

國立交通大學

物理研究所

碩士論文

高電流密度高分子熱載子電晶體

Polymer Hot Carrier Transistor with High
Current Density



研究生：謝明宏 (Xie, Ming-Hong)

指導教授：孟心飛 教授 (Prof. Hsin-Fei Meng)

洪勝富 教授 (Prof. Sheng-Fu Horng)

中華民國九十六年六月

高電流密度高分子熱載子電晶體

Polymer Hot Carrier Transistor with High
Current Density

研究生：謝明宏

Student : Xie , Mong-Hong

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



Submitted to Institute of Physics

National Chiao Tung University

in Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master

in

Physics

June 2007

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十六年六月

中華民國九十六年六月

題目：高電流密度高分子熱載子電晶體

學生：謝明宏

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

近年來，以有機共軛高分子當作半導體材料的研究已經相普及，其製作的電晶體元件以 MOS 結構的場效薄膜電晶體為主，但是共軛高分子半導體的載子遷移率仍低於無機半導體，所以載子的通道必須更小才能得到一樣的電流密度，也就是需要更昂貴的黃光微影設備。所以我們利用了共軛高分子的一些特性，製作出垂直式的電晶體，不需要任何微影設備就可以做出短通道的電晶體，不僅如此，它還可以有很大的有效面積。

而最近研究的成果有了一些突破，我們的垂直式電晶體的電流增益可以高達 40，而在 10 伏特的操作電壓下，電流密度可以高達 560 mA/cm^2 ，這樣的結果已經可以輕鬆的驅動有機發光二極體，大大地增加元件的應用。而由於我們的電晶體還有一些運作機制尚未明瞭，希望這樣的實驗結果能引起更多人的注意和參予。

關鍵字：共軛高分子，電流增益，電流密度

Topic : Polymer Hot Carrier Transistor with High Current Density

Student : Xie , Ming-Hong

Advisor : Prof. Hsin-Fei Meng

Prof. Sheng-Fu Horng

Institute of Physics

National Chiao Tung University

Abstract

Recently , the research of conjugated polymer as semiconductor material is very popular .However the main research of transistor is still put emphasis on MOSFET. But the mobility of organic semiconductor is lower than inorganic semiconductor, so we need more narrow channel to get the same output characteristics with inorganic FET , or we need more expansive apparatus. So we take advantage of conjugated polymer to fabricate vertical transistor, which never need expansive apparatus. Besides, this transistor has big operating area.

Recently, we have already published quiet good results of vertical structure. The current gain is up to 40 ,and the current density is up to $500\text{mA}/\text{cm}^2$ at 10V. This SMS transistor can drive PLED easily in that condition. There are still lots of unknown facts about hot carrier transistor , we hope that this good result can attract more and more people to join this research.

Keywords : conjugated polymer , current gain , current density

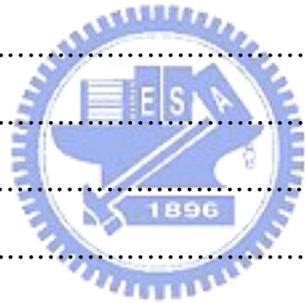
致 謝

2007年6月25號，畢業口試結束，兩年的碩士班生活也告一段落。心中很多感觸，這兩年來的點點滴滴，也會變成將來不可磨滅的回憶。首先要感謝我的指導老師孟心飛教授和洪勝富教授，兩位教授給予的意見和知識對我的實驗有著非常大的幫助；而宇強學長也提供了多方面的協助，讓我可以無後顧之憂地完成我的實驗；也感謝已經畢業的士昌學長、玄菱學長、和盈璋學長，因為你們的經驗傳承才能讓實驗有不錯的成果。接著要謝謝平時一起打拼、打球、打氣的同學，烜逸、孟穎、奕翔、凱智、豫立，讓我能舒服得度過這兩年；也感謝學弟們提供不少片子。最後要感謝我的爸媽、我的家人、我的映嘉，謝謝你們陪我度過這些日子，鼓勵我照顧我，有你們真好！



明宏 2007.07.02

中文摘要	i
英文摘要	ii
致謝	iii
目錄	iv
圖目錄	v
目錄：	
第一章 序論	1
1-1 研究背景	1
1-2 研就動機	3
第二章 研究原理	6
2-1 共軛高分子之特性	6
2-2 有機材料二極體特性	8
2-3 載子傳導方式以及特性	10
2-4 熱載子(Hot Carriers)	11
2-5 金屬基極電晶體	13
第三章 實驗架構	16
3-1 元件結構	16
3-2 元件製程	19
3-3 元件量測	23
第四章 實驗結果分析	25
4-1 蕭基二極體量測	25
4-1 熱載子電晶體體量測	29
第五章 結論和未來展望	36
5-1 結論	36
5-2 未來展望	37
參考文獻	39



圖目錄

圖 1-1-1 聚乙炔(PA)化學結構圖.....	1
圖 1-2-1 MISFET 結構圖.....	3
圖 1-2-2 電晶體結構以及其能帶圖.....	4
圖 1-2-3 共基極操作在不同射極電流下之集極基極偏壓與集極電流關圖.....	4
圖 1-2-4 SMS 能帶以及結構圖.....	4
圖 1-2-5 共射極操作在不同基極電流下之射極及集極偏壓與集極電流關係圖....	5
圖 2-1-2 regioregular poly(3-hexylthiophene) (P3HT).....	7
圖 2-1-3 P3HT 側鏈不同的排列方式.....	7
圖 2-2-1 歐姆接觸 (p-type semiconductor).....	8
圖 2-2-2 蕭基接觸 (p-type semiconductor).....	8
圖 2-2-3 順向(上)與逆向(下)偏壓(V)下的蕭基接觸.....	9
圖 2-4-1 能量(E)對 dN/dE 的關係圖.....	12
圖 2-5-1 Si/CoSi/Si 異質結構圖.....	13
圖 2-5-2 在熱平衡下以及一般操作下之能帶圖.....	13
圖 2-5-3 電晶體共基極輸出特性曲線.....	15
圖 3-1-1 舊結構的結構以及能帶示意圖.....	16
圖 3-1-2 新結構的結構以及能帶示意圖.....	16
圖 3-1-3 P3HT 結構示意圖.....	17
圖 3-1-4 PVK 結構示意圖.....	17
圖 3-2-1 ITO 薄膜蝕刻完成圖.....	19
圖 3-2-2 PEDOT 完成圖.....	20
圖 3-2-3 集極 P3HT 完成圖.....	20
圖 3-2-4 基極完成圖.....	20
圖 3-2-5 接觸電極完成圖.....	20
圖 3-2-6 絕緣層完成圖.....	21

圖 3-2-7 射極 P3HT 完成圖.....	22
圖 3-2-8 射極接觸金屬完成圖.....	21
圖 3-2-9 元件完成圖.....	22
圖 3-3-1 Emitter-Base Diode.....	23
圖 3-3-2 Base-Collector Diode.....	23
圖 3-3-3 Emitter-Collector Leakage.....	24
圖 3-3-4 Common Emitter Mode & Common Base Mode.....	24
圖 4-1-1 不同製程的 Base-Collector Diode.....	25
圖 4-1-2 不同厚度的 Base-Collector Diode.....	26
圖 4-1-3 三極元件的(a)EC 的 I-V 圖(b)EB 的 I-V 圖(c)BC 的 I-V 圖.....	27
圖 4-1-4 ITO-PEDOT-P3HT-Au Diode 的 IV 特性圖.....	28
圖 4-2-1 LiF 的厚度對 Current Gain 的比較圖.....	29
圖 4-2-2 LiF 的厚度=10Å 時 Common Emitter Mode.....	30
圖 4-2-3 鋁的結構示意圖和表面 AFM 圖.....	30
圖 4-2-4 LiF 的結構示意圖和表面 AFM 圖.....	30
圖 4-2-5 氧化鋁+LiF 對 Current Gain 的比較圖.....	31
圖 4-2-5 氧化鋁+7Å LiF 時的 Common Emitter Mode.....	31
圖 4-2-6 J _E B 對 Current Gain 的比較圖.....	32
圖 4-2-7 電晶體的 J _E B= 111mA/cm ² at 4V 時的 Common Emitter Mode.....	33
圖 4-2-8 電晶體的 J _E B= 111mA/cm ² at 4V 時的 Common Base Mode.....	33
圖 4-2-9 同元件 30 天後電晶體量測 Common Emitter Mode.....	34
圖 4-2-10 Emitter 由 PVK:P3HT=5:1 配置的 Common Emitter Mode.....	35
圖 4-2-11 輸出最大電流密度的電晶體 Common Emitter Mode.....	35

第一章 序論

1-1 研究背景

近半世紀來，半導體的研究相當熱門，其中以無機半導體仍然是產業的第一選擇。就現在市面上的電腦螢幕 LCD Monitor 而言，LCD 最大的優勢就是輕薄、省電、無輻射等。然而由於材料本身的限制，譬如背光板、濾光片、偏極板等，所需的製程成本仍然很高，而在有機電激發光(Organic Electro-Luminescence; OEL)的領域，因為具有自發光的特性，與 LCD 相比較可減少一些製程成本，但是在材料的特性以及處理上仍有許多急需改進的地方，在學術界以及業界的努力下，已有多項研究成果發表，由於顯示器中除了發光元件之外，還需要薄膜場效電晶體(Thin-Film Transistor; TFT)作為驅動電路，目前電晶體的製作仍然是以矽作為主動層(active layer)，用來驅動發光元件，但是在有機導電材料問世之後，利用有機材料作為主動層有機薄膜電晶體也已經被廣泛的研究。

有機材料分為兩種，一種為小分子(small 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 OLED 雖然發展較早、製程較成熟，但材料特性上仍有缺點，如無法與溶劑配合、極易為氧氣及被水分所破壞等。故須使用真空蒸鍍及封裝設備，造成製程複雜、難度提高，尤其使用真空設備營運成本相當高昂。此外高溫蒸鍍導致材料鍍到基板的效率不高(多數附著在 MASK 及真空槽壁上)。且真空製程在實現大尺寸產品有其困難，故現階段小分子 OLED 的應用多在小尺寸面板。而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。高分子材料可以溶於有機溶劑中，利用旋轉塗佈(spin-coated)的方式可做出大面積、可撓曲、高效率、低驅動電壓的發光元件。

至於共軛導電高分子的發現，要追溯到 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，不小心加入一千倍的催化劑，卻得到一種順式聚乙炔的銀色薄膜。同時，化學家笛米德(A.G. McDiarmid)

和物理學家希格(A.Heeger)正在研究有金屬光澤的無機高分子硫化氮(SN)_x。笛米德在一次東京的研討會裡提到這項研究，後來白川和笛米德有機會碰面討論，當笛米德聽到白川發現了具銀色光澤的有機高分子，就邀請他到賓大訪問。白川以及來自台灣的博士後研究員姜傳康藉著加碘蒸氣改變聚乙炔的性質，令他們驚訝的是，順式聚乙炔的導電度因此增加了一百萬倍。第一個導電高分子就此誕生！

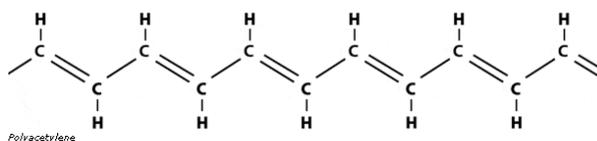


圖 1-1-1 聚乙炔(PA)化學結構圖

目前高分子的發光材料研究最多且最有系統的是 PPV 與 PF(poly(flourenylene)) 兩個系列，雖然在元件壽命與製程方法上仍不足以製作成高階顯示器，但是已經可以應用在低階小尺寸的商品。

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。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。

1-2 研究動機

關於有機薄膜電晶體的(organic thin film transistor, OTFT)研究，最常見的是 MISFET (Metal-Insulator-Semiconductor Field Effect Transistor)，具有源極(Source)，汲極(Drain)，閘極(Gate)，如下圖

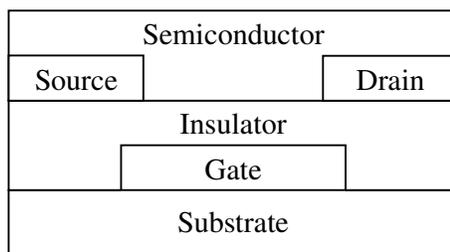


圖 1-2-1 MISFET 結構圖

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，原因我們由下式討論之

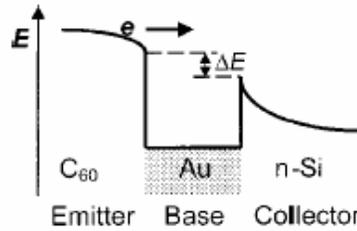
$$I_D = \frac{WC_i}{2L} \mu (V_G - V_T)^2$$

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

在 MISFET 的結構中，當元件呈現開的狀態時，載子需由源極經過通道到汲極，因此通道的大小和載子遷移率對元件的特性有很大的關係，其中與材料相關的就是載子遷移率，但是機材料的載子遷移率還是偏低，Heeger 等人於 2003 年將載子遷移率提高至 $0.2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ，這是目前在矽基板上最高的。但是 Si 可達到 100 V/cm ，所以在相同的通道結構和操作電壓下，有機 FET 的汲極電流遠小於無機 FET。若要得到與無機場效電晶體相同 order 的電流，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。

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【2】，

以碳六十作為射極的金屬基極電晶體，所使用的材料與能帶圖如下



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

圖 1-2-2 電晶體結構以及其能帶圖

在 Common Base Mode 操作下，共基極電流增益 $\alpha = 0.99$ ，可算出放大率 $\beta = 100$ ，而且也提出有機材料可以應用在金屬基極電晶體的想法，與我們目前的研究相呼應。雖然在之後得知此篇論文有些錯誤之處，但是它畢竟是我們當初研究的最大動力。

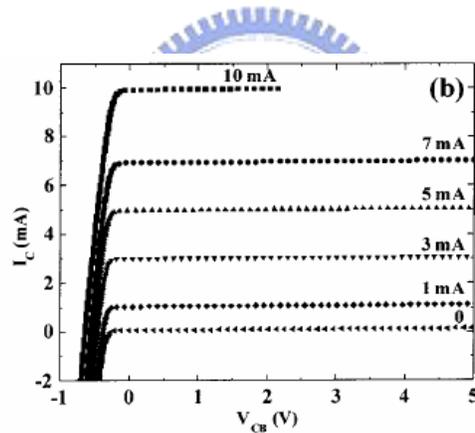


圖 1-2-3 共基極操作在不同射極電流下之集極基極偏壓與集極電流關係圖

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

【3】，其結構和特性如下：

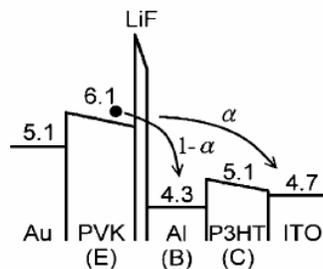


圖 1-2-4 SMS 能帶以及結構圖

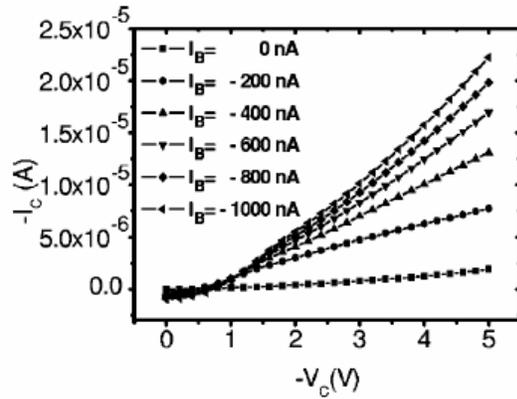


圖 1-2-5 共射極操作在不同基極電流下之射極及集極偏壓與集極電流關係圖

在共射極模式下，電流增益(β)可達到 25，之後，集極最大電流密度也可以到達 $0.6\text{mA}/\text{cm}^2$ 。這是第一篇以高分子做出來的熱載子電晶體，也給我們更大的動力去做進一步的研究，去提升元件的特性和穩定度。



第二章 研究原理

2-1 共軛高分子之特性

傳統的有機高分子都是絕緣體，主要是因為主鏈為 σ bond 的單鍵結構，能隙(bandgap)高達 8eV，而且沒有多餘的載子可以傳遞，所以不具有導電性。共軛高分子(conjugated polymer)則具有導電的特性，因為其主鏈(backbond)結構為單鍵與雙鍵的交互鍵結，稱為共軛鍵結(conjugated bonding)，這是由於除了 sp^2 軌域形成的 σ bond 單鍵鍵結之外，每一個碳原子還有一個 Pz 軌域(Pz orbital)的價電子未配對，在垂直於 sp^2 面上形成未配對鍵，由於 Pz 軌域的重疊，此未配對的電子容易與隔壁配對而形成單雙鍵交替的結構，沿著主鏈形成非定域化(delocalized)的 π 電子系統，與其共軛鍵結軌域形成等效的導電帶與價電帶結構，有較小的能隙，約 1.5~3eV，可允許載子在鏈上傳輸，具有半導體的特性【4】。

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

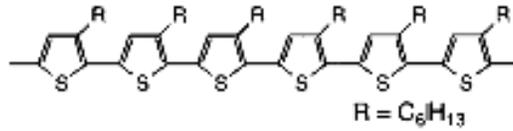


圖 2-1-2 regioregular poly(3-hexylthiophene) (P3HT)

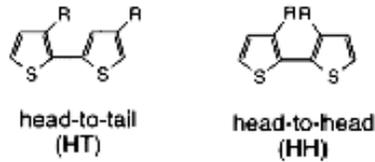


圖 2-1-3 P3HT 側鏈不同的排列方式

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



2-2 有機材料二極體特性(P 型半導體－金屬)

(1)歐姆接觸(ohmic contact)

當金屬與 P 型半導體接觸，如果金屬的費米能階(Fermi Level)比半導體的費米能階低，即金屬功函數(work function)大於半導體功函數，則介面沒有能障(barrier)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，右邊為半導體，左邊為金屬。

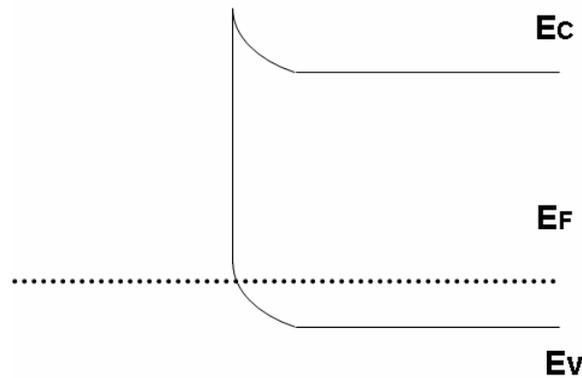


圖 2-2-1 歐姆接觸 (p-type semiconductor)

(2)蕭基接觸(Schottky contact)

當金屬與 P 型半導體接觸時，若若金屬如果金屬的費米能階(Fermi Level)比半導體的費米能階高，即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，直到半導體的費米能階與金屬相同，介面能階向下彎形成能帶，如下圖。

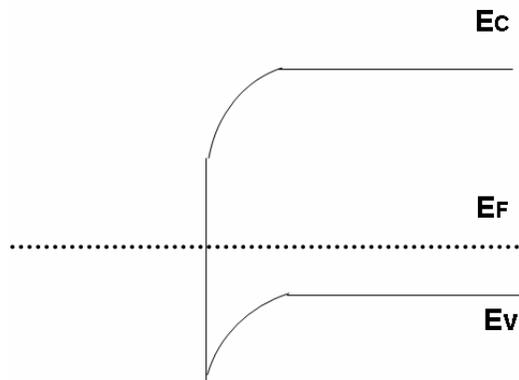


圖 2-2-2 蕭基接觸 (p-type semiconductor)

當施加順向偏壓時(P 型半導體為正，金屬為負)，當外加電壓克服因為擴散形成的內建位能障之後，半導體內的多數載子將不受阻礙的流入金屬，電流急速增加，若是施加逆向偏壓(P 型半導體為負，金屬為正)，則電洞因為受到能障的阻擋而無法由金屬流入半導體中，所以只有少數的穿隧電流，直到所施加的電壓太大使得元件崩潰，此種因為外加偏壓的不同而造成的差異稱為整流效應，只允許電流朝某一特定方向流動，此為整流效應，如圖 2-2-3，在外加電壓為 $\pm V$ 的不同情況下，介面能障有不同的變化。

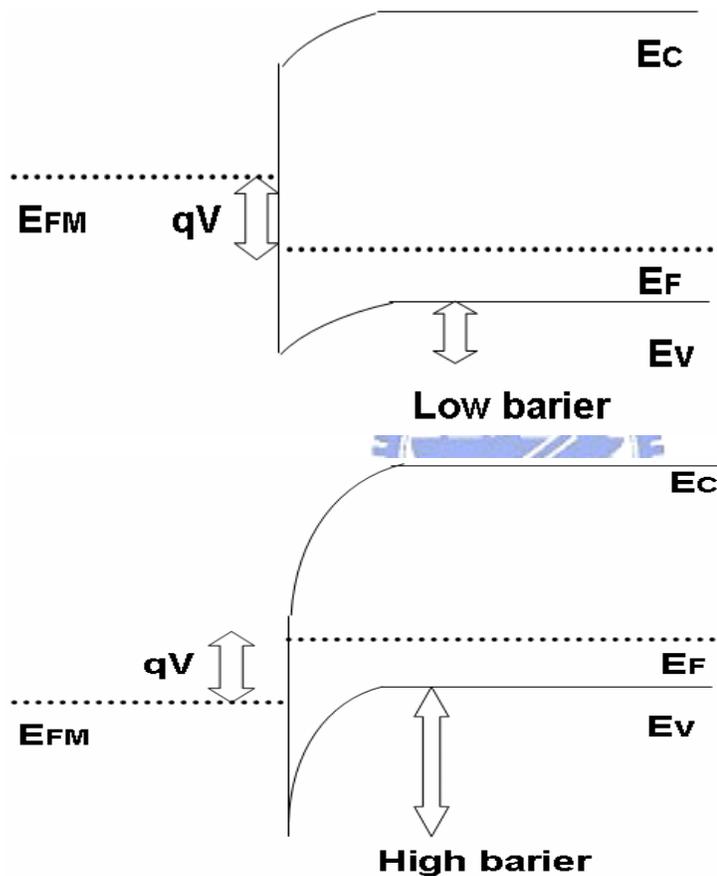


圖 2-2-3 順向(上)與逆向(下)偏壓(V)下的蕭基接觸

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)

若是金屬與半導體的介面能障並沒有很小，但是由於外加偏壓使得接面的能障寬度變小，於是載子就有機會穿過能障而到達有機高分子層，此現象稱為穿隧效應，其電壓與電流關係可以利用 Fowler-Nordheim 的理論來加以描述，如下式：

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

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

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

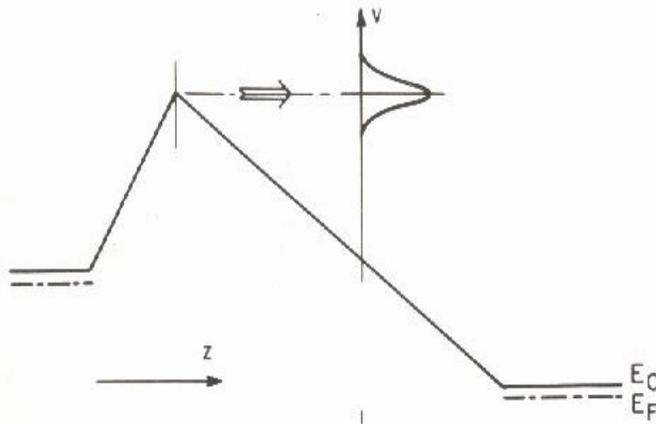
由上式可得知 J 與電壓平方成正比，和高分子層厚度立方成反比。

2-4 熱載子(Hot Carriers)

何謂熱電子？在一個不平衡的系統當中，具有高能量的載子即為熱載子。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)為例，忽略碰撞，分佈函數 $f(r,v)$ 忽略碰撞項

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

上式的解為總能量的一個任意函數， $f=f[v^2+2U(r)/m]$ ，假設 F 與速度無關， $F \equiv -\partial U / \partial r$ ，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



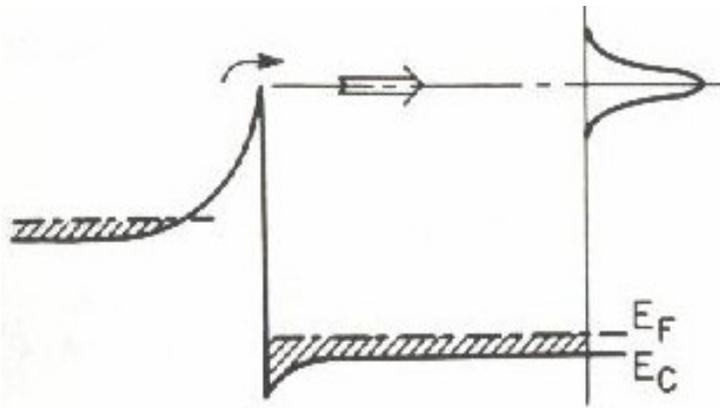
當載子位於能障的頂點，其分佈仍與平衡的 Maxwellian form 相同，

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

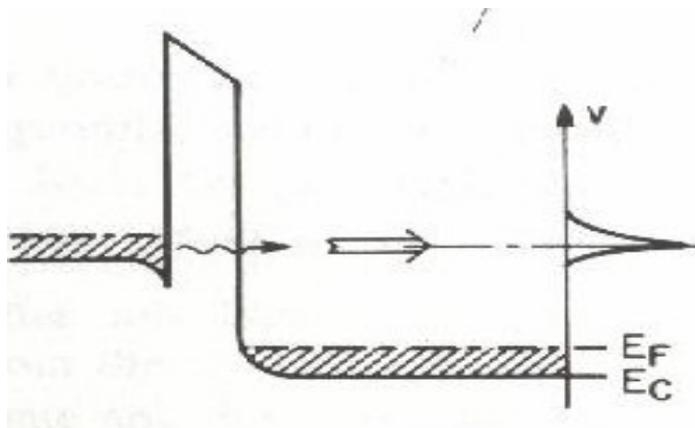
當載子位於負斜率那端，載子單單進行彈道運動，其分佈函數為

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

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】

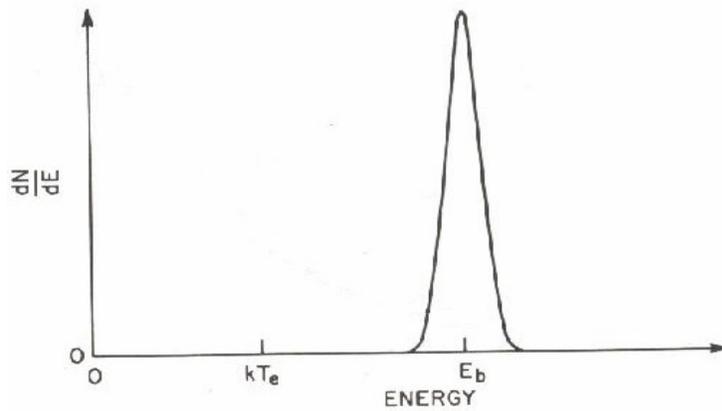


圖 2-4-1 能量(E)對 dN/dE 的關係圖

2-5 金屬基極電晶體元件特性

金屬基極電晶體(Metal-Base Transistor)具有一個超薄的金屬層作為基極(base)，夾在兩個半導體中間，一邊為射極(emitter)，另一邊為集極(collector)，像傳統的雙極電晶體(Bipolar Junction Transistor)一樣是一個三端元件(three-terminal device)，但是與BJT的p-n接面(p-n junction)不同的是MBT為蕭基接面(Schottky junction)，因為結構的關係，所以也被稱為半導體-金屬-半導體電晶體(semiconductor-metal-semiconductor transistor) 【6】，若以無機半導體為例，早期的Si/CoSi/Si異質結構，以很薄($< 100\text{\AA}$)的金屬矽化合物(silicide)作為基極，基極與射極都是利用磊晶(epitaxyl)的方式成長的，結構如下圖 2-4-1：

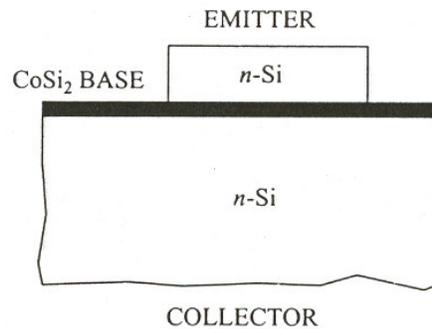


圖 2-5-1 Si/CoSi/Si 異質結構圖

在一般的操作下，射極與基極接面(junction)為順向偏壓(forward biased)，而集極與基極接面為逆向偏壓(reverse biased)，能帶圖如下圖 2-4-2 所示

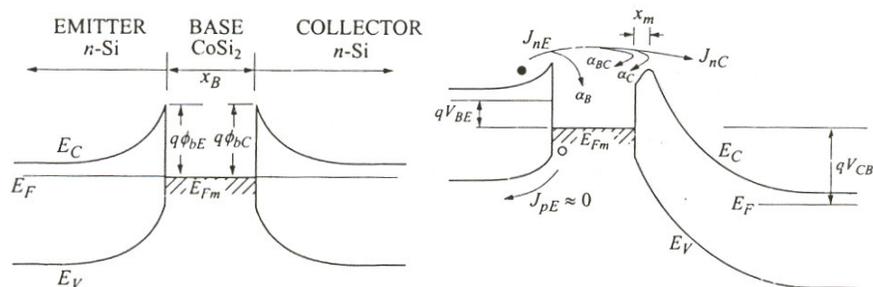


圖 2-5-2 在熱平衡下以及一般操作下之能帶圖

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

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

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

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

$$\begin{aligned} J_C &= \alpha_T J_E \\ &= \alpha_B \alpha_{BC} \alpha_C J_E \end{aligned}$$

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

$$\alpha_B = \exp(-dB/lB)$$

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

基極與集極界面的量子反射因子為 α_{BC}

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

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

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

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

其中 l_c 為在集極中的平均自由徑。

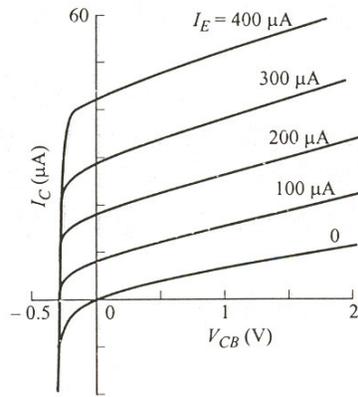


圖 2-5-3 電晶體共基極輸出特性曲線圖【7】



第三章 實驗架構

3-1 元件結構

關於整個元件的結構，2004 年發表在 APL 的 polymer hot carrier transistor，結構及能帶如下圖所示，

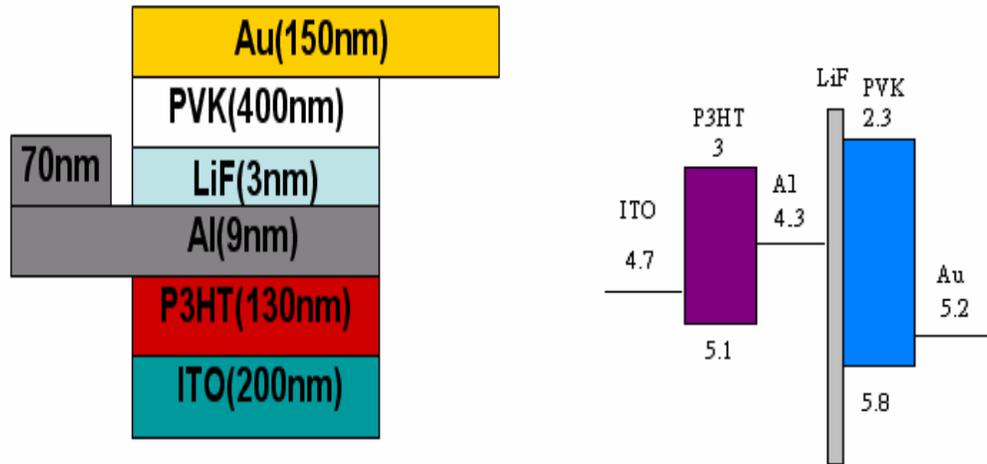


圖 3-1-1 舊結構的結構以及能帶示意圖

而這次實驗的結構如下，

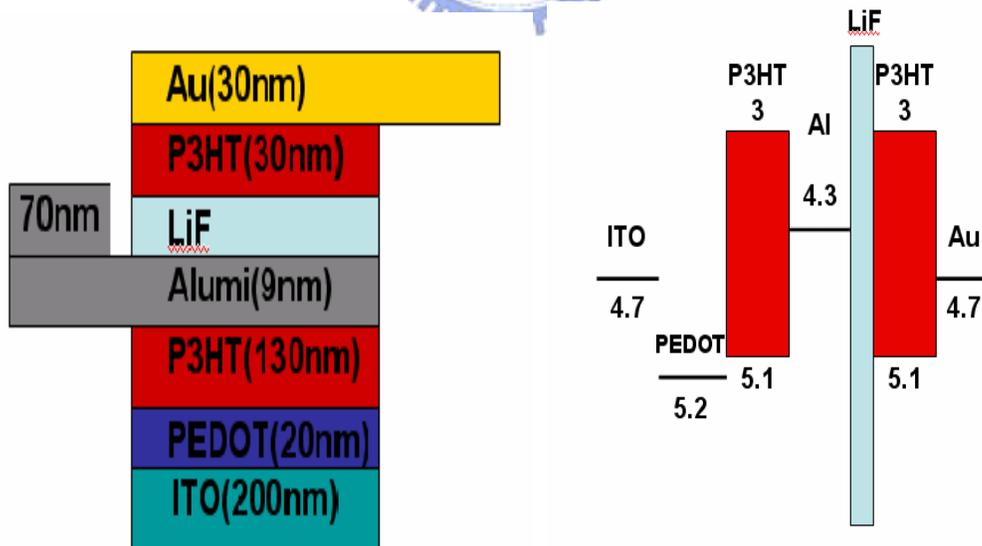


圖 3-1-2 新結構的結構以及能帶示意圖

而所使用的高分子材料結構圖如下，

P3HT [regioregular poly(3-hexylthiophene)]

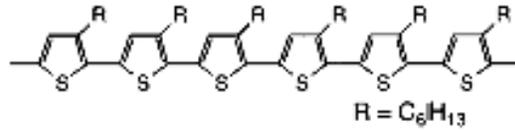


圖 3-1-3 P3HT 結構示意圖

PVK[poly(N-vinylcarbazole)]

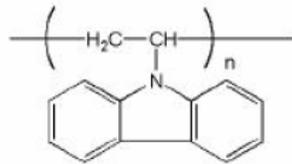


圖 3-1-4 PVK 結構示意圖

在舊結構發表之後，爲了要解決舊結構的上一些問題，才將原本結構做一些調整，得到新結構，討論如下：

- (1) 舊結構是在 ITO 上面旋轉塗佈有機高分子，因爲 ITO 的表面非常粗糙，使得塗佈上去的高分子層不均勻，而造成 Base-Collector Diode 特性不穩定；因此嘗試新結構將先旋轉塗佈一層高電阻的 PEDOT，降低表面粗糙度(surface roughness)，之後再塗佈上高分子層使其成膜性更好。
- (2) 舊結構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；而且爲了防止金屬擴散進去，PVK 就必須製作的很厚，而造成 Emitter-Collector Diode 的順向電流很小。因此使用了材料比較緻密的 P3HT 來防止金屬滲入，所以 Emitter 的厚度可以控制的很薄，又因 P3HT 的載子遷移率比 PVK 好，所以 Emitter-Collector Diode 的順向電流就比舊結構提昇了數百倍。
- (3) 舊結構嘗試把 PVK 變薄，也就是把濃度降低，相對溶液的飽和度變低，因

此旋轉塗佈 PVK 時，溶液就會把底下的 Collector 一起溶掉，而大大降低元件的穩定度。而 P3HT 在相當低的濃度即可飽和，在適當條件下便可以旋轉塗佈出低厚度又不會將 Collector 溶掉的膜。

- (4) 但是 PVK-Al 介面能障的比 P3HT-Al 高，當電洞注入具有比較高的能量克服衰減機制，因此電流增益將會比較大，所以新結構只能靠絕緣層來提高介面能障，因為當施加偏壓時絕緣層裡面形成一個位能降，相對的也加大了 Emitter 和 Collector 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，於是絕緣層的條件比須控制的很好才能得到很好的元件特性。不少文獻說明鋁和 LiF 的介面會使得 LiF 解離，而產生 Al-F 的鍵結，因此新結構也嘗試新的絕緣層，就是在鍍完鋁時使其暴露在空氣中而產生氧化鋁，之後再鍍上 LiF 補足絕緣層的厚度，避免鋁和 LiF 產生鍵結。
- (5) 金在未照過 UV-O zone 的情況下，其功函數為 4.7，因此舊結構的 PVK-Au 的介面能障也就相當高，而使得 Emitter-Collector Diode 的順向電流很小。新的結構採用 P3HT 就降低了介面能障，能提升注入的順向電流。

3-2 元件製程

(1) ITO 薄膜蝕刻

將 ITO 玻璃基板切成 3×3cm 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 170⁰C。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 55 秒，接下來放入碳酸鉀水溶液 120 秒進行顯影，最後放入 50⁰C 的濃鹽酸中約 55 秒進行蝕刻，最後經過 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，圖如下：

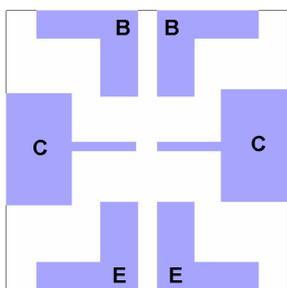


圖 3-2-1 ITO 薄膜蝕刻完成圖



(2) 基板清潔

在進行旋轉塗佈之前，需進過一定步驟的潔淨過程，步驟如下：

- 首先將蝕刻過的 ITO 玻璃基板放入丙酮(Acetone)中超音波震盪 5 分鐘後，再過水 5 分鐘。
- 再將基板放入異丙醇(Iso-propanol)中超音波震盪 5 分鐘後，再過水 5 分鐘。
- 將基板吹乾後置於 hot plate 120 度 C 約五分鐘，把剩餘的水氣烤乾。

(6) PEDOT (AI4083) 製作

在製作之前，用 UV-Ozone 照 15-30 分鐘，使其表面變成親水性，之後以第一階段轉速 2500rpm，第二階段轉速 4500rpm 旋轉塗佈上 PEDOT，最後置入 holder 抽真空 annealing 200⁰C 15 分鐘，再靜置讓樣本退溫。製作環境：博愛奈米中心無塵室

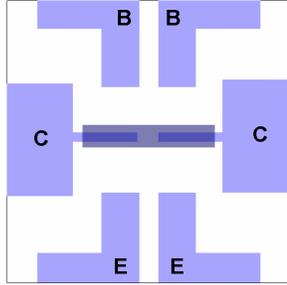


圖 3-2-2 PEDOT 完成圖

(4) Collector 有機高分子層製作

配置 P3HT 濃度 1.2%wtl 溶於 Chloroform 的溶液，接下來以轉速 1200rpm 30 秒旋轉塗佈上 P3HT，之後同樣的置入 holder 抽真空 annealing 180 度 C 共 30 分鐘，再靜置使基板溫度降低至常溫。製作環境：手套箱 B(氮氣環境)

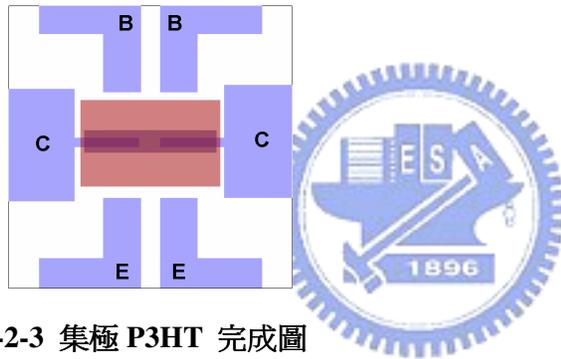


圖 3-2-3 集極 P3HT 完成圖

(5) Base 和接觸電極的蒸鍍

將樣品從手套箱傳輸進去蒸鍍機，以 10Å/sec(控制電流約 150 安培)的鍍率蒸鍍 80Å 的鋁於 P3HT 上，此外由於鋁相當的薄，無法階梯覆蓋 ITO，所以再蒸鍍 700Å 的鋁做接觸電極。

製作環境：真空度 2E-7torr 以下

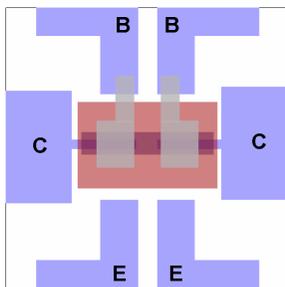


圖 3-2-4 基極 Al 完成圖

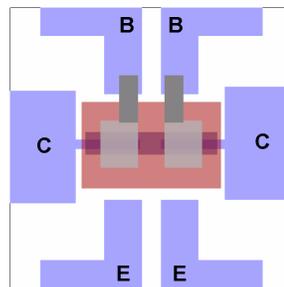


圖 3-2-5 接觸電極完成圖

(6) 絕緣層蒸鍍

以 0.1 \AA/sec (控制電流約 60 安培) 的鍍率蒸鍍 LiF 於鋁上。

製作環境：真空度 $3\text{E-}6\text{torr}$ 以下

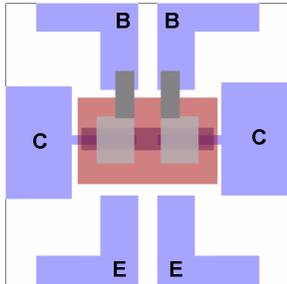


圖 3-2-6 絕緣層完成圖

(7) Emitter 有機高分子層製作

配置 P3HT 濃度 2%wt 溶於 Xylene 的溶液，再將溶液放到 hot plate 上以 75 度 C 加熱數分鐘使其完全溶解，再將溶液退溫 3 分鐘後旋轉塗佈上去。之後再將基板放入真空環境下 1 小時但不加熱，使溶劑揮發。

製作環境：手套箱 B(氮氣環境)

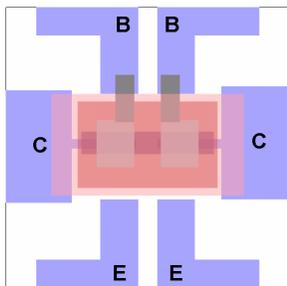


圖 3-2-7 射極 P3HT 完成圖

(8) Emitter 接觸金屬蒸鍍

將樣品傳到蒸鍍機，以 10 \AA/sec (控制電流約 170 安培) 的鍍率蒸鍍約 300 \AA 的金在 P3HT 上，元件的製程就此結束。

製作環境：真空度 $3\text{E-}6\text{torr}$ 以下

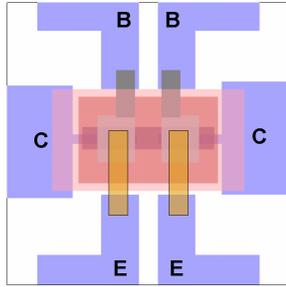


圖 3-2-8 射極接觸金屬完成圖

(9)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 2.2×2.2cm 的玻璃片，置於 UV 光下 50 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：

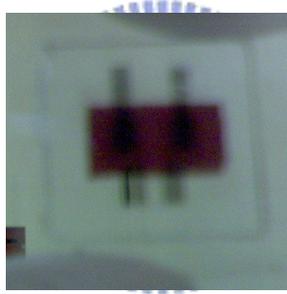


圖 3-2-9 元件完成照片

3-3 元件量測

封裝後使用 HP4157 進行量測，量測項目如下：

(1) Emitter-Base Diode(EB diode)：

Sum2 接地，Sum1 輸入電壓，電壓值由負到正，量測蕭基二極體的 IV 特性。

圖形如下，左下黑色部分為二極體有效區，面積為 4mm^2 。

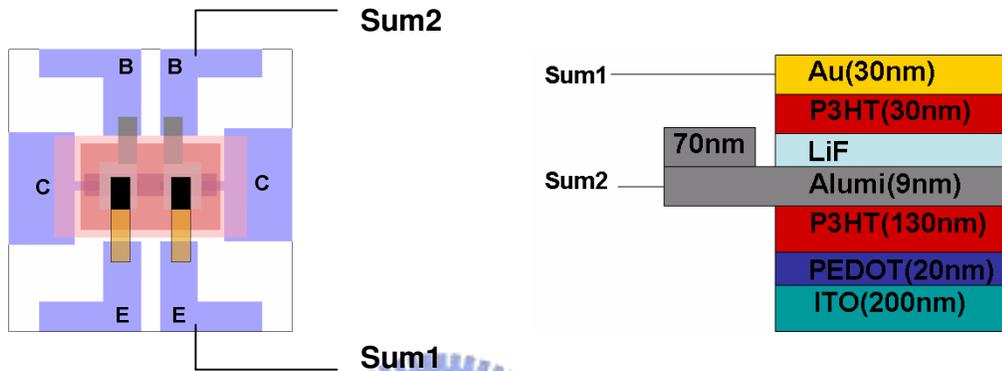


圖 3-3-1 Emitter-Base Diode

(2) Base Collector Diode (BC diode)：

Sum2 接地，Sum3 輸入電壓，電壓值由正到負，量測蕭基二極體的 IV 特性。

圖形如下，左下黑色部分為二極體有效區，面積為 4mm^2 。

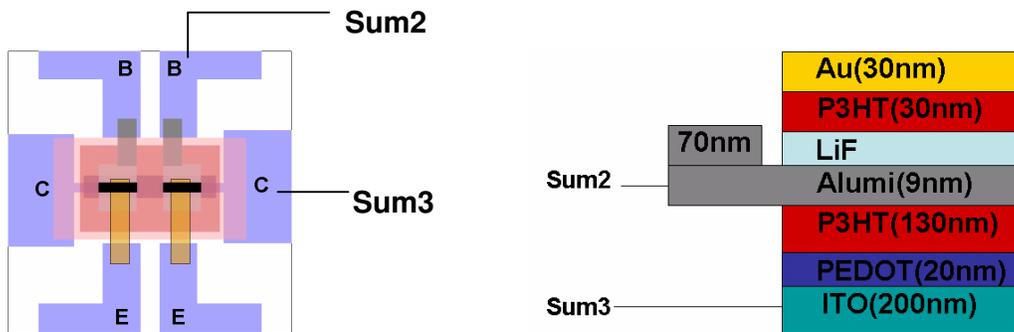


圖 3-3-2 Base-Collector Diode

(3) Emitter-Collector Leakage (EC diode)

Sum1 接地，Sum3 輸入電壓，電壓值由正到負，量測三極元件的漏電流。

圖形如下，左下黑色部分為三極元件有效區，面積為 2mm^2 。

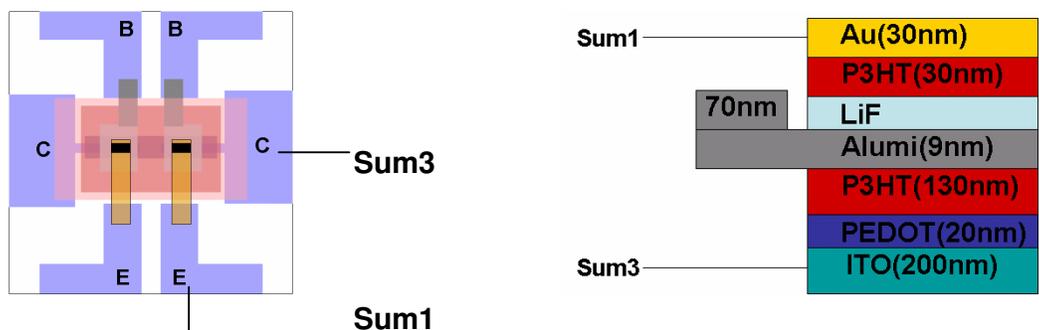


圖 3-3-3 Emitter-Collector Leakage

(4) Common Emitter Mode :

Sum1 接地，Sum 輸出電流，電流值由零安培開始，共輸出六個電流值，其間隔相同；Sum3 輸出電壓，電壓值由零到負。圖形如下，左下黑色部分為三極元件有效區，面積為 2mm^2 。

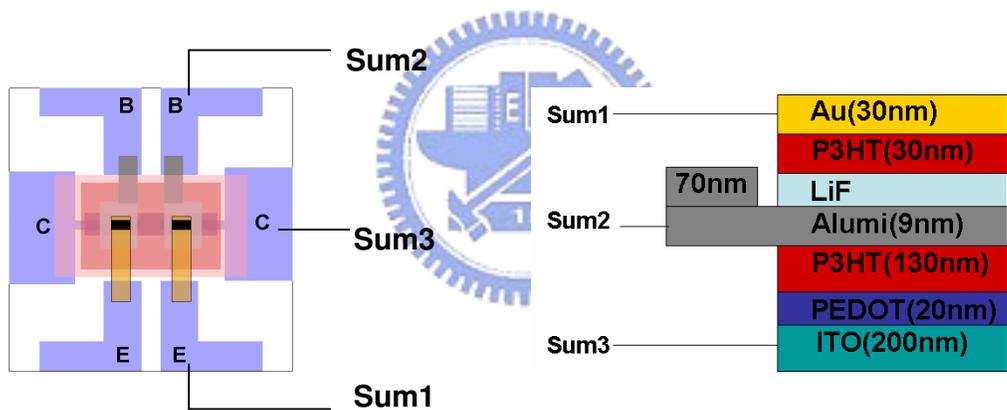


圖 3-3-4 Common Emitter Mode & Common Base Mode

(5) Common base mode :

Sum2 接地，Sum1 輸入電流，電流值由零安培開始，共輸入六個電流值，其間隔相同；Sum3 輸出電壓，電壓值由正到負。圖形如上，與 Common Emitter Mode 相同。

第四章 實驗結果分析

4-1 蕭基二極體量測

(1) Base-Collector diode

BC diode 是蕭基二極體界面(Schottky diode)，會因為施加偏壓的順逆而有不同的表現。當 Sum3 施加逆向偏壓時，龐大的能障使得電流很小，我們利用了這樣的特性來控制我們三極元件的 off 電流。逆向偏壓時的電流(以下簡稱 reverse current)越小，三極元件的 off 電流也越小，on/off 才會越好。於是 ITO-P3HT-AI 介面之間的平整度就相當重要。由於 ITO 的表面相當粗糙，於是我們嘗試了兩種方法來解決表面粗糙的問題：一、使用 O₂ Plasma 敲擊 ITO 表面使其表面粗糙度降低。二、再 ITO 上面旋轉塗佈一層高電阻的 PEDOT，降低 ITO-PEDOT 的表面粗糙度。得到結果如下：

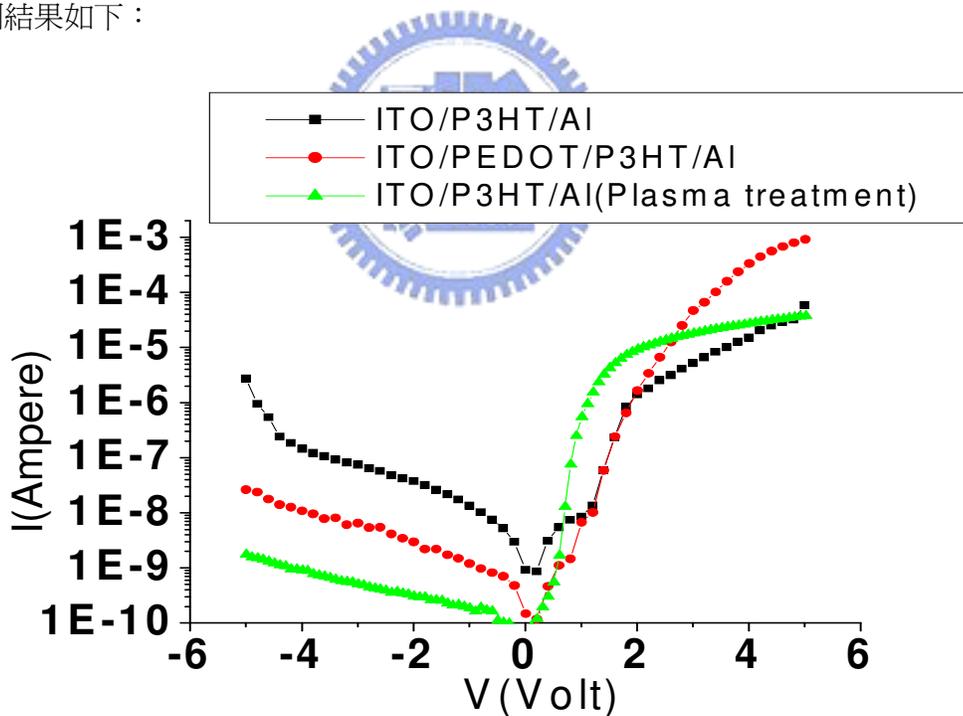


圖 4-1-1 不同製程的 Base-Collector Diode

我們可以得知改善介面的粗糙度的確可以降低逆向偏壓的電流，其中以 O₂ Plasma 的效果最佳。而以二極體的良率來看，最初 ITO-PHT-AI 的二極體良率則只 30%左右，但是使用 O₂ Plasma 和 PEDOT 後的二極體良率都很好，都在 90%以上。

(2) Emitter-Base diode

Emitter-Base diode 和 BC diode 一樣都是蕭基二極體接面(Schottky diode)。但是不同於對 BC Diode 的要求，我們需要 EB diode 來控制我們三極元件 on 的電流大小。當 Sum1 施加順向偏壓時，若電流越大，元件的 on 電流也會越大，三極元件的 on/off 的特性才會越好。於是 Emitter 的厚度就相當重要，不過在蒸鍍金屬 Au 時，金屬會滲入 Emitter，於是厚度也會有個最低極限。於是我們嘗試了不同的 P3HT 厚度對 EB diode 的影響，結果如下圖。在 4V 時已經可以達到數個毫安培的電流，此結果已經大大提升了元件的應用性。而 P3HT 阻擋金屬滲入的比 PVK 好，所以二極體的良率也從 20%(Al-PVK-Au)上升至 80%以上。

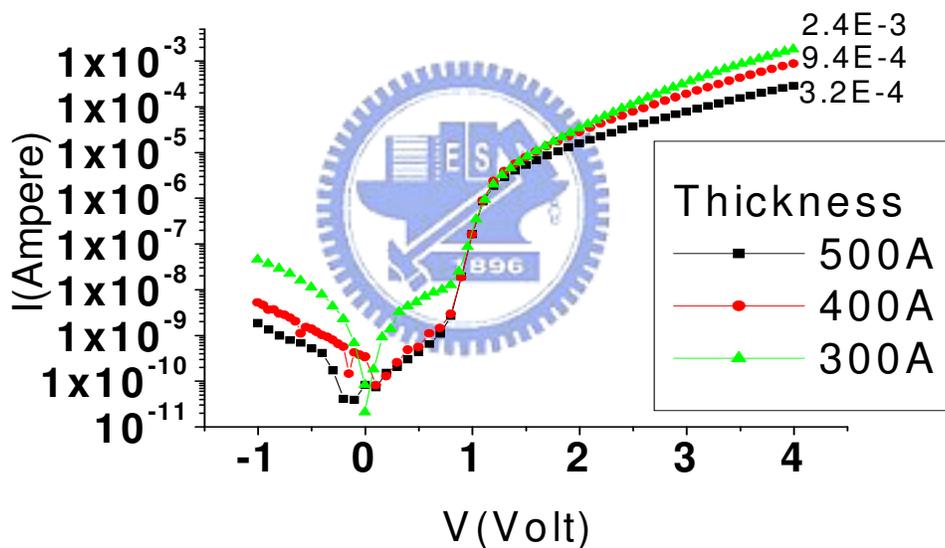


圖 4-1-2 不同厚度的 Base-Collector Diode

(3) Emitter-Collector leakage

Emitter-Collector leakage 就是三極元件的 off current。當我們在 Emitter 和 Collector 之間施加偏壓時，相當於對兩個串聯的蕭基二極體施加偏壓。當 Sum3 施加逆向偏壓時，等於是對 EB 施加正向偏壓和對 BC 施加逆向偏壓，由蕭基二極體的特性得知，此時大部分的壓差會落在 BC 之間的壓差，所以 EC 逆向偏壓的電流會近似於 BC 逆向偏壓的電流。

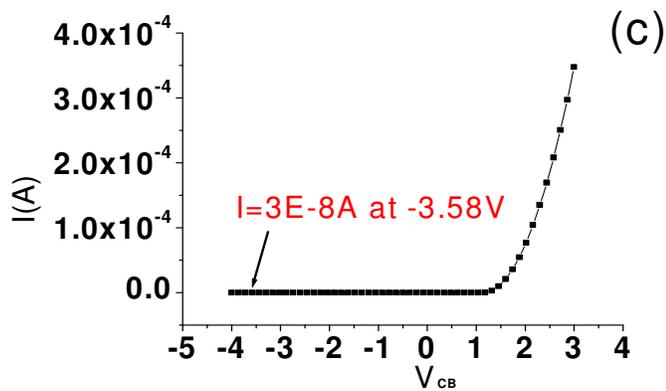
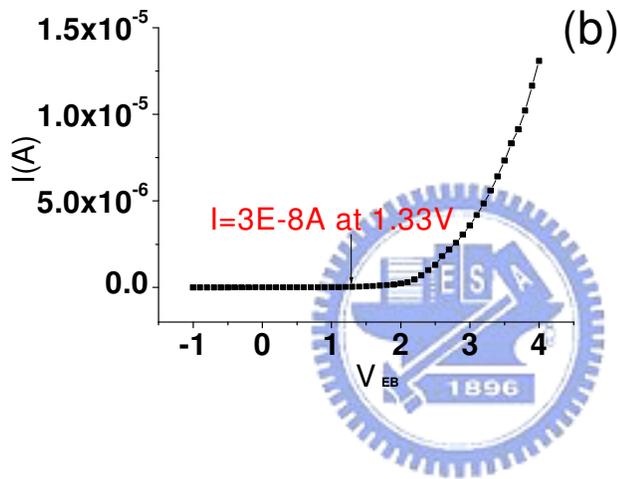
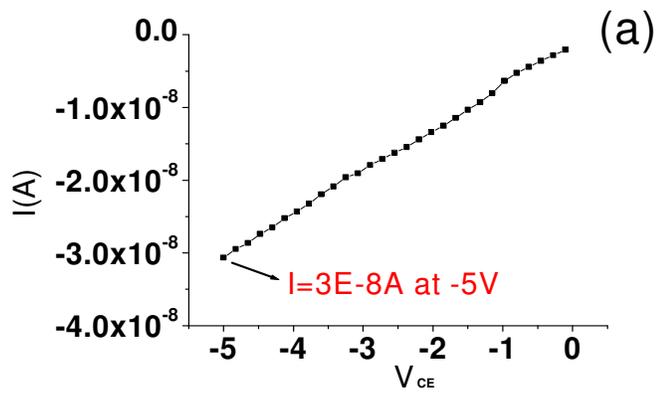


圖 4-1-3 三極元件的(a)EC 的 I-V 圖(b)EB 的 I-V 圖(c)BC 的 I-V 圖

由圖 4-1-3 得知， $I(V_{CE} = -5\text{V}) = I(V_{EB} = 1.33\text{V}) = I(V_{CB} = -3.58\text{V}) = 3 \times 10^{-8} \text{ A}$ ，此時 $|V_{EB}| + |V_{CB}| = 1.33 + 3.58 = 4.91\text{V} \sim |V_{CE}|$ ，非常合乎我們的預期。

而當 Base 的成膜是有縫隙而非完整的表面時，就會多出 ITO-PEDOT-P3HT-Au 的 Diode，其 IV 特性如下圖，由圖得知 $I(V_{CE} = -5V) = 1.5 \times 10^{-5} A$ ，此時 EC 之間的漏電流就會遠大於 BC 的逆向偏壓電流，由此可以肯定我們的 Base 鋁的成膜是相當完整的。

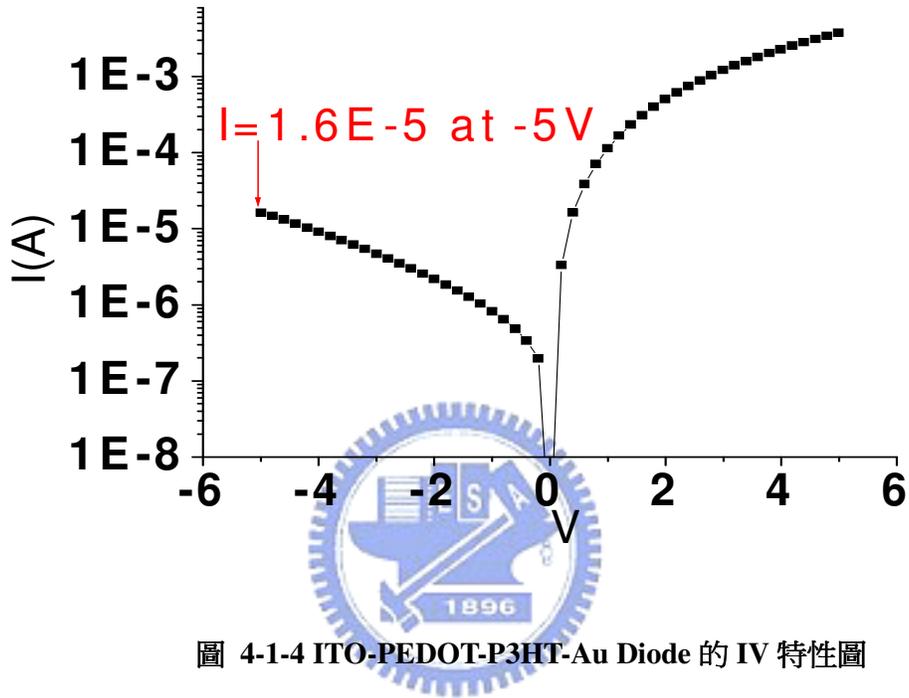


圖 4-1-4 ITO-PEDOT-P3HT-Au Diode 的 IV 特性圖

4-2 熱載子電晶體量測

由於對稱結構的 Emitter 和 Collector 的 HOMO 是一樣的，載子通過 Emitter 後的能量不易穿過 Base 到達 Collector。使用 Common Emitter Mode 量測，在 $V_{CE}=4V$ ，Base 輸出電流(I_B)= 4×10^{-5} 時 $Current\ Gain=I_c \div I_B=1.6 \times 10^{-7} \div 4 \times 10^{-5} = 0.004$ ，可以得知對稱結構的元件特性相當不好。

因此我們使用了絕緣層來增加載子通過 Emitter 的能量，一開始採用了製程容易的氟化鋰(LiF)，只須用熱蒸鍍就可以形成一層相當薄的膜值，厚度可以低到幾個 Å。我們嘗試了不同厚度的 LiF 來觀察其對元件的影響，由圖 4-2-1 的結果得知，一開始 Current Gain 隨著 LiF 的厚鍍而上升，但是超過 10Å 時，部份載子不能通過太厚的絕緣層，導致 Current Gain 下降。LiF 的確對我們元件有了相當大的幫助，其中 10Å 的 LiF 幫助載子到達 Collector 的電流比沒有 LiF 的元件提升了數百倍，在 $V_{CE}=4V$ ，Base 輸出電流(I_B)= 4×10^{-5} 時，Current Gain 也高達 0.6，如圖 4-2-2 顯示。

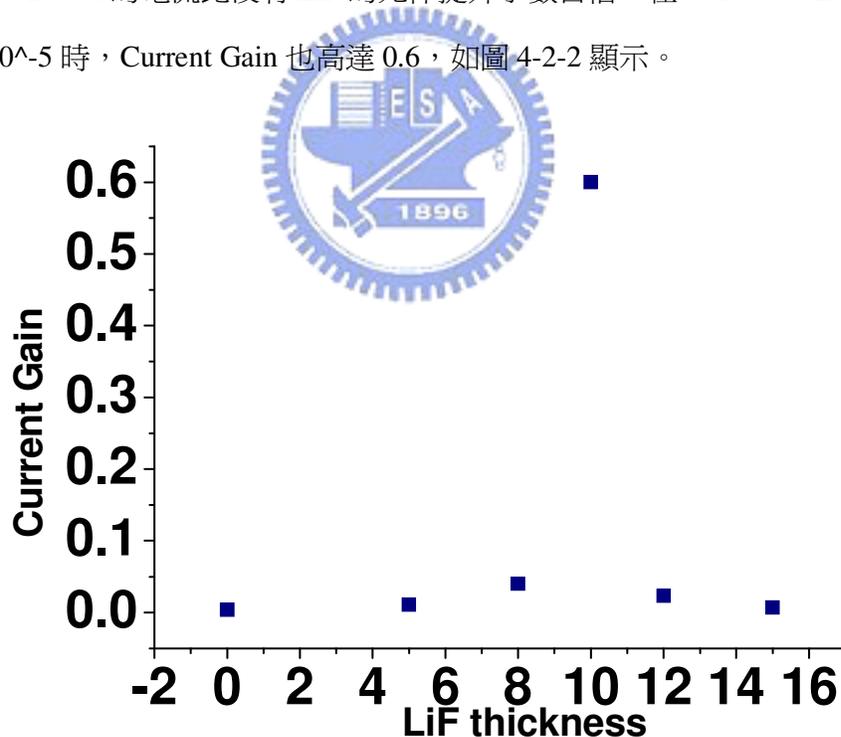


圖 4-2-1 LiF 的厚度對 Current Gain 的比較圖 (操作條件： $V_{CE}= -4V$ ， $I_B=5 \times 10^{-5}$)

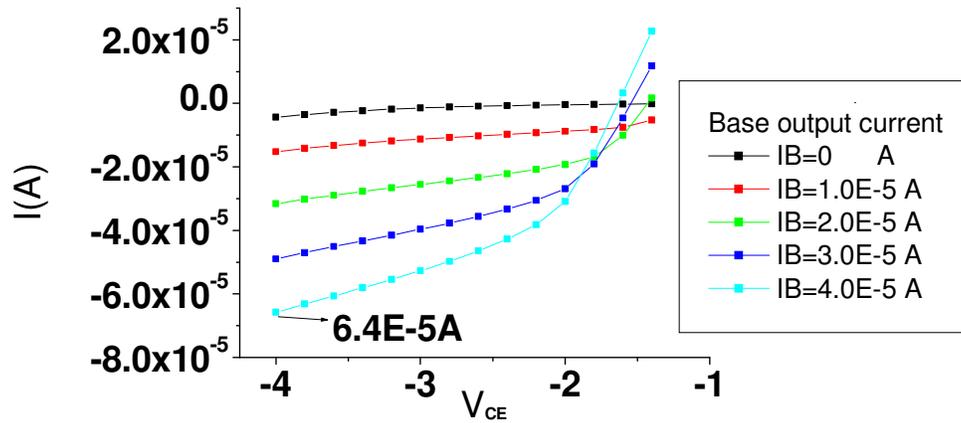


圖 4-2-2 LiF 的厚度=10Å 時 Common Emitter Mode

不過 LiF 的成膜是相當不均勻的，我們使用原子力顯微鏡(Atomic Force Microscopy) 觀察 LiF 的表面，如圖 4-2-3 顯示，原本鋁的表面粗糙度(rms)只有 7.84 Å，但是在 鍍上 LiF 之後， rms 就增為 17.02 Å(圖 4-2-4)，從圖可以看出其表面是呈現島狀的成 膜。而且有文獻指出[?]，鋁和 LiF 的介面會使 LiF 解離而產生 AlF 的鍵結，因此 LiF 對我們的元件並不是最好的選擇。

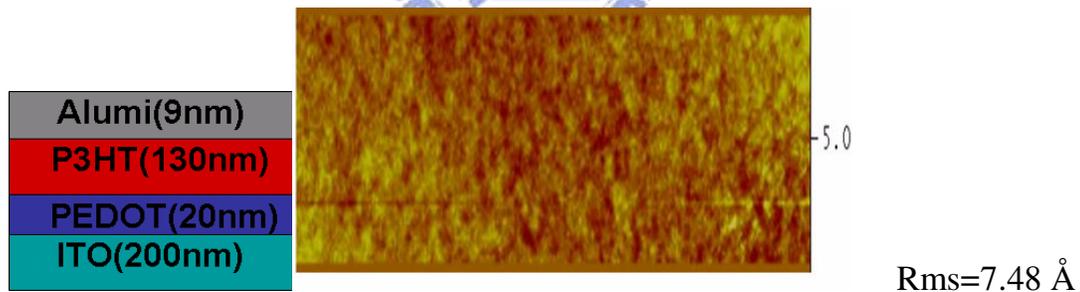


圖 4-2-3 鋁的結構示意圖和表面 AFM 圖

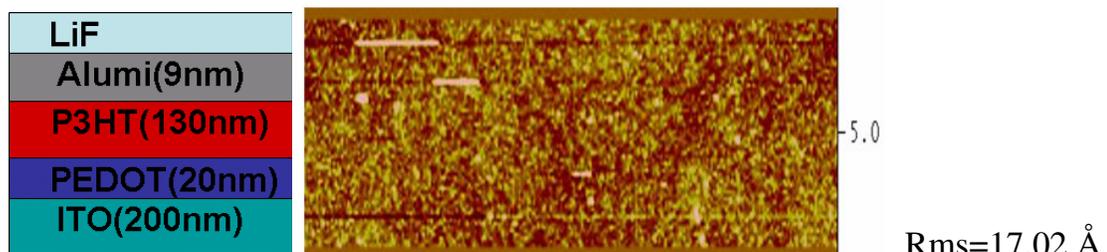


圖 4-2-4 LiF 的結構示意圖和表面 AFM 圖

接著我們使用了氧化鋁(Al_2O_3)，採用的方式就是當鍍完 Base 鋁時，讓 Base 曝露在空氣中 3 分鐘，發現氧化鋁(Al_2O_3)的效比 LiF 好，結果如圖 4-2-5 所示，Current Gain 已經提升至 0.4。但是鋁的氧化有一定的限制，當曝露在空氣中一段時間後，表面的氧化鋁(Al_2O_3)就會阻隔空氣不讓鋁在氧化[?]。因此我們再鍍上 LiF 來增加絕緣層的厚度並觀察其結果，一開始 Current Gain 隨著 LiF 的厚鍍而上升，在 LiF=7Å 時 Current Gain 已達 1.6(圖 4-2-6)，之後才漸漸下降。

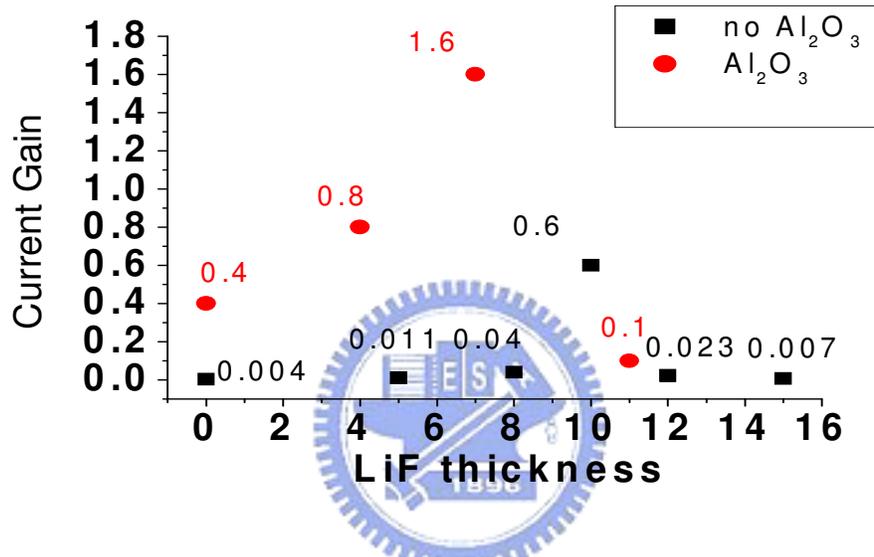


圖 4-2-5 氧化鋁+LiF 對 Current Gain 的比較圖 (操作條件： $V_{CE} = -4V$ ， $I_B = 1 \times 10^{-5}$)

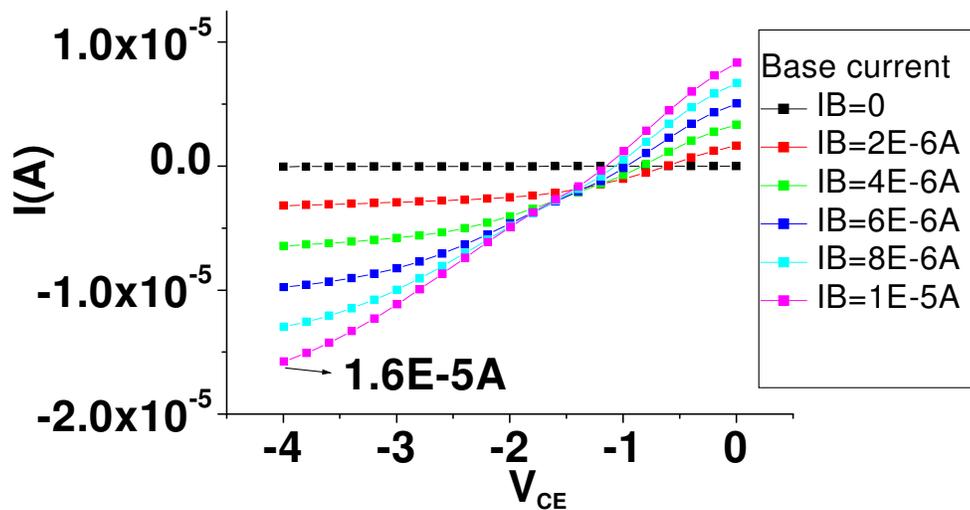


圖 4-2-5 氧化鋁+7Å LiF 時的 Common Emitter Mode

在找到了絕緣層最佳條件後，我們想要提升電晶體的 on current 讓電流足以驅動 OLED，提升元件的整合性。除了嚐試將 Emitter 變薄以外，還嘗試減少 P3HT 在 Xylene 的析出量，因為 P3HT 析出會有分子聚集的現象(aggregation)而導致載子遷移率(Mobility)降低，所以我們將配置好的溶液加溫提升 Xylene 的溶解度來防止 P3HT 析出。結果發現(圖 4-2-6)，EB diode 順向偏壓(以下簡稱 forward current)的電流提升後，Current Gain 也有明顯的提升，在 EB diode 的 forward current 在 4V 超過 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ 時，Current Gain 高達 **8.8**，此時到達 Collector 的電流密度也有 $22\text{mA}/\text{cm}^2$ ，如圖 4-2-7 所示。而在 Common Base Mode 的操作下(圖 4-2-8)，電流穿透率(transportation factor)高達 **0.931**，換算成 Current Gain 則是 $0.931 \div (1 - 0.931) = 13.7$ ，和 Common Emitter Mode 的結果相差不大，這也提升了數據的可信性。另外計算了電晶體的 on/off ratio(即 $V_{CE} = -10\text{V}$ 下， $I_B = 5 \times 10^{-5}\text{A}$ 和 $I_B = 0$ 時所驅動的 I_C 的比值)，也可以到達 1500 以上。

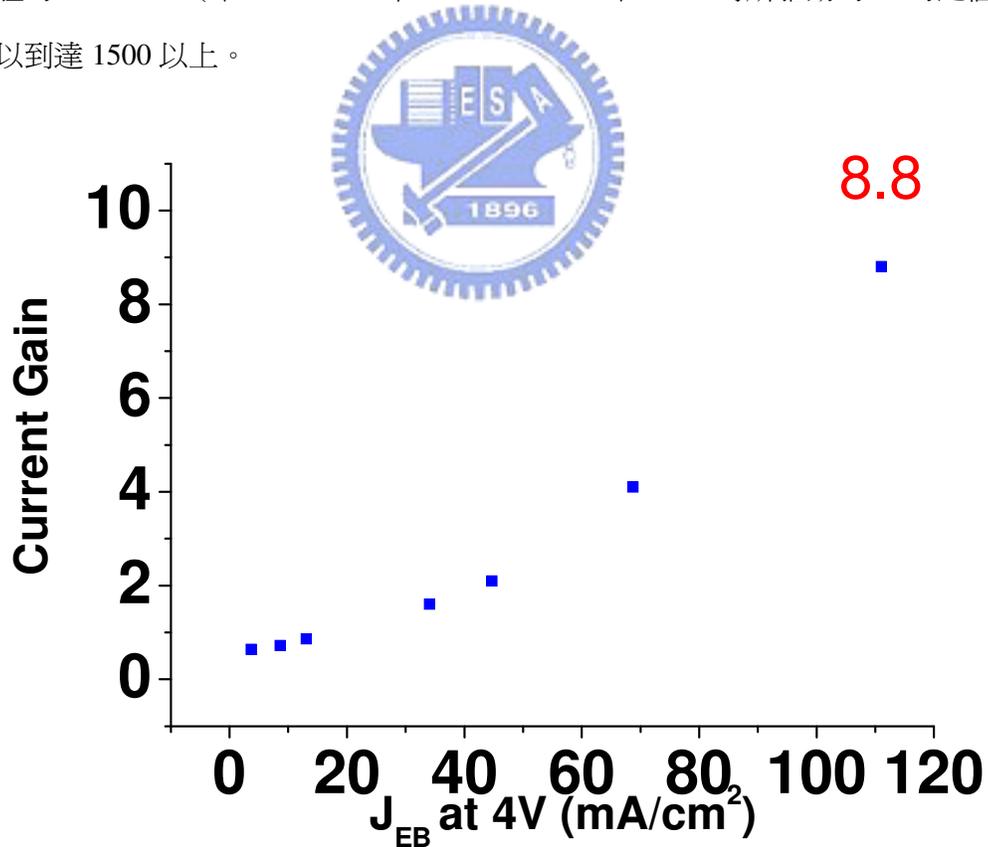


圖 4-2-6 J_{EB} 對 Current Gain 的比較圖(操作條件： $V_{CE} = -10\text{V}$ ， $I_B = 5 \times 10^{-5}$)

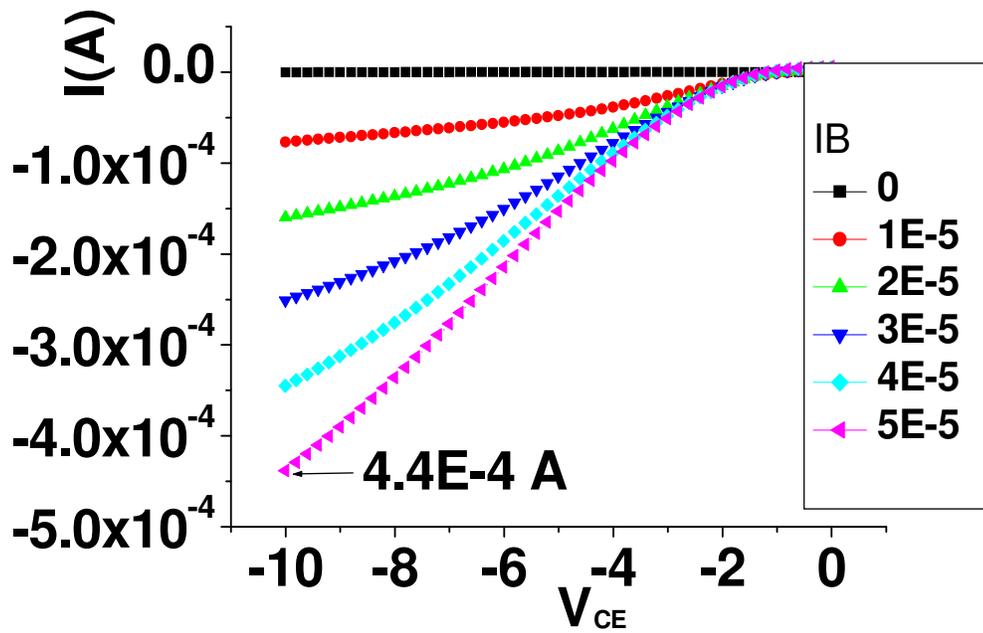


圖 4-2-7 電晶體的 $J_{EB} = 111 \text{mA/cm}^2$ at 4V 時的 Common Emitter Mode

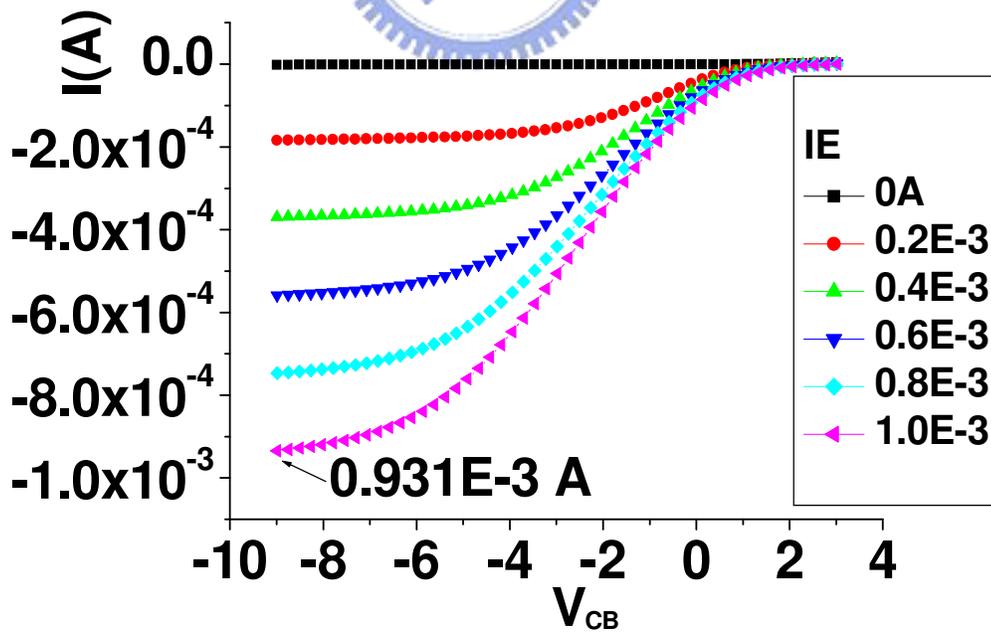


圖 4-2-8 電晶體的 $J_{EB} = 111 \text{mA/cm}^2$ at 4V 時的 Common Base Mode

然而我們在三十天後，再將上述的樣品拿去量測，發現 current gain 不但沒有下降，反而從 8.8 變為 40(圖 4-2-10)，原因可能有二：一、current gain 雖然變大，但是 on/ off 卻從 15000 下降至 65，是由於 EC 漏電流上升的原因，此時鋁可能因為 P3HT 重新排列而產生孔洞，元件不在單純的是熱載子電晶體。二、P3HT 可能有氧參雜而讓導電度上升，而讓元件更利於操作。

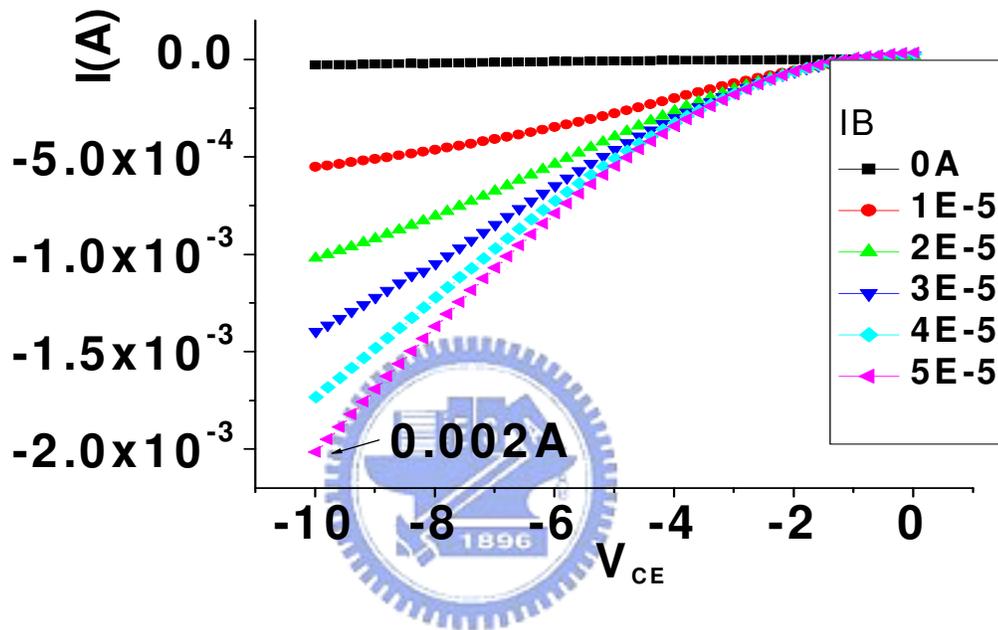


圖 4-2-9 同元件 30 天後電晶體量測 Common Emitter Mode

最後我們將 Emitter 改由 PVK 和 P3HT 混製而成的溶液來旋轉塗佈成膜，發現電流密度提昇了，EB diode 的 forward current 在 4V 已達 $156\text{mA}/\text{cm}^2$ ，比之前純 P3HT 還高，Current Gain 也從 8.8 升至 25，此時到達 Collector 的電流密度= $126\text{mA}/\text{cm}^2$ ，如圖 4-2-10 所示。然後我們將 Base 輸出電流提高，想觀察 Collector 可收集到最高的電流密度，如圖 4-2-11 所示，Current Gain 雖然些微下降到 16，但是到達 Collector 的電流密度已經高達 $560\text{mA}/\text{cm}^2$ ，on/off ratio 也達 1600 以上。這些條件都能輕鬆的驅動 OLED 或 PLED，而我的實驗也到此告一段落。

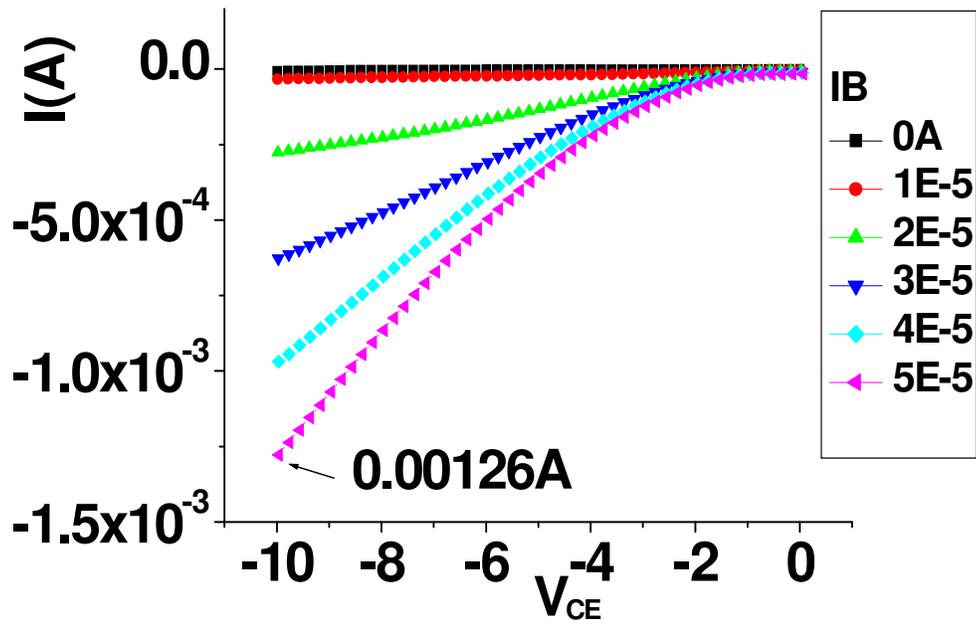


圖 4-2-10 Emitter 由 PVK:P3HT=5:1 配置的 Common Emitter Mode

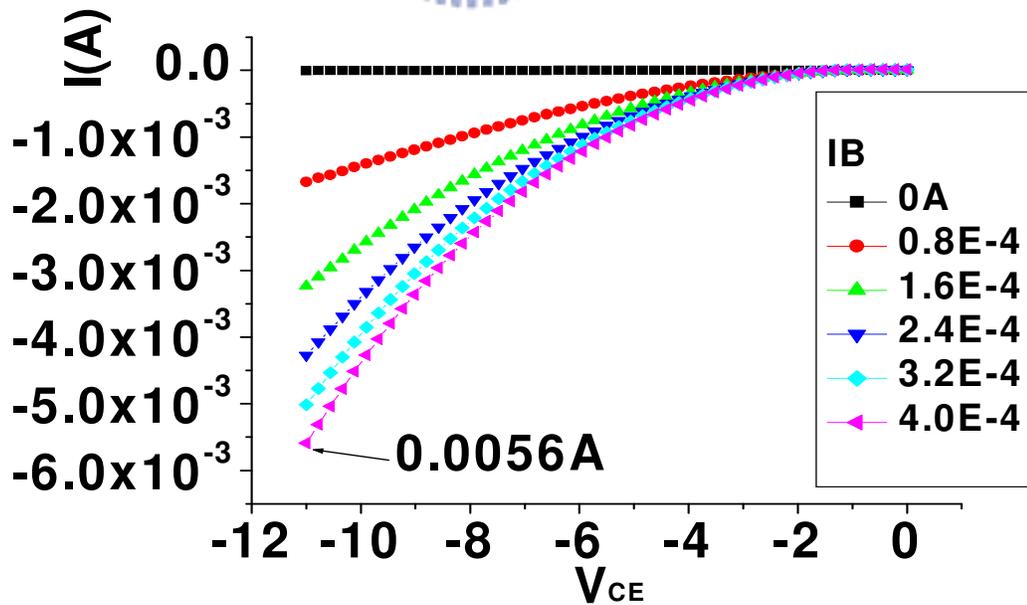


圖 4-2-11 輸出最大電流密度的電晶體 Common Emitter Mode

第五章 結論和未來展望

5-1 結論

相較於我們實驗室在 2004 APL 發表的成果，各項數據都有大幅度的成長：

	Current Gain	On/off ratio	Current density	良率
2004 APL 發表	25	15	0.6mA/cm ²	~30%
2007 五月成果	40	1500	560mA/cm ²	~70%

接著我們進一步來分析原因：

1. 在 ITO 和 P3HT 之間加上一層 PEDOT 能降低表面粗糙度，這改善了兩件事：
 - (1)提升 BC diode 的良率→ 提升三極元件的良率，
 - (2)也降低了 diode 的 reverse current→降低三極元件的 off current。
2. 使用 P3HT 取代 PVK 來當 Emitter 有機高分子層，因為 P3HT 比 PVK 更容易阻擋金屬滲入高分子層，這也改善了兩件事：
 - (1)提升 EB diode 的良率→提升三極元件的良率，
 - (2)Emitter 可以很薄而增加了 diode 的 forward current→增加三極元件的 on current。
3. P3HT 在甲苯(Toluene)和二甲苯(Xylene)的溶劑裡面可以輕易做出低濃度的飽和溶液濃度。低濃度可以製作出很薄的膜，飽和溶液又不會跟底下的 Collector 有機高分子層互溶。有效防止互溶→提升三極元件的良率
4. 由於氟化鋰(LiF)和鋁(Al)會產生反應而形成 AlF，而且氟化鋰的成膜相當不均勻，而改用了氧化鋁後就不用有上述兩件事情發生，有效的絕緣層就能幫助載子順利通過 Base 來到 Collector→提升三極元件的 Current Gain。

5-2 未來的方向

雖然我們的研究已經有不錯的成果，但是仍然有很多地方是我們不明瞭和需要要改進的地方，以下一一討論：

1. 由於 ITO 表面不平整，我們使用 PEDOT 讓表面變得較為平整，這是一個不錯的方法。但是之前的實驗結果顯示，用 O₂ Plasma 來打平 ITO 表面的結果更好，只是因為當時儀器故障而沒有繼續使用。
2. 由於氧化鋁製作的方法是讓鋁在空氣中氧化，再度上 LiF 補足絕緣層的厚度，這是一個相當粗糙的作法，之後可以嘗試鋁暴露在空氣不同時間下產生不同厚度的氧化鋁來當作絕緣層，而不需要 LiF。或者可以嘗試此使用 E-beam 鍍上氧化鋁。
3. 目前 EB diode 的 on current 還不是相當的穩定，Emitter 層在同樣濃度和轉速下形成的 EB diode 會有不同的 forward current，原因可能在於 P3HT 旋轉塗佈前的溫度，和旋轉塗佈時的溫度，這些最佳條件都需要進一步去得知。
4. 這種 P3HT-Al-P3HT 的對稱結構應該不是熱電洞電晶體最佳結構，Emitter 還是要有高一點的 HOMO 來提升載子的能量。我們可以嘗試以下幾種方法：
 - (1) 使用 Al-PVK-P3HT-Au 的雙層結構，但是要避免 PVK 溶掉底下的 Collector，而 PVK 也要有適當的 anneal 條件來防止被上面的 P3HT 溶掉。
 - (2) 也可以嘗試用有機小分子，小分子只需蒸鍍因此不用擔心互溶的問題，而且它的載子遷移率也比較高。例如 Al-NBP(HOMO 5.8)-Pentacene (HOMO 5.1) -Au 的結構【8】。
 - (3) 金(功函數為 4.7)和 emitter(HOMO 幾乎都在 5.1 以上)之間有一個能障存在，在蒸鍍金(Au)之前，先蒸鍍一層絕緣層，可以增加金(Au)的功函數，而提升 EB 的 forward current。
 - (4) 在金和 emitter 之間塗佈上一層 PEDOT(功函數 5.2)也可以降低介面的能障。

5. 我們在元件完成後經 30 天在量測時發現，有些元件的 Current Gain 不降反升，而且操作電壓也從 10V 下降至 5V 就可以達到相同的電流密度。不過此時的三極元件會出現兩種情況：

(1) EC leakage current \gg BC reverse current(表示 Base 是有孔洞而非完整的表面)：

其中 BC diode 特性維持不變，但 EB diode 的 forward current 下降，此時三極元件的 on/off ratio 會下降，這種有孔洞的 base 不是我們想要的元件，所以暫時不做進一步的討論。

(2) EC leakage current 近似 BC reverse current(表示 Base 還是完整的表面)：

其中 BC reverse current 上升，但是 EB diode 的 forward current 也上升，這時三極元件的 on/off ratio 卻也上升，推測原因應該是 P3HT 的導電度上升了讓元件的特性變得更好。這項發現對我們將來的元件會有相當大的幫助，如果能確實找到真正的原因和最佳的條件，應該會有更進一步的突破。

6. 如果元件每一層的接面可以比較緻密的話，特性應該就會變得更好。我們可以嘗試施加壓力的方式讓每一層的接面能夠變得更緻密。

7. 還有很多參數或製程方式仍未確定，例如：Base 的材料、厚度、鍍率、電阻率的正確值，金(Au)的最佳鍍率和厚度，EBC 倒過來的製程，元件的幾何構造…等，都有待我們去做進一步的研究。

參考文獻

- [1] A. Tsumura, H. Koezuka, and T. Ando, *Appl. Phys. Lett.* **49**, 1210 (1986)
- [2] M. S. Meruvia and I. A. Hümmelgen, M. L. Sartorelli and A. A. Pasa, W. Schwarzacher, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 3978 (2004)
- [3] Yu-Chiang Chao and Syuan-Ling Yang , Hsin-Fei Meng Sheng-Fu Horng *Appl. Phys. Lett.* **87** , 253508 (2006)
- [4] V. Bulovic and S. R. Forrest, “*Semiconductors And Semimetals*” **65**, 3 (2000)
- [5] *High-Speed Semiconductor Devices* Edited by S.M.SZE
Wiley-INTERSCIENCE ISBN:0-471-62307-5
- [6] KWOK K. NG “COMPLETE GUIDE TO SEMICONDUCTOR DEVICES” 2nd Edition, Wiley-Interscience Press, New York, 2002, pp.289-293.
- [7] E. Rosencher, P. A. Badoz, J. C. Pfister, F. Arnaud d’Avitaya, G.. Vincent, and S. Delage, *Appl. Phys. Lett.* **49**, 271 (1986)
- [8] Chuan-Yi Yang, Tzu-Min Ou, Shiau-Shin Cheng, and Meng-Chyi Wu
APPLIED PHYSICS LETTERS **89**, 183511 (2006)