

國立交通大學

物理研究所

碩士論文

共軛高分子熱載子電晶體

Conjugated Polymer Hot Carrier Transistor



研究生：林盈璋 (Lin, Ying-Chang)

指導教授：孟心飛 教授 (Prof. Hsin-Fei Meng)

洪勝富 教授 (Prof. Sheng-Fu Horng)

中華民國九十五年六月

共軛高分子熱載子電晶體

Conjugated Polymer Hot Carrier Transistor

研究生：林盈璋

Student : Lin , Ying-Chang

指導教授：孟心飛

Advisor : Hsin-Fei Meng

洪勝富

Sheng-Fu Horng

國立交通大學

物理研究所

碩士論文



Submitted to Institute of Physics
National Chiao Tung University
in Fulfillment of the Requirements
for the Degree of
Master
in
Physics
June 2006

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十五年六月

題目：共軛高分子熱載子電晶體

學生：林盈璋

指導教授：孟心飛教授

洪勝富教授

國立交通大學物理研究所碩士班

摘要

這幾年來，有機高分子半導體一直是個熱門的領域，不過目前主流的電晶體仍是以 MOS 結構的場效薄膜電晶體為主，但 MOS 結構的場效薄膜電晶體需要昂貴的黃光微影設備來提升其輸出效能，而且有機的場效電晶體受限於材料的特性，若要有好的輸出特性更需要高成本。不同於場效電晶體，我們的 SMS(半導體-金屬-半導體)三明治結構可以克服以上這些缺點，亦即具有製程簡易，低成本，高速元件特性....等等優點。

在 2005 年，我們實驗室已在 APL 上發表 SMS 結構的初始結果，電流增益 β 在 5V 時可以到達 25。接下來的工作是提高元件的穩定性以及提高 β ，為了達到此目標，在結構上做了一些改變，到目前為止，元件的穩定性已有明顯提升，可是電流增益偏低，最高到達 1.55。元件還有進步的空間，金屬與高分子介面可能存在著一些問題有待克服，相信在不久的將來，這些問題會被克服， β 會大大提升。

關鍵字：SMS 結構，高分子，電流增益， β

Topic : Conjugated Polymer Hot Carrier Transistor

Student : Lin , Ying-Chang

Advisor : Prof. Hsin-Fei Meng

Prof. Sheng-Fu Horng

Institute of Physics
National Chiao Tung University

Abstract

In recent years , the field of researching conjugated polymer is very hot .However the main transistor is still based on MOSFET.Fabricating MOSFET takes expensive photolithography instrument to improve its output characteristics.And the organic is confined by the properties of materials.It takes more money than inorganic MOSFET to mprove output characteristics.Unlike MOSFET,our SMS sandwich structure transistor can overcome these disadvantages and still has advantages like easy process,low cost,and high speed. . . etc.

In 2005,our lab has already published the initial results of SMS structure on APL.The current gain(β) is up to 25 at 5V.The next work is to increase the stability of devices and the current gain.In order to reach this goal,we make some changes on the structure.Up to now,the stability has been improved but the current gain is still low.The highest value is 1.55.There maybe some problems in metal/polymer interface to be solved.I believe that these problems will be solved and current will be much higher in the near future.

Keywords : SMS , polymer , current gain , β

致 謝

從前年暑假的 ITO 濕式蝕刻到今天早上的畢業口試，從剛開始什麼都不會到今天可以發表一點小小的成果，這接近兩年的時間，說長不長，可是說短也不短。在這段期間，雖然辛苦，碩一要一邊修課一邊做實驗，碩二要做實驗而且還要準備一些 Meeting 的報告，搜尋一些對實驗上有幫助的論文，但是，從今天起，這一切都將告一段落，我的學生生涯也暫時在此劃上一個句點。

憑我自己一個人的力量要完成這兩年的實驗是不可能的，要感謝的人太多了，首先要先感謝老闆孟心飛教授可以給我這個機會，帶領我進入有機高分子這個多采多姿的領域，以及洪勝富教授在實驗上的指導，還有亦學長亦友的玄菱跟宇強在實驗上的開導，紀互大師兄的 catch ball，華賢學長的 timer 嗶嗶聲，同鄉家銘的問候，建成的經驗分享，信榮的協助，接下來是煥中，致榮，鄭忠，啓宏，宥麟，維善，弘彬，奎元這些戰友們在生活上的分享以及互相漏氣求進步，還有學弟們的幫助。也感謝 NSRRC 澄懋學長在這兩年又八個月的照顧及建議。

最後當然要感謝我的父母，玉，妙，在親情上的慰藉以及在經濟上的支持，讓我可以無後顧之憂的來完成我的碩士學業，還有詒茹無時無刻的加油打氣，與在生活上點點滴滴的分享，趕走我在生活上所遇到不順遂。

謝謝大家，我畢業了！

盈璋 1:28 6/23 2006

中文摘要.....	I
英文摘要.....	II
致謝.....	III
目錄.....	IV
圖目錄.....	VI
表目錄.....	IX
目錄：	
第一章 序論	1
1-1 研究背景.....	1
1-2 研究動機.....	3
第二章 研究原理.....	7
2-1 共軛高分子之特性.....	7
2-2 有機材料二極體特性.....	7
2-3 載子傳導方式以及特性.....	8
2-4 熱載子(Hot Carriers).....	9
2-5 Mean Free Path (MFP).....	11
2-6 金屬基極電晶體(Metal-base Transistor, MBT).....	15
第三章 實驗部分.....	17
3-1 元件結構.....	17
3-2 元件製程.....	19
3-3 元件量測.....	20
3-4 Al 電阻率量測.....	25
3-5 新結構元件成果.....	27
3-6 新結構元件可能遭遇的問題.....	38
3-7 Ag 電阻率的量測.....	41
3-8 其他的 EB diode.....	41

第四章 實驗經驗以及未來展望.....	43
4-1 實驗經驗.....	43
4-2 未來展望.....	44
參考文獻.....	45



圖目錄

圖 1-1-1 聚乙炔(PA)化學結構圖.....	1
圖 1-2-1 FET 結構圖.....	3
圖 1-2-2 垂直通道高分子場效電晶體製作流程圖.....	4
圖 1-2-3 電晶體結構以及其能帶圖.....	4
圖 1-2-4 共基極模式關係圖.....	4
圖 1-2-5 能帶以及結構圖.....	5
圖 1-2-6 共射極模式關係圖.....	6
圖 2-2-1 歐姆接觸 p-type semiconductor.....	7
圖 2-2-2 蕭基接觸 p-type semiconductor.....	8
圖 2-2-3 順向與逆向偏壓下的蕭基接觸.....	8
圖 2-4-1 能量(E)對 dN/dE 的關係圖.....	11
圖 2-5-1 ρ/ρ_0 versus t/λ_0 at different p values.....	12
圖 2-5-2 實驗與理論模擬之比較圖.....	13
圖 2-5-3 annealing 溫度造成不同的 grain size	14
圖 2-5-4 FS 與 MS model grain 假設.....	14
圖 2-6-1 Si/CoSi/Si 異質結構圖.....	15
圖 2-6-2 熱平衡以及一般操作下之能帶圖.....	16
圖 3-1-1 舊結構的結構以及能帶示意圖.....	17
圖 3-1-2 新結構的結構以及能帶示意圖.....	17
圖 3-1-3 P3HT 結構示意圖.....	18
圖 3-1-4 PVK 結構示意圖.....	18
圖 3-2-1 元件完成圖.....	20
圖 3-3-1 元件 EB diode 量測電路以及 I-V 曲線.....	21
圖 3-3-2 元件 BC diode 量測電路以及 I-V 曲線.....	21

圖 3-3-3 元件 EC leakage 量測電路以及 I-V 曲線.....	22
圖 3-3-4 元件 CE mode 量測電路以及 I-V 曲線.....	23
圖 3-3-5 元件 CB mode 量測電路以及 I-V 曲線.....	24
圖 3-4-1 鋁薄膜電阻率量測示意圖.....	25
圖 3-4-2 鍍率對 Au/Polymer 介面影響示意圖.....	26
圖 3-5-1 rate=0.2 Å/sec BC diode I-V curve.....	28
圖 3-5-2 rate=0.2 Å/sec EB diode I-V curve.....	28
圖 3-5-3 rate=0.2 Å/sec EC leakage I-V curve.....	29
圖 3-5-4 rate=0.2 Å/sec CE mode I-V curve.....	29
圖 3-5-5 rate=10 Å/sec BC diode I-V curve.....	30
圖 3-5-6 rate=10 Å/sec EB diode I-V curve.....	31
圖 3-5-7 rate=10 Å/sec EC leakage I-V curve.....	31
圖 3-5-8 rate=10 Å/sec CE mode I-V curve.....	31
圖 3-5-9 rate=20 Å/sec BC diode I-V curve.....	32
圖 3-5-10 rate=20 Å/sec EB diode I-V curve.....	32
圖 3-5-11 rate=20 Å/sec EC leakage I-V curve.....	33
圖 3-5-12 rate=20 Å/sec CE mode I-V curve.....	33
圖 3-5-13 厚度為 110Å BC mode I-V curve.....	34
圖 3-5-14 厚度為 110Å EB mode I-V curve.....	35
圖 3-5-15 厚度為 110Å EC leakage I-V curve.....	35
圖 3-5-16 厚度為 110Å CE mode I-V curve.....	36
圖 3-5-17 厚度為 96Å BC diode I-V curve.....	37
圖 3-5-18 厚度為 96Å EB diode I-V curve.....	37
圖 3-5-19 厚度為 96Å EC leakage I-V curve.....	37
圖 3-5-20 厚度為 96Å CE mode I-V curve.....	38
圖 3-6-1 AFM scale bar.....	39

圖 3-6-2 ITO/PEDOT/PVK 結構示意圖以及表面 AFM.....39

圖 3-6-3 ITO/PEDOT/PVK/LiF 結構示意圖以及表面 AFM.....40

圖 3-6-4 ITO/PEDOT/PVK/LiF/Al 結構示意圖以及表面 AFM.....40

圖 3-8-1 add TFB 以及 single PVK EB diode I-V curve 比較圖.....42



表目錄

表一 在蒸鍍機 A. 鋁蒸鍍鍍率對電阻率的變化.....26

表二 在蒸鍍機 B. 鋁蒸鍍鍍率對電阻率的變化.....26



第一章 序論

1-1 研究背景

關於導電高分子的發現，在 1970 年初期，日本化學家白川英樹運用一個新方法去合成聚乙炔，在一次實驗中，不小心加入過量許多的催化劑，卻得到一種順式聚乙炔的銀色薄膜，在此同時，化學家笛米德(McDiarmid)和物理學家希格(Heeger)正在研究具有金屬光澤的無機高分子硫化氮(SN)_x，之後白川英樹和笛米德藉著機會碰面討論，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。之後也開啓了有機高分子這片研究領域的大門。

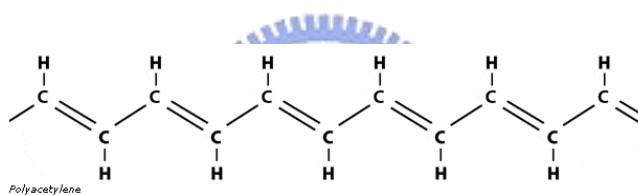


圖 1-1-1 聚乙炔(PA)化學結構圖

有機高分子在經過多年後無數科學家的研究，對於其導電機制也有了相當的瞭解，近年來，也將其應用在許多方面上，許多電子設備或電子元件當中，例如，有機電晶體，發光二極體，太陽能電池，電容器，記憶體，顯示器當中。關於顯示器，數年前，家用電腦螢幕或電視機幾乎都是使用 CRT(Cathode Ray Tube)，因為 CRT 生產成本低，色彩飽和度佳，所以當時被廣泛使用。至於近幾年來，CRT 慢慢的減少，被 LCD(Liquid Crystal Display)漸漸取代，為什麼呢？因為 LCD 有著輕薄，省電，無輻射...等等優勢，國內許多大廠亦投注相當龐大的金額研發並生產 LCD，在大量生產之下，LCD 價格也亦能被大眾所接受進而普及起來，但是由於 LCD 的一些零件如，背光版，濾光片...等材料先天上的限制，故所需的製作成本仍高。在有機電激發光(Organic Electro Luminescence；OEL)領域裡，卻能克服 LCD 這些限制，因其具有自發光的特性，而且有機材料並不昂貴，在大量製造之下能將成本降低許多，更基於有機材料的一些特性

，於製程上極是簡易，這些都是與 LCD 所沒有的。

談到電晶體，目前電晶體的製作仍然是以矽作為主動層(active layer)，用來驅動發光元件，但是在有機導電材料問世之後，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。有機薄膜電晶體，最早有機薄膜電晶體於 1986 年用聚噻吩(polythiophene；PT)製作成功，其遷移率很小約 $10^{-5} \text{cm}^2/\text{Vs}$ [1]，相對於無機電晶體來說，有機薄膜電晶體具有製程簡單，低成本，可撓曲等優點。因為有機材料可用旋轉塗佈或適用噴墨印刷設備來做大面積的製程，而且可將其製作在塑膠等可撓曲的基板之上，故在一些對反應速度沒那麼要求的應用方面上有其優勢，例如，電子書，電子標籤，電子海報....等等

有機材料分為兩種，一種為小分子(small molecule)，另一種是共軛高分子聚合物(conjugated polymer)，因為材料性質上的不同，故在製程上也有相當程度的不同，小分子主要是利用蒸鍍來成膜，而高分子是利用旋轉塗佈，各有其優缺點，利用蒸鍍方式來成膜雖比較麻煩些，因為蒸鍍需要真空儀器，但是卻可以避免掉膜與膜間互溶的問題。而旋轉塗佈卻不需要這些儀器，而能輕易達成大面積的製程，可是因為高分子得溶於有機溶劑當中，當旋轉塗佈於高分子膜上時，互溶問題伴隨而來，近幾年來，為了解決這個問題，也研發出許多方法，例如利用先旋轉塗佈上緩衝層(buffer layer)之後，再將高分子旋轉塗佈上去，這是一個有效解決互溶問題的方法之一。

1-2 研究動機

在有機電晶體這個領域裡，最常見的還是 FET(Field Effect Transistor)，是以 MIS(Metal-Insulator-Semiconductor)結構所組成，具有源極(Source)，汲極(Drain)，閘極(Gate)，如下圖

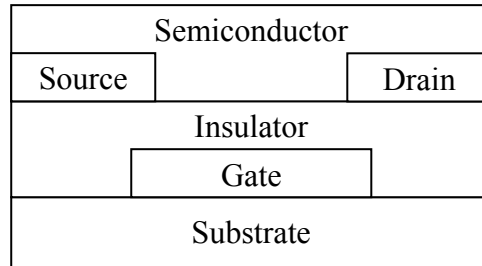


圖 1-2-1 FET 結構圖

又依源極，汲極，與半導體層的相對位置，可分為 Bottom Contact 與 Top Contact。當初，有機場效電晶體的一些基礎主要還是來自於無機場效電晶體的一些經驗，但是過了這些年來，在企業以及科學家們的大力贊助研究下來，有機 FET 還是無法接近無機 FET 的表現，主要是因為有機材料有著一些本質上的限制，例如有機材料的載子遷移率(mobility)還是偏低，有機 FET 輸出電流小，操作電壓高，操作頻率也不夠高。由以下式子探討

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

$V_T \beta$ 為汲極所得到的電流，W 為載子通道寬度，L 為載子通道的長度， C_i 為氧化層的電容， V_G 為閘極電壓， V_T 為起始電壓， μ 為載子遷移率

由上式可得知，因為有機材料的載子遷移率偏低，舉 P3HT 當例子， $\mu \sim 0.2V/cm$ ，但是 Si 可達到 $100V/cm$ ，故在相同的結構之下，汲極電流相對於無機 FET，有機 FET 是相當小的。若有機 FET 要明顯的提升電流，除了增加操作電壓之外，就只能在 W/L 比值上做改進，但是今天如果要把 L 降低，則需要更精準的黃光微影製程，與對準設備(Aligner)，相對的卻會將生產成本提高許多。因為有機 FET 先天上的種種限制，也造成以下垂直式電晶體的發展。

垂直式電晶體可分為好幾種，這種垂直式的結構可輕易的將 channel length 做到

幾十個奈米(nano meter)的長度，不需要任何的黃光微影設備。在 2003 年三月，Richard H. Friend 與 Henning Sirringhaus 等人在 Science 發表了垂直式通道的高分子場效電晶體[2]，利用浮離的方式做出垂直的通道，如下圖

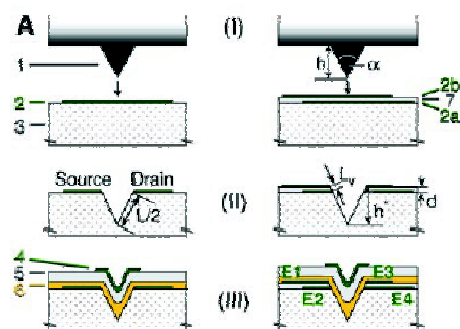
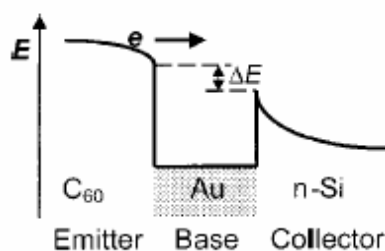


圖 1-2-2 垂直通道高分子場效電晶體製作流程圖

E1 與 E2，E3 與 E4 間皆形成垂直通道，用旋轉塗佈定義其通道長度，製程極為輕易，成本也相當低廉，但是如果要整合成平面積體電路，可能也會存在著一些難度。在 2004 年五月，巴西 Meruvia 等人也在 APL 上發表一篇垂直式結構的電晶體[3]，如下



Energy diagram of the organic-emitter metal-base transistor.

圖 1-2-3 電晶體結構以及其能帶圖

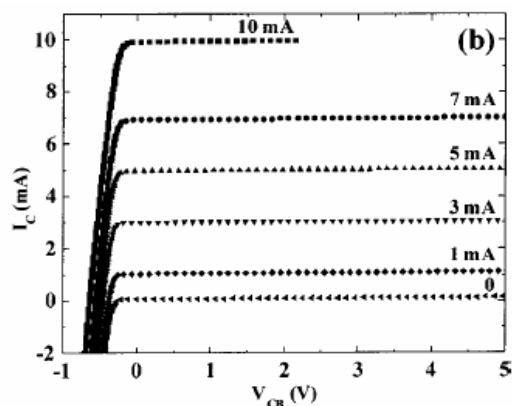


圖 1-2-4 共基極模式(Common-Base mode)操作下，在不同基極集極偏壓與射極電流

下，所得到的集極電流圖

在共基極模式操作下，共基極電流增益(α)到達 0.99，可推算其放大率(β)到達 100，此篇論文對於我們的結構有相當大的呼應，但在材料上以及機制上尚有著本質上的不同。最近這幾年來，有一些論文發表在各大期刊上，是關於 Permeable-Base Transistor，這也是屬於垂直式結構的電晶體，在 Base Layer 上利用各種方法讓它形成大量的小洞，通上電流後，會在小洞的周圍形成大小不一的電場，利用電位大小的不同，控制載子通過的難易，也可達到調控電流的作用。

在 2005 年 12 月，本實驗室也在 APL 上發表了一篇論文，Polymer hot-carrier Transistor[4]，如下：

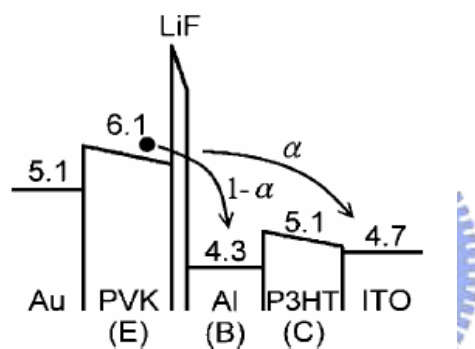


圖 1-2-5 能帶以及結構圖

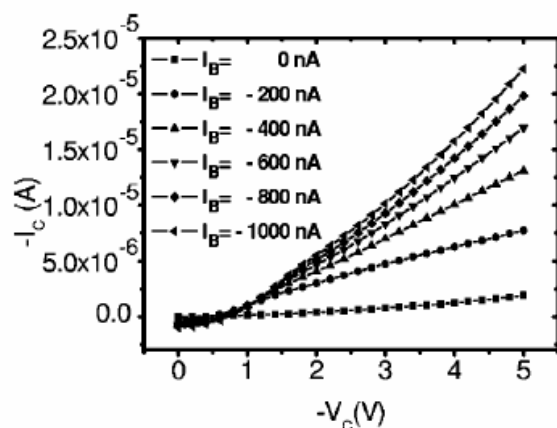


圖 1-2-6 共射極模式關係圖，共射極模式(Common-Emitter mode)操作下，在不同的集極電壓以及射極電流下，對照集極電流輸出的關係圖

這是本實驗室最初的結果，在共射極模式下，電流增益(β)可達到 25，之後，為了解決一些特性上以及製程上的問題，將元件結構做了一些改變，這也是我碩士論文

最主要的重點，也將在之後的章節作更詳細介紹。



第二章 研究原理

2-1 共軛高分子之特性

共軛高分子(Conjugated polymers)又稱導電高分子，是由至少一個單鍵以及雙鍵交互連接的主鏈所組成的有機分子，這種單鍵雙鍵交替出現的結構稱為配對化，物理上稱為 Peirels 不穩定性。由於碳的 p_z 軌域的未配對價電子，使得相鄰未配對電子雲互相接觸，使得單鍵雙鍵變得類似。接著，未配對電子便可在鍵與鍵之間輕易地移動，使得共軛高分子成爲一維的半導體。這些電子形成所謂的 π 能帶 (π -band)，這些 π 能帶具有 $1.8\text{eV}\sim 3\text{eV}$ 的直接能隙，可使共軛高分子化合物具有獨特的光電性質。如同無機的半導體，共軛高分子也可以被摻雜來大幅提高導電度。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。



2-2 有機材料二極體特性

(1) 歐姆接觸(ohmic contact)

當金屬與 P 型半導體接觸，若金屬功函數(work function)大於半導體功函數，則介面沒有能障(barrier)存在，不管施加正向或逆向偏壓，載子都可以自由來去，所以電流伴隨著電壓呈線性增加。如下圖

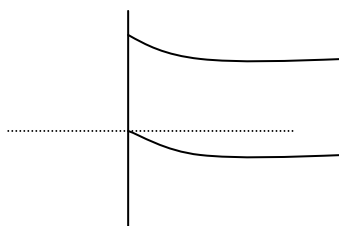


圖 2-2-1 歐姆接觸 P-type semiconductor

(2) 蕭基接觸(Schottky contact)

當金屬與 P 型半導體接觸時，若金屬功函數小於半導體功函數，熱平衡時，半導體電洞會流入金屬，介面電洞濃度會降低，費米能階與價帶距離拉大，直到半導體

費米能階與金屬相同，介面能階向下彎形成能帶，如下圖

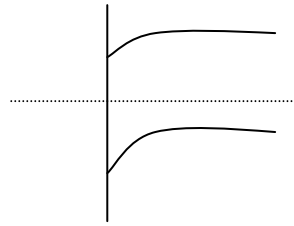


圖 2-2-2 蕭基接觸 p-type semiconductor

當施加偏壓時：

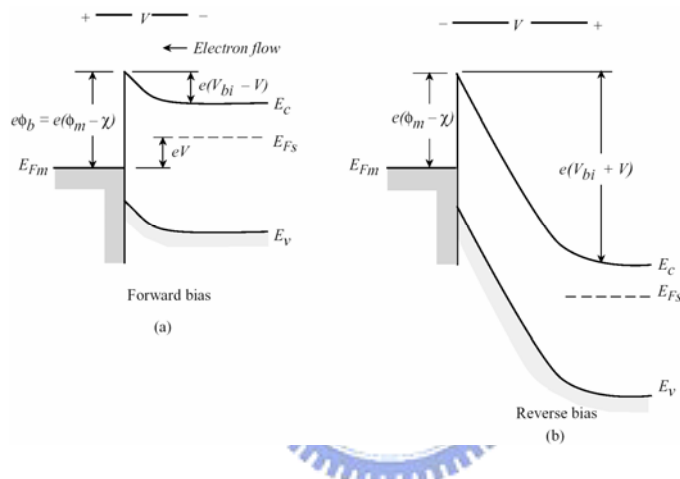


圖 2-2-3 順向與逆向偏壓下的蕭基接觸

因施加的偏壓不同，造成電流只限朝某方向移動，此為整流效應

2-3 載子傳導方式以及特性

(1)熱離子發射(Thermonic emission)

當介面能障很小而且低電場存在的情況下，載子具有熱能，可跨越能障而進入有機高分子中，此為熱離子發射。電壓對電流關係如下式

$$J = J_0 \{ \exp[q(V - IR_b) / kT] - 1 \} \quad \Leftarrow \quad J_0 = A^* T^2 \exp(-q\Phi_B / kT)$$

熱離子發射與能量有關，即與溫度有關

(2)穿隧效應(Tunneling effect)

倘若金屬與半導體介面能障沒有很小，由於外加偏壓使得介面能障寬度縮小，載

子會有機會穿過能障進而到達半導體層，穿隧電流與電場有直接的關係，如下式

$$I \propto E^2 \exp\left(\frac{-K}{E}\right) \quad \text{<= } K = 8\pi \frac{\sqrt{2m^* \phi^3}}{3qh} \quad , \quad \phi \text{ 爲介面能障高度}$$

不僅僅與電場強度有關，與介面能障高度也有關，若能障寬度有極小變化，即會大量的反應在電流上

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

若金屬與半導體介面呈歐姆接觸，抑或外加偏壓很大，此時介面沒有能障存在，此時載子傳導特性就由高分子層傳導特性來決定，因為金屬注入載子的速度比載子在高分子中傳導速度還快，所以載子會在金屬介面那側堆積，產生空間電荷區，造成鄰近的電場變大，又因為高分子層傳導長度遠大於空間電荷區寬度，在忽略擴散電流的情況下，考慮此電場造成的漂移電流，得到電流如下式

$$J = \frac{9}{8} \epsilon \mu \frac{V^2}{L^3} \quad V: \text{外加電壓}, L: \text{高分子層厚度}$$

由上式可得知 J 與電壓平方成正比。

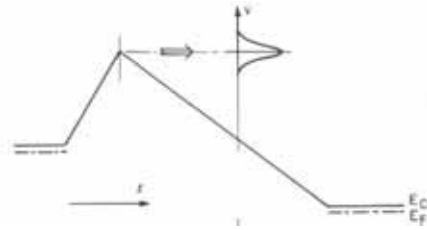


2-4 熱載子(Hot Carriers)

何謂熱電子？在一個不平衡的系統當中，具有高能量的的載子即爲熱載子。當今天加入此系統的能量高於此系統對於晶格的能量損失速率，可以稱之載子被加熱，載子的速度分佈將脫離平衡的 Maxwellian form。載子的速度分佈可經由波茲曼傳輸等式 (Boltzmann transport equation)解出。以彈道運動(ballistic motion)爲例，忽略碰撞，分佈函數 $f(\mathbf{r}, \mathbf{v})$ 忽略碰撞項

$$\mathbf{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} = 0$$

上式的解爲總能量的一個任意函數， $f=f[v^2+2U(\mathbf{r})/m]$ ，假設 F 與速度無關， $\mathbf{F} \equiv -\partial U / \partial \mathbf{r}$ ，再假設 U 與時間無關，譬如載子注入一個在 z 方向存在著電場的區域，如下圖



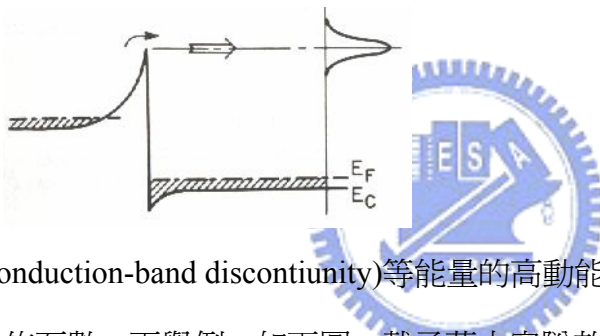
當載子位於能障的頂點，其分佈仍與平衡的 Maxwellian form 相同，

$$f_0(v) = f_0(v_x)f_0(v_y)f_0(v_z) \quad , \quad f_0(v_j) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} e^{-mv_j^2/2kT} \quad j=x, y, z$$

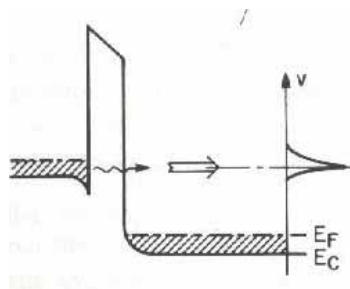
當載子位於負斜率那端，載子單單進行彈道運動，其分佈函數為

$$f(r, v) = f_0([v_z^2 - 2qV(z)/m]^{1/2})f_0(v_x)f_0(v_y) \quad , \quad v_z > 0$$

此時若 $qV(z) \gg kT$ ，能量分佈函數 dN/dE 呈現 sharply peaked，彈道運動不用藉由任何外加電場即能發生。承接上面的情況，如下圖，在 heterojunction 下，具有與傳帶不



連續(conduction-band discontinuity)等能量的高動能載子，越過能障後，也會形成上式般的分佈函數。再舉例，如下圖，載子藉由穿隧效應穿越能障之後，其分佈函數會由能障的



transmission coefficient 決定，這些穿隧能障的載子最後進行彈道運動，從半導體層傳輸而過。這些做彈道運動的載子，其能量(E)對 dN/dE 的關係，如下：[5]

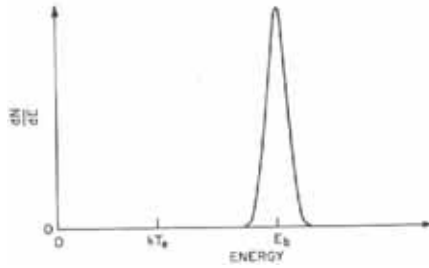


圖 2-4-1 能量(E)對 dN/dE 的關係圖

2-5 Mean Free Path (MFP)

關於熱載子元件，對於其機制而言，載子在整個元件的運動，並不是所有的地方都一樣。在金屬基極這一層，載子得經由穿隧效應通過金屬基極，進而來到集極 (Collector)，若今天有一定數量的載子從射極(Emitter)出發，那麼這些載子穿隧過金屬基極，進而被集極吸收的比例跟許多因素有關，例如載子在金屬中的平均自由徑，這點對於整個穿隧機制是影響相當大的，而載子的平均自由徑則與許多因素有關，稍後

將一一探討。首先提到， $R = \rho \frac{l}{S}$ ，R:電阻值(Resistance)， ρ :電阻率(Resistivity)， l : 傳輸長度(Length)，S:幾何因子(geometrical factor)，通常指的是截面積(cross section)。

MFP 與 ρ 有著反比的關係，在本體材料(bulk material)中， $\rho_B = \frac{mu}{Ne^2\lambda_0}$ ，N:自由電子濃度， λ_0 :MFP，m:電子質量，e:電子電荷，u:平均熱速度(mean thermal velocity)。通常當材料為薄膜時，MFP 會比 bulk 短上一些，意思是說薄膜的電阻率比 bulk 還要大上一些，主要原因是因為，如果薄膜的厚度降到跟 MFP 的長度差不多時，會有一比例的電子會在跑完整個平均自由徑的長度前，先抵達薄膜表面，進而降低整個平均自由徑的平均，故薄膜的 MFP 會比 bulk 小上一些。回到主題，在 bulk 中， $\rho_B = \rho_{ph} + \rho_g$ ，

ρ_{ph} :晶格震盪項(phonon interaction)， ρ_g :結構缺陷散射項(scattering at geometrical structure defects)，當厚度降到與 MFP 長度差不多時，此時也是元件金屬基極的厚度

範圍， $\rho_B = \rho_{ph} + \rho_g$ 得多加入 ρ_s (scattering term)這項，變成 $\rho_B = \rho_{ph} + \rho_g + \rho_s$ ，在薄膜

狀況下，討論一些因素對 MFP 的影響：

(1) Scattering :

Fuchs , Sondheimer et al. 接續之前 Thomson 關於 Boltzmann transport equation 的工作，引進外加力量與碰撞過程對於電子分佈函數的影響，得到下列的式子

for thick films ($t \gg \lambda_0$) , t 為厚度(thickness)

$$\sigma = \sigma_0 \left(1 + \frac{3\lambda_0}{8t}\right)^{-1} \quad \text{ps. } \sigma = \frac{1}{\rho}$$

for thin films ($t \ll \lambda_0$) , t 為厚度(thickness)

$$\sigma = \sigma_0 \frac{3t}{4\lambda_0} \left(\ln \frac{\lambda_0}{t} + 0.4228\right)$$

引進 $p \equiv$ electrons being reflected specularly

$$\sigma = \sigma_0 \left(1 + \frac{3\lambda_0}{8t}\right)^{-1} \Rightarrow \sigma = \sigma_0 \left(1 + \frac{3(1-p)\lambda_0}{8t}\right)^{-1}$$

$$\text{and } \sigma = \sigma_0 \frac{3t}{4\lambda_0} \left(\ln \frac{\lambda_0}{t} + 0.4228\right) \Rightarrow \sigma = \sigma_0 \frac{3t}{4\lambda_0} (1+2p) \left(\ln \frac{\lambda_0}{t} + 0.4228\right)$$

引進 $q \equiv$ electrons being reflected diffusively

then

$$\text{for thick films } \sigma = \sigma_0 \left[1 + \frac{3\lambda_0}{8t} \left(1 - \frac{p+q}{2}\right)\right]^{-1}$$

$$\text{for very thin films } \sigma = \sigma_0 \frac{3t}{4\lambda_0} \frac{(1+p)(1+q)}{1-pq} \ln \frac{\lambda_0}{t}$$

plot ρ/ρ_0 versus t/λ_0 at different p 如下

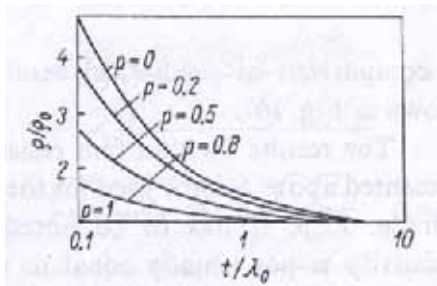


圖 2-5-1 ρ/ρ_0 versus t/λ_0 at different p values

(2) 溫度 :

另一個重要的參數是電阻率的溫度係數，通常對 bulk 跟 thin film 來說，溫度係數也會不一樣，

$$\alpha_B = \frac{1}{\rho_B} \frac{d\rho_B}{dT} \quad \text{for bulk}$$

$$\alpha_f = \frac{1}{\rho_f} \frac{d\rho_f}{dT} \quad \text{for thin film}$$

對於電阻率與溫度相關的這個部分通常起因於電子與聲子(phonon)的交互作用，但電子與晶格缺陷所產生的散射卻與溫度無關，而與膜厚間的比值有關。既然 MFP 隨著溫度升高而變短，由表面散射所增加的電阻率即會隨溫度改變。對於相當厚的膜來說，表面的散射與溫度無關，可以寫成下式

$$\frac{d\rho_f}{dT} = \frac{d\rho_{ph}}{dT} = \frac{d\rho_B}{dT} \quad \text{代入 } \alpha_0 \text{ 與 } \alpha_f$$

$$\Rightarrow \alpha_f \rho_f = \alpha_B \rho_B$$

for $t \leq 0.1\lambda_0$, $\alpha_f = \frac{\alpha_B}{\ln \frac{\lambda_0}{t} + 0.4228}$

在實驗上也能得到相當程度的吻合，如下圖

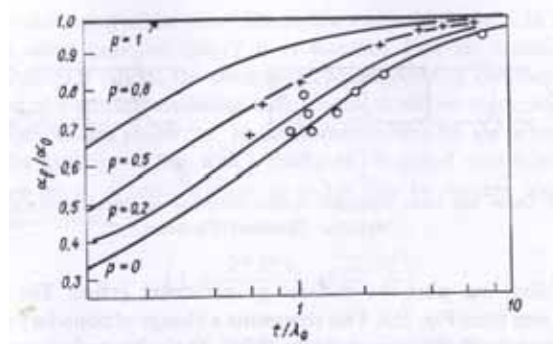


圖 2-5-2 實驗與理論模擬之比較圖

實線 : 理論模擬

o 與 + : 實驗 fitting

(3) grain size and grain boundary :

另一個重要的因素是 grain size，不同的 grain size 形成不同的 grain boundary，grain size 主要被蒸鍍的過程所影響，也會被 annealing 的過程影響，在蒸鍍過程中 annealing 可以產生較大的晶體，減少表面的粗糙度，讓成膜有更一致的方向性，例如下圖，不

同的 annealing 溫度可以產生不同結構的膜

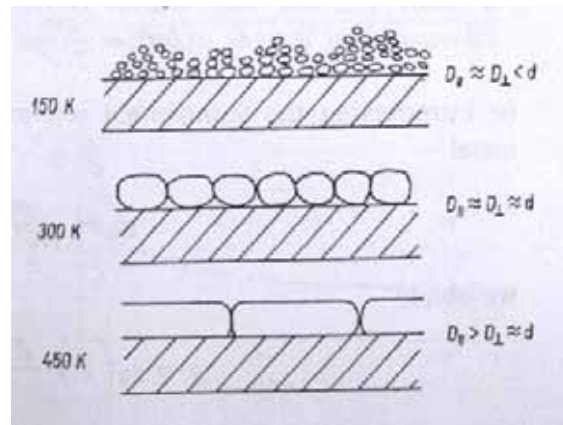


圖 2-5-3 annealing 溫度造成不同的 grain size

以下有兩個理論來解釋 grain boundary 對電阻率的影響

a. Mayadas-Shatzkes theory

類似於 Fuchs-Sondheimer 理論，但不只考慮整個膜的外部表面，也一併考慮

特定 grain 的表面，如下圖

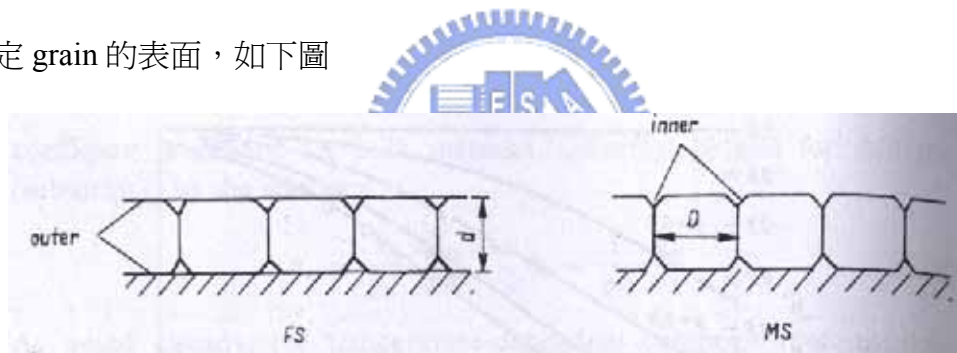


圖 2-5-4 FS 與 MS model grain 假設，左邊是 Fuchs-Sondheimer model 的外在表面，右邊是 Mayadas-Shatzkes model 的內在表面(about grains)

經由解 Boltzmann equation 可得到

$$\rho = \rho_0 \left(1 + \frac{3}{2} \frac{R}{1-R} \frac{\lambda_0}{D} \right)$$

R: 電子在內部 grain boundary 鏡面反射的比例

b. 計算由於晶格無序(lattice disorder)所導致增加的 $\Delta\rho$

在膜裡面，散射中心(scattering center)的濃度是 c^* ，平均散射截面積為 A^* ，

則

$$\Delta\rho^* = \frac{mv}{Ne^2} A^* c^*$$

，mv 為電子在費米表面的動量，N 為自由電子濃度

如果內部 grain boundary 具有 Z^*/cm^2 的反射中心濃度， $c^* = Z^*/D$ ，and

$$\Delta\rho^* = \frac{mv}{Ne^2} \frac{Z^* A^*}{D} \quad , \text{ 引進 Sommerfeld relation } \rho_0 = \frac{mv}{Ne^2 \lambda_0}$$

得到 $\rho = \rho_0 \left(1 + \frac{Z^* A^* \lambda_0}{D}\right)$

事實上，發生在外部表面的散射仍是持續進行，引進這個計算主要是假設外部表面所反射的電子幾乎為鏡面反射，只有表面散射中心導致 diffuse scattering 而讓電阻率發生改變，假設散射中心在一個膜厚為 t 中的濃度是 c ，散射截面積是 A ，則式子可改寫為

$$\rho = \rho_0 \left(1 + \frac{Z^* A^* \lambda_0}{D} + \frac{ZA\lambda_0}{t}\right)$$

D ， t ， A ， Z 會被蒸鍍過程大大影響，蒸鍍過程可決定晶體結構，晶格缺陷的濃度及種類，impurity，膜的上下表面，這些因素進而影響金屬膜的電阻率，也影響了載子的 MFP。[6]



2-6 金屬基極電晶體(Metal-base Transistor, MBT)

所謂 MBT 即是在兩層半導體之間夾入一層超薄金屬層作為基極，兩側半導體各為射極以及集極，形成 SMS(semiconductor-metal-semiconductor)的三明治結構，以無機半導體為例，如下圖

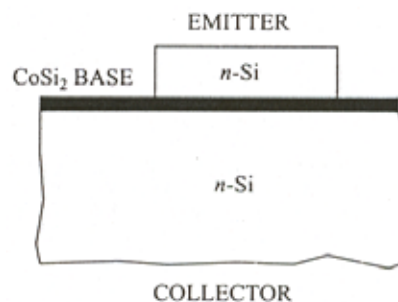


圖 2-6-1 Si/CoSi/Si 異質結構圖

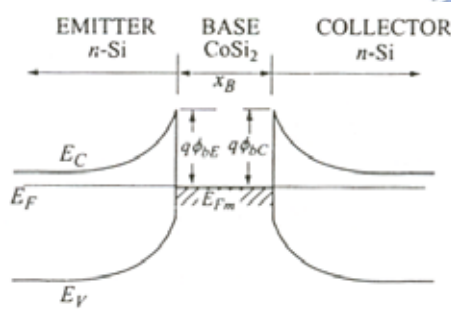
利用<10nm 的金屬矽化物當作基極，在一般操作下，射極與基極為順向偏壓，而基極與集極為逆向偏壓，由射極出來的順向電流主要是由多數載子的熱離子發射電流所貢

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

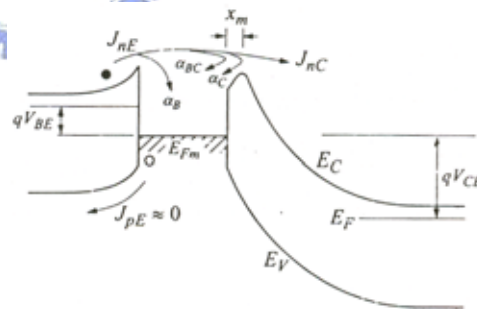
由於由射極出發的載子的能階高於基極金屬的費米能階，而能通過基極進而被集極所吸收，但是在整個傳遞過程當中，由於衰減機制，有一小部分的載子會無法到達集極，而經由基極流出，形成 I_B ，其餘載子則到達集極，形成 I_C ，故 $I_E = I_B + I_C$ ，在理想情況下，大部分載子都可到達集極，只有一小部分由基極流出，所以可以利用這極小基極電流調變集極電流，集極電流密度可表示為 $J_C = \alpha_T J_E = \alpha_B \alpha_{BC} \alpha_C J_E$ ， α_T 為傳輸因子， α_B 為載子在基極散射所造成， $\alpha_B = \exp(-d_B/l_B)$ ， d_B 為基極厚度， l_B 為載子在基極裡的 MFP， $\alpha_{BC} \approx 1 - \left[\frac{1 - \sqrt{1 - (q\phi_{BC}/E)}}{1 + \sqrt{1 - (q\phi_{BC}/E)}} \right]^2$ (基極與集極介面的量子反射因子)，

$\alpha_C = \exp(-X_m/l_C)$ 為影像力感應位能障降低區域的反像散射， l_C 為載子在集極的 MFP

由以上可得知，要增大集極電流，可以藉由改變元件結構，使之成為不對稱元件，也就是說設法讓射極基極能障差大於基極集極能障差，例如 THETA(Tunneling Hot Electron Transfer Amplifier)結構，[7] [8]。



熱平衡時能帶結構圖



施加偏壓時能帶結構圖

圖 2-6-2 熱平衡以及一般操作下之能帶圖

第三章 實驗部分

3-1 元件結構

關於整個元件的結構，主要分為兩種，主要區別的時間點為去年發表在 APL 的 polymer hot carrier transistor，之前稱做舊結構，之後到現在稱為新結構，結構及能帶如下圖所示，

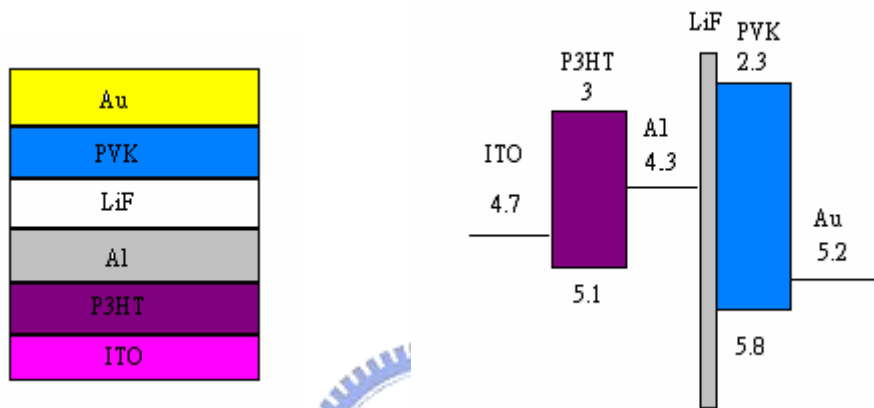


圖 3-1-1 舊結構的結構以及能帶示意圖

而新結構如下，

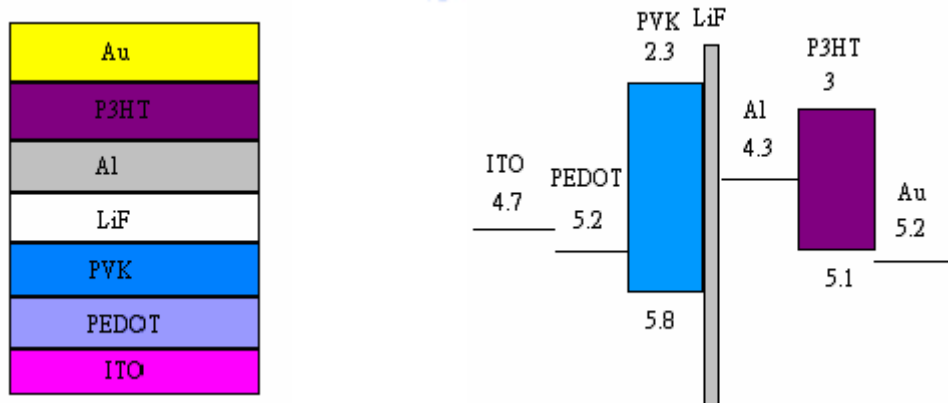


圖 3-1-2 新結構的結構以及能帶示意圖

而所使用的高分子材料結構圖如下，

P3HT [regioregular poly(3-hexylthiophene)]

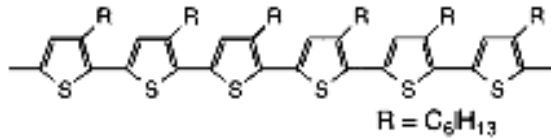


圖 3-1-3 P3HT 結構示意圖

PVK[poly(N-vinylcarbazole)]

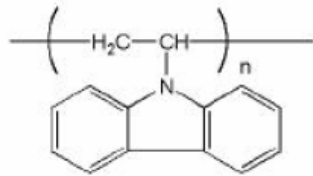


圖 3-1-4 PVK 結構示意圖

在舊結構發表之後，爲了要解決舊結構的上一些問題，才將整個結構倒過來設計，得到新結構，討論如下：

(1) 舊結構缺點：

- A. 元件穩定度不夠，常常整批元件都是相同的參數條件，可是經過量測之後，呈現元件特性的電晶體比例極低，頂多只有 3 成，將來如果要拿來應用，穩定度不夠是很不理想的
- B. 當初在最後一個步驟蒸鍍金當電極時，可能是因爲 PVK 本身材料不夠緻密，常常導致蒸鍍的金屬擴散進去，當元件運作時，滲透進去的金屬會尖端放電，造成元件的不穩定
- C. 可是也是因爲上述的尖端放電，讓元件的射極部分能提供充分的電流，而使整個元件能夠運作，但是這不是一個理想的作法，因爲要讓多少金屬可以滲透進去高分子層不好控制，若滲透進去太多或許會造成元件的短路

(2) 新結構優點：

- A. 因爲元件的集極部分是比較固定的，新結構把射極部分設計在下面可以避免掉一些製程上的問題，可以在射極方面做更多的變化，例如加入電洞傳輸層(hole transport layer)來降低操作電壓
- B. 因爲材料本身上的問題，例如 PVK 無法完全溶於 Chloroform 或 Chlorobenzene

之外的有機溶劑，而後面的 P3HT 則可溶於 Toluene，這樣在旋轉塗佈 P3HT 時，可以避免掉高分子層互溶上的問題

LiF 層的作用：

LiF 在整個元件可以幫助電洞注入以及提高元件的電流增益，原因是因為 LiF 為絕緣材料，當施加偏壓時，會在 LiF 層裡面形成一個位能降，相對的也加大了 PVK 與 P3HT 之間 HOMO 的差距，進而提高載子越過金屬基極的機率，也提高了元件的電流增益

3-2 元件製程

- (1) 將鍊德科技所生產 ITO 玻璃基板切成 $3 \times 3 \text{cm}$ 大小，置入約 5% 的 detergent powder 水溶液中，超音波震盪約 15 分鐘，之後過水吹乾，利用 hot plate 加熱至 170°C 。之後貼上長春人造樹脂所生產的乾式光阻，再放入光罩中，經由曝光機曝光約 60 秒，接下來利用碳酸鉀水溶液進行顯影，最後放入 50°C 的濃鹽酸中蝕刻，還要經過 NaOH 水溶液卸去殘餘的光阻，吹乾之後，即可獲得我們所要的 pattern
- (2) 在進行旋轉塗佈之前，需進過一定步驟的潔淨過程，首先將蝕刻過的 ITO 玻璃片放入丙酮(Acetone)中超音波震盪 5 分鐘，接下來用乾淨的刷子把 ITO 玻璃片刷乾淨，之後將其至入異丙醇(Iso-propanol)中超音波震盪 5 分鐘，最後過水吹乾，置於 hot plate，把剩餘的水氣烤乾
- (3) 在旋轉塗佈上 PEDOT 之前，先利用 UV-Ozone 進行表面處理，使其表面變成親水性，之後以第一階段轉速 2000rpm，第二階段轉速 6500rpm 旋轉塗佈上 PEDOT，最後置入 glass holder 抽真空 annealing 200°C 五分鐘
- (4) 這階段為旋轉塗佈 PVK，所用的 PVK 是高分子量($M_w \approx 1100000$)，以 5mg/ml 溶於 Chloroform，接下來以轉速 8000rpm 旋轉塗佈上 PVK，之後同樣的置入 glass holder 抽真空 annealing 120°C ，1 小時
- (5) 之後將樣品傳輸進去蒸鍍機(接下來所有製程都在氮氣環境下進行)，將真空度抽到

3×10^{-6} torr，蒸鍍 30ÅLiF 於 PVK 上

(6) 接下來同樣的抽到相同的真空度，蒸鍍上 90Å 的 Al 於 LiF 上

(7) 蒸鍍 700Å 的 Al 作為 step cover

(8) 將樣品傳輸出蒸鍍機到手套箱進行下一步的 P3HT 旋轉塗佈，將以 5% 溶於 Toluene 的 P3HT 以 2500rpm 的轉速旋轉塗佈於 Al 上，最後置於壓力 3×10^{-6} torr 的環境中讓樣品殘餘的有機溶劑自行揮發

(9) 再將樣品傳輸進去蒸鍍機，將壓力抽到 3×10^{-6} torr 之後，蒸鍍上 700Å 的 Au

(10) 最後這個步驟是將樣品封裝，利用可以經由 UV 光而產生 cross-link 的封裝膠，將膠水塗於元件四周，然後蓋上 2.2×2.2 cm 的玻璃片，置於 UV 光下 40 秒，整個製程則可算大功告成。封裝的用意是因為高分子材料通常怕水及怕氧氣，透過封裝可以將水氣及氧氣隔絕在外，以保元件不至受到損壞。以下為整個元件的完成圖：

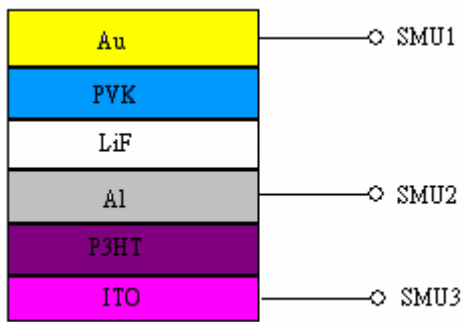


圖 3-2-1 元件完成圖

3-3 元件量測

當進行完整個製程之後，接下來的工作則是要進行元件的電性量測，量測所使用的儀器為 HP4157。所有量測項目分述如下(ps.所有的量測過程皆以 6/23 2005 所製成的元件作為範例，結構為舊結構)：

(1) Emitter-Base diode：電路圖以及量測結果如下



SMU1 : input 5V=>-5V

SMU2 : ground

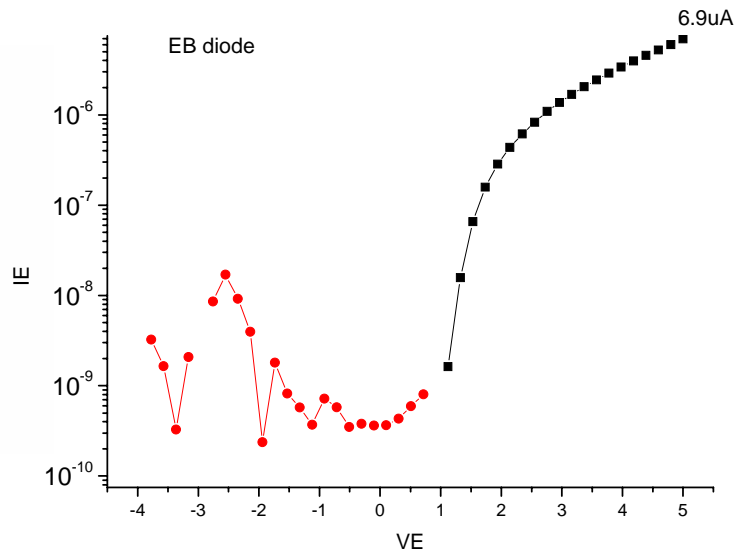
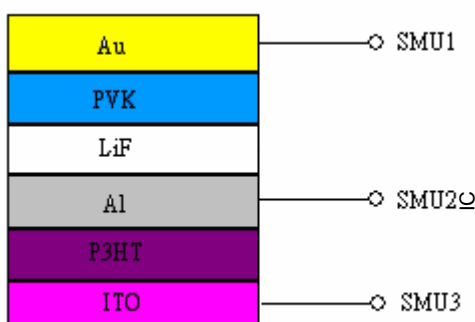


圖 3-3-1 元件 EB diode 量測電路以及 I-V 曲線

因為 Emitter-Base diode(EB diode)為一個蕭基二極體，在 SMU1 輸入 5V=>-5V 的電壓源時，可以量測到整流的現象。在 0V~5V 正向電壓，電流沒有感應到能障，所以電流急速上升，而在 0V~-5V 時，電流面臨到蕭基能障，故電流極小，若再繼續往負電壓加，最終電流將崩潰。在圖表上看來，也是如此，整個 EB diode 在 5V=>-5V 有著約 10^3 的整流率。EB diode 的主要目的是將載子能量提升到一個高度之後，將載子發射出去，所以 0V~5V 的正向電流對整個元件的運作相當重要，如果能降低操作電壓以及提升電流，對整個元件操作是有相當助益的，這也是努力的方向。

(2)Base-Collector diode(BC diode)：電路圖以及量測結果如下



SMU2 : ground

SMU3 : input 5V=>-5V

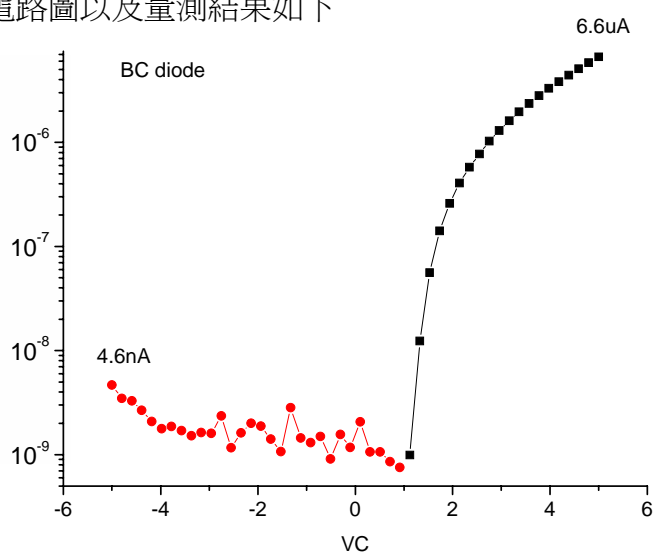
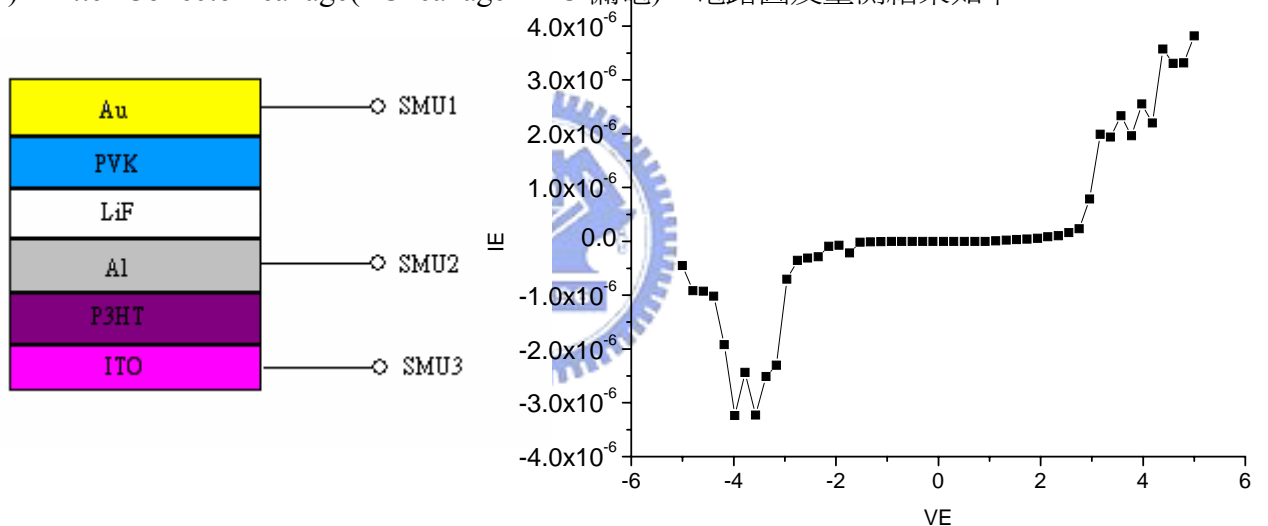


圖 3-3-2 元件 BC diode 量測電路以及 I-V 曲線

如同 EB diode, BC diode 也是個蕭基二極體, 在 $0V \sim 5V$ 時電流也是會急速的上升, 反之在 $0V \sim -5V$ 時, 因為電流受到蕭基能障的阻擋, 電流相對的顯得非常小。由量測出來的圖可說明一切, 將原始數據的電流軸(y 軸)取 \log 以 10 為底, 可以明顯的看出二極體的整流率, 在 $5V \sim -5V$ 可以到達約 10^4 的整流率。BC diode 在元件運作當中的作用是收集由射極發射出來經由基極的載子, 共射極(Common-Emitter mode) 模式量測下, 基極集極的偏壓為負偏壓, 故 BC diode 的逆向電流大小對元件特性來說是相當重要的。BC 的逆向電流會在共射極模式操作下貢獻到 Collector 收集到的電流, BC 的逆向電流稱之為漏電, 對整個元件並沒有幫助, 也沒有調變的效應。總而言之, 降低 BC diode 的漏電與穩定漏電的大小是讓元件電性更穩定的重點。

(3)Emitter-Collector leakage(EC leakage, EC 漏電): 電路圖及量測結果如下



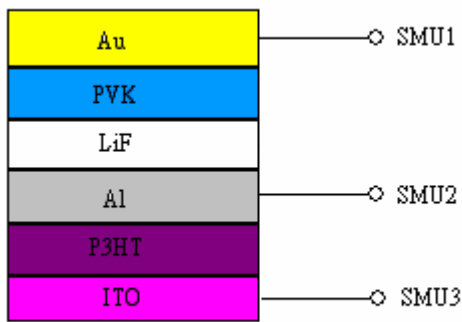
SMU1 : ground

SMU3 : input $5V \Rightarrow -5V$

圖 3-3-3 元件 EC leakage 量測電路以及 I-V 曲線

當元件以共射極模式運作時, SMU1 接地, SMU3 為負偏壓, 此時會有一小部份電流直接貢獻到 Collector, 這一小部分電流並不是經由我們預期的機制來到 Collector, 所以無法調變, 降低 EC 漏電對整個元件運作是必須的, 通常在元件量測過程中, 如果 BC diode 漏電極小, 通常 EC 漏電會趨於 BC 漏電。

(4)共射極模式(Common-Emitter mode, CE mode)量測: 電路圖及量測結果如



SMU1 : ground

SMU2 : output 0nA=>50nA , step is 10nA

SMU3 : input 0V=>-6V

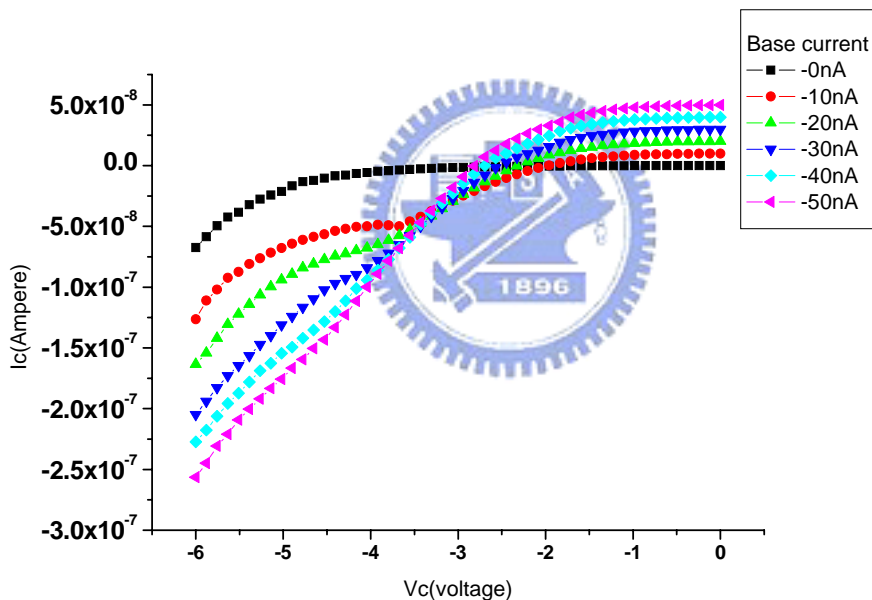
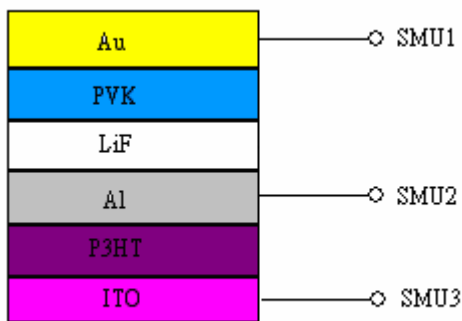


圖 3-3-4 元件 CE mode 量測電路以及 I-V 曲線

整個共射極模式是利用基極電流調變集極電流，強迫基極電流流出，射極與基極為順向偏壓，載子由射極注入到基極，再由基極與集極之間的逆向偏壓產生的電場將載子掃入集極，然後由集極流出，當集極偏壓在 0V~-2.5V 時，因為此時基極與集極間仍為正向偏壓，電流由外面流入集極，當偏壓小於-2.5V 時，基極與集極間轉為逆向偏壓，開始將由射極注入基極的載子掃入集極，元件開始具有調變的功能。當增加基極電流時，射極與基極間的順向偏壓變大，由射極注入基極的載子增加，相對的，之後

被集極收集的載子也變多，集極電流變大。在此量測中，當基極電流 50nA，集極偏壓為-6V 時，由集極流出的電流為 256nA，電流增益 $\beta = 256/50 = 5.12$ ，約為 5。CE mode 的重點主要是提高 β ，還有提高集極電流，降低操作電壓。

(5)共基極模式(Common Base mode)量測：電路圖以及量測結果如下



SMU1 : input 0nA=>500nA , step is 10nA

SMU2 : ground

SMU3 : input 3V=>-0.5V

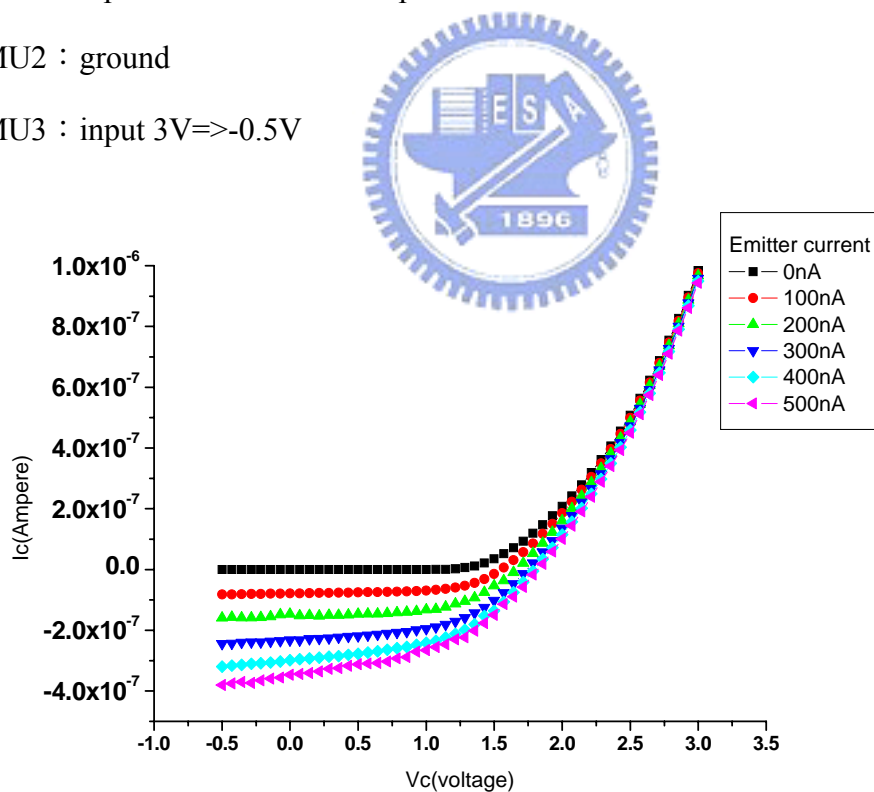


圖 3-3-5 元件 CB mode 量測電路以及 I-V 曲線

共基極模式為利用射極電流調變，剛開始基極與集極間為順向偏壓，大量電流由集極流入，電流為正，當集極轉為負壓時，此時基極與集極間為逆向偏壓，由射極注入的

載子經由基極最後被集極所吸收，電流為負。當射極電流為 500nA，基極與集極偏壓為-5V 時，集極收集到的電流為 380nA，電流增益 $\alpha = I_C / I_E = 380/500 = 0.76$ ，利用

$$\beta = \frac{I_C}{I_B} = \frac{I_C}{I_E - I_C} = \frac{I_C / I_E}{1 - I_C / I_E} = \frac{\alpha}{1 - \alpha}$$

，可推得 β 約為 3.1。

3-4 Al 電阻率量測

在前面 2-5 Mean Free Path 章節裡提到，載子在穿隧金屬基極過程當中，MFP 是個重要的指標，主宰著有多少載子會穿越金屬基極而來到集極，進而被集極所吸收。量測金屬薄膜電阻率(resistivity)可以得知載子在金屬裡的 MFP，由電阻率的變化，可推得載子在金屬中 MFP 的變化。在這個量測過程當中，所採用的 pattern 及方法說明說下：

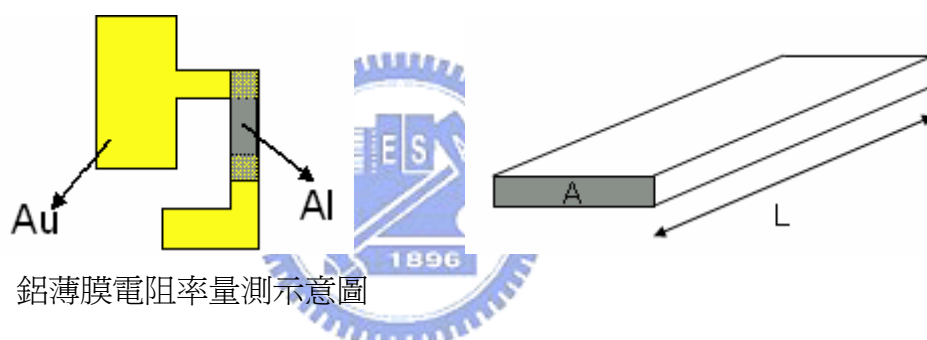


圖 3-4-1 鋁薄膜電阻率量測示意圖

左圖為量測的 pattern，使用 Au 當作電極，將 Au 蒸鍍在 Al strip 上

右圖為 Al strip 的示意圖，L 表 length，A 表 cross section

藉由 $R = \rho \frac{L}{A}$ (R 為電阻值， ρ 為電阻率)，量測 R，推算 ρ ，就可得知 MFP 的變化

在 2-5 章節也有提到，金屬蒸鍍的過程會影響金屬薄膜的特性，影響 grain size 以及 grain boundary，這些即會影響載子在金屬裡的 MFP。2000 年時，Thomas Strunskus 與 Vladimir Zaporozhchenko 等人在 Advanced Engineering Materials 發表了一篇論文，名為 Tailoring the Morphology of Metal/Polymer interfaces[9]，裡面提到當金屬蒸鍍在高分子表面上時，蒸鍍的鍍率(rate)會影響金屬與高分子的表面，會有擴散的情形，如下圖

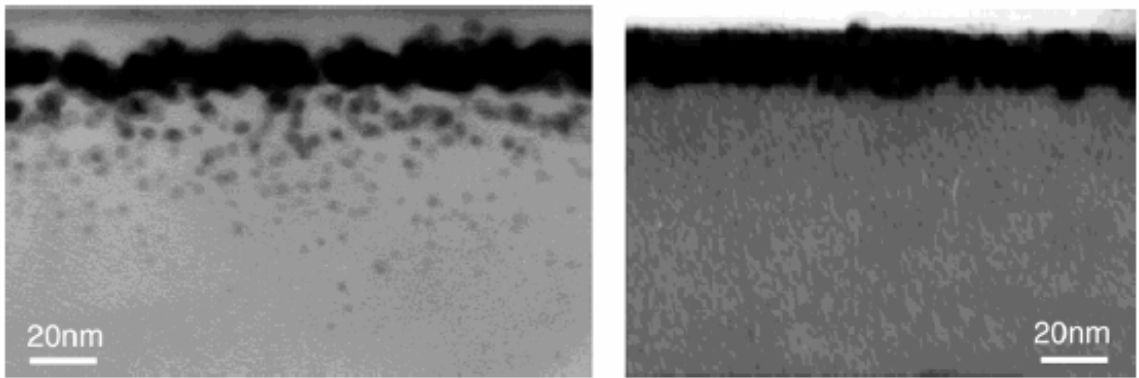


圖 3-4-2 鍍率對 Au/Polymer 介面影響示意圖，左圖為低鍍率(rate=0.02Å/sec)，右圖為高鍍率(Flash evaporation)，蒸鍍 Au 在高分子上

從 TEM 的圖可以看出在低鍍率時，金屬會擴散進去高分子表面，造成介面不分明。在介面處因為金屬膜的不平整，可能會造成載子在介面處產生嚴重的散射。根據以上這兩點，做了一連串金屬蒸鍍鍍率對電阻率的測試，如下二表：

表一：

蒸鍍機 A. (新蒸鍍機)			
Thickness(Å)	Rate(Å/sec)	Resistance(Ohm)	Resistivity(10^{-8} ohm-m)
50	30	90	22.5
110	20	14	7.7
90	15	15	6.7
90	10	350	157
90	7	300	200
90	5	440	250
90	2	2100	1000
190	0.2	19000	18000

表二：

蒸鍍機 B. (舊蒸鍍機)			
Thickness(Å)	Rate(Å/sec)	Resistance(Ohm)	Resistivity(10^{-8} ohm-m)
100	15	60	30
100	12	18	9
80	7	26	10.4
90	5	49	22.5
80	0.2	5400	2160

大部分的製程都是使用新蒸鍍機進行蒸鍍，舊蒸鍍機主要是拿來比較用。由以上這些數據可以看出一些趨勢，第一個是每台蒸鍍機一些腔體大小等設計皆不盡相同，導致蒸鍍出來的金屬薄膜會有差異，縱使蒸鍍條件都是一樣。第二個是隨著蒸鍍速率從慢到快，電阻率也由大慢慢變小，到達一個極小值後又慢慢上升，在新蒸鍍機條件中，鍍率為 15Å/sec 及 20Å/sec 時，電阻率最小，表示 MFP 最長，對元件的電流增益 β 會有最大的助益，接下來的實驗會在這方面做比較來證實結果是如預期般的進行。

ps.Al 的 bulk MFP 可以由下式推導， $l = \frac{(r_s / a_0)^2}{\rho_\mu} \times 92\text{Å}$ ，代入得到 Al bulk MFP 為 148Å

在 2-5 章節裡提到，thin film 的 MFP 會比 bulk 的 MFP 大上一些，有很多文獻在討論這個差異，不過至今仍沒有一個很完整的模型可以去模擬。

3-5 新結構元件成果

(1) 鍍率(rate)對電流增益 β 的影響

日期 1：2006 1/12

結構：ITO/PEDOT/TFB/PVK/LiF/Al/P3HT/Au

Al-base 的參數：厚度為 90Å ，鍍率為 0.2Å/sec

BC diode

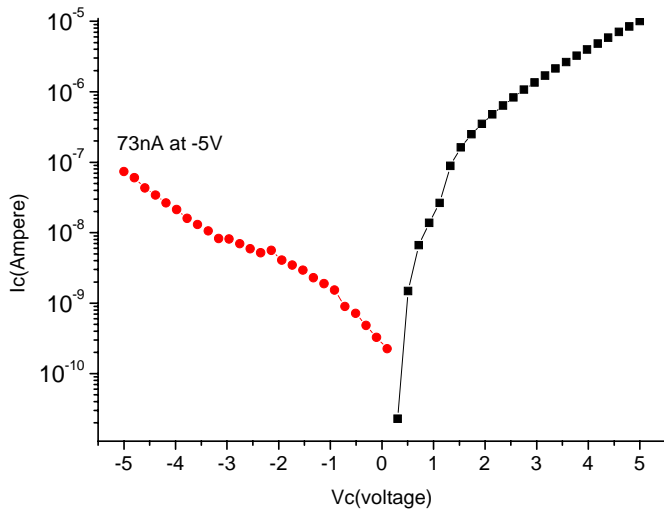


圖 3-5-1 rate=0.2 Å/sec BC diode I-V curve

EB diode

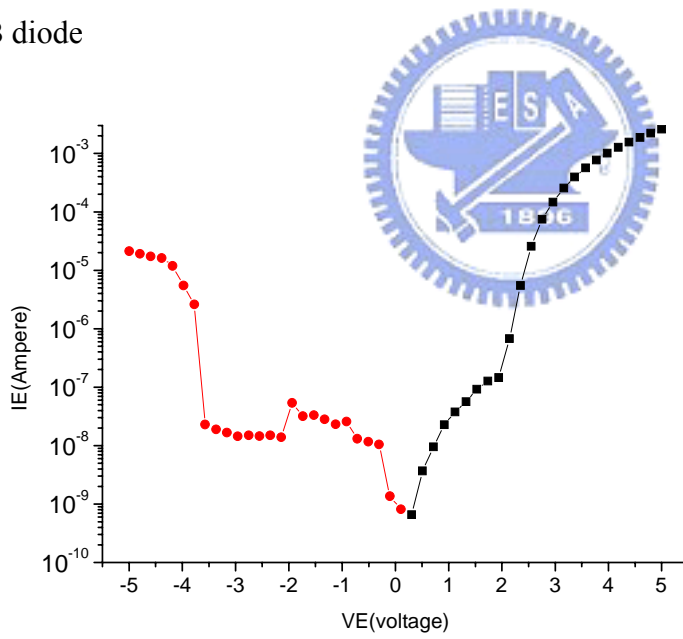


圖 3-5-2 rate=0.2 Å/sec EB diode I-V curve

EC leakage

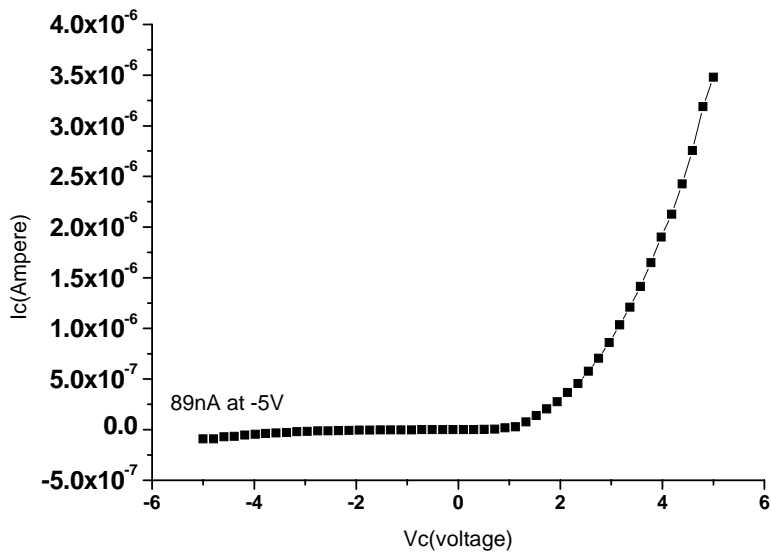


圖 3-5-3 rate=0.2 Å/sec EC leakage I-V curve

共射極模式

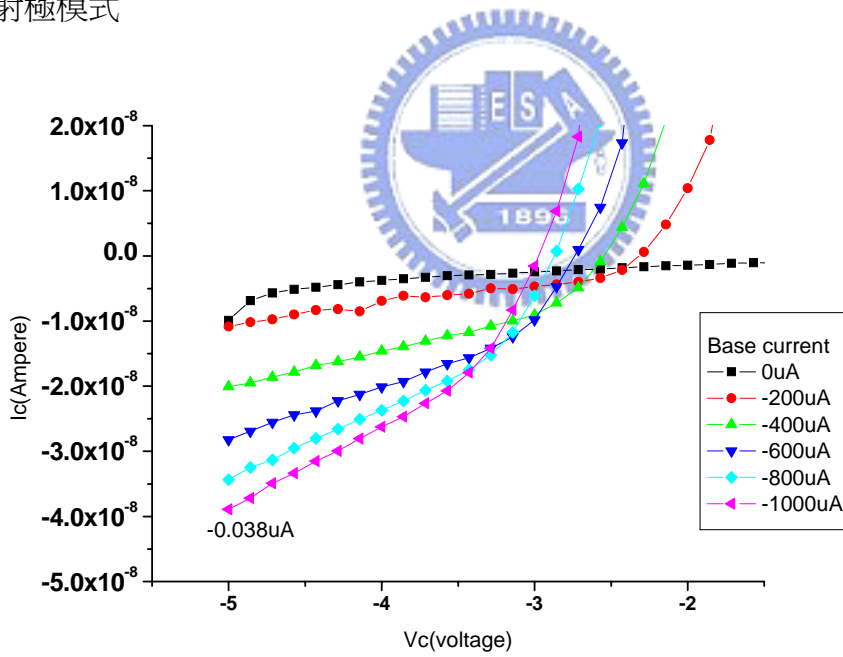


圖 3-5-4 rate=0.2 Å/sec CE mode I-V curve

在共射極模式下，基極電流為-1000uA，集極偏壓為-5V時，可得到電流增益

$$\beta = 3.8 \times 10^{-5}$$

日期 2 : 2006 4/7

結構 : ITO/PEDOT/PVK/LiF/Al/P3HT/Au

Al 的參數 : 厚度為 90Å , 鍍率為 10Å/sec

BC diode

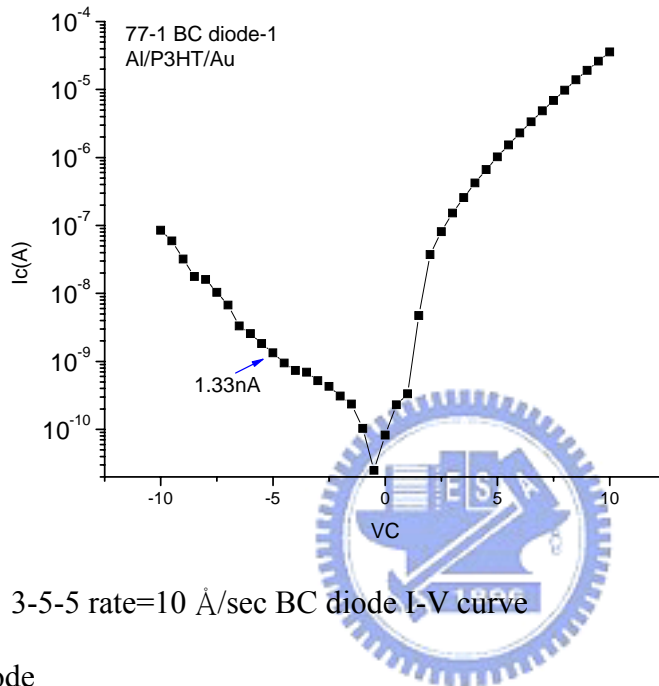


圖 3-5-5 rate=10 Å/sec BC diode I-V curve

EB diode

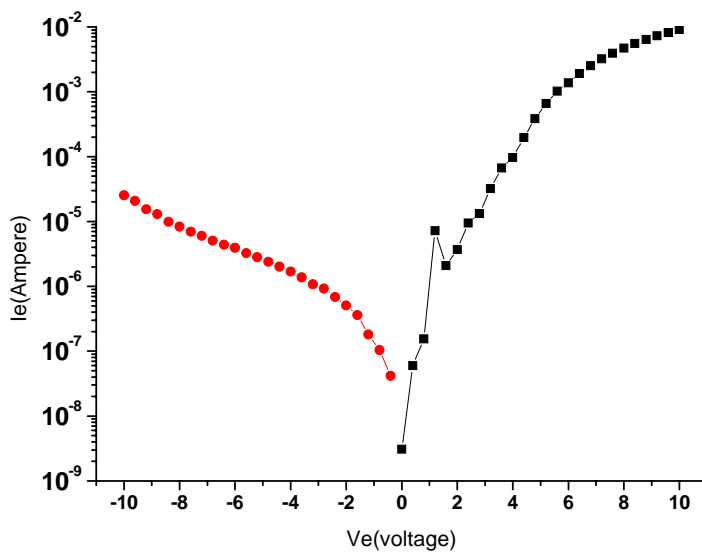


圖 3-5-6 rate=10 Å/sec EB diode I-V curve

EC leakage

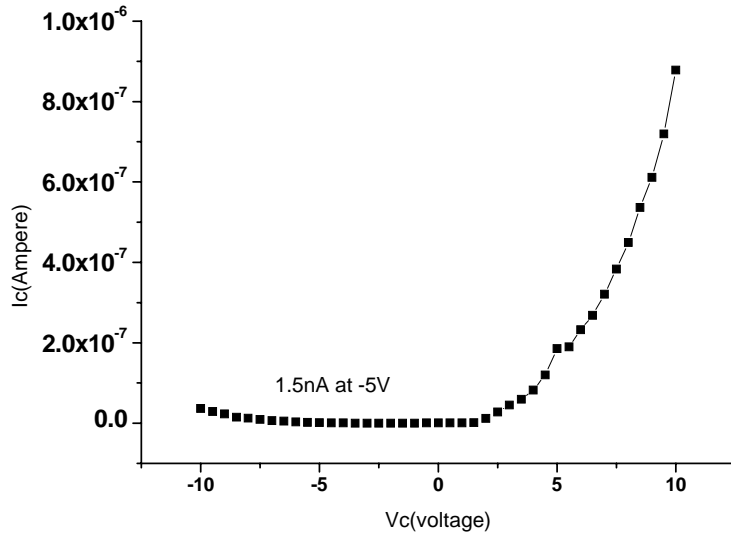


圖 3-5-7 rate=10 Å/sec EC leakage I-V curve

共射極模式

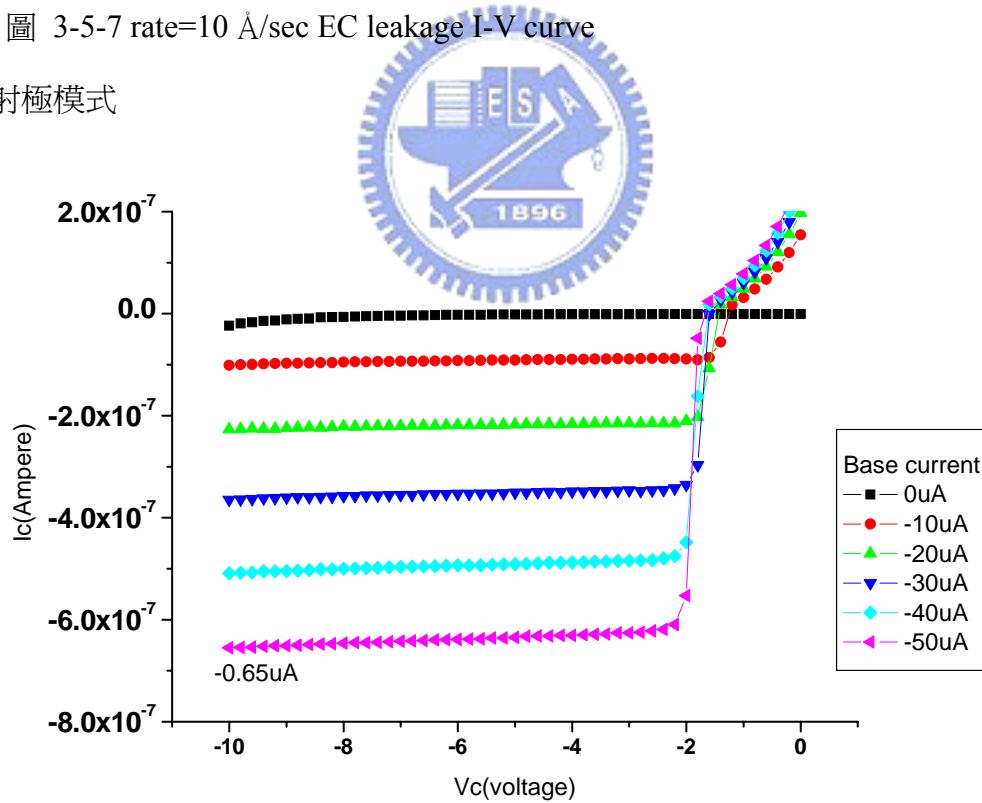


圖 3-5-8 rate=10 Å/sec CE mode I-V curve

在共射極模式下，基極電流為 $-50 \mu\text{A}$ ，集極偏壓為 -10V 時，可得到電流增益 $\beta = 0.013$

日期 3 : 2006 4/13

結構 : ITO/PEDOT/PVK/LiF/Al/P3HT/Au

Al 的參數 : 厚度為 120Å , 鍍率為 20Å/sec

BC diode

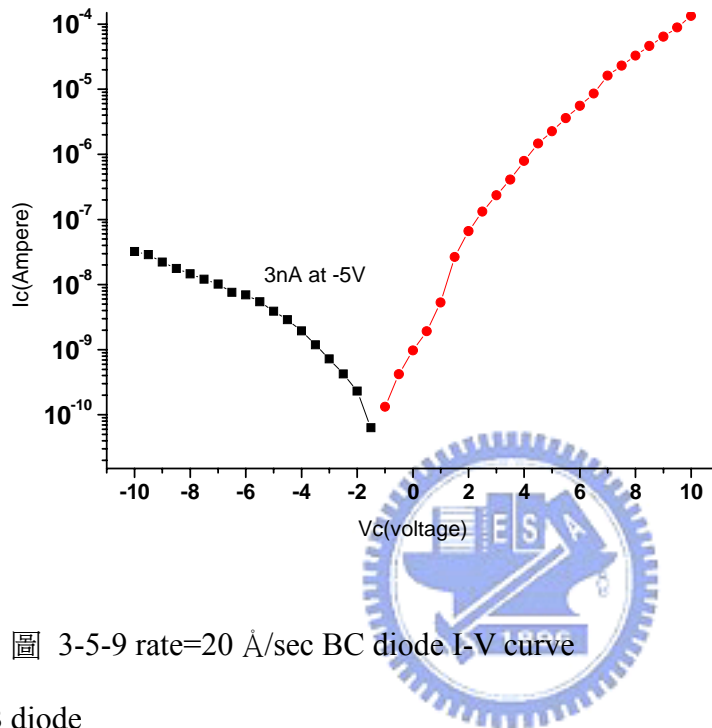


圖 3-5-9 rate=20 Å/sec BC diode I-V curve

EB diode

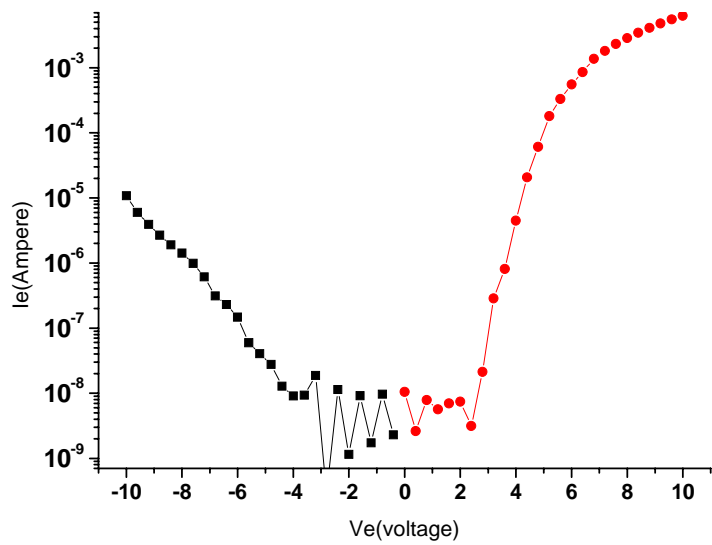


圖 3-5-10 rate=20 Å/sec EB diode I-V curve

EC leakage

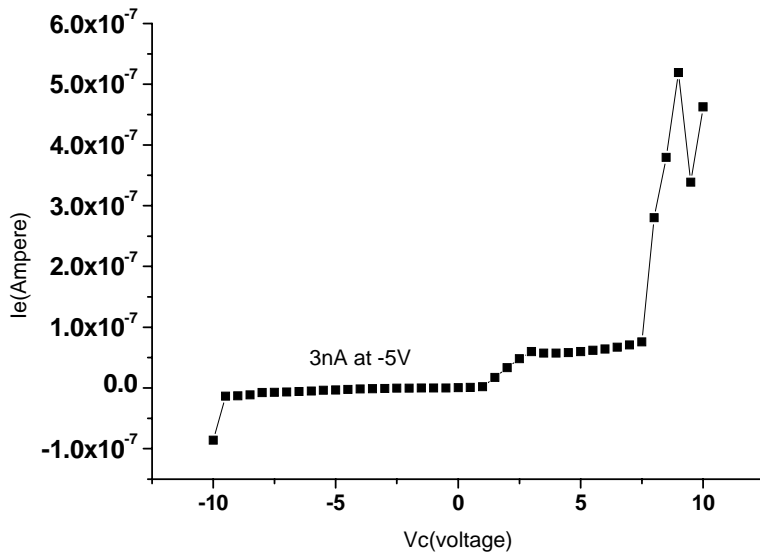


圖 3-5-11 rate=20 Å/sec EC leakage I-V curve

共射極模式

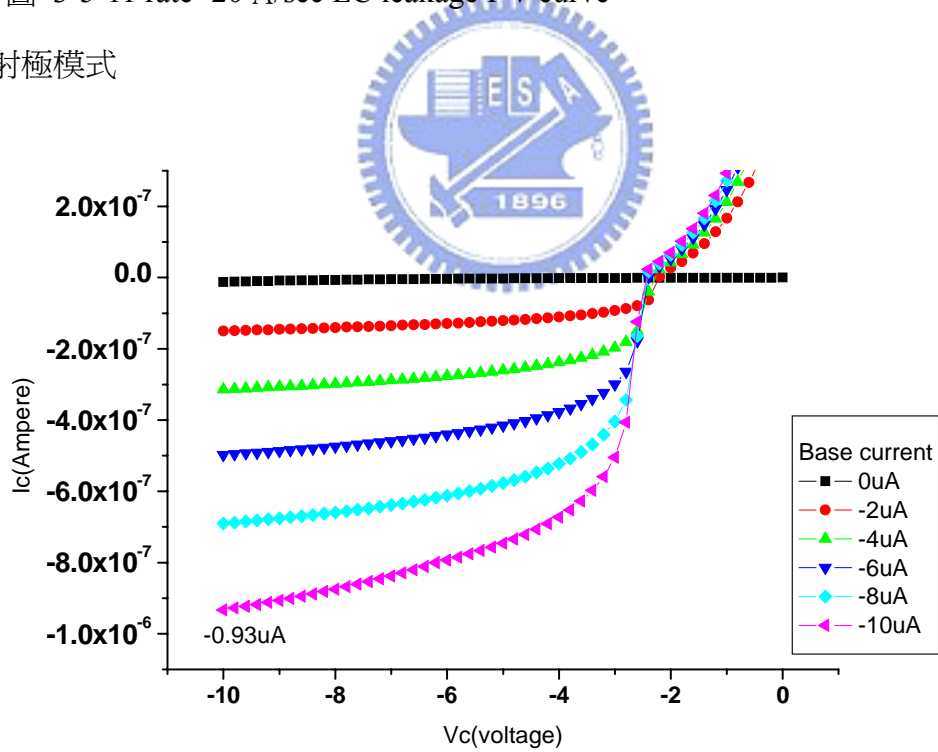


圖 3-5-12 rate=20 Å/sec CE mode I-V curve

在共射極模式下，基極電流為 $-10 \mu\text{A}$ ，集極偏壓為 -10 V 時，可得到電流增益 $\beta = 0.093$

結論：當 Al base 的蒸鍍條件不同時，電流增益 β 也會隨著鍍率的升高而增加，大概在鍍率等於 20Å/sec 時，會有最大值，也符合在 3-4 章節量測 Al 薄膜電阻率的結果。

(2) Al base 厚度對電流增益 β 的影響

日期 1：2006 4/13(同上述日期三)

Al 的參數：厚度為 120Å，鍍率為 20Å/sec

ps. BC diode，EB diode，EC leakage，CE mode 圖請見上述日期 3

當 Al base 厚度 120Å 時，在共射極模式操作下，基極電流為 -10uA，集極偏壓為 -10V，可得到電流增益 $\beta = 0.093$

日期 2：2006 5/2

結構：ITO/PEDOT/PVK/LiF/Al/P3HT/Au

Al 的參數：厚度為 110Å，鍍率為 20Å/sec

BC diode

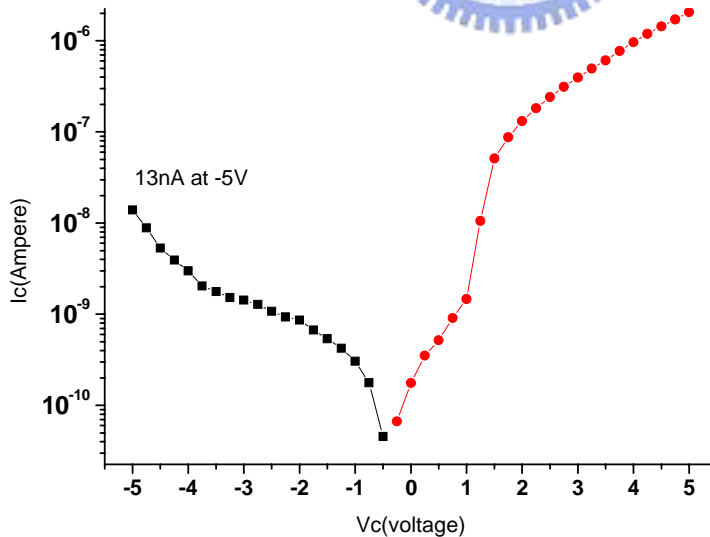


圖 3-5-13 厚度為 110Å BC mode I-V curve

EB diode

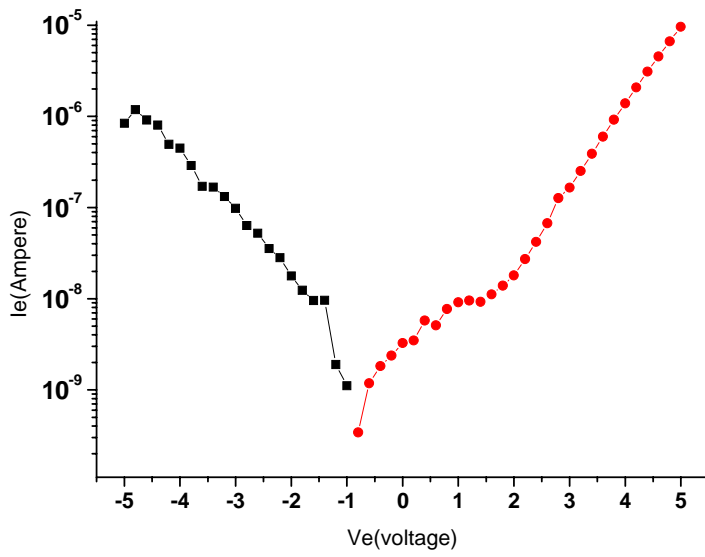


圖 3-5-14 厚度為 110Å EB mode I-V curve

EC leakage

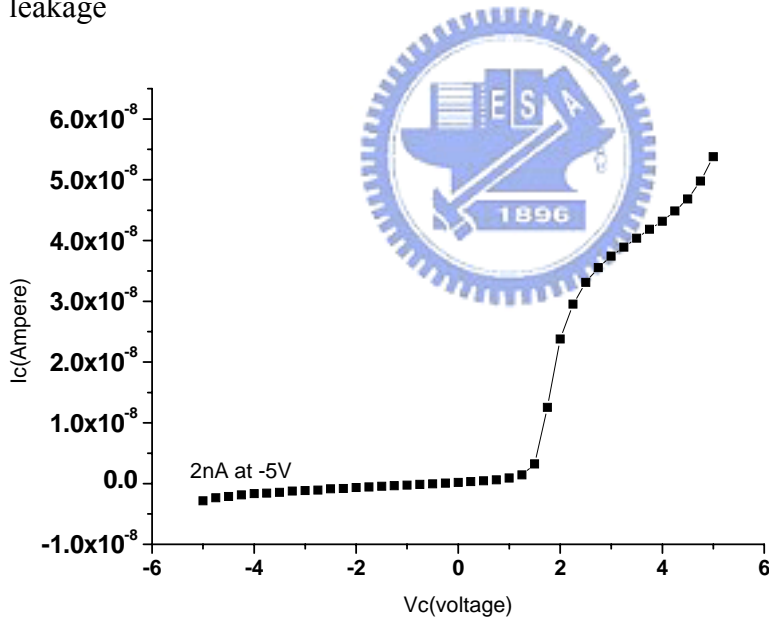


圖 3-5-15 厚度為 110Å EC leakage I-V curve

共射極模式(CE mode)

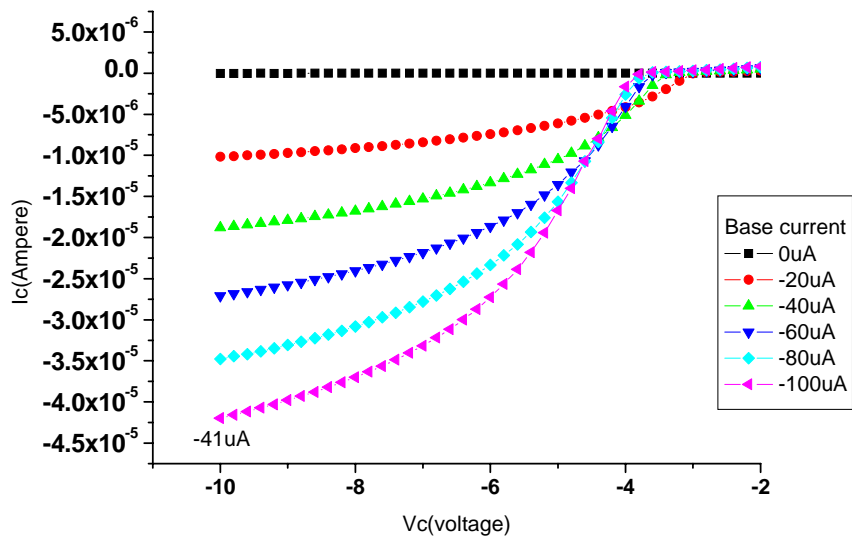


圖 3-5-16 厚度為 110Å CE mode I-V curve

在共射極模式下，基極電流為-100uA，集極偏壓為-10V時，可得到電流增益 $\beta = 0.41$

日期 3：2006 5/5

結構：ITO/PEDOT/PVK/LiF/Al/P3HT/Au

Al的參數：厚度為 96Å，鍍率為 20Å/sec

BC diode

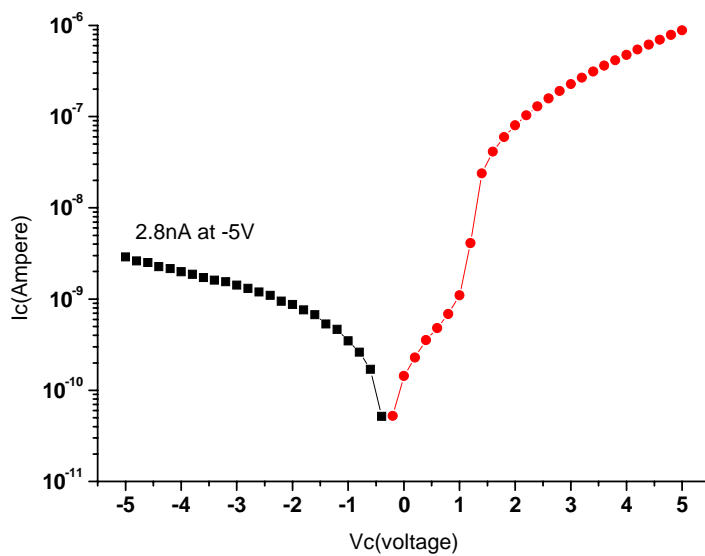


圖 3-5-17 厚度為 96Å BC diode I-V curve

EB diode

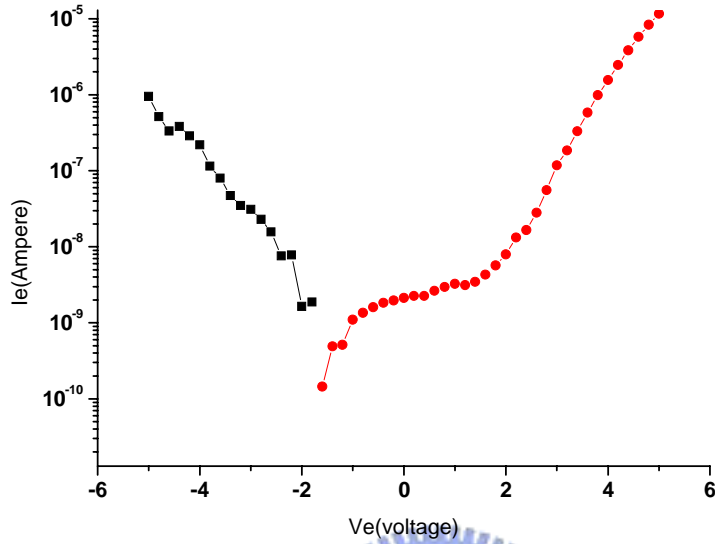


圖 3-5-18 厚度為 96Å EB diode I-V curve

EC leakage

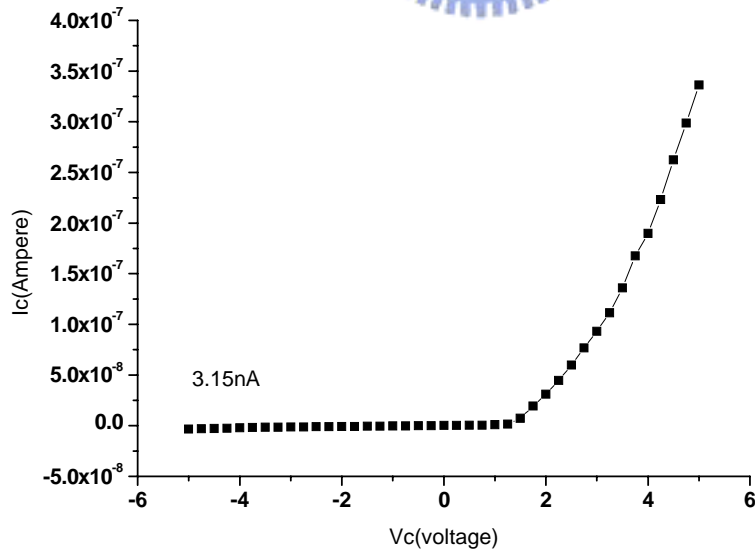


圖 3-5-19 厚度為 96Å EC leakage I-V curve

共射極模式(CE mode)

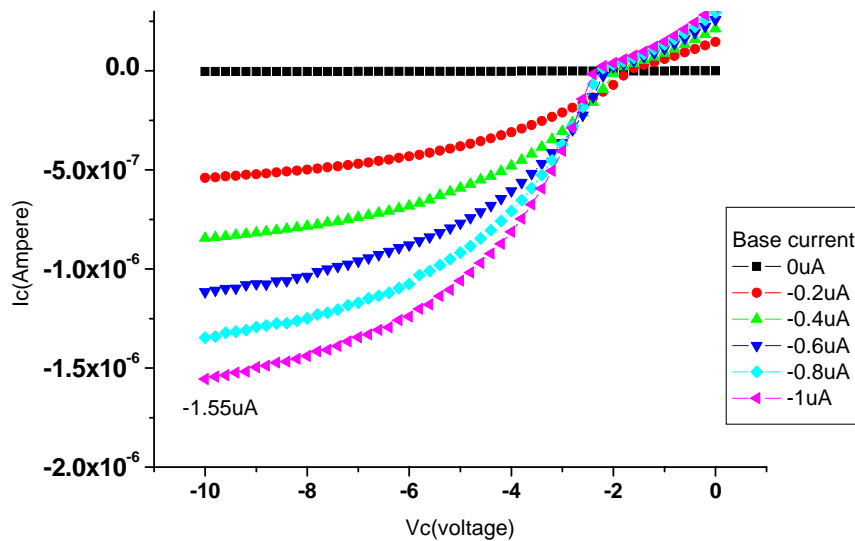


圖 3-5-20 厚度為 96Å CE mode I-V curve

在共射極模式下，基極電流為-1uA，集極偏壓為-10V 時，可得到電流增益 $\beta=1.55$

結論：在不同的 Al base 厚度之下，電流增益 β 隨著厚度減少而增加，這也是可以預期的，因為基極厚度越薄，會越有利於載子的穿隧效應。

在這一次的實驗當中所獲得的電流增益 $\beta=1.55$ 是在新結構當中最高的，跟舊結構的最佳電流增益比起來還低一些，這也表示在新結構上還有一些問題需要克服，將在下一個章節會做一些討論。

3-6 新結構元件可能遭遇的問題：

在新結構當中，電流增益 β 仍偏低，不過在元件穩定方面已有相當的改善，BC diode 目前也非常穩定，EB diode 也是，目前當務之急就是要提升電流增益 β ，有幾個原因可能造成電流增益 β 偏低，分述如下：

(1) 介面(interface)問題：

在新結構中，Al 薄膜跟 P3HT 的介面可以說是最重要的，因為當載子由射極出發，穿過金屬基極而抵達基極與集極介面時，若是這個介面不是很分明，很緻密時，載子有可能會在這個介面產生嚴重的散射，最後無法順利被集極所吸收，而由基極流出，造成電流增益 β 降低。在舊結構時，在製程上是先旋轉塗佈上 P3HT，然後再把 Al

蒸鍍上去，相信把 Al 蒸鍍在 P3HT 的介面可能會比將 P3HT 旋轉塗佈在 Al 時的介面還要緻密，這只是一個假設，需要將來從實驗上面去證實。

(2)Al 的表面平整度：

Al 的表面平整與否也是相當重要，關係著 Al 與 P3HT 介面是不是夠分明，若是今天 Al 的表面已經是非常粗糙，再將 P3HT 旋轉塗佈上去時，介面也是一樣凹凸不平，載子可能會在此處產生及嚴重的散射。利用 AFM(Atomic Force Microscopy)可以檢視高分子以及金屬表面的平整度，如下：

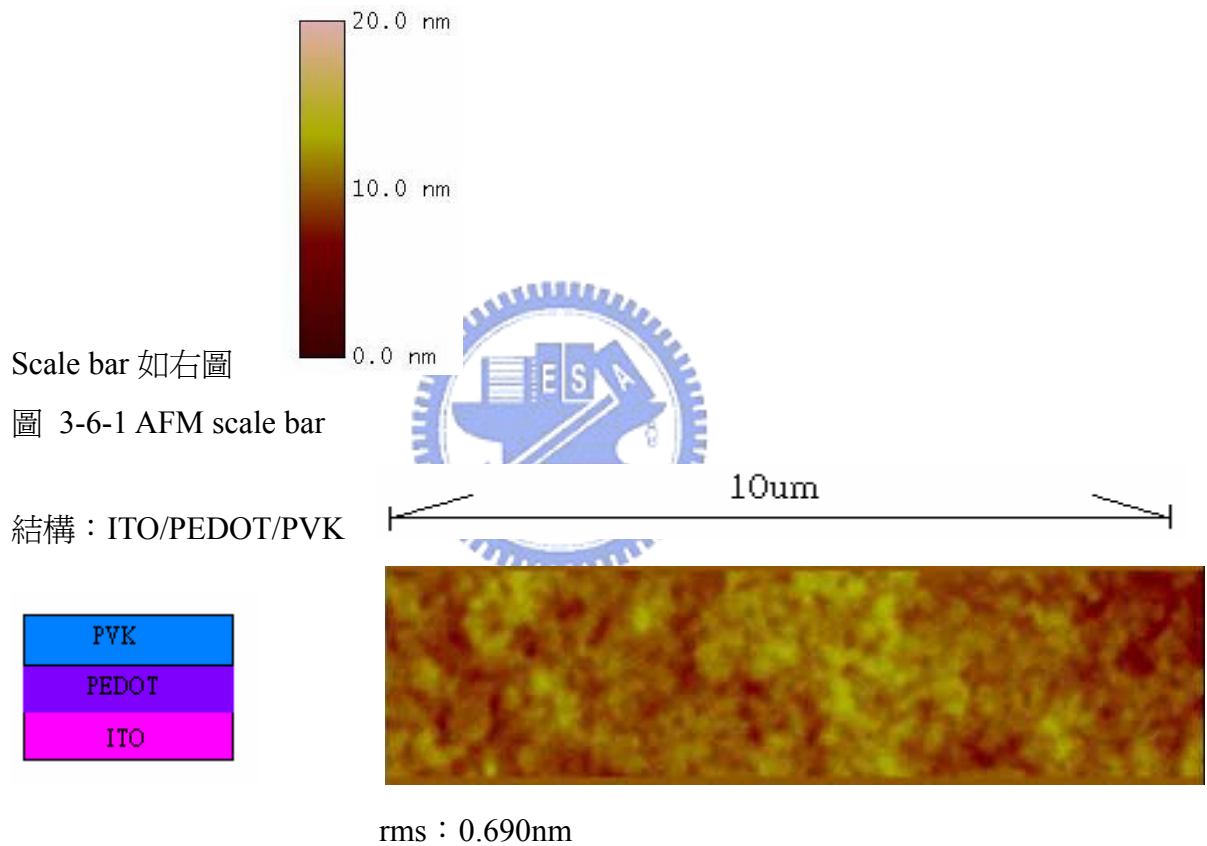
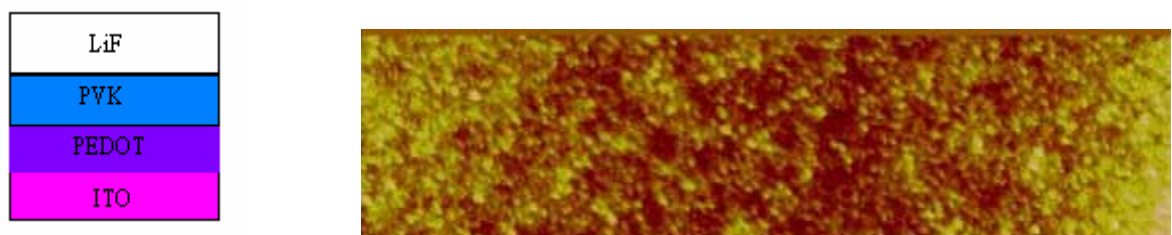


圖 3-6-2 ITO/PEDOT/PVK 結構示意圖以及表面 AFM

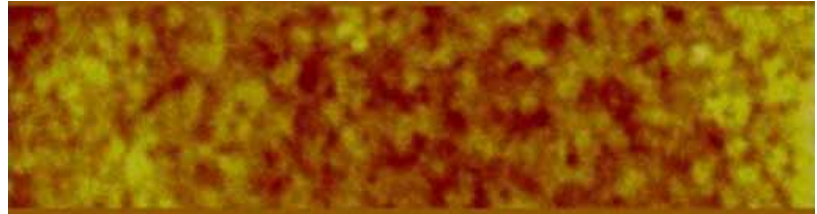
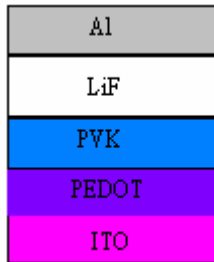
結構：ITO/PEDOT/PVK/LiF



rms : 1.296nm

圖 3-6-3 ITO/PEDOT/PVK/LiF 結構示意圖以及表面 AFM

結構：ITO/PEDOT/PVK/LiF/Al(rate:20Å/sec)



rms : 0.832nm

圖 3-6-4 ITO/PEDOT/PVK/LiF/Al 結構示意圖以及表面 AFM

由這些 AFM 照片可以看出，在鍍上 LiF 之後，原本的 rms 從 0.690nm 增加為 1.296nm，此時 LiF 表面一顆一顆的，並非非常平整，當在 LiF 表面鍍上 Al 時，rms 雖減少為 0.832nm，但鋁的表面受 LiF 影響也變成顆粒狀隆起，如果再旋轉塗佈上 P3HT 時，基極與集極介面可能會使載子產生嚴重的散射。

(3)Al 的氧化：

Al 是一種非常容易氧化的物質，雖然所有的製程都是在氮氣環境下進行，可以通常還是會存在著十幾甚至幾十 ppm 的氧濃度，Al 經過氧化會變成氧化鋁 (Al_2O_3)，氧化鋁的導電度極低，也就是說載子在氧化鋁中的 MFP 極短，氧化鋁會阻止載子通過鋁基極，造成電流增益 β 偏低，這也是可能的一個原因。

(4)蒸鍍機環境：

在製程中所使用的蒸鍍機因為其他元件上的需求，常常混鍍其他物質，例如小分子.... 等等，而小分子的沸點與金屬沸點差距極大，金屬沸點通常比小分子沸點高上好幾百度，若是在蒸鍍鋁基極時，其他附著在腔體上的小分子也伴同鋁粒子蒸鍍在元件上，造成鋁基極不純，間接增加元件製程的變因，也或許會降低電流增益 β 。

3-7 Ag 電阻率的量測

因為 Ag 的功函數與 Al 相同，相對於 Al 來說，Ag 不易氧化，而 Ag 的 bulk MFP 經由理論上計算可高達 550Å，是金屬基極的候選人之一，或許將來可以嘗試以 Ag 當作基極。Ag 的電阻率量測如下表：

蒸鍍機 A.(新蒸鍍機)			
Thickness(Å)	Rate(Å/sec)	Resistance(Ohm)	Resistivity(10^{-8} ohm-m)
100	23	27.5	13.75
110	5	120	66
110	1	>2k	
120	0.2	>2k	

ps.Ag bulk resistance is 1.67×10^{-8} ohm-meter



3-8 其他的 EB diode

結構：ITO/PEDOT/TFB/PVK/Al

TFB 是一種相當好的電洞傳輸材料，在 PLED 上被廣為使用，將 TFB 加入 EB diode 中當作電洞傳輸層，可以大大低提升注入電流，降低操作電壓。I-V 圖如下：

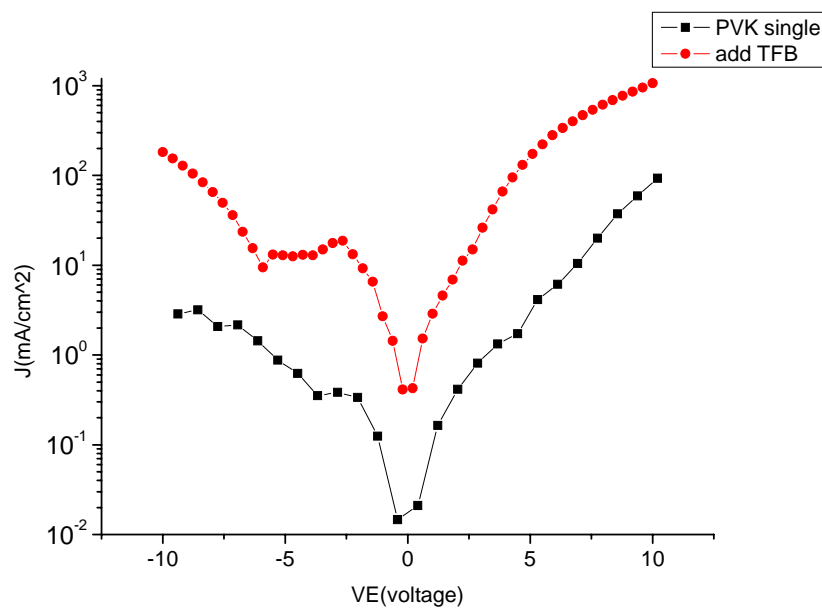


圖 3-8-1 add TFB 以及 single PVK EB diode I-V curve 比較圖

當偏壓為+5V 時，加入 TFB 的 EB diode 電流密度輕易高達 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ ，大於只有 PVK 的 EB diode 許多。只是加入 TFB 需要使用緩衝層(buffer layer)，在緩衝層上旋轉塗佈 PVK，以防止高分子層的互溶。



第四章 實驗經驗以及未來展望

4-1 實驗經驗

(1)有機高分子半導體領域跟其他半導體領域有很明顯的不同，例如無機半導體已經相當成熟，幾乎可以完全控制半導體的特性，製程上也已經非常穩定。而有機高分子領域裡，製程上的問題是一個挑戰，縱使理論上可行性很高，可是在製程上很容易遇到不是理論可以解決的問題，例如高分子層的互溶...等等，若實驗上遇到這些問題時，最快的方法就是參考別人的作法還有文獻的搜尋，藉由前人的經驗來解決眼前的問題。

(2)LiF 不僅僅有提高電流增益的作用，在製程上，它也有防止互溶的功用，可是 LiF 在鍍薄時會有一些成膜的問題，表面也會不夠平整，尋求替代 LiF 的材料是必須的。或許可以將 LiF 拿掉，可是又要防止高分子層互溶，可以在蒸鍍 LiF 時，將主動區遮蔽掉，在主動區外周圍鍍上厚 LiF，防止有機溶濟滲透進去，這也是權宜之計。

(3)射極高分子層盡量薄一點，可以降低操作電壓，將來整合上也比較不會有問題。

(4)可以嘗試以 PFO 當作射極材料，以 MEH-PPV 當作基極材料，這些就能帶上組合來說，都是可以與 PVK 和 P3HT 互換，去年暑假有試過 ITO/MEH-PPV/Ag 的 BC diode，有相當不錯的二極體表現，在 0V~-5V 時，漏電都維持在幾個 nA。

(5)旋轉塗佈 PEDOT 時，應盡量避免周圍有實驗人員在場，因為人多會造成落塵量增加，當落塵落在 ITO 表面時，會影響接下來的旋轉塗佈 PEDOT，造成成膜不佳。

(6)對於一些高分子溶液，例如 PVK 溶於 Chloroform，可以利用 0.2um 的過濾器(filter)過濾掉溶液中的雜質，會讓 PVK 成膜平整許多。

(7)對於 Chloroform 等易揮發的有機溶濟，當高分子溶於這些有機溶濟中，旋轉塗佈時，旋轉塗佈機的加速度會決定成膜的厚度，最近實驗室購入的旋轉塗佈機具有調整加速度的功能，可以將加速度列為一個成膜的參數。

(8)更精確的金屬電阻率量測也是必須的，當初在量測 Al 電阻率時，方法較為簡單，不過相對的可能存在著較大的誤差，不過我相信電阻率隨著鍍率的變化是正確的，不過精確的量測金屬電阻率是比較嚴謹的，對於實驗絕對是有益無害。建議可以使用四

點探針量測金屬電阻率。

4-2 未來展望

相對於 FET 來說，SMS 結構的元件屬於高速元件，這是 FET 所無法取代的，此結構也擁有許多製程上的優點，也不需要複雜且昂貴的微影設備，縱使現在在有機高分子電晶體領域的科學家研究 FET 仍是多數，但隨著時間過去，越來越多不同結構的有機高分子電晶體文獻被發表，SMS 結構也開始有越來越多的科學家投入，這是科學家及研究人員們所樂見的，相信在數十年後，有機高分子半導體成熟之後，人類的生活會進入另一個新紀元。



參考文獻：

- [1] A. Tsumura, H. Koezuka, and T. Ando, *Appl. Phys. Lett.* **49**, 1210 (1986)
- [2] Natalie Stutzmann, Richard H. Friend, Henning Sirringhaus* “Self-Aligned, Vertical-Channel, Polymer Field-Effect Transistors” *Science* **299**, 1881 (2003)
- [3] M. S. Meruvia and I. A. Hümmelgen, M. L. Sartorelli and A. A. Pasa, W. Schwarzacher, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 3978 (2004)
- [4] Yu-Chiang Chao and Syuan-Ling Yang · Hsin-Fei Meng Sheng-Fu Horng *Appl. Phys. Lett.* **87** · 253508 (2006)
- [5] High-Speed Semiconductor Devices Edited by S.M.SZE
Wiley-INTERSCIENCE ISBN:0-471-62307-5
- [6] PHYSICS OF THIN FILMS (Second revised edition) by Ludmila Eckertova
- [7] N. Evers, J. Laskar, N. M. Jokerst, T. S. Moise, Y.-C. Kao, ”Direct current and high frequency performance of thin film InP-based tunneling hot electron transfer amplifiers”, *Applied Physics Letters*, Volume 70, Issue 18, pp. 2452-2454, May 1997.
- [8] T. S. Moise, Y.-C Kao, A. C. Seabaugh, ”Room-temperature operation of a tunneling hot-electron transfer amplifier”, *Applied Physics Letters*, Volume 64, Issue 9, pp. 1138-1140 February 1994.