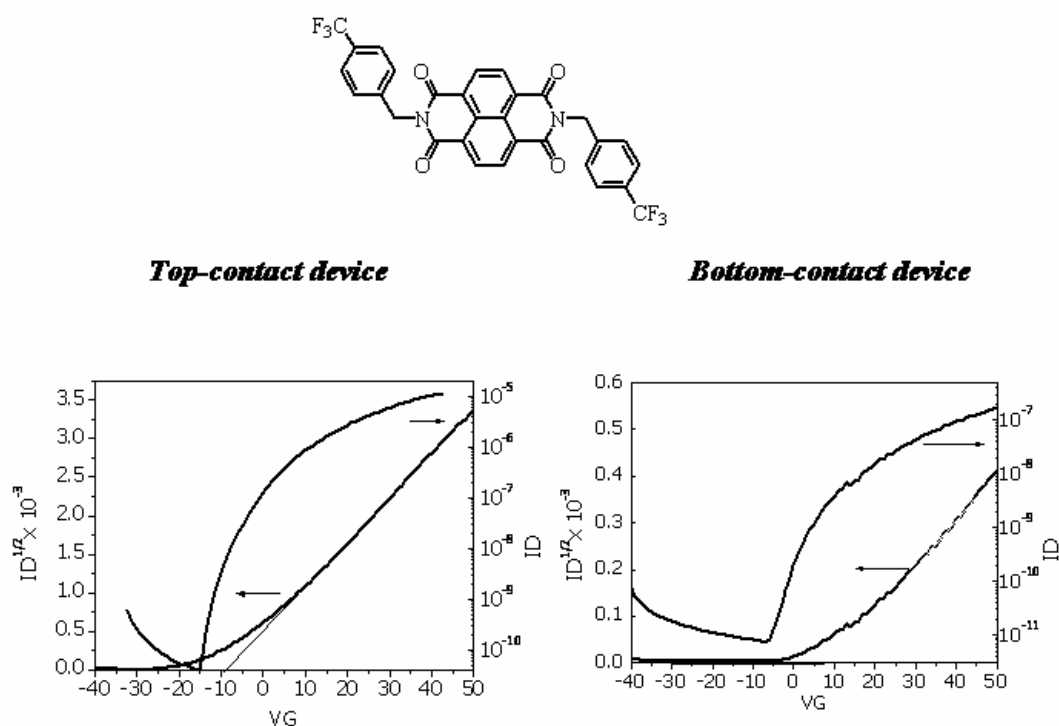


圖 3-6 NTCDI-CF₃上接觸式電極與下接觸式電極元件特性

上接觸電極得元件特性已於前段所描述，並且得到一個不錯的電子傳

輸速率為 $0.1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。反觀將NTCDI- CF_3 這個有機材料製做成下接觸電極電晶體時，相同的半導體材料所呈現出來電晶體特性卻下降很多。經過量測計算後，下接觸式電極元件得到的電子傳輸速率為 $9 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、元件電流開關比為 10^4 、電晶體臨界電壓為 11 V 。也如同過去文獻中所描述，即使為同樣的有機半導體材料，其會因為使用的元件結構不同，電晶體特性也會有所差異。到目前為止，幾乎使用下接觸式電極元件結構的有機薄膜電晶體，都面臨著特性不佳的處境。同樣的我們將實驗室新改良出的傳電子型有機小分子材料NTCDI- OCF_3 製作在兩種不同的元件結構之上，得到電晶體電性圖如圖 3-7，

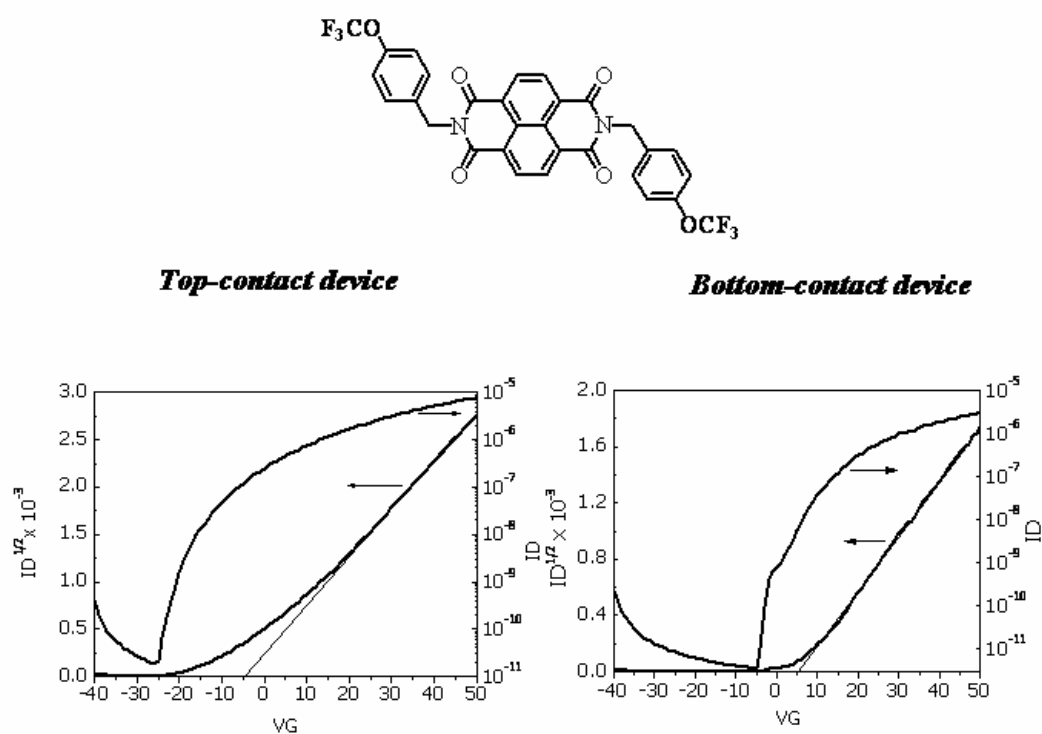
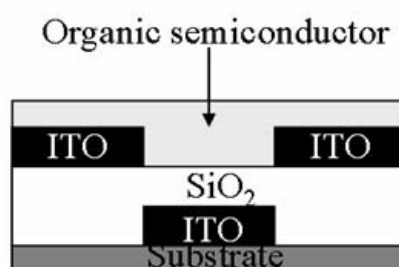


圖 3-7 NTCDI- OCF_3 上接觸式電極與下接觸式電極元件特性

上接觸式電極元件結構也已於前文中所描述，然而，實驗結果發現以

NTCDI-OCF₃為主的下接觸式電極元件經過量測計算後，得到電子傳輸速率為 0.01 cm² V⁻¹ s⁻¹、元件開關比為 10⁵、電晶體臨界電壓為-4.3 V。此一材料應用在下接觸式電極元件上，特性並無因為改變電晶體元件結構而大幅下降。雖然特性還是比上接觸式電極元件特性來得較差，但電晶體的特性已維持在相同的級數當中。以NTCDI-OCF₃為主的有機薄膜電晶體，就目前實驗結果來看，似乎可以應用在下接觸式電極元件結構之上。即使在上接觸式電極元件結構中，NTCDI-OCF₃的材料特性不及過去文獻中Katz研究團對所發表NTCDI-CF₃，但就表二所述，

表二 NTCDI-CF₃與NTCDI-OCF₃在下接觸式電極元件特性



Semiconductor	Mobility (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	On/off current ratio	Threshold voltage (V)
NTCDI-CF ₃	9.7 × 10 ⁻⁴	2.3 × 10 ⁴	+11
NTCDI-OCF ₃	1.6 × 10 ⁻²	8.6 × 10 ⁵	+5.5

當兩種材料製作成下接觸式電極元件結構後，明顯的發現以NTCDI-OCF₃為主的電晶體元件特性比NTCDI-CF₃提高許多。這也直

接驗證了當初實驗所提出的構想，利用改良有機物的化學結構提升下接觸式電極元件的電晶體特性，在這個兩種元件比較當中已經非常明確。

3.3 NTCDI-R 有機薄膜電晶體連續電壓操作測試

除了製作成下接觸式電極元件並量測基本電晶體特性之外，實驗中也將所製作出的電晶體施加一固定電壓，將元件處在連續性的操作條件當中，如此觀察電晶體是否可以承受連續性的電壓測試。圖 3-8 為兩種材料製作的下接觸式電極元件的電流下降曲線圖，

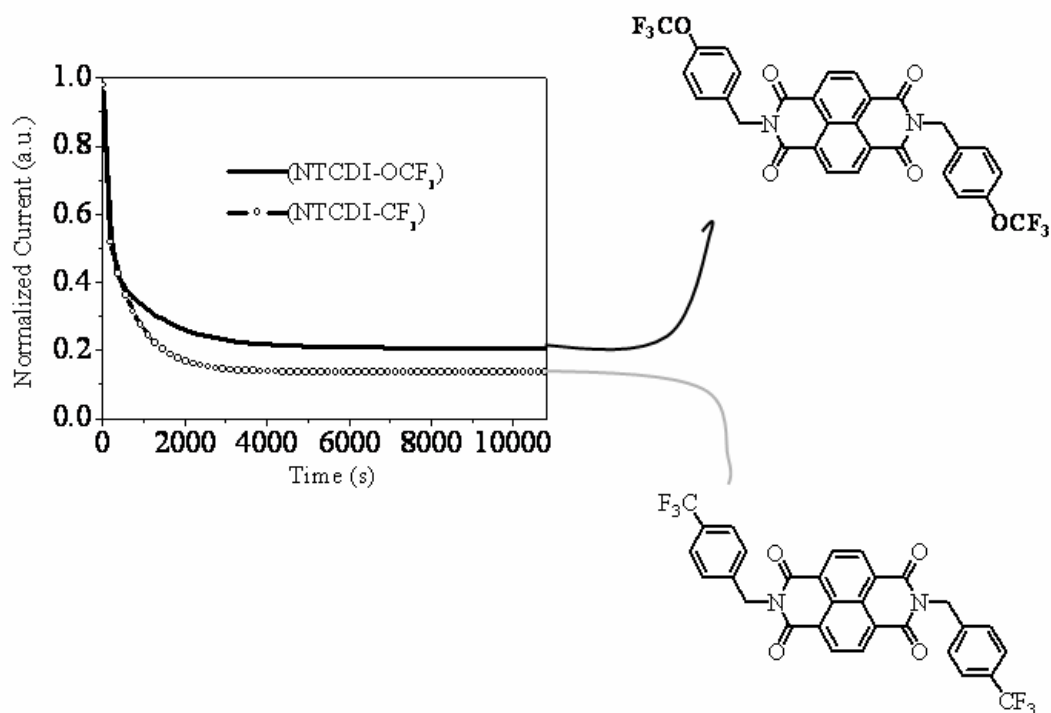


圖 3-8 連續電壓操作元件電流下降曲線圖

如圖 3-8 所示，經過總共 3 小時的連續電壓測試後，兩種材料的電晶體元件輸出電流值皆有所下降趨勢，但相較之下，以 NTCDI-OCF₃ 為主

的有機薄膜電晶體電流下降幅度較小，也代表過去文獻中所指較大的接觸電阻通普遍存在於下接觸式電極元件結構之中在以 NTCDI-OCF₃ 為主的元件之上，影響是比較小的。換句話說，NTCDI-OCF₃ 這個有機半導體材料與下接觸式電極元件結構之間的匹配性是比較佳的。同樣的，我們也同時量測了兩種元件在連續電壓測試前後的ID-VG電性圖，如圖 3-9 和 3-10：

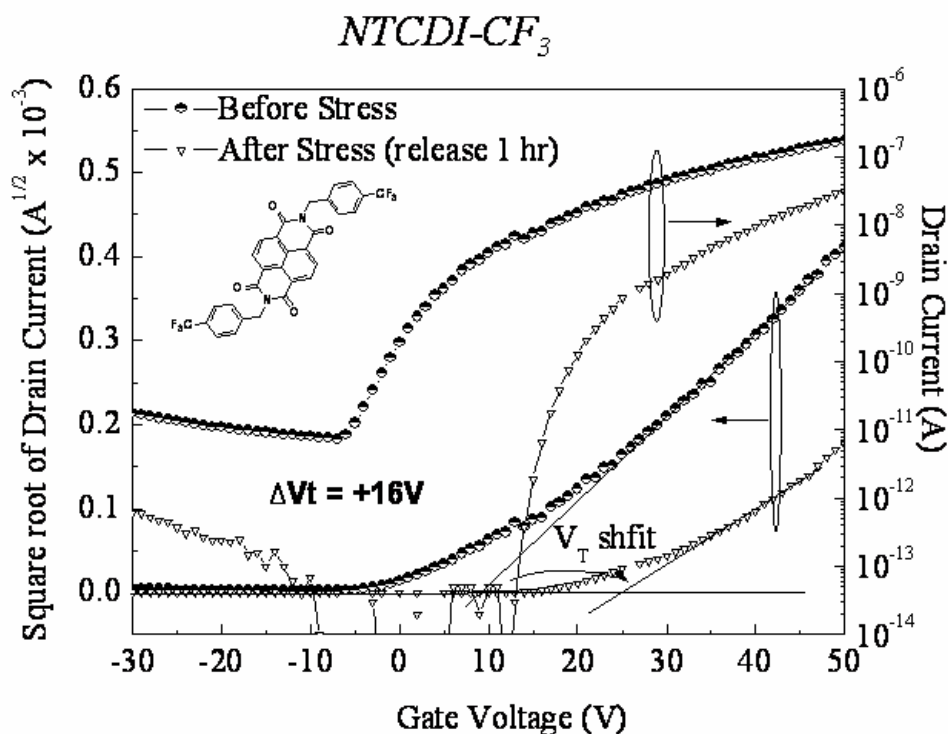


圖 3-9 NTCDI-CF₃ 連續電壓操作前後電晶體之ID-VG圖

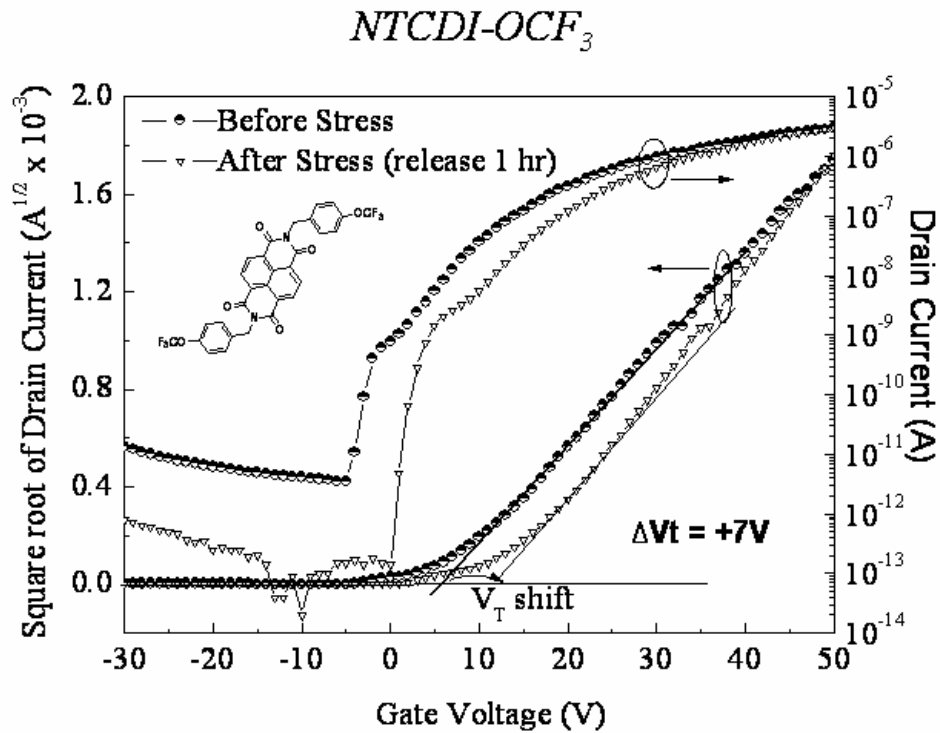


圖 3-10 NTCDI-OCF₃連續電壓操作前後電晶體之ID-VG圖

在這個實驗當中我們可以觀察到兩個元件特性下降的現象，不論是NTCDI-CF₃或者是NTCDI-OCF₃為主的兩個電晶體經過連續性的電壓測試之後，元件的輸出電流都下降了，但以NTCDI-OCF₃為主的下

接觸式電極元件結構電流衰減的幅度很小，幾乎維持了等同的輸出電流。另外一個元件特性即為臨界電壓的飄移 (V_T shift, ΔV_T)。從過去文獻上來看，以有機半導體為主的有機薄膜電晶體，由於有機分子與無機氧化物介電層之間特性的差異而衍生出的介面問題、介電層表面不平整和有機半導體材質本身含有不純物…等，都會使得電晶體產生一些捕捉能階 (trap states)。一旦元件經過持續性的操作之後，就會產生電荷捕捉的效應 (charge traps)，導致有機薄膜電晶體改變了原先的臨界電壓，即稱為元件臨界電壓的飄移。從我們的實驗結果觀察到，以NTCDI-OCF₃為主的有機電晶體，不僅電流衰減的幅度不大，元件臨界電壓飄移程度也較小，實驗上也驗證了用改良後的有機材料做為半導體確實提升了下接觸式電極元件效能。

3.4 NTCDI-R 單晶分子結構解析

為了更深入瞭解強拉電子基團對於傳電子型有機材料的影響，還有改良後的有機半導體材料為何較適用在下接觸式電極元件，實驗上也透過化合物單晶結構的解析探討彼此之間的相關連性。取得化合物單晶的實驗上，我們將NTCDI-OCH₃與NTCDI-OCF₃這兩種有機材料固體粉末緩慢溶解在有機溶劑二甲基已醯胺 (DMAc) 中，溶解的過程中會加熱溶液，使得溶液中可溶解最大量的固體粉末。緊接著將液體置於室溫下緩慢降溫，溫和的控制降溫速率並藉由液體溶解度下降而將化合物固體析出。析出故體會呈現透明結晶狀，此即為化合物單晶。圖 3-11 即為光學顯微鏡下所拍攝的化合物固體單晶形狀。

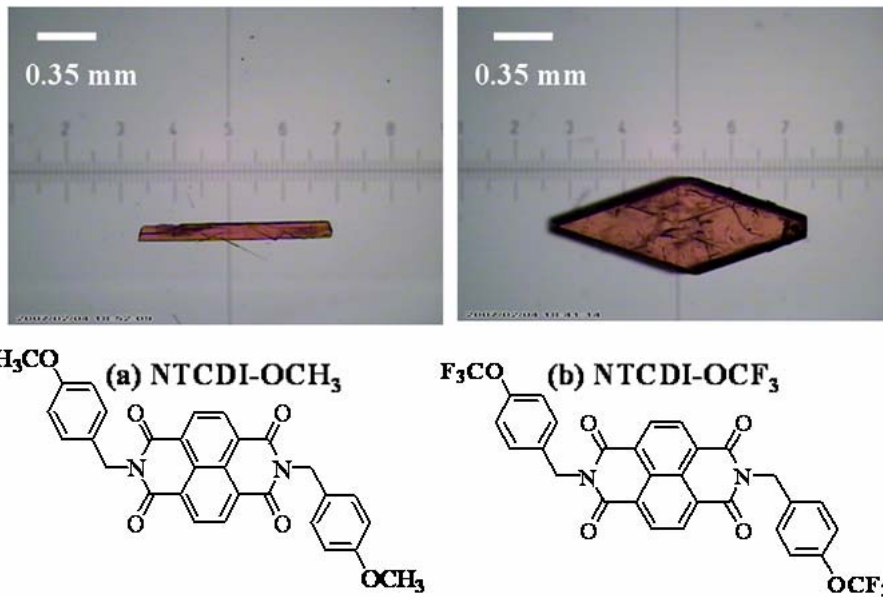


圖 3-11 化合物NTCDI-OCH₃與NTCDI-OCF₃固體單晶形狀

如圖 3-11，NTCDI-OCH₃的固體單晶形狀呈現針狀結構，針狀結構多半出現在一般文獻的結果當中。而以NTCDI-OCF₃為主的固體單晶形狀，則為四邊形的平板狀結構，相對於過去文獻中並不常見，並且長單晶的實驗過程中，以NTCDI-OCF₃為主的有機分子，其固體單晶大小最大可以將近 1 mm²。由此可見NTCDI-OCF₃的化學結構在特性上是比較容易產生結晶型態，這樣的特質是有助於成為較佳的有機半導體材料。然而，我們也從這樣的固態單晶形狀得知，改變分子化學結構確實會對分子的排列狀態產生一定程度的影響。

我們進一步將析出的單晶分子送測單晶 x-ray 解析，得到確實的單分子的化學結構狀態如圖 3-12。

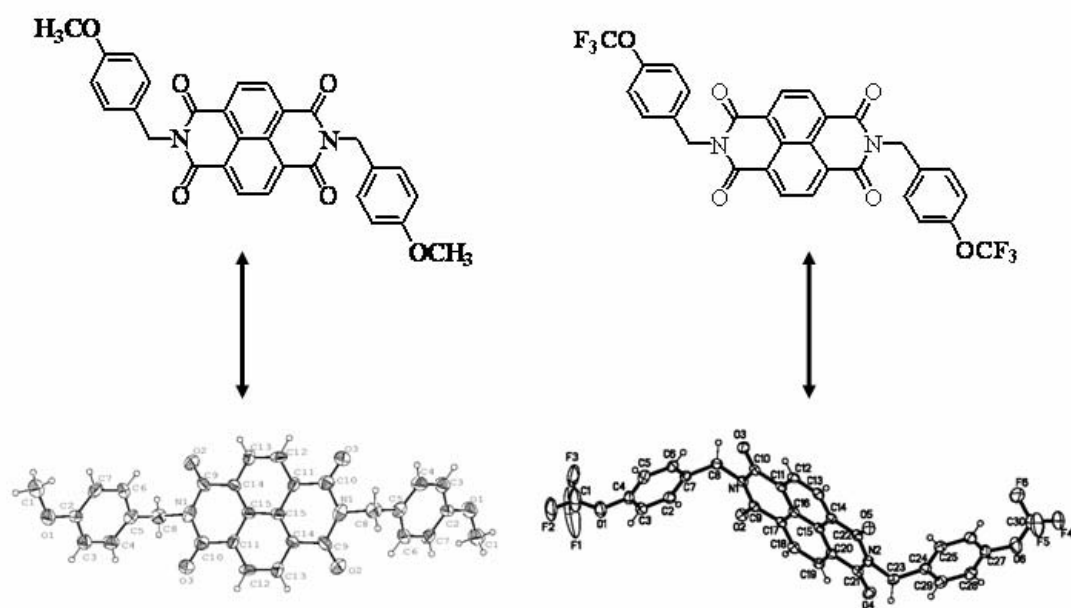


圖 3-12 NTCDI-OCH₃與NTCDI-OCF₃分子單晶結構

對於化合物化學結構而言，單晶的結構解析是最為絕對的分析方式，單晶的狀態可以完全代表分子的真實型態，這也直接地說明新合成出的有機傳電子型半導體材料在結構上是完全符合預其構想的。此外，從單晶結構的解析中，也可以瞭解分子與分子之間真實的堆疊排列狀態，圖 3-13 為NTCDI-OCH₃的分子堆疊解析圖，

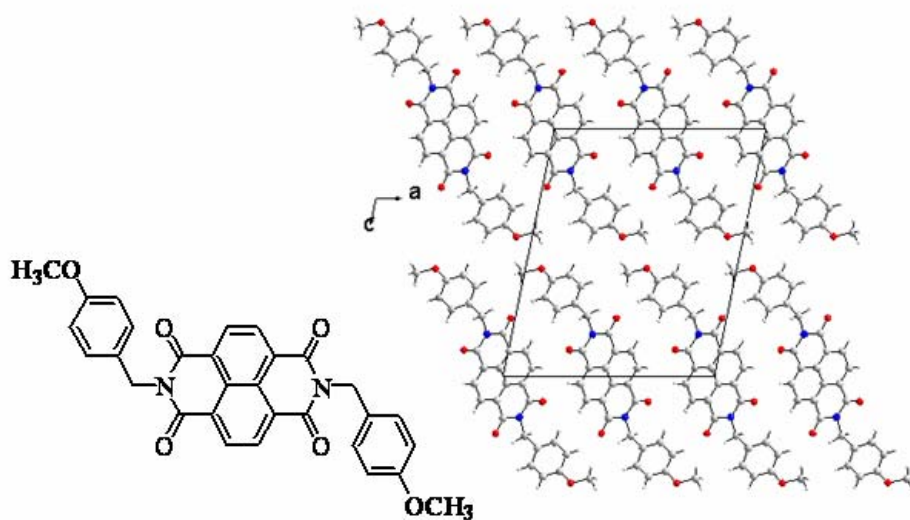


圖 3-13 NTCDI-OCH₃單晶分子排列

以NTCDI-OCH₃而言，每個重複的單位晶格中包含半個重複的共軛主體和重複的一個末端甲苯取代基，分子排列呈魚骨狀排列，圖 3-14 用三維的方式展現出分子堆疊的方式。

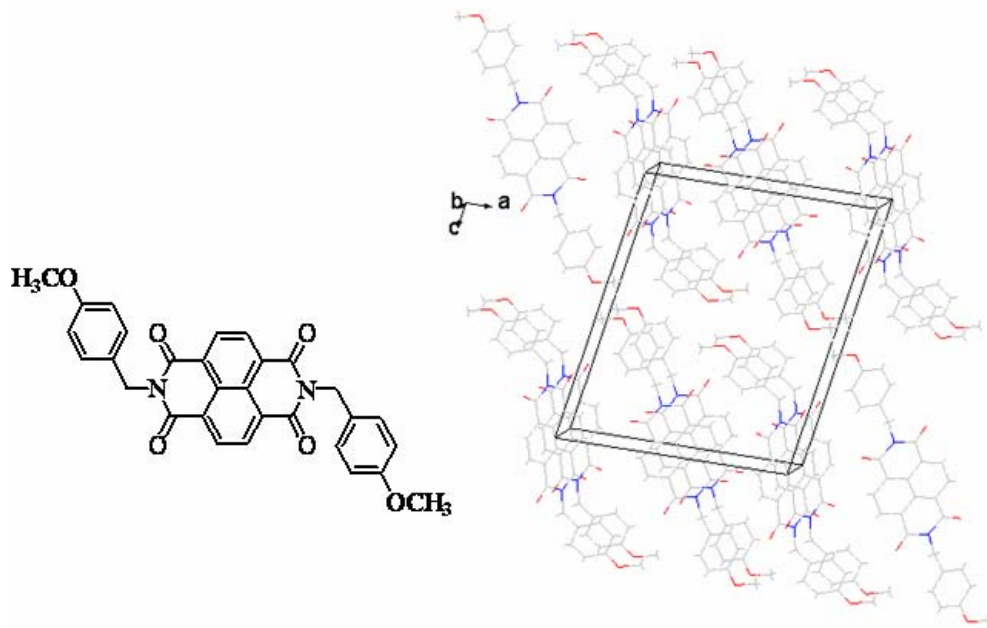


圖 3-14 NTCDI-OCH₃分子三維堆疊形式

而圖 3-15 則為NTCDI-OCF₃的分子單晶結構排列圖，

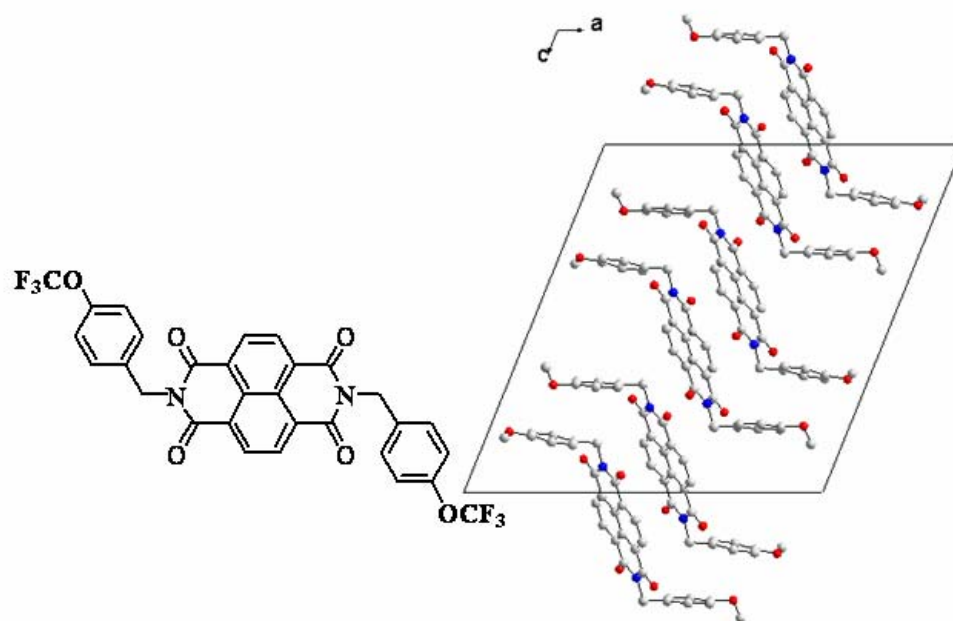


圖 3-15 NTCDI-OCF₃單晶分子排列

以NTCDI-OCF₃為主的重複單位晶格來看，主要就是包含了重複的整個共軛主體和兩個末端的取代基，分子排列方式比較單純，並無分子與分子間交雜堆疊。圖 3-16 為NTCDI-OCF₃分子三維的堆疊排列方式。

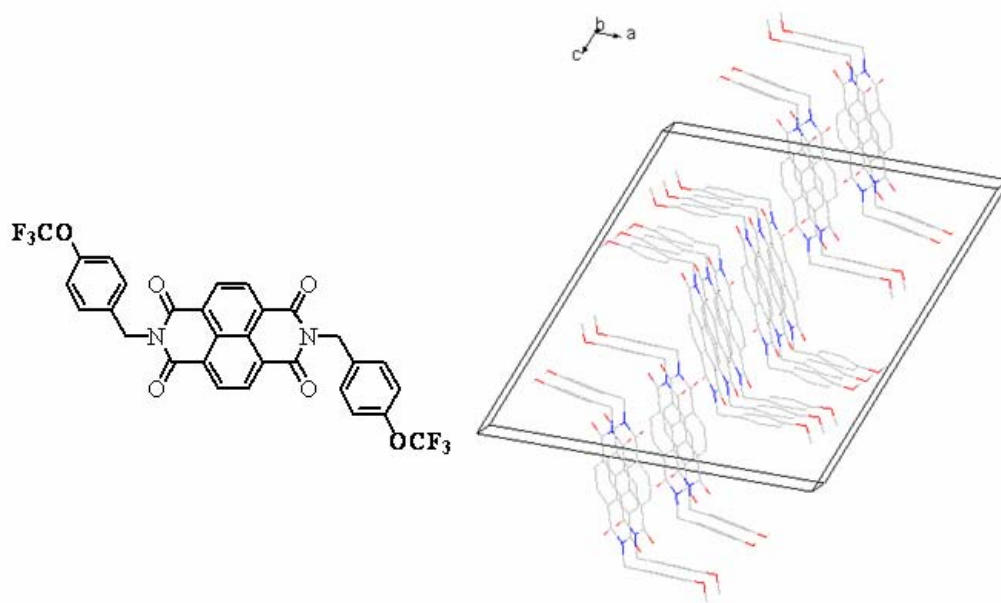


圖 3-16 NTCDI-OCF₃分子三維堆疊形式

由於傳電子有機半導體材料對於大氣之中的水氧較為敏感，半導體特性容易因空氣中的這類不純物質侵入共軛主體而導致元件效能下降。故分子與分子之間的距離越短，也就是說分子堆疊越緊密時，就可以減低這類不純物質的影響。如圖 3-17 所示，

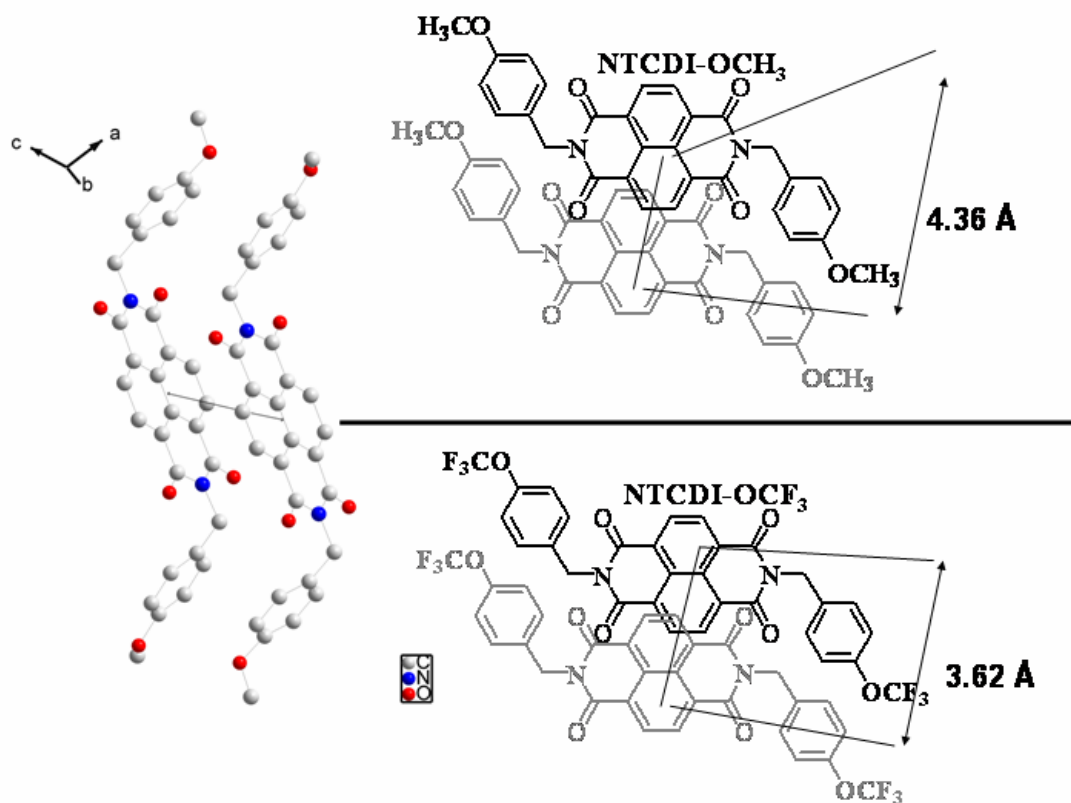


圖 3-17 共軛分子間堆疊距離

我們經由單晶結構解析，也可以得到分子之間堆疊的狀態，進而經由計算得到共軛分子間堆疊時分子與分子間的距離。實驗結果得知以 NTCDI-OCF₃ 為主的有機半導體，其分子堆疊過程中，其共軛主體間的距離計算後大約是 3.62 Å，是小於以 NTCDI-OCH₃ 為主的有機半導體。如此就明顯發現，有機分子的化學結構中若含有氟這類的強拉電子基，會使得有機分子具有一定的極性並拉近了彼此之間的距離，讓分子堆疊時可以排列得更加緊密，這也是造成這類傳電子型有機材料製作成元件後，其元件是可以較穩定在一般大氣條件下操作的原因之一。最明顯的結果就表現在當以 NTCDI-OCH₃ 為半導體材料製成元件

後，元件並無法有效的在一般大氣條件下操作。然而即使將元件置於真空下量測，仍會因為化學結構中缺乏強拉電子取代基，致使共軛主體並無明顯缺電子效應下，也無法使電晶體元件有較好的效能表現。如圖 3-18 所示，

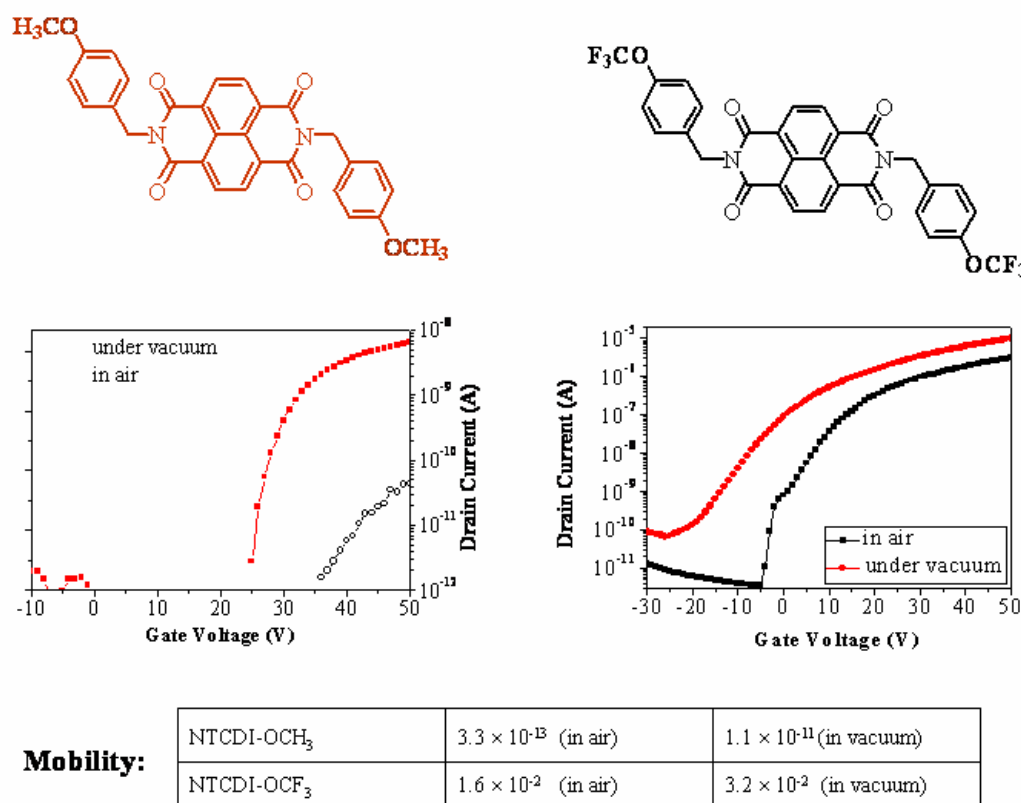


圖 3-18 NTCDI-OCH₃與NTCDI-OCF₃ 元件環境測試

反觀以NTCDI-OCF₃為主的電晶體元件，無論是在大氣下或是在真空下操作，皆可以得到一個相近的元件特性。實驗結果驗證了化學結構中包含一組強拉電子基，的確是可以讓整個元件特性更加穩定。

由單晶結構解析中，我們瞭解到化學結構中含有強拉電子基對於一個傳電子有機半導體材料的重要性。然而我們也藉由單晶的分子結構排列，將NTCDI-OCF₃的分子單晶排列方式與過去文獻中所發表的NTCDI-CF₃半導體分子結構比對，何以同樣都是含有氟的強拉電

子基傳點材料，但經過改良後的NTCDI-OCF₃卻可以在下接觸電極元件結構中有較佳的元件特性表現。圖 3-19 為 NTCDI-CF₃ 與 NTCDI-OCF₃ 蒸鍍在二氧化矽表面的表面形貌，

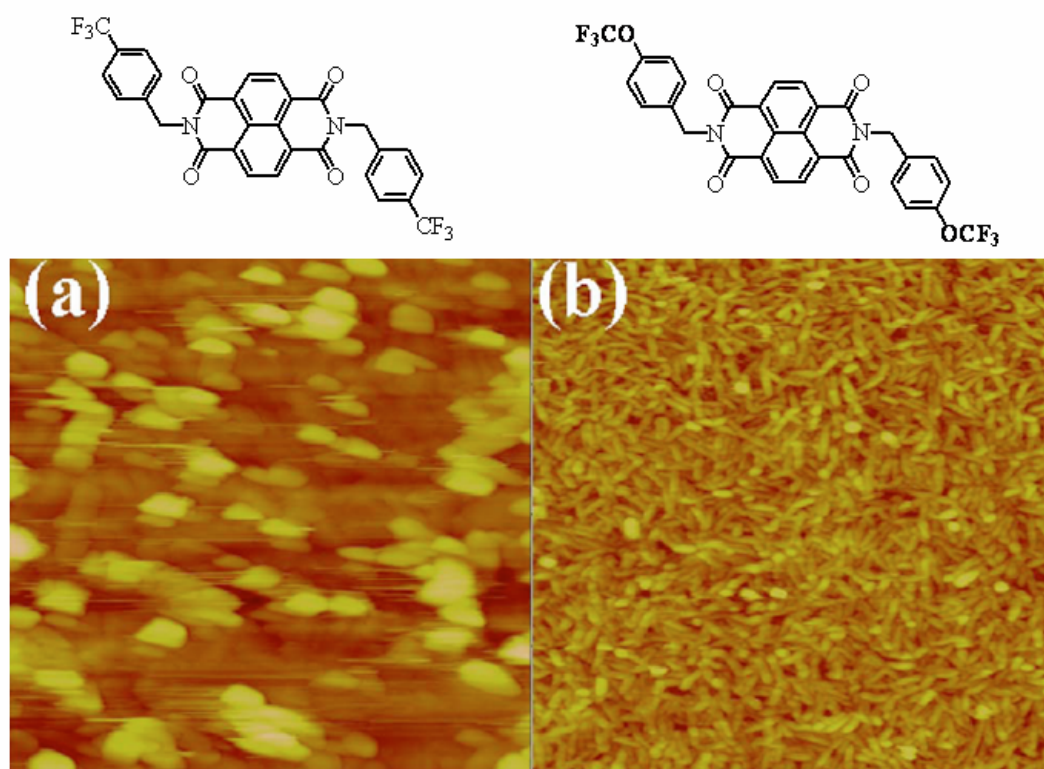


圖 3-19 NTCDI-CF₃與NTCDI-OCF₃沈積在二氧化矽上的AFM表面分析

我們先就原子力顯微鏡下的觀察，可以明顯分辨出以NTCDI-CF₃為主的表面形貌，是呈現顆粒狀堆疊且分子堆疊時表面高低起伏較大。反觀以NTCDI-OCF₃為主的表面形貌，是呈現出連續性條狀堆疊且分子堆疊時表面高低差異較小、較為平整。對於兩種分子的化學結構而言，即使只是改變其中一個原子，對於分子結構的排列就會有所改變，我們推測有機分子的平整度會影響與下接觸式電極元件結構的匹配性，但原子力顯微鏡的觀測只有針對於表面分析。所以我們著手在

電荷在下接觸式電極元件結構中的傳遞方式，以及有機材料分子排列形式不同這兩個方向，去深入瞭解分子排列狀態與下接觸式元件結構的相關性。如圖 3-20 所示，

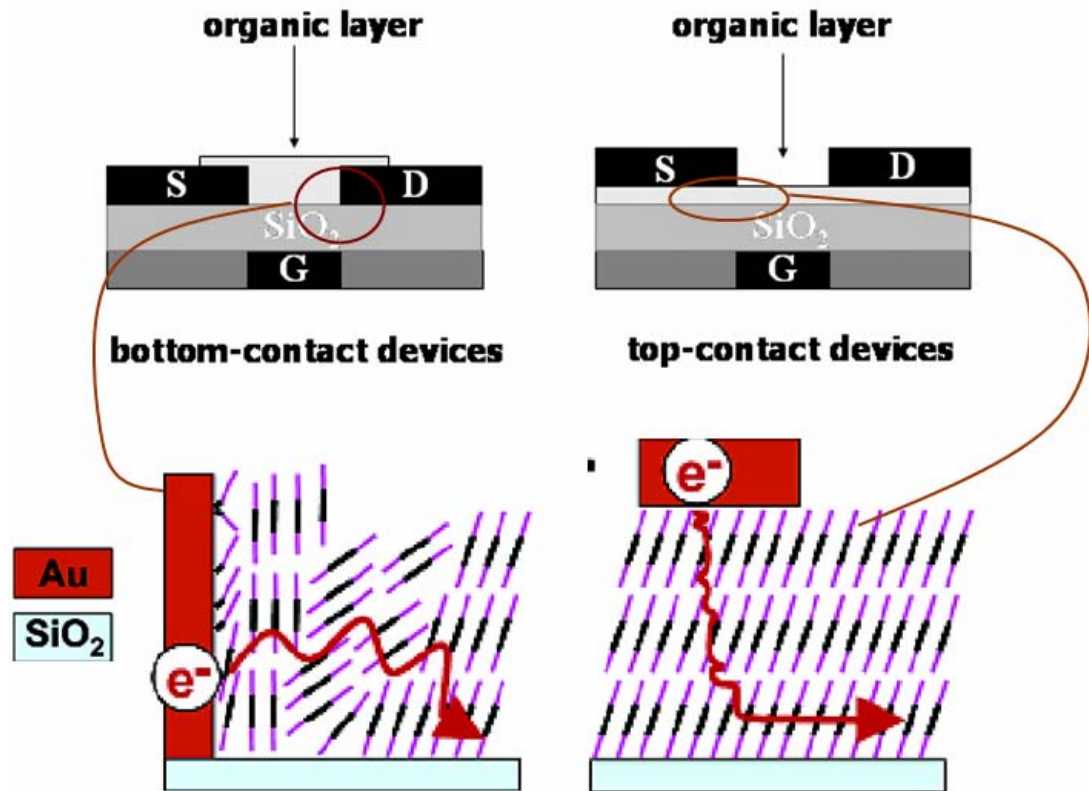


圖 3-20 上接觸式與下接觸式電極元件結構之電荷傳遞方式（摘路自文獻 39）

兩種元件結構對於傳遞電荷的影響，取決於汲極、源極與介電層之間的分子排列狀態。一般而言，有機半導體於傳遞電洞或是電子，皆需要藉由化學結構中的共軛主體來傳輸。對於下接觸式電極元件，因為電極與介電層間存在著一個垂直接觸的角度，故若分子在此排列過於散亂或者是分子之間是以交互穿插的方式堆疊，電荷在傳遞的過程中會以較曲折的行進方式沿著分子的共軛主體前進，而減緩了傳輸的速率。反之，以上將接觸式電極元件傳輸方式較為單純許多，由於電極

是製作在半導體分子之上方，故只要底下的有機分子是處於有排列的狀態，電荷沿著分子共軛主體由上往下的傳輸，此進行的方式比較沒有阻礙。這個例子也可以明顯驗證出下接觸式與上接觸式電極元件結構間的差異，會造成不同元件特性的結果。如此，我們以相同的想法，將過去文獻中所發表的NTCDI- CF_3 分子排列情況與實驗室改良後的NTCDI- OCF_3 分子排列情況做比較。圖 3-21 為NTCDI- CF_3 分子排列狀態，我們將分子單晶排列狀態對應在下接觸式元件電極之中。

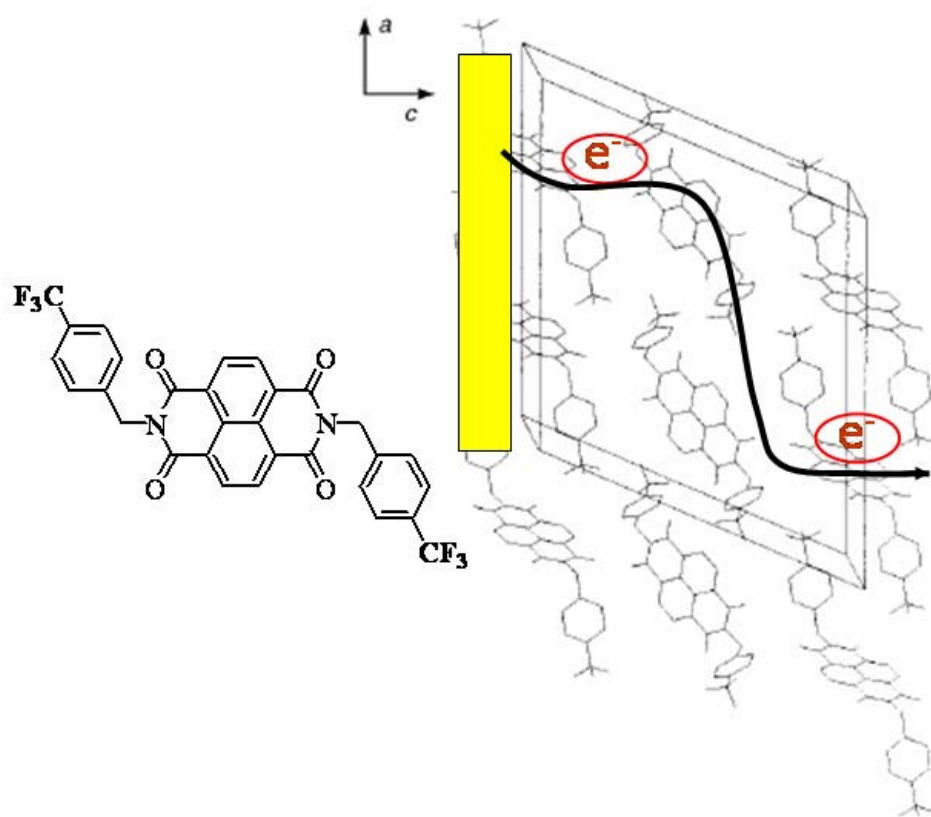


圖 3-21 NTCDI- CF_3 分子排列與電子傳遞路徑（摘錄自文獻 40）

如圖所示，因NTCDI- CF_3 分子的堆疊方式是以一種交互堆疊的排列，每個分子與下一個分子的共軛平面並無在相同直線路徑上，故當電子傳遞於其間時，就需要以曲折的方式行進。反觀NTCDI- OCF_3 分子的排列方式對應在下接觸式電極元件結構上，如圖 3-22 所示，

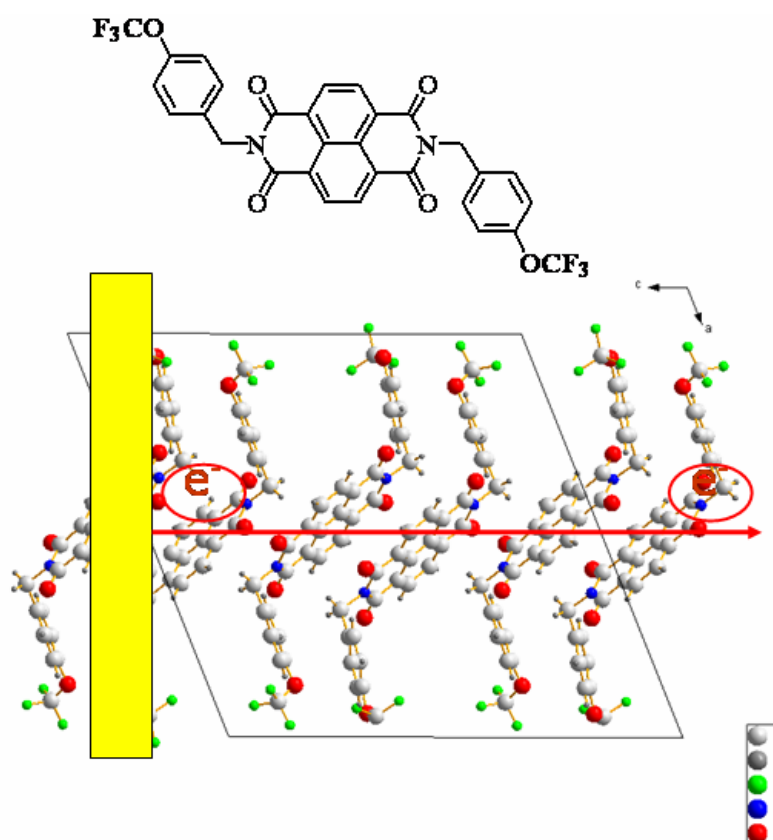


圖 3-22 NTCDI-OCF₃分子排列與電子傳遞路徑

NTCDI-OCF₃由於分子排列方式更為一致，重點在於每個分子的共軛主體與下一個分子之間，是以直線的方式堆疊著。如此，當電子進行傳遞時，就可以以直線的行進方式透過每個分子的共軛主體，其傳遞的路徑就會比曲折的行進方式來得快速。雖然一般文獻上對於有機半導體的傳輸機制並無一絕對的理論，但是藉由單晶結構的解析後，我們相信不同分子的排列方式，對於下接觸式電極元件結構的特性的確會有一定程度的影響，這也說明了以改良後的NTCDI-OCF₃為主的有機傳電子型半導體，是可以適用在下接觸式電極的結構之上。

3-5 下接觸式電極元件效能提升

我們在前面實驗結果中已經驗證到，以改良後的取代基-OCF₃為主的傳電子型有機半導體材料，可以有效的提升下接觸式電極元件結構的效能。對於有機薄膜電晶體而言，有機半導體材料的選用實為其中一項重要的研究，但在元件效能提升上，實驗上也可透過元件本身電極的選用來達成。所以，實驗上我們設計將就這兩項重點，進一步提升有機薄膜電晶體的效能。

如圖 3-23 所示，我們將NTCDI-OCF₃再一次進行材料的改良，利用擁有更大中心共軛主體的PTCDA結合-OCF₃，合成出PTCDI-CF₃這個有機傳電子材料。

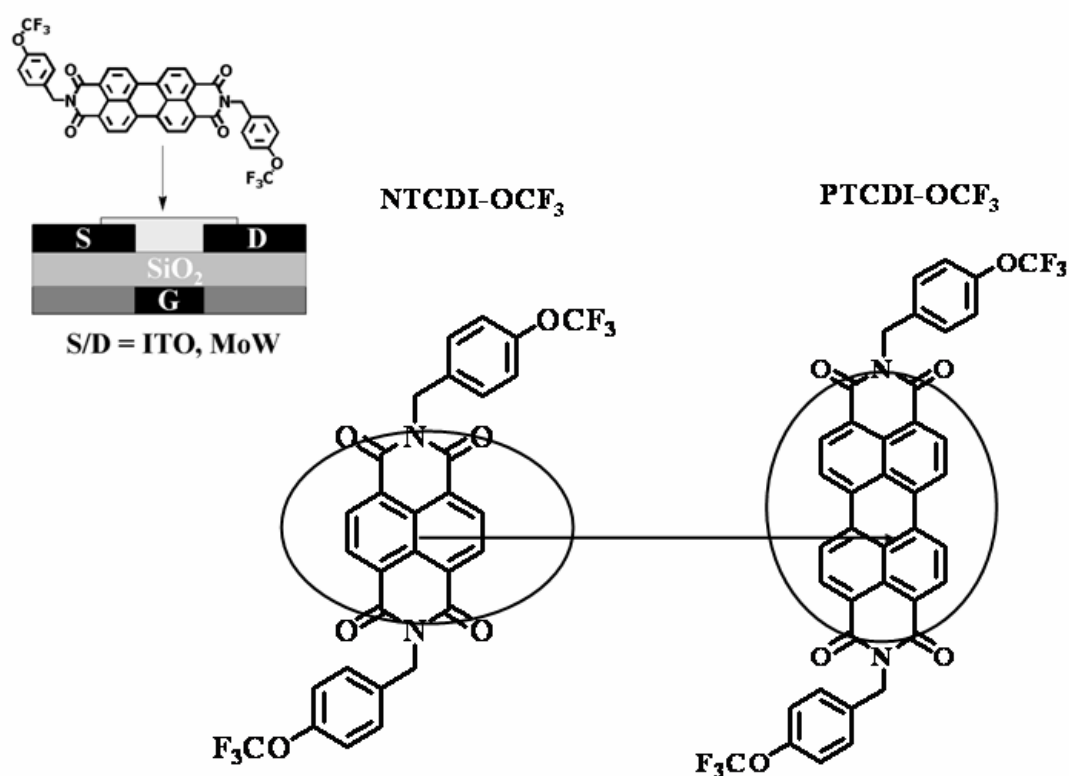


圖 3-23 PTCDI-OCF₃材料化學結構與電晶體元件結構圖

主要由於有機半導體材料中，電荷主要是透過分子結構中的共軛系統作為傳遞的途徑，加大的共軛系統將更有力於電荷傳遞效率。元件結構的選擇上仍是以量測下接觸電極元件結構為主，但仍會先製作在上接觸式電極元件結構之上以利比對過去文獻。如圖 3-24，

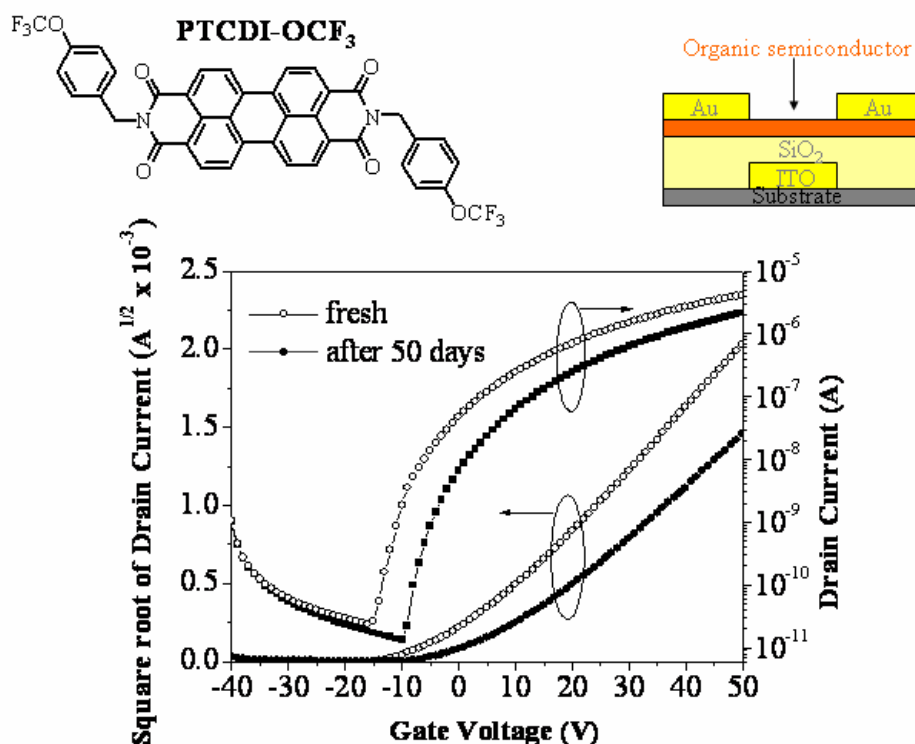
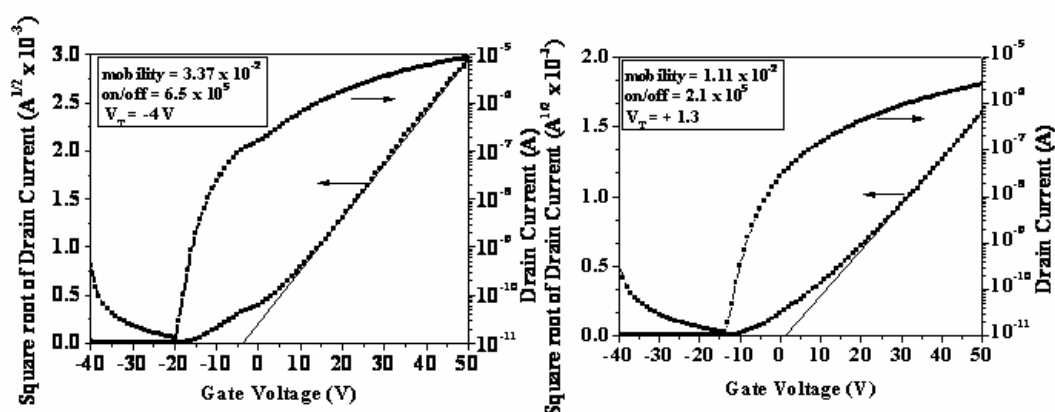


圖 3-24 上接觸式電極元件特性 (PTCDI-OCF₃)

應用於上接觸式電極元件時，其電晶體電子傳輸速率為 0.09~0.15 cm² V⁻¹ s⁻¹、元件電流開關比為 10⁵、元件臨界電壓為 1.3 V。同時我們也將元件靜置於一般大氣條件之下長達 50 天再量測其電晶體特性，發現元件的電子傳輸率約下降至 0.05~0.08 cm² V⁻¹ s⁻¹。對於無任何覆蓋保護層的傳電子型有機薄膜電晶體而言，特性下降的程度不大且所有量測皆是在一般大氣條件之下，是有利於成為穩定的有機半導體材料。同樣的，我們也將PTCDI-OCF₃這個有機傳電子型材料製作在下

接觸式電極元件結構之上，實驗上也選用兩組不同的金屬材料（ITO、MoW）作為電晶體汲極與源極的電極材料。金屬電極的選用單純就以一般半導體製程中可以製程的材料，原因是在於元件的最終目的，仍是希望有機薄膜電晶體是可以適用在實際應用的電子元件之中。實驗結果如圖 3-25 所示，



Transfer characteristics of **ITO**-based transistors.

Transfer characteristics of **MoW**-based transistors.

圖 3-25 PTCDI-OCF₃ 之下接觸式電極元件特性圖

以ITO為主的下接觸式電極元件結構，其電晶體電子傳輸速率為 $3.37 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-2} \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、元件電流開關比為 6.5×10^5 、元件臨界電壓為 -4 V 。而以MoW為主的下接觸式電極元件結構經過計算後，元件電子傳輸速率為 $1.11 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-2} \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、元件的電流開關比為 2.1×10^5 、臨界電壓為 1.3 V 。兩種金屬材質的有機薄膜電晶體，其表現出的元件效能皆為一般文獻之中的水準之上，這也驗證了以-OCF₃為主的強拉電子

取代基，不僅是可以套用在不同的共軛結構之上，對於元件的匹配性，這類的有機分子結構也可以應用在不同金屬電極之上。除了初步元件量測之外，我們也將製作的元件置於真空下和一般大氣條件下作元件的連續電壓測試，來檢視有機元件的穩定度。圖 3-26 為 PTCDI-OCF₃ 為主的有機薄膜電晶體元件置於一般大氣條件下所進行的連續電壓測試。

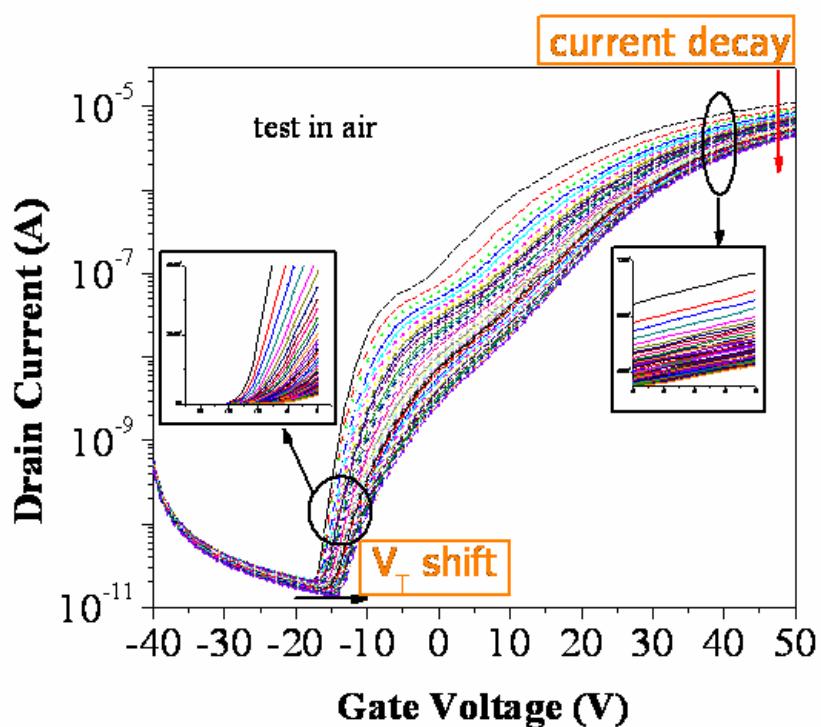


圖 3-26 PTCDI-OCF₃ 為主的有機薄膜電晶體連續電壓操作測試（一般大氣條件下）

而圖 3-27 則為將元件置於真空下所做的連續電壓操作結果。

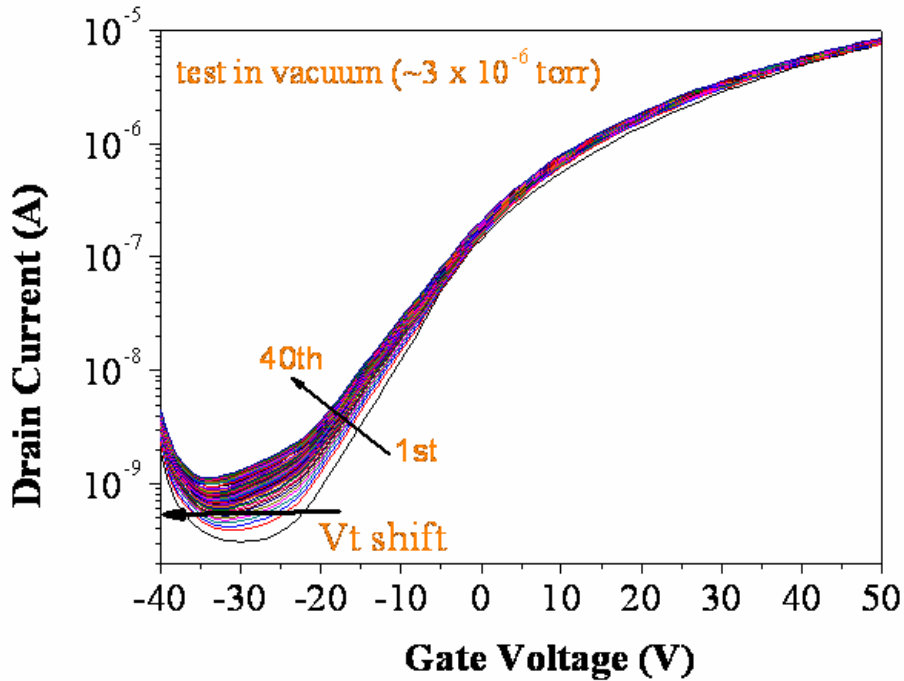


圖 3-27 PTCDI-OCF₃為主的有機薄膜電晶體連續電壓操作測試(真空環境下)

觀察兩種不同環境下所進行的元件量測結果發現，電晶體在經過連續電壓操作的測試後，元件的輸出電流都會下降，而以下降的幅度來看，真空下操作時元件輸出電流下降幅度較小。這說明了有機的電子元件，尤其是傳電子型的有機半導體材料，對於空氣之中的水氣或是氧氣都是敏感的，元件在水氣較少的環境之下，其穩定性是會比較高的。另外，電晶體另外一個重要的效能即是臨界電壓的飄移，其主要原因是來自於有機半導體層與無機介電層之間的介面問題所致，所以不論是在空氣之中或是真空環境之下連續操作元件，都會產生臨界電

壓飄移的現象。綜合上述實驗結果，將有機半導體材料以較大共軛主體的PTCDI-OCF₃之電晶體，是可以成功提升元件的電子傳輸速率，也驗證了之前所提到，增大共軛平面的分子結構是可以更有效率的提升電子傳輸速率。

除了利用加大的共軛平面分子來提升下接觸式電極元件效能外，我們無過去文獻中也瞭解到不同金屬的電極材料，也會與有機導體間產生不同的傳輸能階，所以實驗上，我們以NTCDI-OCF₃這個有機材料為主，嘗試改變金屬電極達到提升元件效能的目的。圖 3-28 為有機分子化學結構與元件結構圖。

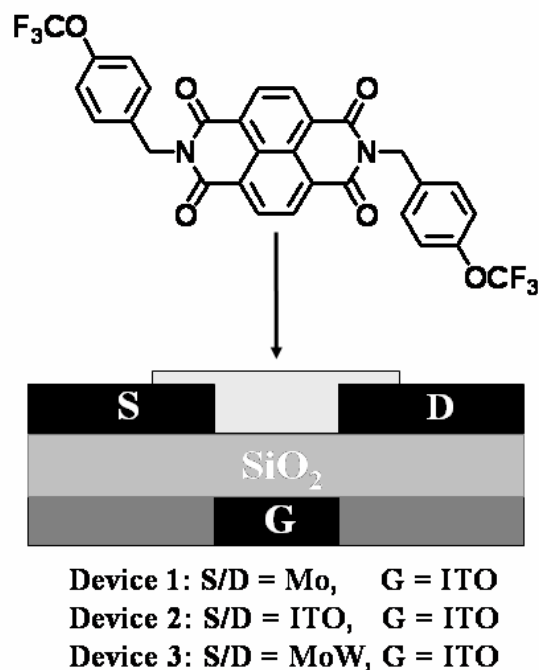


圖 3-28 有機材料化學結構與元件結構圖

如圖，元件以玻璃為基板，ITO 為閘極電極，二氧化矽為元件介電層，汲極與源極的選用上，仍以一般半導體製程中所經常使用材質，本實驗為選用 Mo、ITO 和 MoW 三種不同金屬材料。圖 3-29 為 MoW 為

主的電晶體元件特性圖，

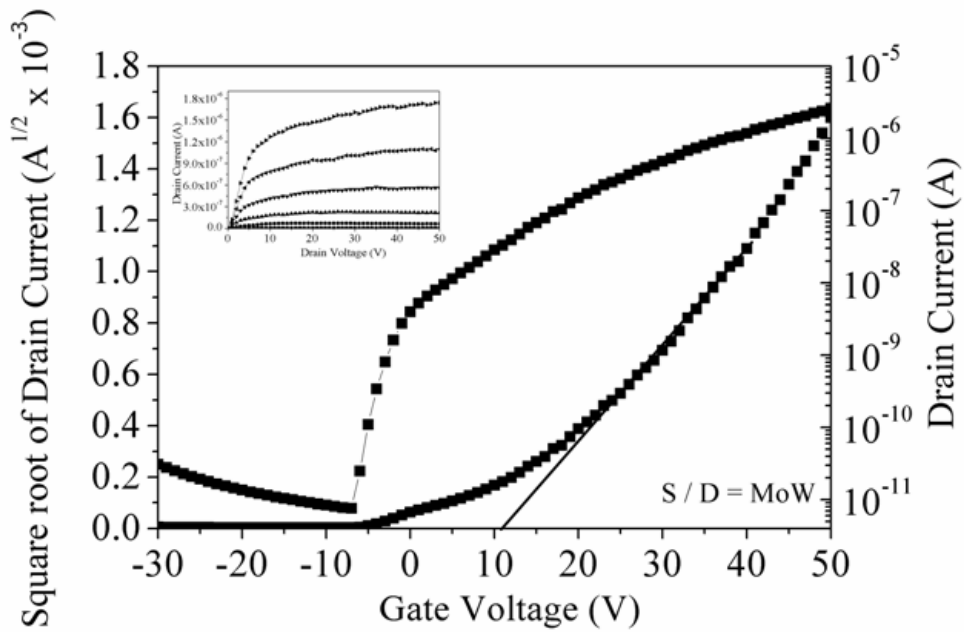


圖 3-29 MoW 為主要的下接觸式電極元件結構電性圖

經過計算之後，電晶體電子傳速率為 $1.01 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-2} \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、元件電流開關比為 1.3×10^5 、元件臨界電壓為 10.6 V。而圖 3-30 為以 ITO 為主要的下接觸式電極元件特性圖。

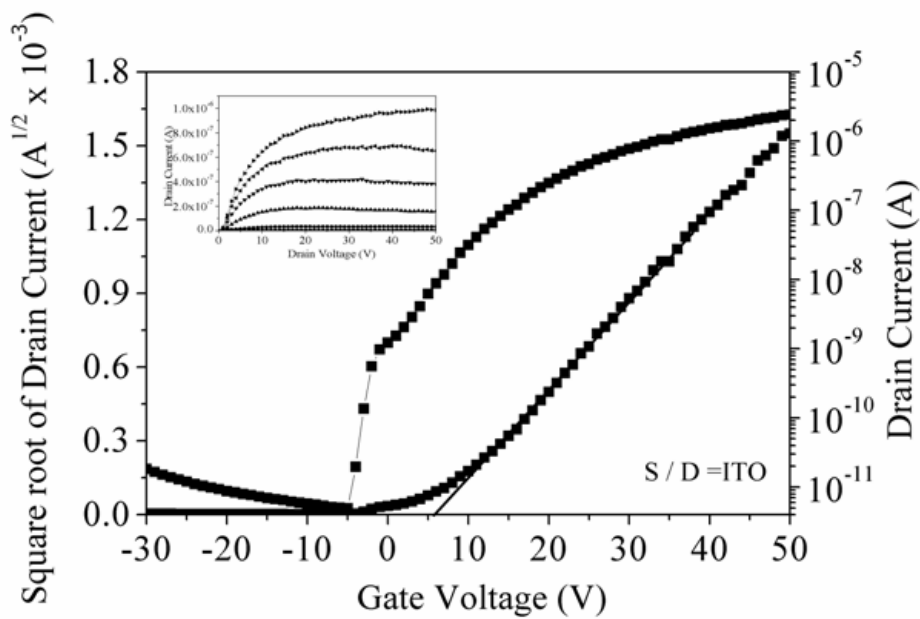


圖 3-30 ITO 為主的下接觸式電極元件結構電性圖

經過計算後，得到元件傳電子速率為 $1.09 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-2} \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、元件電流開關比為 2.1×10^5 、元件臨界電壓為 5.7 V。最後選用的電極材質為 Mo，其元件特性如圖 3-31 所示，

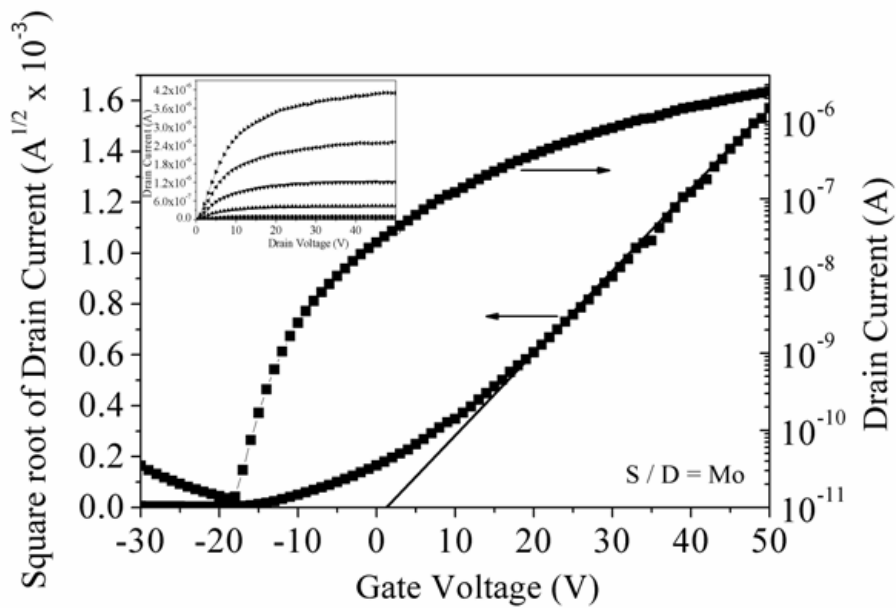


圖 3-31 Mo 為主的下接觸式電極元件結構電性圖

計算之後得到元件電子傳輸速率為 $3.58 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-2} \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、元件電流開關比為 5.2×10^5 、元件臨界電壓為 1.3 V。表三為三種不同電極元件的特性值。

表三 不同電極材質之下接觸式電極元件特性值

Source/drain electrodes	Mobility ($\times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	Threshold voltage (V)	On/off current ratio ($\times 10^5$)
Molybdenum (Mo)	3.58 ↑	1.3 ↓	5.2 ↑
Indium-tin oxide (ITO)	1.09	5.7 ↓	2.1 ↑
Molybdenum-tungsten (MoW)	1.01 ↑	10.6 ↓	1.3 ↑

不同金屬電極代表著擁有不同功函數值，而對於傳電子型的有機半導體材料而言，因傳遞電子的能階主要是在於最低未填滿軌域（LUMO），故理論上而言，擁有較低的金屬功函數的電極材料是比較適合傳電子型有機材料。如圖 3-32 所示，

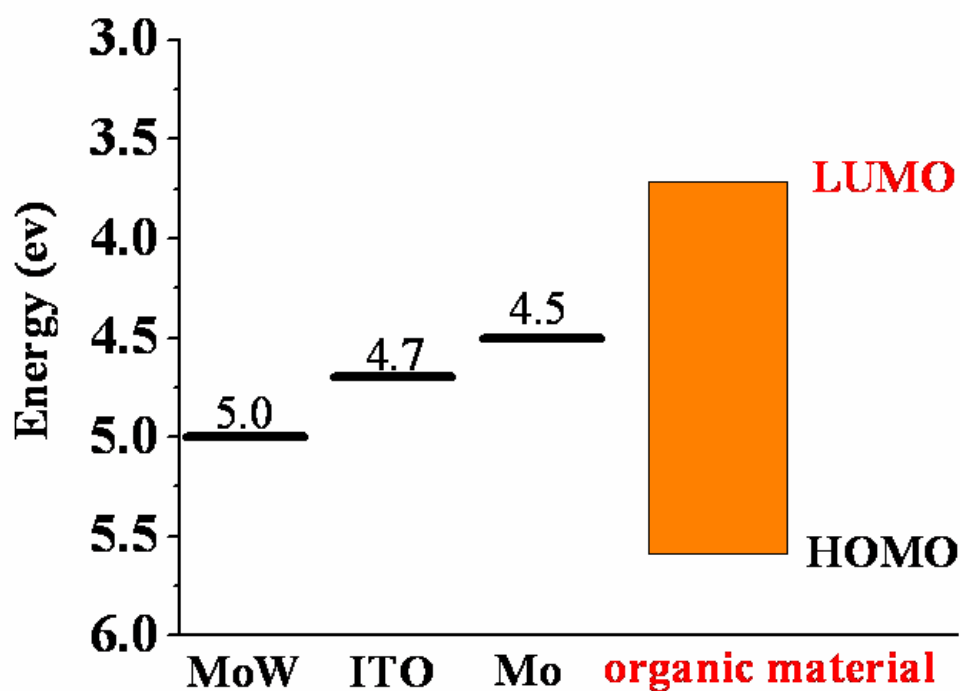


圖 3-32 金屬電極與傳電子型有機半導體材料相關能階圖

由於 Mo 金屬電極有較低的金屬功函數值，故以元件量測結果相比對，電晶體特性無論是電子傳輸速率、電流開關比或是元件臨界電壓，都比其它兩種金屬電極為主的元件佳。其中以最明顯的臨界電壓值來看，因為 Mo 金屬電極與有機半導體之間的能障是最小，所以電晶體所需驅動的電壓也不需因過大的能障而變大，僅需 1.3 V 即能驅動電晶體。而由實驗結果也驗證出改變元件電極材料，也可以成功提升元件特性。

第四章 結論

我們實驗室成功改良合成出的電子型有機半導體材料 NTCDI-OCF₃ 和 PTCDI-OCF₃。且經過分子單晶排列解析後，驗證 NTCDI-OCF₃ 因含有 -OCF₃ 這類拉電子基的有機分子，在堆疊排列表現上，分子與分子之間的距離的確是比較緊密，這也是這類材料製作成元件之後可以較穩定的在空氣之中操作的原因之一。我們也經由連續性的施加電壓來佐證越是緊密的分子排列，無論在輸出電流的衰減或是元件臨界電壓飄移的現象上，也都是比較小的。同時更藉由單晶結構的分析，瞭解到以 NTCI-OCF₃ 為主的排列方式，由於重複的單位晶格中分子的共軛平面與下一個分子的共軛平面是一直線方向，故也使得半導體在下接觸式電極元件結構中得以有較佳的特性表現。我們也透過製作不同接觸電極的元件，最後以 Mo 這個較低功含數的電極材料得到最佳的傳電子速率為 $3.58 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-2} \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、元件電流開關比為 5.2×10^5 、元件臨界電壓為 1.3 V。

參考文獻

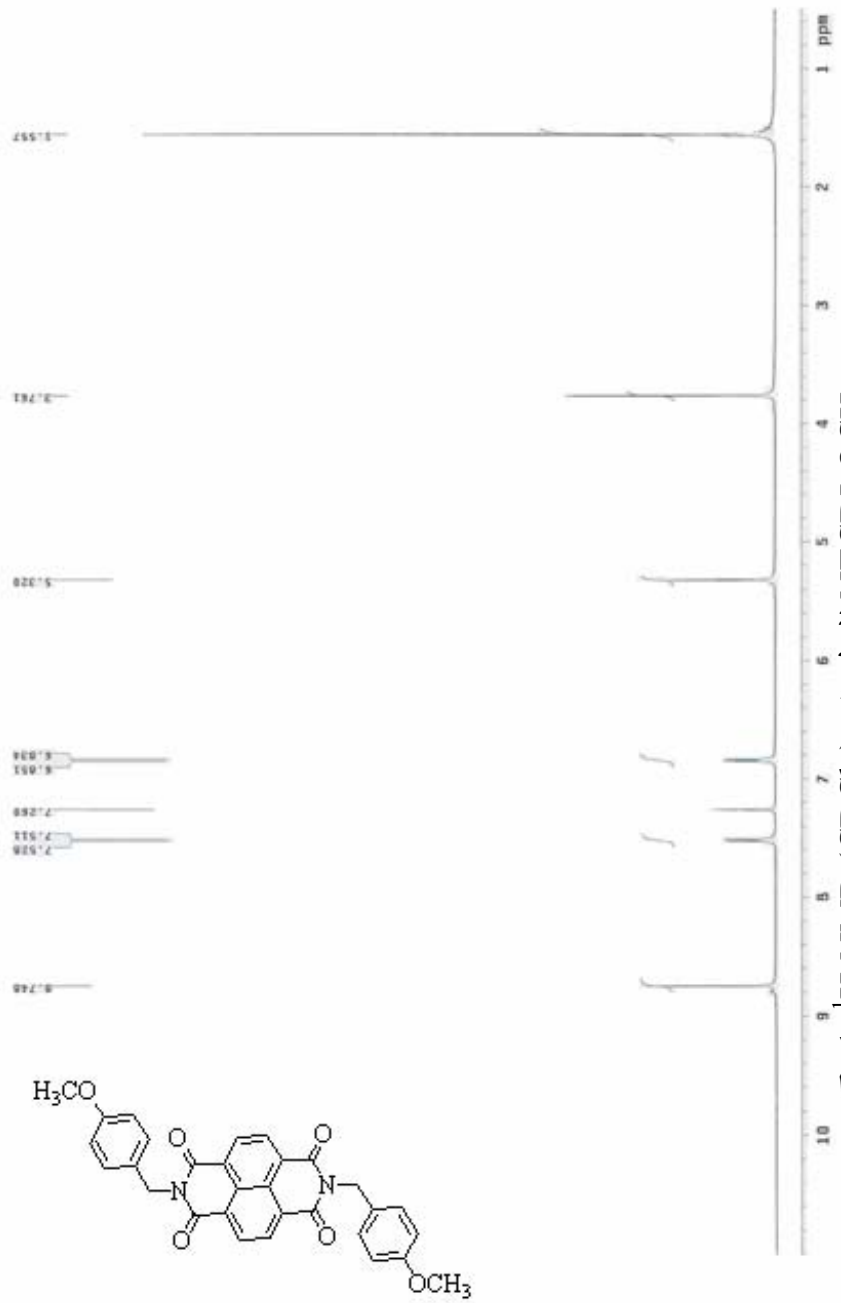
1. Chen, Y.; Au, J.; Kazlas, P.; Ritenour, A.; Gates, H.; McCreary, M.;
Nature **2003**, *423*, 136.
2. Gerwin, H. G.; Edzera, H.; Geuns, C. T.; Fred, J.; Albert, W.; Bas, J. E.
Nat. Mater. **2004**, *3*, 75.
3. Jan, J. *Materialstoday* **2006**, *9*, 46.
4. de Leeuw, D. M. *Nature* **2000**, *407*, 442.
5. Huitema, H. E.; Golinck, G. H.; van der Putten, J. B. P. H.; Kuijk, K. E.;
Herwig, P. T.; van Breement, A. J. J. M.; de leeuw, D. M. *Nature*, **2001**,
414, 599.
6. Chen, Y.; Au, J.; Kazlas, P.; Ritenour, A.; Gates, H.; McCreary, M.;
Nature **2003**, *423*, 136.
7. Lin, Y.-Y.; Gundlach, D. J.; Nelson, S. F.; Jckson, T. N. *IEEE Elect.*
Device Lett. **1997**, *18*, 606.
8. Dimitrakopoulos, C. D. D.; Malenfant, P. R. L. *Adv. Mater.* **2002**, *14*,
99.
9. Dimitrakopoulos, C. D. D.; Malenfant, P. R. L. *Adv. Mater.* **2002**, *14*,
99.
10. Yan, X.; Wang, J.; Wang, H.; Wang, He; Yan, D. *Apply. Phys. Letts.*
2006, *89*, 053510.
11. Yoon, M.-H.; Kim, C.; Facchetti, A.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.*
2006, *128*, 12851.
12. Deman, A.-L.; Tardy, J. *Org. Electron.* **2005**, *6*, 78.
13. Gundlach, D. J.; Lin, Y. Y.; Jackson, T. N.; Nelson, S.F.; Schlom, D. G.
IEEE Elect. Device Lett. **1997**, *18*, 87.
14. Dimitrakopoulos, C. D. D.; Malenfant, P. R. L. *Adv. Mater.* **2002**, *14*,

- 99.
15. Dimitrakopoulos, C. D. D.; Malenfant, P. R. L. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 99.
16. Fritz, S. E.; Kelley, T. W.; Frisbie, C. D. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 10574.
17. Devine, R. A. B. *Apply. Phys. Letts.* **2006**, *100*, 034508.
18. Horowitz, G.; peng, X.; Fichou, D.; Garnier, F. *Synth. Met.* **1992**, *51*, 419.
19. Haddon, R. C.; Perel, A. S.; Morris, R. C.; M. Palsta, T. T.; Hebard, A. F.; Fleming, R. M. *J. Appl. Phys.* **1995**, *67*, 121.
20. Lin, Y.-Y.; Gundlach, D. J.; Jackson, T. N. *54th Annual Device Research Conference Digest* **1996**, p.80.
21. Schon, J. H.; Kloc, C.; Batlogg, B. *Org. Electron.* **2000**, *1*, 57.
22. Garnier, F.; Yassar, A.; Hajlaoui, R.; Horowitz, G.; Deloffre, F.; Serret, B.; Ries, S.; Alnot, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8716.
23. Dimitrakopoulos, C. D. D.; Malenfant, P. R. L. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 99.
24. Katz, H. E.; Loring, A. J.; Laquindanum, J. G. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 457.
25. Heilmeyer, G. H.; Zanoni, L. A. *J. Phys. Chem. Solids*, **1964**, *25*, 603.
26. Ebisawa, F.; Kurokawa, T.; Nara, S. *J. Appl. Phys.* **1983**, *54*, 3255.
27. Katz, H. E.; Bao, Z.; Gilat, S. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 359.
28. Katz, H. E.; Lovinger, A. J.; Johnson, J.; Kloc, C.; Siogrist, T.; Li, W. ; Lin, Y.-Y.; Dodabalapur, A. *Nature* **2000**, *404*, 478.
29. Guillaud, G.; Al Sadound, M.; Maitorot, M. *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *167*, 503.

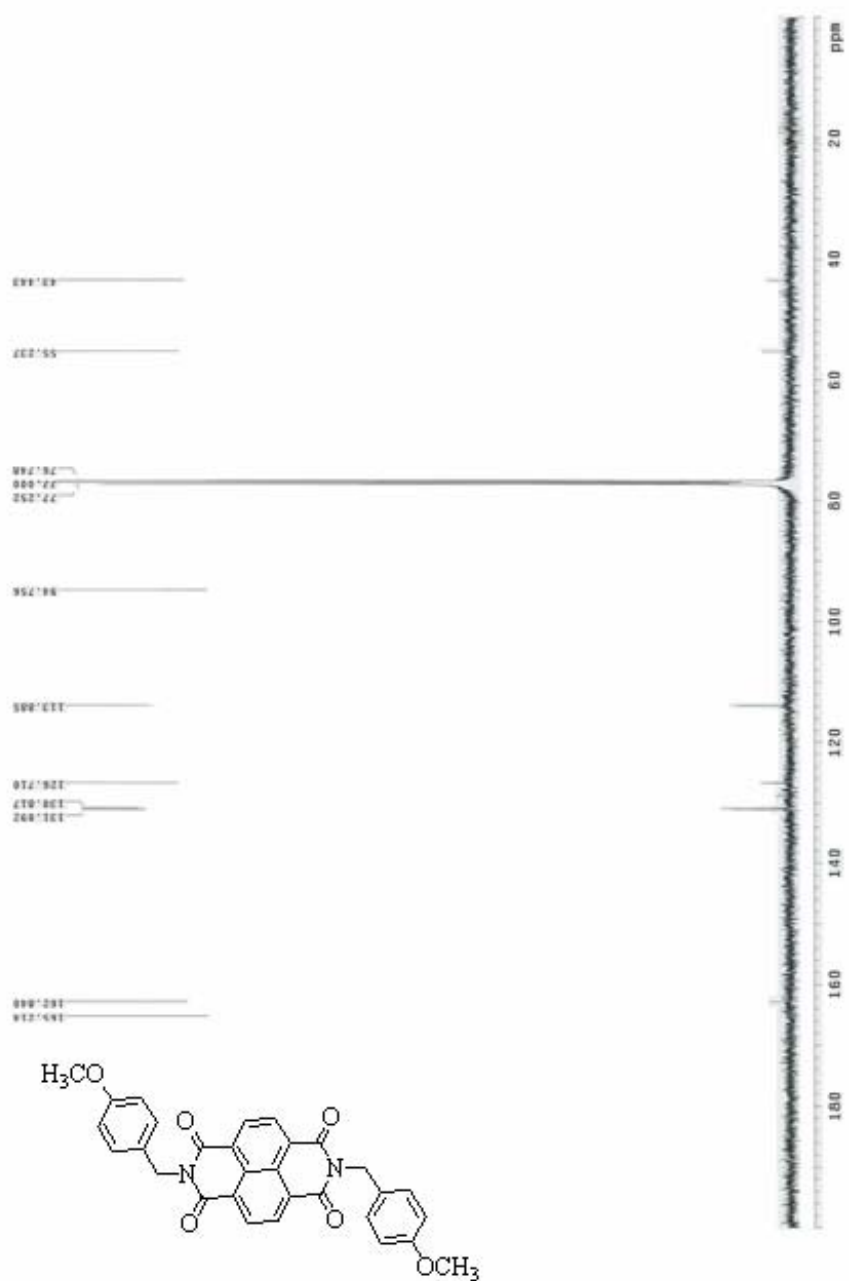
30. Brown, A. R.; de Leeuw, D. M.; Lous, E. J.; Havinga, E. E. *Synth. Met.* **1994**, *66*, 257.
31. Haddon, R. C.; Perel, A. S.; Morris, R. C.; M. Palsta, T. T.; Hebard, A. F.; Fleming, R. M. *J. Appl. Phys.* **1995**, *67*, 121.
32. Bao, Z.; Lovinger, A. J.; Brown, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 207.
33. Facchetti, A.; Deng, Y.; Wang, A.; Koide, Y.; Sirringhaus, H.; Marks, T. J.; Friend, R. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4547.
34. Facchetti, A.; Yoon, M.-H.; Stern, C. L.; Katz, H. E.; Marks, T. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3900.
35. Pappenfus, T. M.; Ewbank, P. C.; Haukaas, M. H.; Mann, K. R.; Miller, L. L.; Frisbie, C. D. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1278.
36. Laquindanum, J. G.; Katz, H. E.; Dodabalapur, A.; Lovinger, A. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11331.
37. Katz, H. E.; Lovinger, A. J.; Johnson, J.; Kloc, C.; Siogrist, T.; Li, W. ; Lin, Y.-Y.; Dodabalapur, A. *Nature* **2000**, *404*, 478.
38. Yoo, B.; Jung, T.; Basu, D.; Doabalapur, A.; Jones, B. A.; Facchetti, A.; Wasielewski, R.; Marks, T. J. *Apply. Phys. Letts.* **2006**, *88*, 082104.
39. Dholakia, G. R.; Meyyappan, M.; Facchetti, A.; Marks, T. J. *Nano Lett.* **2006**, *6*, 2447.
40. Katz, H. E.; Siegrist, T.; Schon, J. H.; Kloc, C.; Batlogg, B.; Lovinger, J. A.; Johnson, J. *Chem. Phys. Chem.* **2001**, *3*, 167.



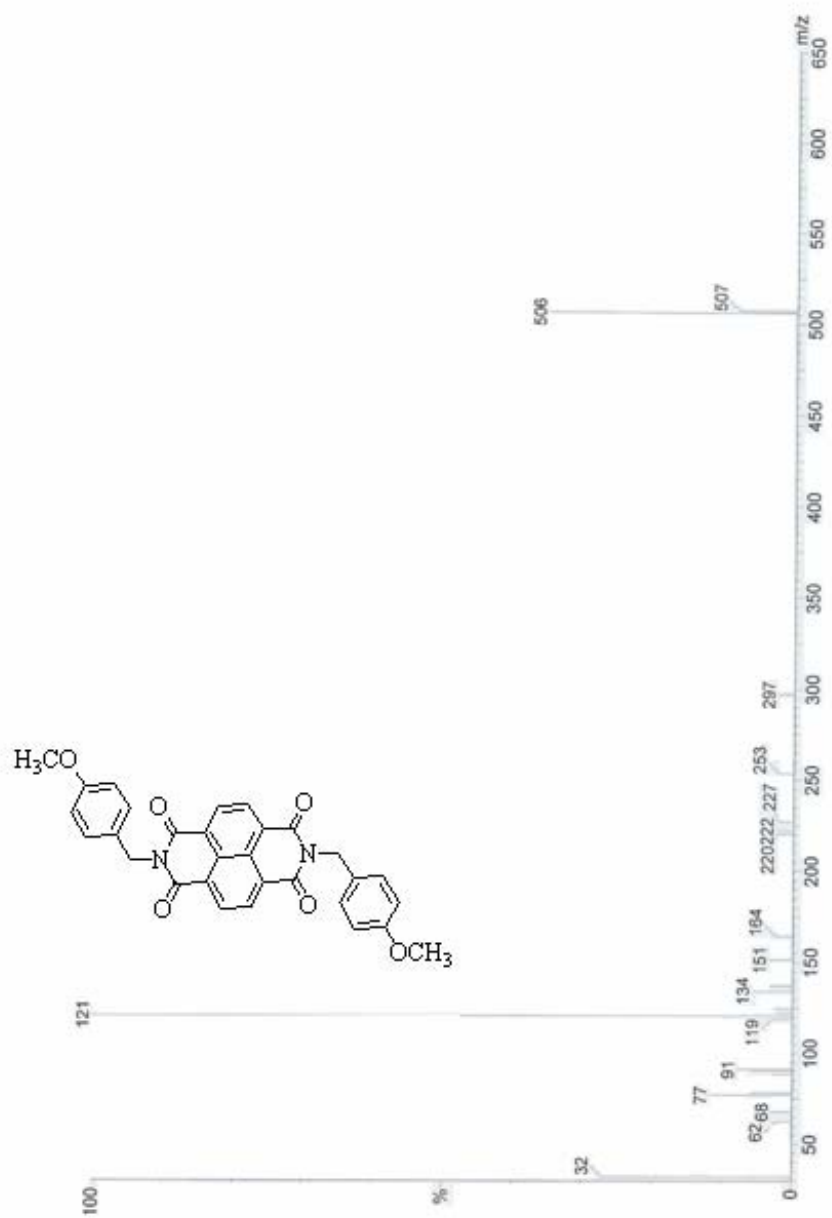
附圖



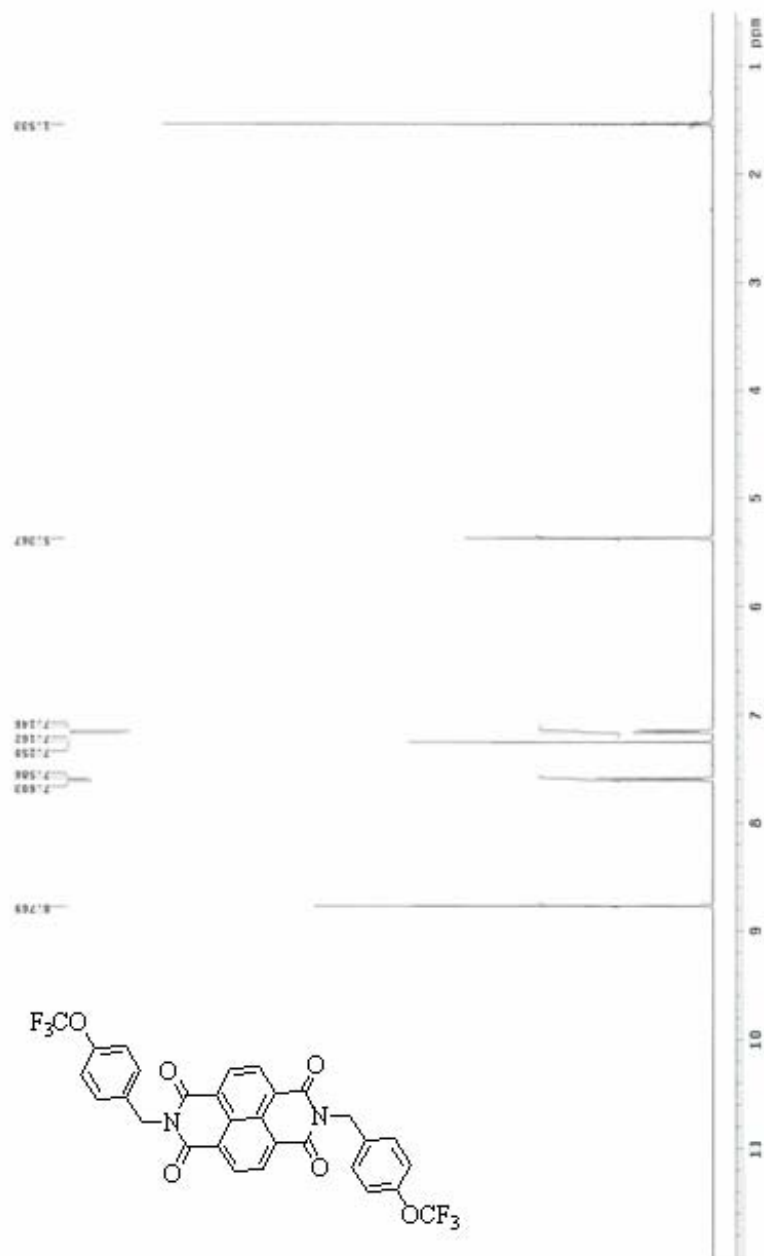
附圖 1. ¹H-NMR (CDCl₃), 化合物NTCDI-OCH₃



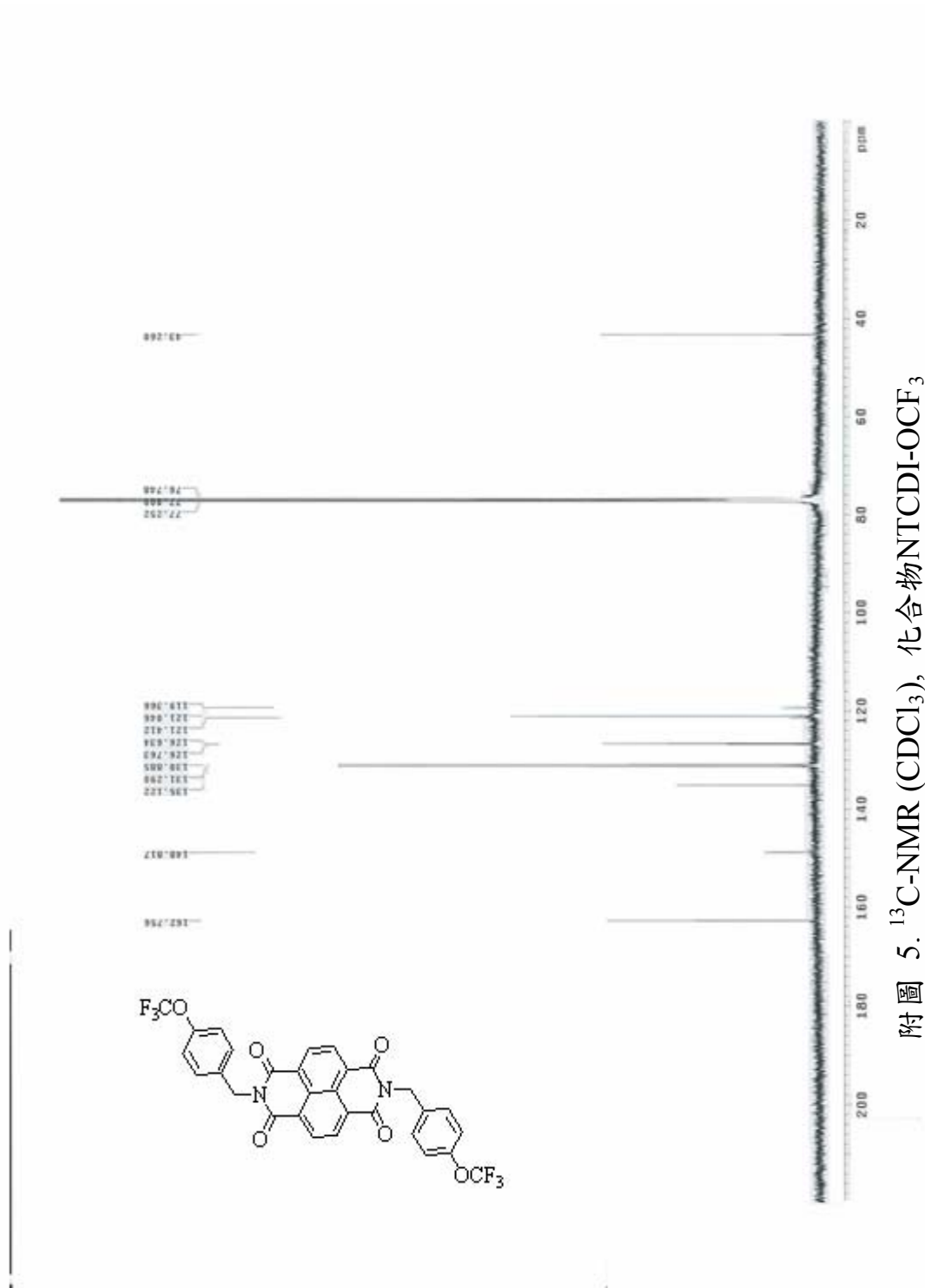
附圖 2. ^{13}C -NMR (CDCl₃), 化合物NTCDI-OCH₃



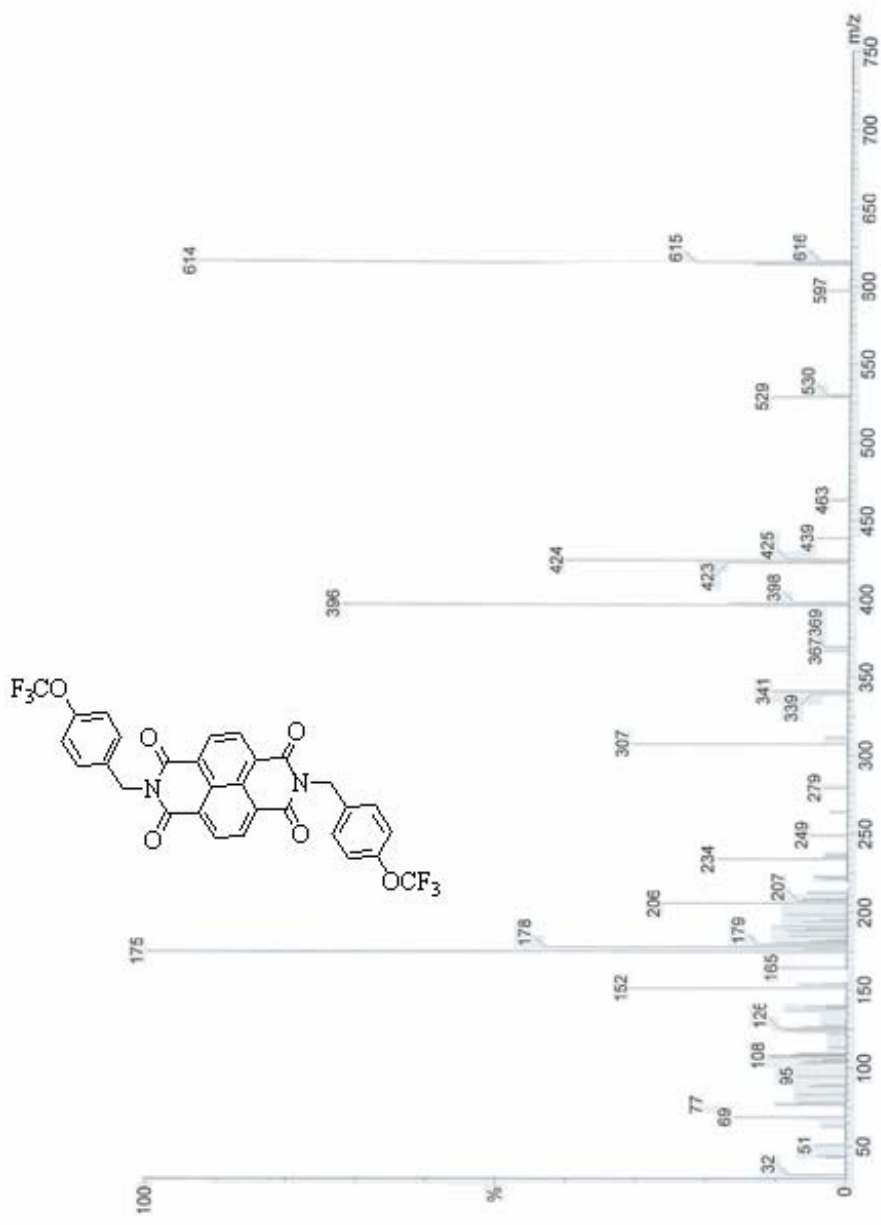
附圖 3. EI質譜圖，化合物NTCDI-OCH₃



附圖 4. ¹H-NMR (CDCl₃), 化合物NTCDI-OCF₃



附圖 5. ¹³C-NMR (CDCl₃), 化合物NTCDI-OCF₃



附圖 6. EI 質譜圖，化合物NTCDI-OCF₃

附表一 NTCDI-OCF₃與NTCDI-OCH₃解單晶數據表

	NTCDI-OCF ₃	NTCDI-OCH ₃
Formula	C ₃₀ H ₁₆ F ₆ N ₂ O ₆	C ₃₀ H ₂₂ N ₂ O ₆
Crystal system	monoclinic	monoclinic
Space group	<i>P</i> 1 21/c 1(no.14)	<i>P</i> 21/A (no.14)
Cell volume(Å ³)	3057.77(259)	1164.63 (30)
Density(g/cm ³)	1.222	1.444
a(Å)	20.4261(30)	15.118(2)
b(Å)	7.5528(11)	4.3632(6)
c(Å)	21.3798(32)	18.033(4)
β(°)	112.02(0)	101.74(0)

Vita

Chia-Chun Kao (高嘉駿)

PERSONAL DATA

Born: April 25, 1978, Chia-Yi, Taiwan

Nationality: Taiwan, the Republic of China

Office Address: Department of Materials Science and Engineering, National Chiao-Tung University, 1001, Ta-Hsueh Rd., Hsinchu 30050, Taiwan, ROC

Tel: 886-3-5712121 ext. 55344

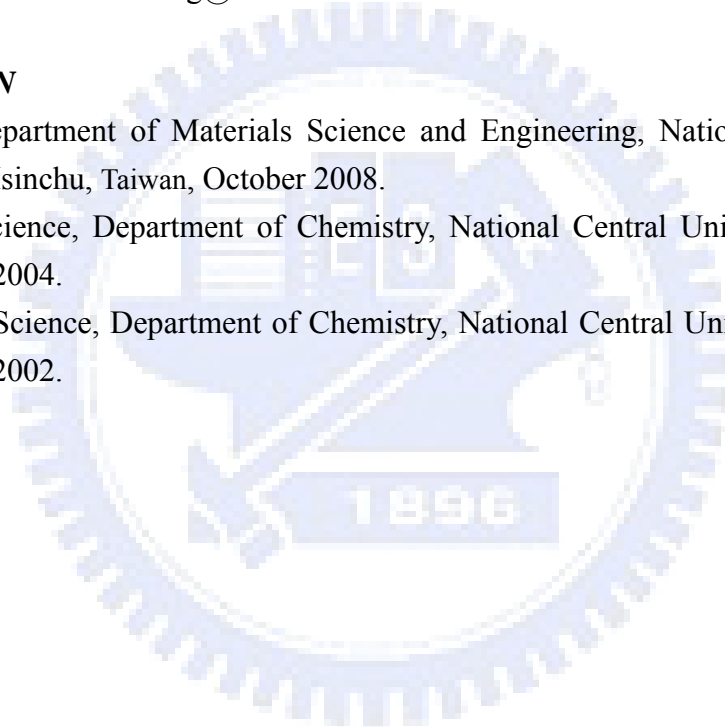
E-mail: chiachunkao.mse93g@nctu.edu.tw

EDUCATION

Ph.D. of, Department of Materials Science and Engineering, National Chiao-Tung University, Hsinchu, Taiwan, October 2008.

Master of Science, Department of Chemistry, National Central University, Zhongli, Taiwan, July 2004.

Bachelor of Science, Department of Chemistry, National Central University, Zhongli, Taiwan, July 2002.



PUBLICATIONS

Journal Papers

1. **Chia-Chun Kao**, Pang Lin, Cheng-Chung Lee, Yi-Kai Wang, Jia-Chong Ho, and Yu-Yuan Shen, “High-performance bottom-contact devices based on an air-stable n-type organic semiconductor N, N-bis (4-trifluoromethoxybenzyl)-1, 4, 5, 8-naphthalene-tetracarboxylic di-imide”, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 212101 (2007).
2. **Chia-Chun Kao**, Pang Lin, Yu-Yuan Shen, Jing-Yi Yan, Jia-Chong Ho Cheng-Chung Lee, and Li-Hsin Chan, “Solid-state structure of the naphthalene-based n-type semiconductor, and performance improved with Mo-based source/drain electrodes”, *Synthetic Metals* **158**, 299 (2008).
3. **Chia-Chun Kao**, Pang Lin, Yu-Yuan Shen, Jing-Yi Yan, Jia-Chong Ho Cheng-Chung Lee, and Li-Hsin Chan, “Perylenetetracarboxylic diimide-based bottom-contact devices: A study on two kinds of source/drain electrodes, ITO and MoW”, Accepted for publication by *Synthetic Metals* (August, 2008).
4. **Chia-Chun Kao**, Pang Lin, Li-Hsin Chan, Cheng-Chung Lee, and Jia-Chong Ho, “Bottom-contact n-channel organic thin-film transistors with naphthalene-based derivatives”, revised for publication by *Electrochemical and Solid-State Letters* (August, 2008).

International Conference Papers

1. Yu-Yuan Shen, Yi-Kai Wang, **Chia-Chun Kao**, Jia-Chong Ho, and Hseih-Tao Chou, “Bending Effect of Organic Thin Film Transistors Fabricated on Plastic Substrates”, *International Display Manufacturing Conference and Exhibition, IDMC* (2007), p.485-488.
2. Jiing-Fa Wen, Yu-Yuan Shen, Yi-Kai Wang, **Chia-Chun Kao**, Jia-Chong Ho, and Hseih-Tao Chou, “Characteristics Improvement of Flexible Organic Thin Film Transistors by Self-assembled Monolayers Treatment”, *International Display Manufacturing Conference and Exhibition, IDMC* (2007), p.319-322.
3. **Chia-Chun Kao**, Xiang-Liang Chen, Yu-Yuan Shen, Jia-Chong Ho, and Cheng-Chung Lee, “Influence of source/drain electrodes on device performance of naphthalene-based organic thin-film transistor”, *International Symposium for Flexible Electronics and Display, ISFED* (2007), p.114-115.