

以聚合物 PMMA 為絕緣材料研製有機薄膜電晶體之研究

蘇炎坤*、黃琮訓、王伯彰

成大微電子所、電機系、尖端光電中心

Applied Physics Letters 91, 092116 (2007)

簡介

本文詳細探討使用聚合物PMMA為絕緣材料來研製五環素有機薄膜電晶體。本實驗中，以甲苯為PMMA溶劑，且理想濃度為8 wt%。在X-Ray及AFM的分析上，我們發現五環素薄膜成長在PMMA上所呈現出的品質比成長在二氧化矽來的高。五環素成長在PMMA的晶格大小為33.96 nm，顆粒大小大約在1000~1500 nm。在電特性的表現上也比以二氧化矽為絕緣層來的好，由實驗數據可得到載子移動率為0.241 cm²/V-s，開/關-電流比10⁴倍，啟動電壓大約為-6.3V。



有機材料現今廣泛的被使用在電子元件上，譬如發光二極體¹、薄膜電晶體^{2,3}、光檢測器等等⁴。在製作有機電子元件，由於多樣化的材料以及製作方法，且有著驚人的特性，現在很多研究機構紛紛投入這塊領域。在有機薄膜電晶體的特性改善上，已有很多材料、結構、甚至比較特別的處理方式陸續被研究發表出來。目前有機薄膜電晶體的特性成果幾乎快超越廣泛應用在LCD上的非多晶矽薄膜電晶體，載子的移動率以及開/關-電流比分別已超越了1 cm²/V-s及10⁸。⁵⁻⁷

介電層的表面特性，例如表面自由能(γ_s)⁸、晶格大小、結晶顆粒大小及表面粗糙度(R_{rms})等等，將是改善有機薄膜電晶體電特性的重要指標。然而聚合物本身的一些特有優勢，例如可撓曲、親水性、簡易的製程步驟及低成本，使聚合物有機會取代無機介電材料。因此除了研究介電材料的表面特性外，探索聚合物介電材料成長在有機薄膜電晶體以及其相對的特性是一件非常有趣的研究。

在本文中，為了比較PMMA當介電層的元件特性，我們以PMMA來取代傳統的SiO₂介電層並研製元件來加以分析其轉換特性。本實驗使用X-Ray及AFM來加以分析五環素成長在PMMA的薄膜品質，並以SiO₂介電材料所製作的有機薄膜電晶體來做比較。在本文中也詳細做了五環素及介電材料之間的表面自由能的探討。

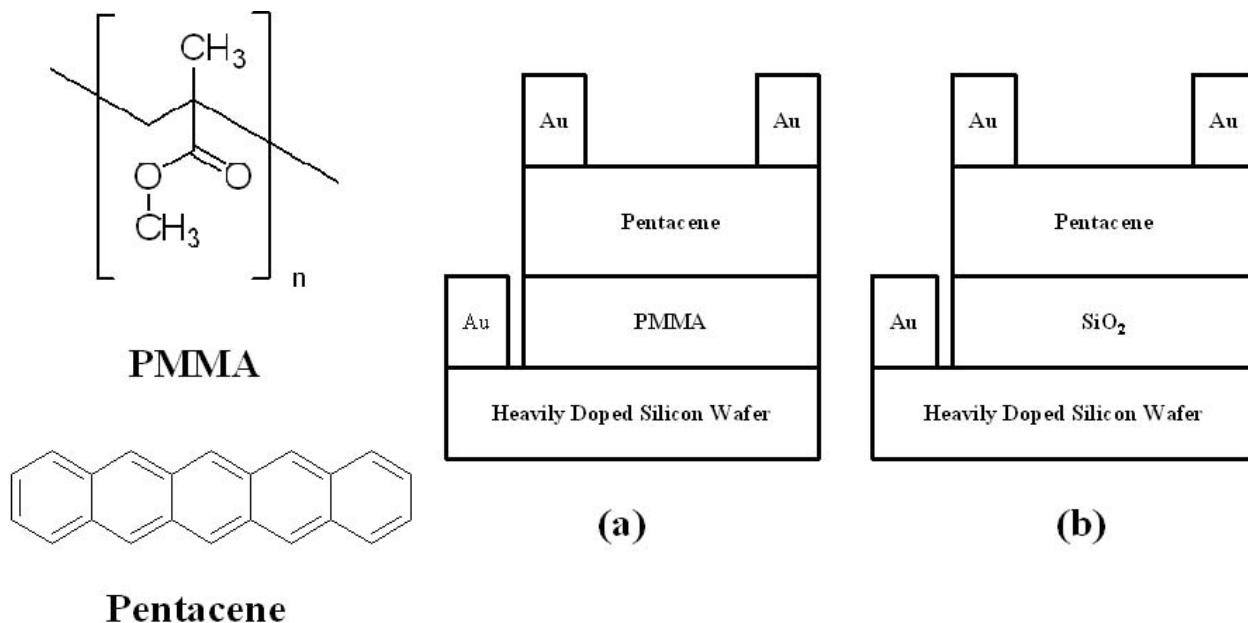
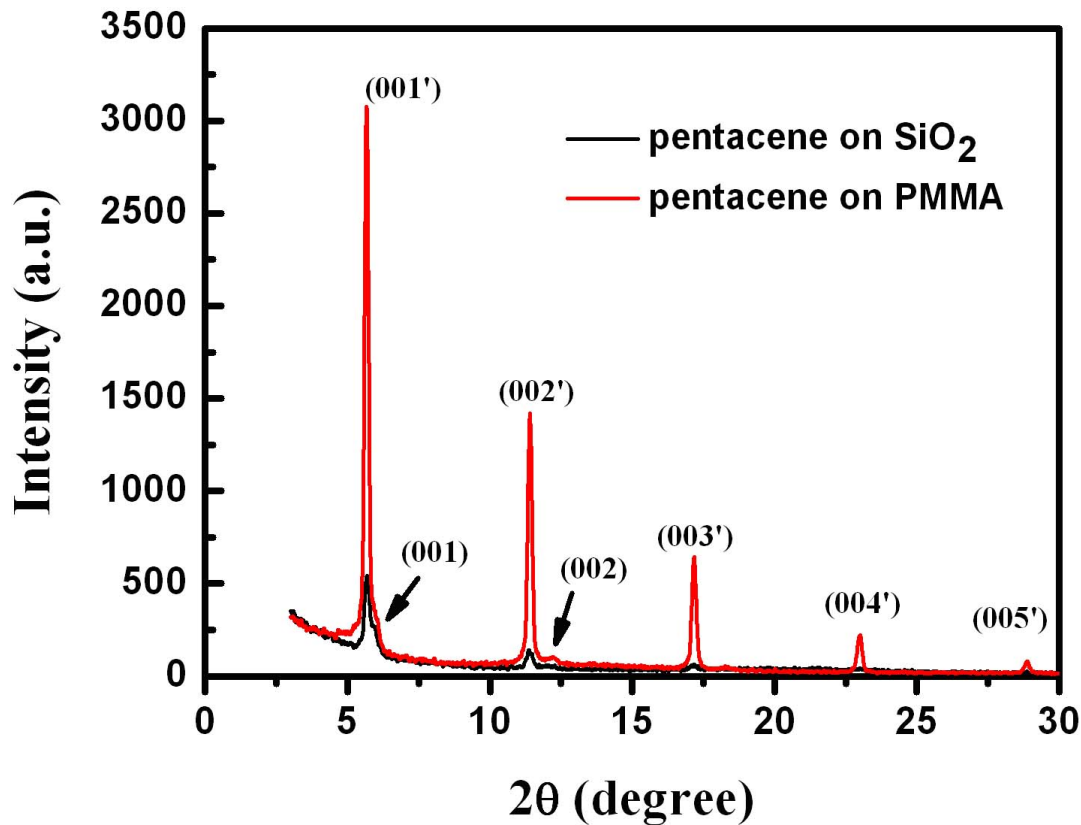


圖1 PMMA及SiO₂分子結構圖，(a)PMMA為絕緣層之有機薄膜電晶體結構，(b)SiO₂為絕緣層之有機薄膜電晶體結構。

圖1為本實驗有機薄膜電晶體結構，其介電層分別為PMMA及SiO₂兩種。我們所使用的PMMA(分子量平均為996,000)溶劑為甲苯且理想濃度為8 wt%，之後以旋轉塗布的方式將PMMA塗布在高參雜濃度的n-type矽基板上，之後放置在加熱盤上以100 ° C烘烤1小時。我們也以熱成長方式在高參雜濃度的n-type矽基板上成長300 nm SiO₂。圖1的分子結構圖分別為PMMA及五環素。我們藉由真空熱蒸著技術在SiO₂以及PMMA上成長五環素 60 nm，其成長鍍率及真空壓力分別設定在0.5 Å/s及5×10⁻⁶ Torr。成長完五環素之後，再藉由metal mask定義出圖形且成長一層 200 nm的金(Au)當電極，其元件通道長度、寬度分別為 50及1000 μm。本實驗使用X-Ray 來研究五環素成長在PMMA及SiO₂上的薄膜品質，使用X-Ray的光源為CuKα radiation(波長 1.5406 Å)。在五環素的晶粒大小及粗糙度量測上，我們是使用AFM來觀察。在表面自由能的量測



上，

圖2 五環素成長於PMMA及SiO₂之X-ray光譜繞射圖。

我們是使用兩種不同的液體H₂O、di-iodomethane 滴在表面上以量測接觸角度，之後再推算出表面自由能。薄膜電晶體電特性是使用 Keithley 4200 系統量測。

圖2為五環素成長在PMMA及SiO₂的X-Ray繞射光譜圖，從圖2可以發現五環素成長在PMMA上的繞射強度遠大於五環素成長在SiO₂的繞射強度，這意味著成長在PMMA上的五環素，其晶格品質遠比成長在SiO₂來的好。由圖2我們也發現五環素成長在PMMA及SiO₂的薄膜都有著兩個主要的波峰，其分別為薄膜晶相(thin film phase 00l)及三斜晶相(triclinic bulk phase 00l')所貢獻^{9,10}。我們可以藉由晶格理論(paracrystal theory)¹¹及三斜晶相的波形來推算出垂直於(00l')面的晶格大小，以下為計算之方程式：

$$(\delta s)^2 = (\delta s)_c^2 + (\delta s)_H^2 = \frac{1}{L_{kk}^2} + \frac{\pi^4 g_H^4 m^4}{d_{kk}^2} \quad (1)$$

其中

$$\delta s = \frac{2 \cos \theta \delta \theta}{\lambda} \quad (2)$$

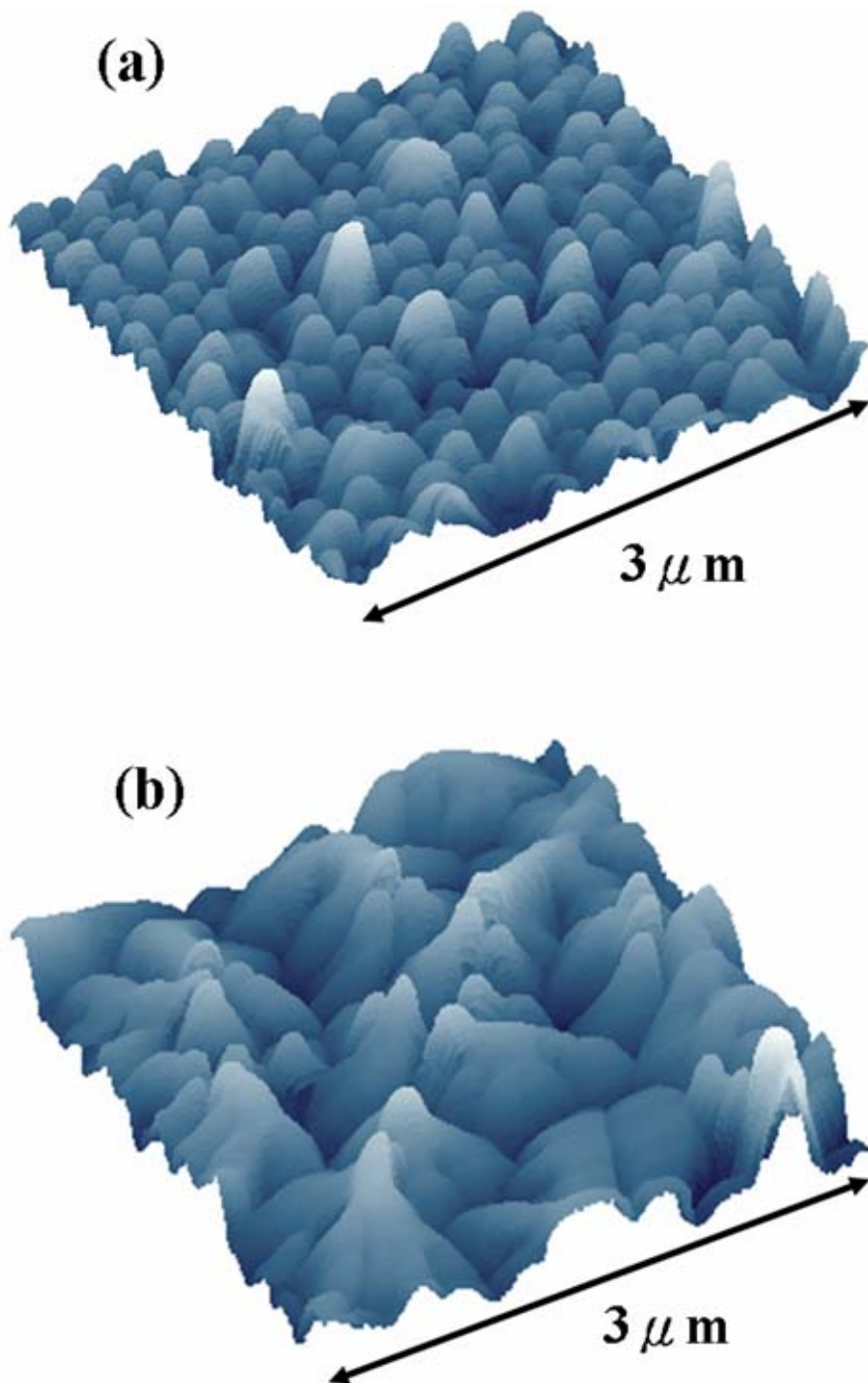


圖3 五環素成長於PMMA及SiO₂之AFM 3D影像圖。

λ 為X-ray的波長， θ 為繞射角度， $\delta\theta$ 為弧度， $(\delta s)_c$ 為晶格常數， $(\delta s)_\Pi$ 為晶格扭曲常數， m 為繞射常數， d_{hkl} 為晶格面(hkl)平均距離， L_{hkl} 為垂直於晶格面(hkl)的平均晶格大小， g_{Π} 連續晶格面之扭曲程度。我們可以藉由繞射波峰的半高寬(full widths at half maximum)以及文獻所記載的演算方法^{8,9}來推算出薄膜的平均晶格大小。本實驗中，我們所推算出五環素成長在PMMA及SiO₂的晶格大小分別為33.96及12.8 nm。這也證明了當五環素成長在PMMA所得到的薄膜品質比SiO₂好。圖3為使用AFM所量測的五環素薄膜3D影像圖，由此圖可以發現五環素成長在PMMA的晶粒大小遠大於五環素成長在SiO₂的晶粒，其晶粒大小分別為1000~1500及100~300 nm。由AFM我們也求得了粗糙度，其值分別為11.376及12.3 nm。因此，在薄膜品質的比較上，我們可以很明顯的發現五環素成長在PMMA的品質遠大於成長在SiO₂上。

由H₂O及di-iodomethane兩液體所量測的接觸角可推算出PMMA及SiO₂表面自由能，其值分別為47.5及45.6 mJ/m²。我們也量測出五環素表面自由能為47.4 mJ/m²。由文獻記載，兩材料之表面自由能越接近，將有助

於薄膜電晶體之載子移動率以及驅動電壓。明顯地，PMMA的表面自由能跟五環素非常接近，接下來我們將製作元件來分析其電特性。

表格I 五環素成長於PMMA及SiO₂的薄膜品質及電特性的比較。

Gate dielectric	Device performance			Pentacene film quality		
	V _T (V)	μ _{sat} (cm ² /V • s)	On/Off current ratio	Crystalline size (Å)	Grain size (nm)	Surface roughness (nm)
PMMA	-6.3	0.241	10 ⁴	339.6	1000~1500	11.376
SiO ₂	-7.3	0.0372	10 ³	128	100~300	12.3

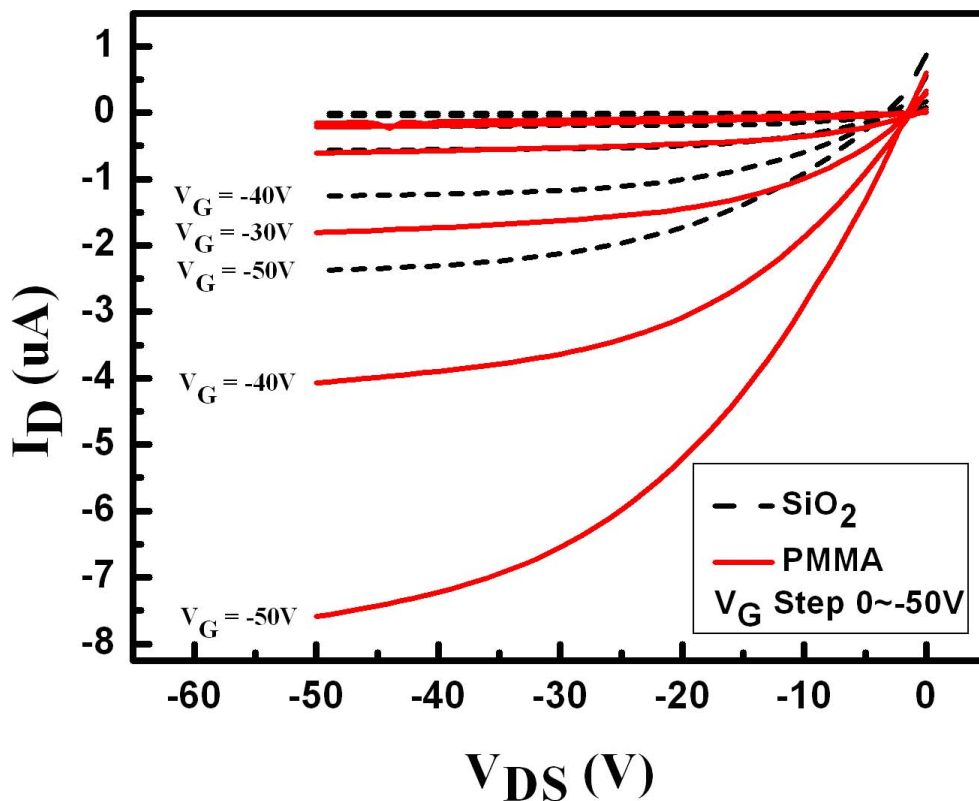


圖4 PMMA及SiO₂為絕緣層之有機薄膜電晶體電特性曲線圖，V_{GS}設定為0V~50V

圖4分別為PMMA及SiO₂為絕緣層之有機薄膜電晶體電特性曲線圖(I_D-V_{DS})。從這圖可以發現在同閘極電壓下，以PMMA為絕緣層之有機薄膜電晶體，其飽和電流(I_b)比SiO₂為絕緣層之有機薄膜電晶體來的高。圖5(a)及5(b)分別為兩不同絕緣層PMMA及SiO₂之有機薄膜電晶體電特性曲線圖(log I_b - V_{GS}, I_D^{1/2} - V_{GS})，其中V_{DS}固定為-50 V。由圖5的數據，我們取V_{GS} = -20~-40V來推算載子移動率 μ_{sat}、開/關電流比及臨界電流V_{th}，其得到的值我們統整在表格I。由表格I我們可以很明顯的發現，PMMA為絕緣層所研製出來的有機薄膜電晶體電特性遠高於以SiO₂絕緣層製作的有機薄膜電晶體。

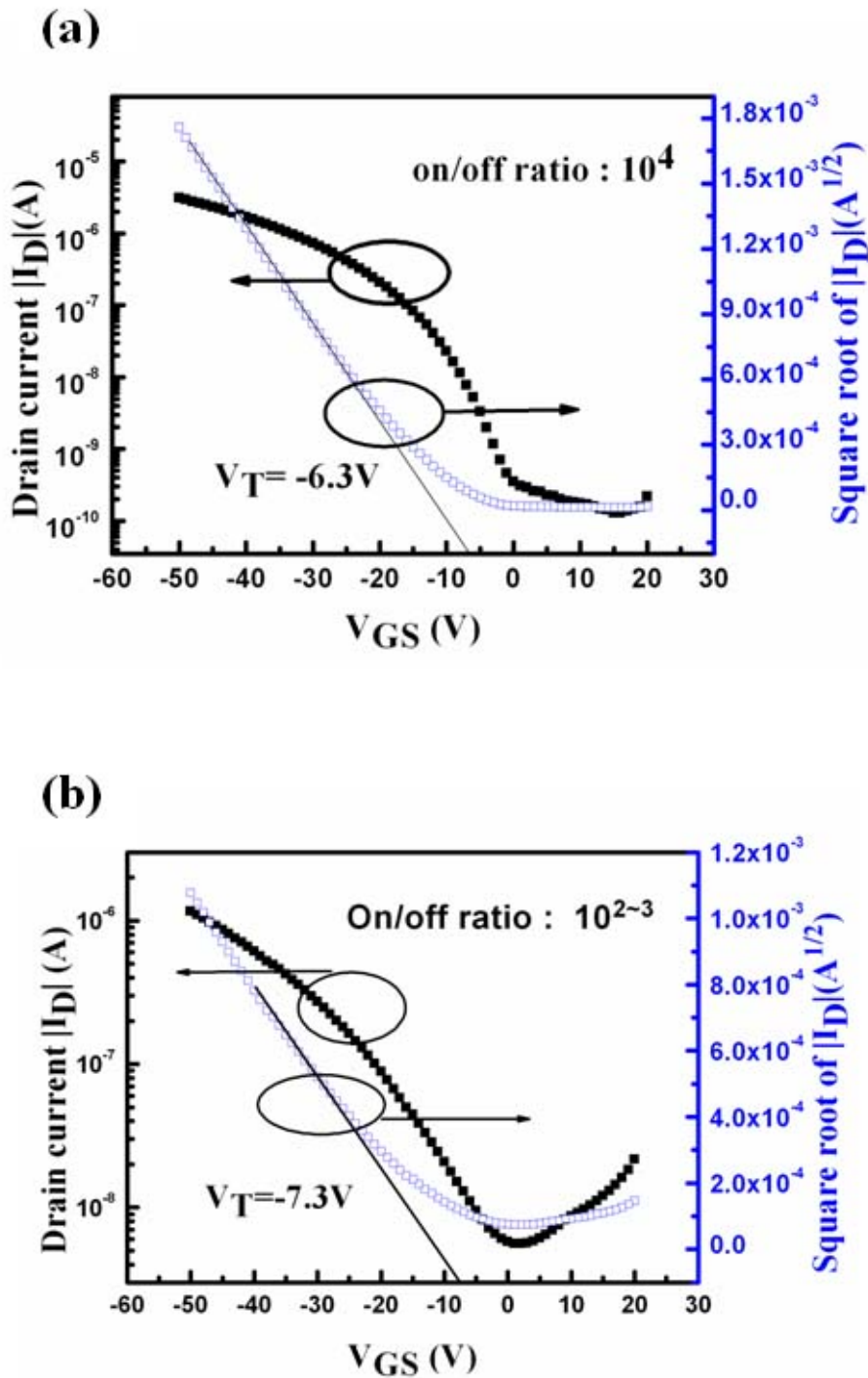


圖5 有機薄膜電晶體電特性曲線圖 $\log I_D - V_{GS}$ 、 $I_D^{1/2} - V_{GS}$ ，(a)PMMA為絕緣層之有機薄膜電晶體電特性曲線圖，(b) SiO_2 為絕緣層之有機薄膜電晶體電特性曲線圖。

在本文中，我們研製出以PMMA為絕緣層之有機薄膜電晶體，且詳細探討其薄膜品質及電特性。我們也詳細的證明當五環素成長在PMMA上所得到的薄膜品質遠高於成長在 SiO_2 上。本實驗以X-ray量測來比較五環素成長於PMMA及 SiO_2 的晶格品質，又以AFM來量測其晶粒大小及粗糙度。我們由表面自由能也發現，PMMA的表面自由能跟五環素很接近，這也證明了為什麼以PMMA絕緣層所製作出的有機薄膜電晶體電特性遠比 SiO_2 絕緣層來的好的原因。由於PMMA為可撓性聚合物，而 SiO_2 卻是固態材料。對於未來有機薄膜電晶體製作於可撓式基板上，PMMA因為以上的優勢將可能取代 SiO_2 成為未來的主流，而高效率的可撓式有機薄膜電晶體將是指日可待。

參考文獻

- Sheats J.R, Antoniadis H, Hueschen M, Leonard W, Miller J, Moon R, Roitman D, and Stocking A, Science 273, 884 (1996).
- Dimitrikopoulos C. O, Mascaro D.J, , IBM J.Res. & Dev. 45(1), 11 (2001).
- H. Fuchigami, A. Tsumura, and H. Koezuka, Appl. Phys. Lett. 63, 1372 (1993)
- P. Peumans and S. R. Forrest, Appl. Phys. Lett.79,126 (2001)
- Y. Y. Lin, D. J. Gundlach, S. F. Nelson and T. N. Jackson, IEEE Electron Device Lett. 18, 606 (1997).
- M. Shtein, J. Mapel, J. B. Benziger and S. R. Forrest, Appl. Phys. Lett. 81, 268 (2002).
- D. Knipp, R. A. Street, A. Völkel and J. Ho, J. Appl. Phys. 93, 347 (2003).
- W. Y. Chou, C. W. Kuo, H. L. Cheng and Y. R. Chen, Appl. Phys. Lett. 89, 112126 (2006).
- T. Minakata, H. Imai, M. Ozaki, and K. Saco, J. Appl. Phys. 72, 5220 (1996).
- C. D. Kimitrakopoulos, A. R. Brown, and A. Pomp, J. Appl. Phys. 80, 2501 (1996).
- L. E. Alexander X-Ray Diffraction Methods in Polymer Science (Wiley, New York, 1969), 429.

Copyright 2009 National Cheng Kung University