

- 1.從 SID 2005 看顯示器發展趨勢
- 3.感光材料於電子產業之應用與商機
- 5.LED 光源模組發展現狀與機會
- 7.LCD-TV 背光源的發展現況—誰能勝出

- 2.OLED 廠商發展動態
- 4.光配向技術及其應用
- 6.光源材料的發展提供平面光源不同的發展契機
- 8.場發射平面光源技術

有機薄膜電晶體之載子移動率 與微結構關係

The Relation between Mobility and Microstructure in OTFT

田大昌 T.C. Tien ; 溫景發 J.F. Wen ; 邱佑宗 Y.J. Chio ; 林麗娟 L.C. Lin ; 林明為 M.W. Lin
工研院工業材料研究所 MRL / ITRI

胡堂祥 T.S. Hu ; 何家充 J.C. Ho
工研院電子工業研究所 ERSO / ITRI

摘要

目前有機薄膜電晶體(OTFT)應用至高階可撓式顯示器時，因其工作頻率尚不足以滿足一般動態畫面顯示之需求，而在製程成本考慮下，提升有機薄膜電晶體之載子移動率(Mobility)即為解決此一問題之關鍵因素。而五苯(Pentacene)有機薄膜電晶體為目前OTFT中載子移動率最高的一種，故其載子移動率與五苯有機薄膜結構之研究成為目前熱門課題，包含五苯之分子排列結構、能帶結構、晶體結構、薄膜結構等。本文除了回顧前人相關之研究外，更希望藉由了解五苯薄膜微結構因素與載子移動之關係，以及探討載子在其中傳輸機制後，以材料或製程條件改良 OTFT 中之載子移動率，提升可撓式顯示器的工作頻率。

Abstract

So far, the mobility of organic thin film transistor (OTFT) is relatively low in flexible substrate, the working frequency of flexible display only can show the static image properly. As the requirement of higher level flexible display and low cost consideration, enhanced the mobility of organic thin film transistor are more and more important today, and also is one of the most popular topics in world-wide research area. In this paper, we focus on the material- pentacene which was use as channel material and with highest mobility value in OTFT today, studied on the relation between molecular arrangement, energy band structure, crystal structure, thin film, OTFT structure and mobility. In order to guiding the methods of improving working frequency in flexible display, it is necessary to adjust OTFT's processing conditions by understanding the microstructural mechanism of carriers transportation in OTFT.

關鍵詞/Key words

五苯有機薄膜電晶體(Pentacene-based Organic Thin Film Transistor)、有機薄膜電晶體(OTFT)、有機半導體薄膜(OST)、載子移動率(Mobility)、可撓式顯示器(Flexible Display)

前言

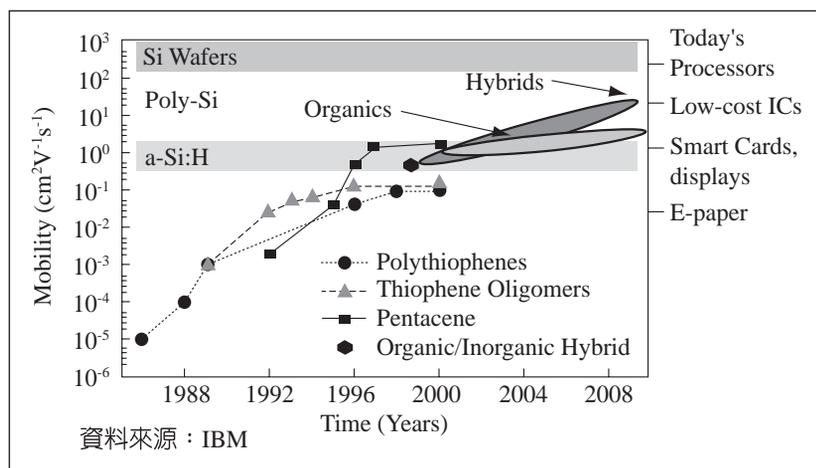
所謂載子移動率，即為電子或電洞等載子在固定電場下移動之速度，其與單位面積下電荷總值之乘積即為導電係數。載子移動率除與材料本身材質有關外，與載體之微結構因素如結晶相、晶體大小、密度等也有很大關係。在有機薄膜電晶體材料中，目前 OTFT 報導中載子移動率(Mobility) μ 值以五苯(Pentacene)為 Channel Material 薄膜之最高，達 $3.2 \text{ cm}^2/\text{Vs}^{(1)}$ ，已可達到與非晶矽(Amorphous Silicon)一樣或更好之水準，但依舊不適用高階顯示用途(如圖一)。因此，OTFT 如何往更高載子移動率之材料發展即有兩種重要開發方式：混成材料(Hybrids)或其他有機物(Organics)，而混成材料在最近發表之 Pentacene Doping Metal Atom 研究中，以 Band Structure 計算方式得出導電係數可高達 10^{11} 倍，且又可同時保持 P 及 N 型半導體特性⁽²⁾，由此可看出混成材料的

潛力。

就有機薄膜載子移動率之測量方法來看，以 Hall Effect Measurement 方法而言，其 μ_{Hall} 測量範圍在 $2\sim 10^7 \text{ cm}^2/\text{Vs}^{(2)}$ ；而 Time of Flight Measurement (ToF) 方法，其 μ_{ToF} 在有機薄膜測量範圍 $\leq 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}^{(3)}$ ，兩者測量範圍在 100nm 厚度以下之有機半導體薄膜測量誤差大，均不適用於五苯薄膜載子移動率之測量。故目前在開發 OTFT 上，最常使用 Field-Effect Transistor (FET) 之結構來量測薄膜載子移動率(參考 OTFT 之結構如圖二(b))，載子移動率之測量公式為：

$$I_d = 1/2 \mu C(W/L)(V_G - V_T)^2$$

其中 I_D 為 Drain Current， μ 為 Mobility，



▲圖一 OTFT 材料載子移動率之 Road Map

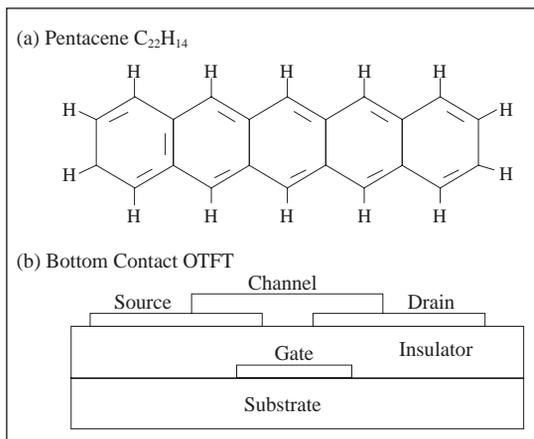
C 指 Capacity， V_G 表示 Gate Voltage， V_T 為 Threshold Voltage，W 與 L 則為 Channel Width 與 Channel Length。

文獻中 OTFT 研究顯示，載子移動率與微結構 / 介面呈現非常重要之關係，如將五苯晶粒大小由 $0.2\mu\text{m}$ 提昇至 $4\mu\text{m}$ 時，載子移動率提昇了 50 倍⁽³⁾；將 40% Thin-Film Phase 提昇至 97%，Thin-Film

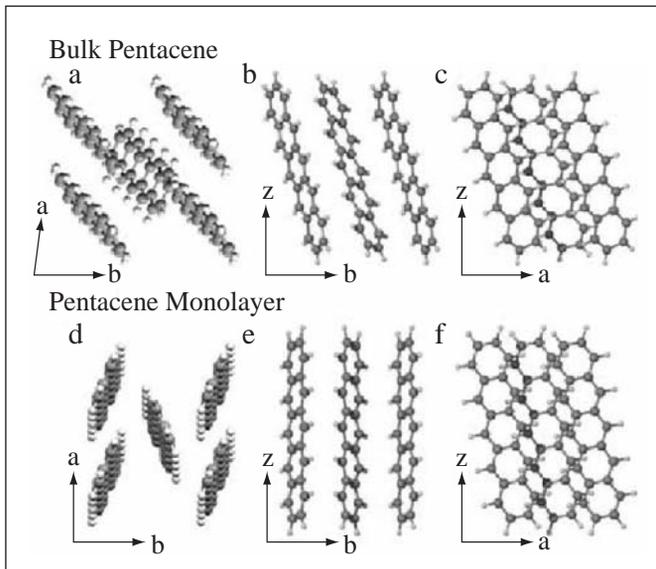
Phase Mobility 提昇了 10 倍⁽³⁾；其中的原因卻缺乏整合性的證明與了解，以致於阻礙了具高 Mobility OTFT 材料（如混成材料）之開發；由於其關係複雜，以下就此我們嘗試以(a)五苯薄膜分子成長過程與排列結構；(b)載子在五苯薄膜晶體內傳輸路徑與混成材料研究；(c)五苯薄膜結晶相、晶體大小、薄膜結構與載子移動率關係；(d)其他 OTFT 結構與載子移動率關係等項目來討論載子移動率，以求進一步明瞭與開發更先進之 OTFT 中有機半導體薄膜材料。

有機薄膜電晶體載子移動率與微結構關係研究

一、五苯分子成長過程與排列結構



▲圖二 (a)Pentacene與(b)Bottom Contact OTFT 結構



▲圖三 (a)五苯塊體相與(b)薄膜相分子排列結構⁽⁴⁾

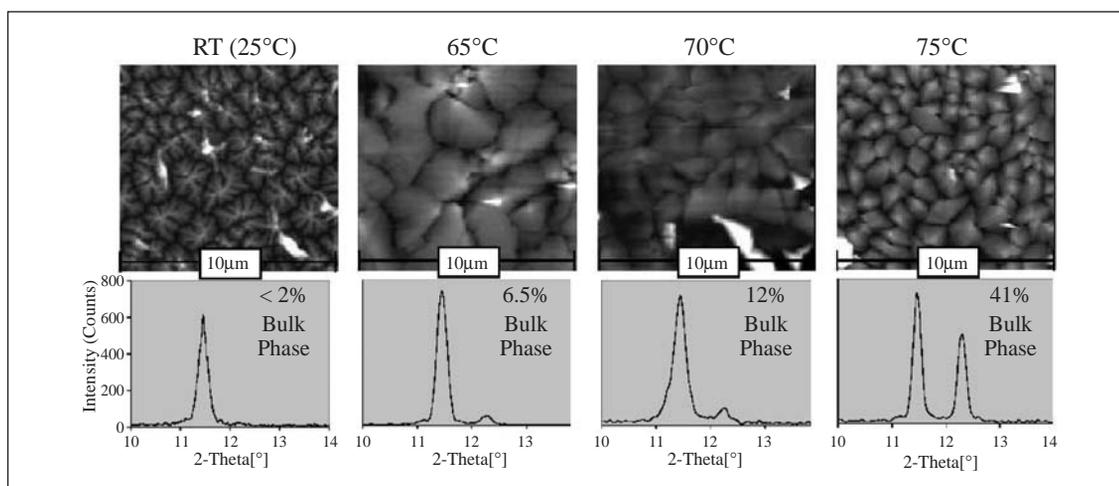
五苯薄膜在基板成長之初，是以薄膜相之分子排列結構呈現⁽⁴⁾，此階段載子移動率隨厚度增加而增加；當塊體相之排列結構出現時，載子移動率將隨厚度增加而減少。顯示在五苯薄膜中，薄膜相之排列結構較塊體相適合載子傳輸。五苯薄膜相與塊體相之排列結構如圖三⁽⁴⁾，相關 Unit Cell 參數在薄膜相為 $a=5.916\text{Å}$, $b=7.588\text{Å}$, and $\gamma=89.95^\circ$, $c=14.4\text{Å}$, 15.0Å and 15.4Å ；塊體相為 $a=6.266\text{Å}$, $b=7.775\text{Å}$, and $\gamma=84.684^\circ$, $c=14.1\text{Å}$ ，兩者皆屬於三斜晶系，從



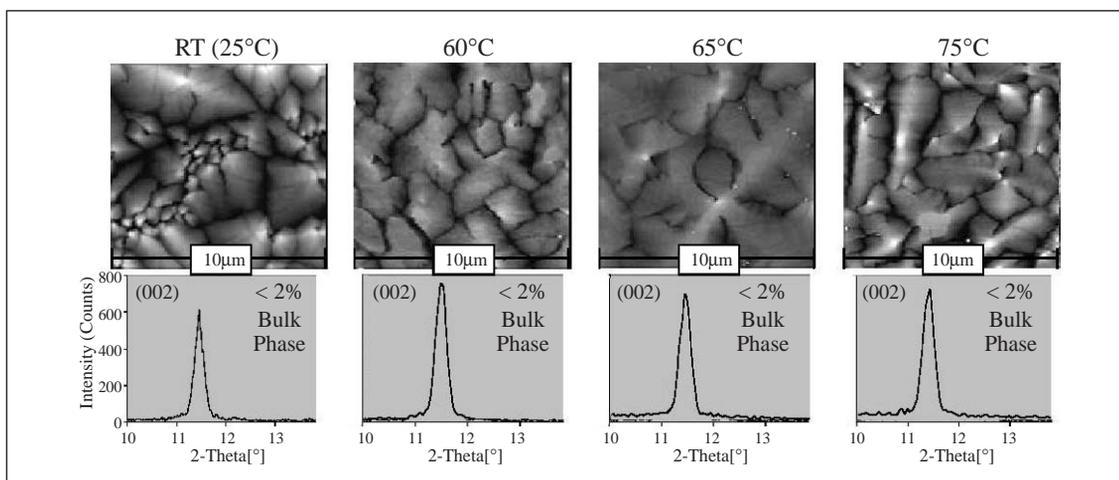
圖三中可看出其排列方式之不同：從 Z 軸俯視薄膜相晶格中心分子與角落分子方向有一夾角；單位晶格 Z 軸俯視下，塊體相中心分子與角落分子方向則平行。在垂直基板(a-b Plane)之排列上，薄膜相之五苯分子較接近於 90 度，單位晶格中，薄膜相與塊體相之體積則幾乎相同。

五苯薄膜一般為利用蒸鍍法製作在基板上，不同之基板、成長溫度、厚度、

蒸鍍速率等都會影響薄膜相與塊體相之比例。如圖四⁽⁵⁾所示，五苯薄膜蒸鍍 50nm 厚在 SiO₂ 基板上，不同溫度下之 AFM 及 TXRD 分析，顯示出在 SiO₂ 基板下塊體相之比例隨基板溫度提升而增加；但將五苯薄膜蒸鍍 50nm 厚在 PVP 基板上，經不同溫度下之 AFM 及 TXRD 分析，顯示出在 PVP 基板下，塊體相之比例與基板溫度較無關係，如圖五所示，顯示五苯薄膜相在 PVP 基板上比在 SiO₂

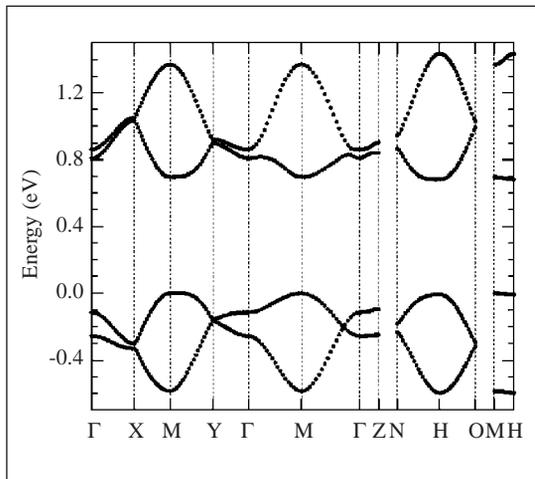


▲圖四 五苯薄膜蒸鍍在 SiO₂ 基板上不同溫度下之 AFM 及 TXRD 分析⁽⁵⁾



▲圖五 五苯薄膜蒸鍍在 PVP 基板上不同溫度下之 AFM 及 TXRD 分析⁽⁵⁾

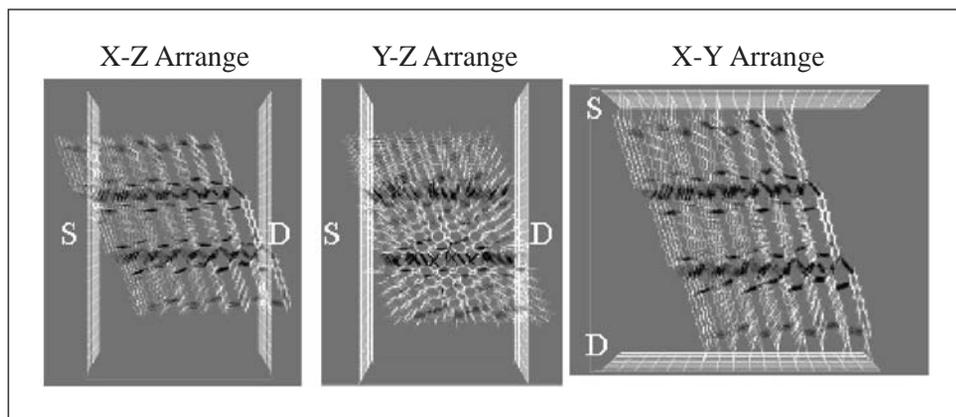
易形成，Grain Size 也較大。前段提過，五苯薄膜中薄膜相之排列結構較塊體相適合載子傳輸，但 Grain Size 較大載子傳輸也較快，到底何者重要？實驗結果顯示，在 100K 溫度下 Grain Size 對載子傳輸率之影響遠大於結晶相，在室溫以上時結晶相對載子傳輸率之影響遠大於 Grain Size，這些與電洞傳輸之 Barrier Height 有關，有興趣之讀者可以參考 J. H. Schon 之研究⁽⁶⁾。



▲圖六 五苯晶體內 Band Structure 計算⁽⁶⁾

二、載子在五苯薄膜晶體內傳輸路徑與混成材料研究

五苯之晶體內 Band Structure 計算資料如圖六⁽⁶⁾，在薄膜相之單位晶體 $\Gamma=(0, 0, 0)$, $X=(a/2, 0, 0)$, $M=(a/2, b/2, 0)$, $Y=(0, b/2, 0)$, $Z=(0, 0, c/2)$, $N=(0, b/2, c/2)$, $H=(a/2, b/2, c/2)$, $O=(a/2, 0, c/2)$ 等位置中，其較接近於 0 eV 之點為 M 及 H，表示若電洞傳輸時，單位晶體間之 $(a/2, b/2, 0)$ 及 $(a/2, b/2, c/2)$ 位置相互傳輸方向為一最有可能之方向。目前工研院材料所正開發以 Miller-Abraham 方程式，根據五苯分子間之躍遷能障 (Energy Barrier)，計算其間之每單位濃度載子之電導係數 (Conductance)，其倒數即為這兩個分子間每單位濃度載子之電阻係數 (Resistance)，意即兩分子之間存在一虛擬電阻器。其次依據該材料微結構，即分子在 3-D 空間中之排列，建立一包含前述分子間虛擬電阻器之等效電路。如圖七，此等效電路之整體電導率，可藉



▲圖七 工研院開發中之五苯分子等效電路 3-D 排列程式示意圖 (彩色圖請見目錄頁)



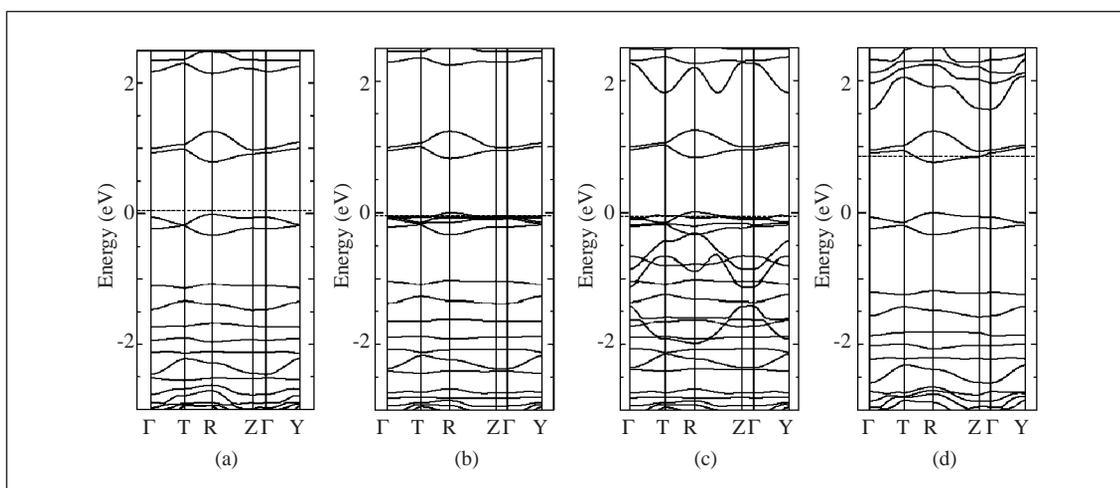
由整體電阻值計算得之，而此材料載子遷移率，即為材料整體導電係數，除以單位電荷；此計算結果可以提供五苯薄膜中薄膜相之排列結構較塊體相適合載子傳輸之解釋基礎。

在Pentacene-Hybrid Band Structure計算研究中⁽⁷⁾，計算不同 Lattice Position 之 I 及 Rb 之 Pentacene-Hybrid Band Structure，以了解載子在晶格中移動方向及載子傳輸性質；如圖八，在薄膜相之單位晶體位置中 $\Gamma=(0, 0, 0)$, $T=(a/2, 0, 0)$, $R=(a/2, b/2, 0)$, $Y=(0, b/2, 0)$ 等，其較接近於 0 eV 之點為 R，表示若電洞傳輸時，單位晶體間之 $(a/2, b/2, 0)$ 及 $(a/2, b/2, c/2)$ 位置相互傳輸方向為一最有可能之方向，傳輸形式為 Hopping Type⁽⁷⁾。Band Structure 計算資料顯示，在五苯中加入 Molar Ratio 1.5 之 Iodine 時，其導電係數增加 10^{11} 倍，且可保持 P-type 之特性。在五苯中加入 Molar Ratio 0.5 之 Rubidium 時，其導電係數增加 10^9

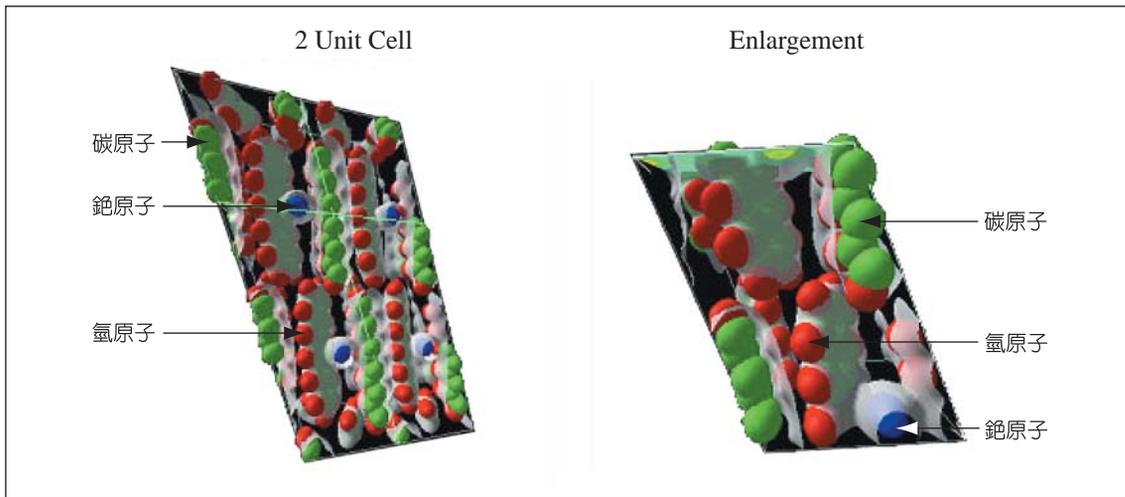
倍，且可保持 N-type 之特性。工研院材料所正開發以 Miller-Abraham 方程式，建立一包含前述 3-D 分子間虛擬電阻器之等效電路，如圖九。計算結果可以提供 Pentacene-Hybrids 薄膜中載子傳輸之改良程度。

三、五苯薄膜結晶相、晶體大小、薄膜結構與載子移動率關係

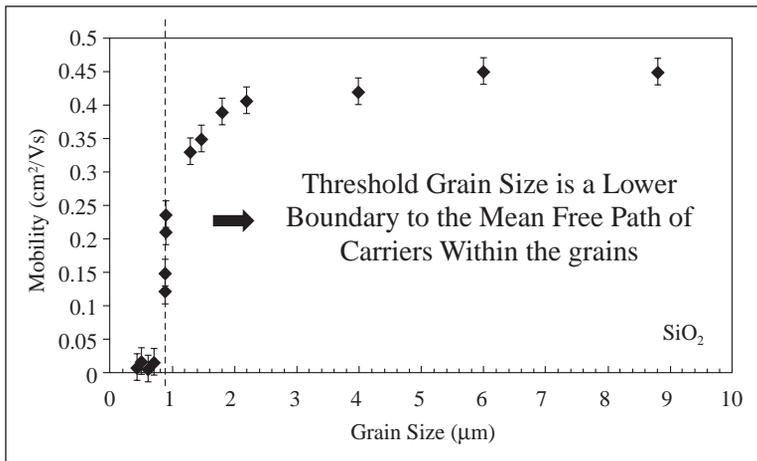
前段提及實驗結果顯示，在室溫及大於室溫溫度時，結晶相對載子傳輸之影響遠大於 Grain Size⁽⁶⁾。其反映在製程上及基板種類等固定條件下，Grain Size 與載子移動率關係如圖十所示⁽⁵⁾，於 Thres Grain Size 值前，載子移動受到晶體界面(Grain Boundary)阻礙，而晶體越大則晶體界面越少，故載子移動率越大；在 Thres Grain Size 值後，隨著晶體大至接近 Channel Length 時，載子移動時經晶體界面之數目幾



▲圖八 Pentacene-hybrid 晶體內 Band Structure 計算⁽⁷⁾(a) Undoped ; (b) I-doped, type1 ; (c) I3-doped, type2 and ; (d) Rb-doped Pentacene Crystals



▲圖九 工研院開發中之 Pentacene-Hybrid 等效電路 3-D 原子排列程式示意圖。(彩色圖片請見目錄頁)



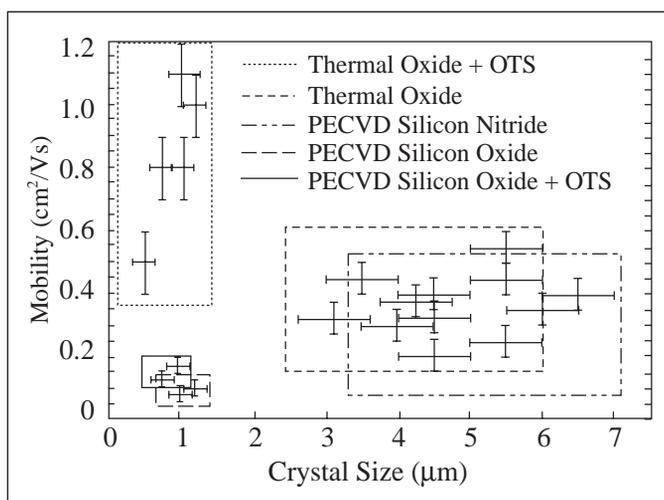
▲圖十 五苯薄膜晶體 Grain Size 與載子移動率關係⁽⁵⁾

乎為零，也幾乎是在單晶內傳播，故載子移動率有一飽和值出現。

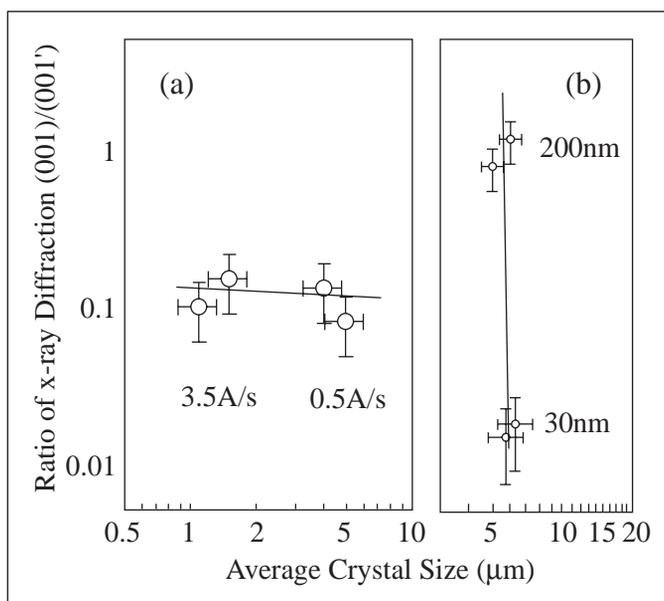
J.H. Schon 之研究⁽⁶⁾實驗結果顯示，在 100K 溫度下 Pentacene Grain Size 對載子傳輸率之影響遠大於結晶相；在室溫以上時結晶相對載子傳輸率之影響遠大於 Grain Size，因而解釋了許多 Grain Size 小而載子傳輸率高之研究結果，如圖十一⁽⁸⁾所示，顯示五苯薄膜在不同製程與

基板條件下晶體大小與載子移動率關係圖，其中 Thermo Oxide SiO₂ 基板條件加上 OTS 表面處理為其中載子移動率最好之製程與基板條件，雖然其晶體較小，但可能是五苯薄膜相在此製程與基板條件下較易形成，故有此結果。其研究也發現，在不同沉積

速率、不同薄膜厚度對五苯塊材相與薄膜相比率之影響；如圖十二(a)所示，五苯薄膜厚度在 100nm 時，沉積速率在 0.05nm/S 與 0.35nm/S 相比時晶體大了兩倍以上，塊材相與薄膜相比率微降；而薄膜厚度在 30nm 與 200nm 相比時晶體大小變化很小，如圖十二(b)所示，而五苯塊材相與薄膜相比率增加近百倍，這是因為五苯在沉積初期大多為薄膜



▲圖十一 五苯薄膜在不同製程與基板條件下晶體大小與載子移動率關係⁽⁸⁾



▲圖十二 五苯薄膜在 SiO₂ 基板下(a)在五苯薄膜厚度 100nm 時沉積速率對塊材相與薄膜相比率之影響(b)不同五苯薄膜厚度對塊材相與薄膜相比率之影響

相，經由薄膜厚度增加，其薄膜應力也隨之增加，因而改變了分子排列方式，由排列順向性較差之薄膜相改變成排列順向性較高之塊材相，故薄膜

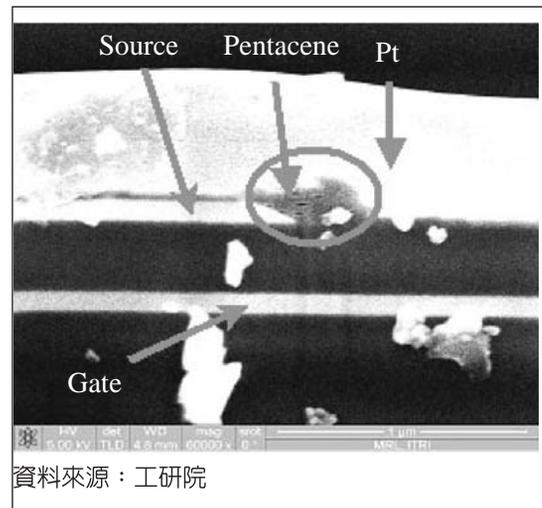
厚度太厚將使載子移動率變差。

四、其他 OTFT 結構與載子移動率關係研究

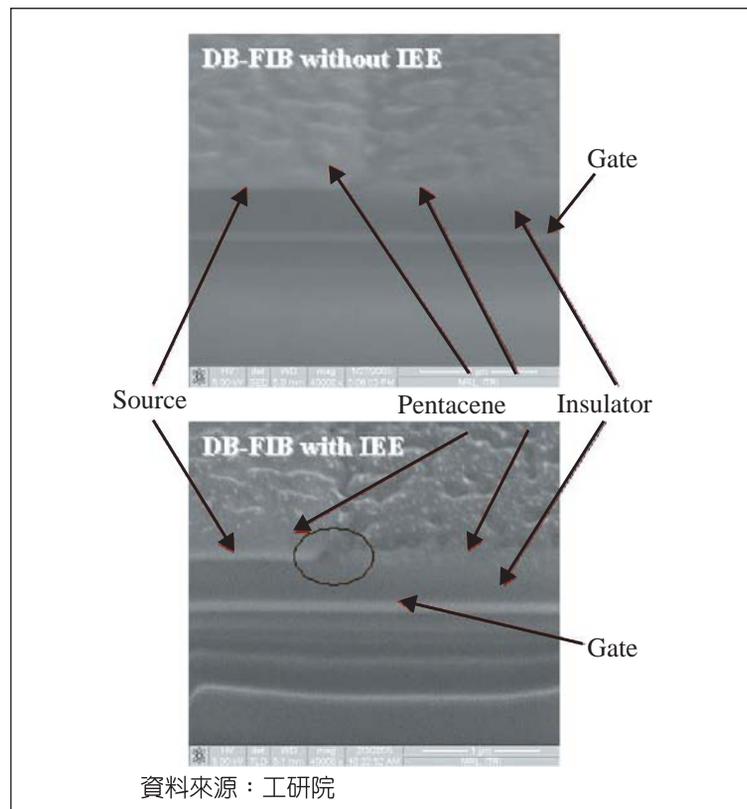
其他影響載子移動率之 Pentacene-base OTFT 結構如 Channel Length、電極種類、保護層影響、介面結構影響、Insulator Thickness 等，其間的關係正在研究中，有些相關性的解釋較為清楚，如 Channel Length 越長其載子移動率越高：是因五苯在電極附近沉積時 Grain Size 較小，Channel Length 越長時此因素影響之比例則下降，因而其載子移動率越高；電極種類選擇高功函數之材料如 Pt、Au 等較有利於電洞之傳輸，則其載子移動率越高；保護層如 PVP 會滲透至五苯中，使載子移動率變差。至於有些相關性之解釋較為不清楚，如介面結構影響、五苯在電極附近之密度變化及介面上分子級結構變化等，因目前微結構分析較為困難，以致在有些 OTFT 之增壓時間

(Stress 實驗) 對載子移動率變化之現象解釋較為困難。目前工研院材料所有感於在探討 OTFT 之材料 / 電性 / 介面 / 製程時，常常需分析其剖面微結構，但因

有機薄膜易受破壞之特性，使得 Bulk 與超薄剖面製作不易，因而利用本院奈米中心檢測實驗室建置最新型之雙粒子束聚焦離子束顯微切割儀(DB-FIB)：FEI Nova 200 NanoLab（本機種為美商麥克里昂所發展之雙粒子束聚焦離子束顯微切割儀最新機種），開發出利用 Xe 氣輔助之 Ion Etch Enhancement (IEE)蝕刻聚焦離子束切割出 OTFT 之 Bulk 與超薄剖面技術，如圖十三所示，OTFT 超薄剖面切割，切割約 100nm 厚度之 OTFT 樣品剖面，可看出在 Source 附近之五苯有孔洞產生，此孔洞推測原來在 FIB 製作前即產生，故產生 Charge Trap，在長時間電性傳輸上提高了 V_{th} ，爾後又恢復正常；孔洞產生可能之原因還不是很清楚，應跟不同基板之五苯鍍膜成長機制有關；圖中五苯原為 100nm，但推測受到鍍 Pt 之影響而變薄。圖十四為另一批 OTFT Bulk 剖面 FIB 切割，上圖與下圖分別為有與無使用 IEE 之 OTFT 剖面，使用 IEE 切割之 OTFT 剖面，可清楚看出在 Source 端有 Over Etching (Under Cut) 現象，Over Etching 時不僅將 Channel Length 加長，而 Source 端 Under Cut 會降低電極與五苯接觸面，大幅降低其載子



▲圖十三 OTFT 超薄剖面切割約 100nm 厚度，可看出在 Source 附近之五苯有孔洞產生，可能為 Charge Trap 產生之原因



▲圖十四 OTFT Bulk 剖面切割－上圖與下圖為無與有使用 IEE 之 OTFT 剖面。使用 IEE 切割之 OTFT 剖面，可清楚看出在 Source 端有 Over Etching 現象



移動率。此 OTFT 之 IEE-FIB 剖面製作技術對在探討 OTFT 之材料與製程對載子移動率變化影響時，可提供一強而有利之間接證據。

結語

未來在高階可撓式顯示器開發時，在包含有機薄膜電晶體之載子移動率等顯示特性的問題上，勢必還存在許多困難待克服，而其中微結構研究為一控制其材料與製程條件之關鍵。觀望國際，在此方面的研究陸續投入大量資源；國人若欲在可撓式顯示器研究位居領導地位與有所突破，研發技術與研發方向、速度是否正確就相對地重要。善用可撓式顯示器的微結構研究，不僅可提高及改良其顯示特性所需的研發技術，並可迅速提供指導性之研發方向。

誌謝

感謝工研院奈米中心檢測共同實驗室之儀器支援及經濟部技術處提供本文相關計劃研究經費，特此誌謝。

參考資料

1. J.H. Schan. et. al. "On the Intrinsic Limits of Pentacene Field-effect Transistors", *Organic Electronic*, Vol. 1, No. 1, p.57.
2. Yukatsu SHICHIBU1 and Kazuyuki WATANABE1; *Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 42 (2003) pp.5472-5476, Part 1, No. 9A, September 2003, #2003 The Japan Society of Applied Physics.*
3. C.C. Hsieh, W.K. Hwang et al, "Pentacene Organic Thin-Film Transistor Integrated with Color Twisted Nematic Liquid Crystals Display (CTNLCD)" SID2004.
4. Sandra E. Fritz, Stephen M. Martin et al, *Journal of the American Chemical Society* on February 17, 2004.
5. Ursula Haas, "Growth process control of pentacene thin films and its application in full organic thin film transistors" Polytronic 2004, Institute of Nanostructured Materials and Photonics (NMP), Joanneum Research, Austria.
6. Gilles A. de Wijs, Christine C. Mattheus et al, *Cond-mat/0301078 v1*, 7 Jan 2003.
7. Yukatsu SHICHIBU, Kazuyuki WATANABE, *Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 42 (2003) pp.5472-5476.*
8. D. Knipp, a) R. A. Street et al, *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS VOLUME 93, NUMBER 1 1 JANUARY 2003.*

市場瞭望台

電子紙用 2 色微粒子邁入量產化研究

像紙一樣薄的電子紙，被喻為下一代電子顯示器，為了掌握電子紙應用的商機，相關企業莫不積極投入開發。位於日本埼玉縣狹山市的綜研化學公司，數年前開發施加電壓可以使 2 色著色丙烯(Acryl)微粒子迴轉的技術，該微粒子為球型，半邊一個顏色，另外半邊另一個顏色，藉由反轉機制操控顏色，顯示出文字或圖形的方式，屬於旋轉球顯示技術，將粒子並排在油中封起來，是一種比較單純構造的電子顯示器。

該公司採用 Micro Channel 法（導入 Microreactor 設備）製造 2 色微粒子，將黑色與白色單體(Monomer)從兩方向的微細通道流入，用水切割成很小很小的塊，再讓黑白單體聚合，叫做懸濁聚合。黑色的材料採用石墨，白色為氧化鈦，當然也可以做出彩色的球。工業用粒徑設定為 50 μm ，事實上，10 μm 的粒徑也已研發出來，相關基礎研究都已有了眉目，今後將正式邁向工業化的量產研究。（*化學工業日報* 2005.07.27(3)）