

知識天地

高效能雙極性有機薄膜電晶體之研製

朱治偉助研究員（應用科學研究中心）

過往由於受限於載子遷移率過低，有機薄膜電晶體的發展並未能夠取代傳統無機薄膜電晶體的製程，不過隨著近年來有機薄膜電晶體的載子遷移率已能與氫化非晶矽薄膜電晶體比較，有機薄膜電晶體在近十年來已有相當多的研究團隊投入發展。在薄膜電晶體的應用上，雙極性傳輸（ambipolar conduction）是一非常重要且基本的特性，特別是在一般傳統無機薄膜電晶體的使用上。不過在以往有機薄膜電晶體的相關報導中，有機材料通常被視為僅具備單一載子（unipolar）的傳輸特性，其中常見的小分子材料有 P 型的 $C_{22}H_{14}$ （pentacene）與 n 型的 fullerene（C60）等，而常見的高分子材料則有 P 型的 Poly(3-hexylthiophene)（P3HT）與 n 型的 Phenyl-C₆₁-Butyric-Acid-Methyl-Ester（PCBM）等，因而在過去有關有機薄膜電晶體的研究中，研究人員通常將提升單一載子遷移率（mobility）視為首要目標，也因此帶動近年來在新材料合成與元件結構的改善上的發展。

事實上，在最近有關有機薄膜電晶體之雙極性傳輸研究中有研究團隊發現，影響該有機薄膜電晶體是 p 型或 n 型的因素，除了通道層有機材料之外，還有一個關鍵因素是在閘極介電層之上[1]。過去一般常見的有機薄膜電晶體是以 p 型為主，除了因為 n 型有機材料在大氣中較不穩定易受水氧影響而較難以製備外，在閘極外加偏壓下，電洞的累積比起電子的累積更容易形成，因此一般常見的有機薄膜電晶體常常是僅具 p 型通道的特性。據研究中發現，位於閘極介電層與有機半導體通道層間之官能基是造成電子之捕捉（traps）捕缺的主因，因此提出以無捕陷（trap-free）的高分子層來修飾二氧化矽（SiO₂）的表面，進而使得 n 型通道更易產生，使 n 型有機薄膜電晶體的製作更加簡易。欲實現雙極性有機薄膜電晶體，有以下數種方式，其一為直接利用 p 型與 n 型雙層（bi-layer）的材料來製作，此種方式較適合小分子材料以熱蒸鍍（thermal evaporation）的方式來進行；其二為利用混合（blend）的方式來製作，此法將 p 型與 n 型之材料以溶液製程互混（適合高分子）或共鍍（適合小分子）的方式製作；其三則是僅利用單一有機半導體而能製作出雙極性傳輸的特性，其中此法可減少製程的步驟與降低製程的困難度，目前常見以此法製作雙極性有機薄膜電晶體有以下幾種方式（一）單晶（single crystal），由於單晶的半導體材料沒有分子與分子間的晶粒邊界（grain boundary），而這些晶粒邊界通常是捕陷態位（trap states）形成的主因，因此元件可獲致極高的載子遷移率[2,3]。（二）使用窄能隙（narrow band gap）的材料，一般常見的有機材料其能隙約為 2~3 eV，因此無論搭配的源/汲極電極（source/drain electrodes）其功函數為高或低，皆會使得電子或電洞其中一方與有機半導體通道層之能障過大（大於 1 eV），因此若能發展窄能隙之有機材料，將會使得雙極性傳導特性更容易產生[4]。（三）使用高/低功函數金屬電極，在同一個元件中同時使用高/低功函數的金屬（e.g. Au/Ca）來作為電極，可讓電子與電洞皆能夠提升注入至通道層中的能力[5,6]。

不過上述幾種製作的方式皆存在著製程步驟繁雜與有機半導體材料取得的問題，因此為使製程簡易又能用現有的有機半導體材料，本實驗室在雙極性有機薄膜電晶體之研究方面著重在兩個關鍵的介面（interface）上，其一是閘極介電層與有機半導體層間之介面，其二則是有機半導體層與源/汲極電極間之介面。我們利用單一有機半導體層（e.g. pentacene），並在閘極介電層與通道層間用高分子材料為介電層或修飾層（e.g. PMMA）來降低電子的捕陷，此一有機高分子修飾層可減少閘極介電層與有機半導體間之電子捕陷，使通道之產生更加容易；之後再搭配超薄奈米微結構化合物（e.g. LiF）作為源/汲極電極與有機半導體層間之插入層，由於此奈米微結構化合物插入層相當薄（小於 1 nm），這種極薄的厚度會造成一不連續薄膜，亦即有許多孔洞分布於薄膜間，因此電子與電洞皆可藉由此薄膜進入通道層中，圖一為此雙極性有機薄膜電晶體的元件結構示意圖，其中放大之部份為超薄奈米微結構化合物所造成的不連續介面其載子注入情形。其中超薄化合物可以是鹼鹵族化合物（例如：氟化鋰、氟化銻）或碳酸鹽類（例如：碳酸銻）或是金屬氧化物（例如：氧化鎂）或是極薄低功函數之金屬（例如：鈣）與有機絕緣體（例如：聚甲基丙烯酸甲酯）等，利用耐米以下尺度之厚度所造成之不連續介面而使得雙極性載子皆可由源電極/汲電極注入至有機主動層中，進而達到雙極性傳輸的特性，且因僅利用單一半導體層作為有機通道層，以及利用超薄奈米微結構化合物作為插入層可降低介面能障進而有利載子的注入，因此可大幅降低與簡易製程之步驟。

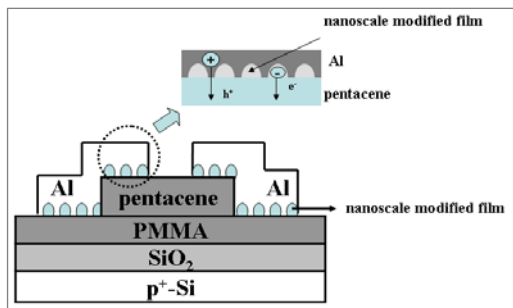


Figure 1. A schematic cross-section configuration of our top-contact OTFTs.

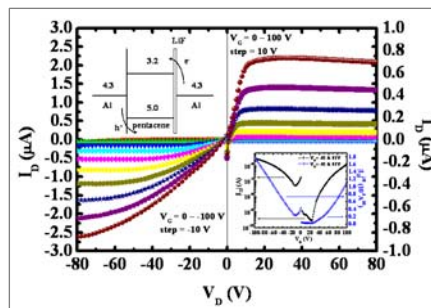


Figure 2. Drain-source current (I_{DS}) as a function of drain-source voltage (V_{DS}) of ambipolar pentacene FETs with LiF/Al as bi-functional electrodes at various gate voltages in p- and n-channel operations.

圖二所示是以 LiF 作為超薄奈米微結構化合物插入層之元件電性，其中 LiF 的厚度相當薄（小於 1 nm），可觀察到 N 型與 P 型的調制現象並可明顯區別其線性區與飽和區，由電流與電壓的 output 與 transfer 特性可萃取出載子遷移率約為 P 型即電洞 1×10^{-2} 與 N 型即電子 9×10^{-3} cm^2/Vsec ，其中插入之左上圖為能帶示意圖。其中 N 型即電子的 mobility 與本實驗室之前未加 LiF 的元件相比增加約 10 倍，此外 P 型即電洞的 mobility 亦未有顯著的抑制，意即插入此一超薄奈米微結構化合物不僅可以增加 N 型的載子遷移率，更不會影響原有 P 型載子應有的表現。本實驗室另外亦以 Cs_2CO_3 作為超薄奈米微結構化合物插入層，發現極薄的 Cs_2CO_3 一樣具備雙極性傳輸的特性，其 N 型載子遷移率表現較 LiF 之元件佳，P 型電性亦未受到抑制。此外亦在實驗結果中觀察到隨著此插入層厚度增加，無論 N 型與 P 型之載子表現皆受到影響而衰減，發現整體元件特性在插入層厚度小於 1 nm 內有最佳化之表現。此多功能性的電極不僅大幅減低製程步驟與複雜度，又增加了有機電晶體的應用層面。

結論

本實驗室已成功發展出製作高效能之雙極性有機薄膜電晶體，藉由在兩個重要的介面利用修飾層與插入層，無須繁雜的多道製程，即可在單一半導體元件中實現雙極性的特性，可大幅減低製程步驟與複雜度，未來目標是提升電子與電洞的載子遷移率進而使雙極特性更加匹配，以使雙極性元件的應用更加簡便與可實用化。

參考文獻

- [1] L. L. Chua, J. Zaumseil, J. F. Chang, E. C. W. Ou, P. K. H. Ho, H. Sirringhaus, and R. H. Friend, *Nature (London)* **434**, 194 (2005).
- [2] T. Takahashi, T. Takenobu, J. Takeya, and Y. Iwasa, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 033505 (2006).
- [3] R. W. I. de Boer, A. F. Stassen, M. F. Craciun, C. L. Mulder, A. Molinari, S. Rogge, and A. F. Morpurgo, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 262109 (2005).
- [4] E. J. Meijer, D. M. DeLeeuw, S. Setayesh, E. Van Veenendaal, B. H. Huisman, P. W. M. Blom, J. C. Hummelen, U. Scherf, T. M. Klapwijk, *Nat. Mater.* **2**, 678 (2003).
- [5] J. S. Swensen, C. Soci, and A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 253511 (2005)
- [6] R. Schmechel, M. Ahles, H. von Seggern, *J. Appl. Phys.* **98**, 084511 (2005).

※各期知識天地文章請逕於本院網頁：<http://www.sinica.edu.tw/>「常用連結」之「週報〈知識天地〉」項下瀏覽。※