

有機半導體顯示元件

隨著科技的日新月異，晶片功能日益增強，成本漸趨低廉，對消費者而言是一大福音。然而，對晶片製造商而言卻造成資本生產力大幅降低，現在更面臨新興科技的策略性挑戰 - 塑膠電晶體又稱有機薄膜電晶體 (organic thin film transistors, OTFT)。應用於 OTFT 之半導體材料包括高分子 (polymers) 和非晶型分子 (amorphous molecular) 等，可利用溶液配合噴墨印刷 (ink-jet printing) 的方式，或以旋轉塗佈 (spin-coating) 的方式來製作半導體層，此外有機半導體層亦可在室溫中生產，因此可使用耐熱性較差之塑膠基材，降低整體生產成本。本文除著重於 OTFT 製程及原理外，也將針對其衍生搭配應用，如 OTFT 與 OLED 結合、OTFT 與 E Ink (electronic ink) 結合之全有機顯示器 (all organic displays)，做初步的描述介紹。

駱文欽、黃導陽

一、何謂有機半導體

傳統的薄膜電晶體 (thin film transistors, TFT) 其半導體層所使用的材料主要是以 III-V 族摻雜矽 (Si)、鍺 (Ge) 或砷化鎵 (GaAs) 等無機材料，但有機薄膜電晶體所使用之半導體層材料，則是以具共軛鍵結 (conjugated bonding) 之高分子、寡分子 (oligomers) 或分子 (molecules) 材料為主。一般常見之有機高分子材料如塑膠與橡膠均為絕緣體，其原因在於由碳氫化合物所組成的共價單鍵長鏈分子並不具備可自由移動的電荷，而共軛導電高分子其主要特徵在於高分子主鏈是由交替的單鍵 - 雙鍵共軛鍵結而成。共軛及非共軛鍵結如圖 1 所示，圖 1(a)

為 1,3-丁二烯 (1,3-butadiene) 分子結構，其鍵結除了 σ - σ 單鍵鍵結外，還有 p 軌域重疊的 π - π 鍵結形成雙鍵，當單鍵 - 雙鍵交替鍵結時， p 軌域上的電子可沿分子主鏈非定域化 (delocalize)，形成混成分子軌域的共軛鍵結。

有機體中繽紛炫麗的色彩大多來自共軛分子結構，當原子鍵結成分子時，其分子軌域的數目也隨著鍵結原子數目的增加而增加，分子能階距離亦越來越小，最終形成能帶 (energy band) 結構。結構最簡單的共軛高分子為聚乙炔 (polyacetylene)，其分子結構如圖 2(a) 所示，分子能階變化與聚合度之關係如圖 2(b)⁽¹⁾， E_g (energy gap) 值隨著共軛程度的增加而逐漸減低，最終 E_g 值約為 1.4 eV，其他共軛高分子之 E_g 值則在 1.0 - 3.5 eV 之間，這正是半導體材料的主要特徵。金屬之 E_g 值為 0 eV，而絕緣體之 E_g 值則遠大於 3.5 eV。因為 σ 電子是無法沿著主鏈而移動的，而 π 電子雖較易移動，但也相當定域化，因此必須再加以摻雜 (dopping)，亦

駱文欽先生為國立交通大學化學碩士，現任劍度研發處工程師。

黃導陽先生為美國賓州州立大學材料博士，現任劍度公司研發處副總。

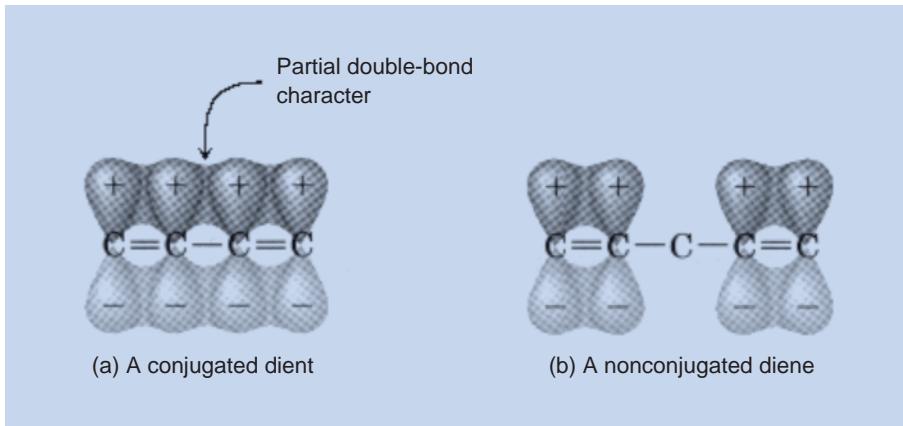


圖 1. 共軛及非共軛鍵結結構。

即移去主鏈上部份電子 (氧化) 或注入數個電子 (還原), 如此電洞或額外電子可在分子鏈上移動 (其能階位於能帶間隙中), 使此高分子成為導電體。

二、什麼是有機薄膜電晶體 (OTFT)

無機半導體材料, 通常為矽, 基本上各原子間是以很強的共價鍵結 (Si-Si 鍵能約 76 kcal/mole) 形成三維結構, 因此其半導體性質是屬於整體表現。另外, 共價鍵的連接也使得原子軌域重疊形成傳導帶, 使得無機半導體有較佳的載子移動率 (carrier mobility)。

對於半導體材料而言, 在形成半導體層時, 分子多以集團形式存在, 因此分子間僅以微弱的凡得瓦力 (Van der Waals forces) 聯繫著, 能量大約 10 kcal/mole。由於分子間作用力微弱, 可以形成的能帶也很有限, 因此就算是在均相的固態下, 其整體的電性也與個別分子的電性相去不遠; 而相對的, 有機半導體的載子移動率也較低。雖然如此, 其仍有兩項優點: (1) 有機材料可利用溶液溶解進行大面積旋轉塗佈, 或利用真空蒸鍍 (vacuum deposition) 來製作半導體層, 降低製程成本。(2) 相對於無機材料的製程溫度, 非晶矽 (amorphous silicon) 約 350 °C, 低溫多晶矽 (low temperature poly silicon, LTPS) 約 430 °C, 由於有機半導體具有成本及製程上的優勢, 因此在近年來被廣泛的研究, 並且在元件的表現上已經有相當不錯的成果 (參見表 1)⁽²⁾。未來拜新材料及經改善之有機半導

體製造技術所賜, 近期有機半導體的載子流動性和商用顯示器所用矽 TFT 將會越來越接近 (圖 3)⁽³⁾。隨著載子流動性的增加, 採用 OTFT 的顯示器原型也愈來愈多, 美國的 Lucent Technologies 和 E Ink Co. 在它們的電子紙張顯示器中, 使用兩家共同研發的有機 TFT。荷蘭的 Royal Philips Electronics

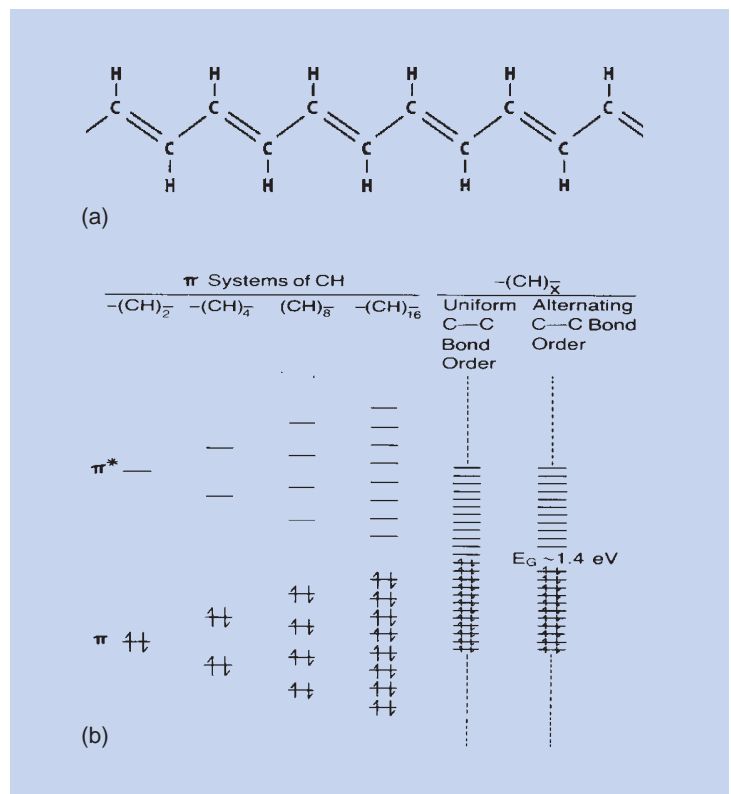
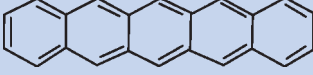
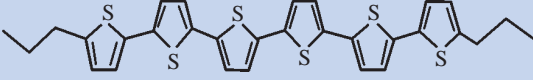
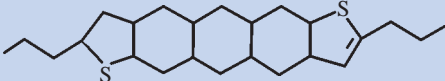
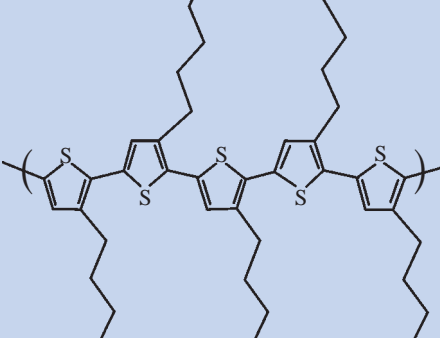


圖 2. (a) 聚乙炔之分子結構, (b) 聚乙炔之分子軌域能階結構。

表 1.
半導體與有機半導體元
件之載子移動。

Semiconductor	Representative chemical structure	Mobility
Silicon	Silicon crystal	300 - 900
	Polysilicon	50 - 100
	Amorphous silicon	1
Pentacene		1
α,ω -dihexylsexithiophene		10^{-1}
α,ω -dihexylanthradithiophene		10^{-1}
Regioregular Poly (3-hexylthiophene)		10^{-1}
Organic-inorganic hybrid	Phenethylamine-tin iodide	10^{-1}

NV 也在它的 LCD 面中使用了有機 TFT。IBM 的貝爾實驗室則是將有機 TFT 與 OLED 結合。然而，這些都是靜態影像方面的應用，而到目前為止，沒有一家製造廠商透露過任何視訊原型，不過大部份的工程師似乎都認為，推出具視訊功能的顯示器原型只是時間上的問題而已。

傳統無機半導體是以 MOS (metal oxide semiconductor) 式的場效電晶體為主，介於源極 (source) 及汲極 (drain) 間的半導體層材料一般都是無機的矽。在應用上，不同晶型的矽也有不同的元件表現。而 OTFT 與 MOS 最大的不同，便是利用有機半導體取代 MOS 中的無機半導體材料，常見的元件構造有上接觸式元件 (top-contact device) 及下接觸式 (bottom-contact device) 兩種，如圖 4⁽⁴⁾ 所示。

三、OTFT 之研發概況

目前積極研發 OTFT 並致力商品化的首推由英國康橋大學獨立出來的 Plastic Logic 公司。其他包括美國麻省理工學院 (MIT) 與賓州州立大學 (Penn State University) 等學術機構，以及朗訊 (Lucent Technologies) 的貝爾實驗室、IBM、杜邦 (DuPont)、全錄 (Xerox)、日本三菱 (Mitsubishi)、日立 (Hitachi)、荷蘭飛利浦 (Philips) 與法德合資之 Aventis 集團等。另外美國之陶氏化學 (Dow) 透過旗下之創投公司投資 Plastic Logic，而專長日本之精工愛普生 (Seiko Epson) 不但投資 Plastic Logic，雙方也在技術研發上策略聯盟。

有機化合物應用在半導體、光電產品上已逐成

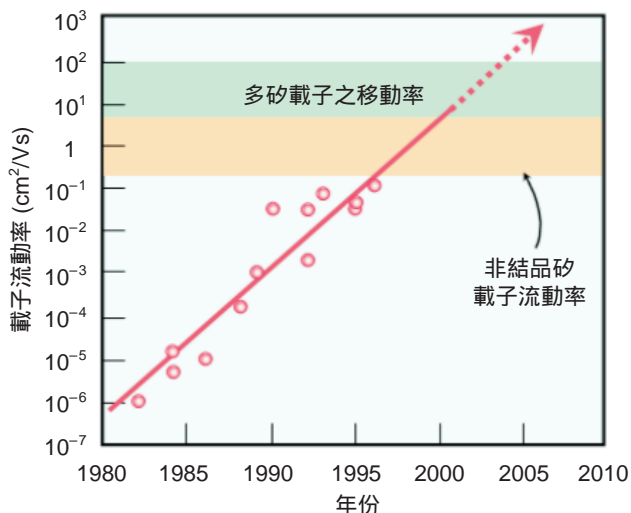


圖 3. 有機半導體載子流動率發展預測。

為趨勢。隨著技術的成熟，未來使用者可能從 Internet 下載晶片線路圖，再用類似噴墨印表機的裝置印出完整的塑膠晶片，如圖 4。一旦 OTFT 技術成熟且應用普及，傳統矽晶片產業之晶圓製造廠、資本密集之晶圓代工廠及相關的設備廠商將倍受威脅。而 OTFT 有其潛在利基市場，如主動驅動顯示器 (active-matrix displays)、智慧卡 (smart card)、可撓式螢幕、價格標籤 (price tags)、貨物價格標籤 (inventory tags) 或大面積感應陣列 (large-area sensor arrays)。

四、OTFT 生產製程技術

在生產技術方面，Plastic Logic 應用其專利技術，將特殊的導電高分子溶入溶液中當成墨水，再以類似噴墨印刷的方式將電阻、電容、電感及二極體等電路元件印刷在軟性基板上。MIT 是採用凸版印刷的方式，將刻有線路結構的凸版沾上半導體溶液，再轉印在基板上。美國朗訊則是在 1997 年發明全球第一個印刷有機電晶體的技術，以軟微影製版 (soft lithography) 的方式製作 OTFT，根據日本千葉大學 Kudo 教授表示，在使用有機的顯示器周邊電路中，1 MHz 的作業頻率所需要的通道長度在 1 μm 以下。目前有兩種較有可能之製程來完成此項任務。

1. 軟微影製版

微影製版母版的製作方法是利用微接觸製程 (microcontact processing)，首先將預聚合物 (prepolymer) 塗佈在具所需負圖形的模具上，經硬化後，再將母版從模具上剝離 (peeling) 脫模，母版經由墨水盒 (ink pad) 或墨水液直接滴附的方式沾上墨水，然後把圖形轉印在塑膠基材上完成所謂的微影製版，製造流程如圖 6。由於母版之材料具有彈性體之性質，除可提供於分子級的大面積接觸外，甚至還可應用於粗糙或彎曲的表面，故又將其稱作軟微影製版⁽⁵⁾。此方法具高解析度、大面積、低價格等優點，目前美國 Lucent 的貝爾實驗室已利用此一技術研發通道長度 1 μm 的原型有機電晶體⁽⁶⁻⁷⁾。該公司打算將此製程也應用在次微米製程上。圖 7 即為一般顯示器用 OTFT 背板 (backplane) 電路的設計 (layout) 圖。

2. 噴墨印刷

噴墨印刷 (inkjet printing) 頭的剖面構造如圖 8(a)。主要是利用通入一電壓至噴墨印刷頭的壓電元件 (piezoelectric element)，此時壓電元件會往下

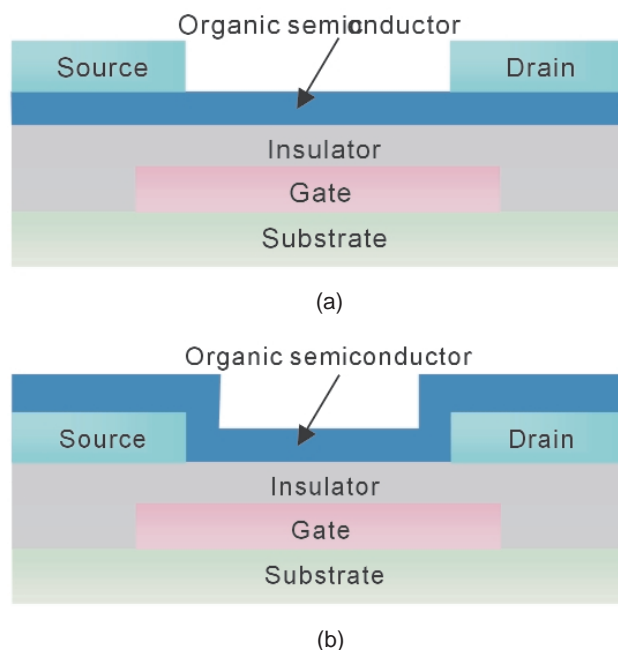
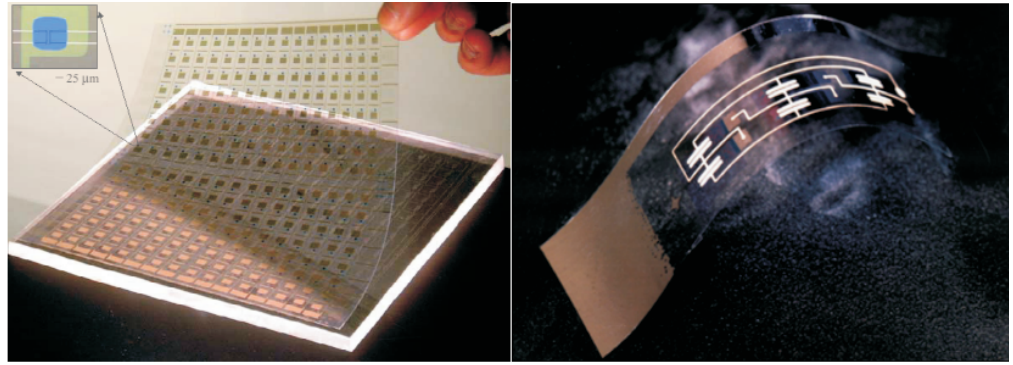


圖 4. OTFT 元件基本結構，(a) 上接觸式元件，(b) 下接觸式元件。

圖 5.
具執行功能之塑膠電
晶體 (Source : Lucent
Technologies)。



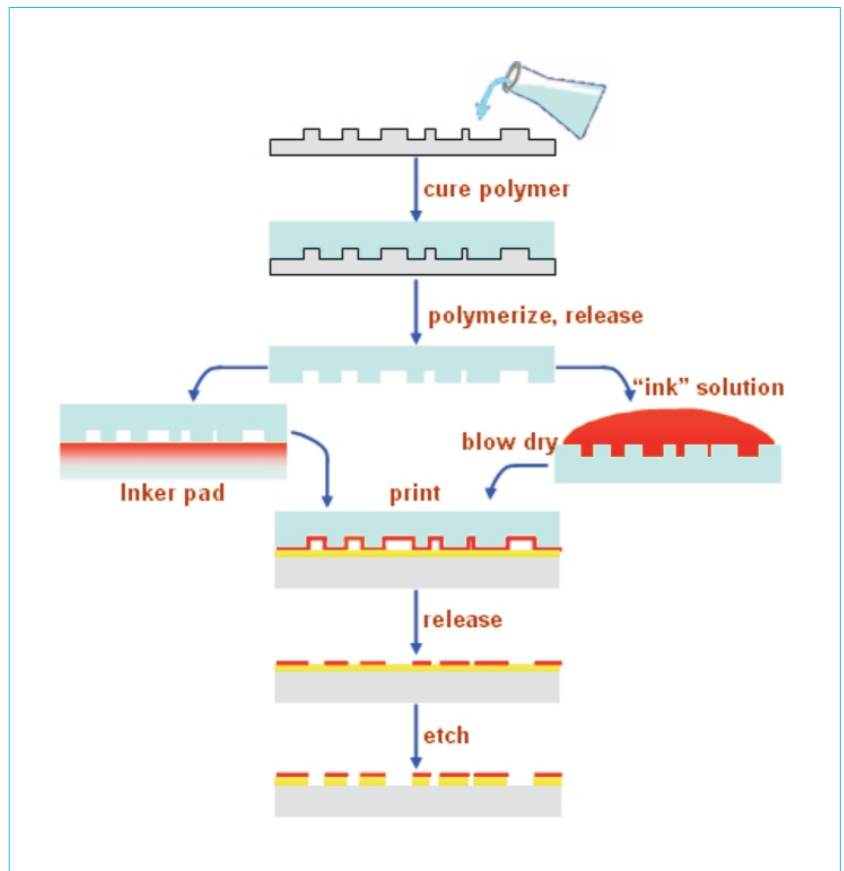
彎曲，造成墨水匣內壓力增加而將墨水擠出。利用噴墨印刷技術噴塗導電高分子溶液時，隨著墨水橫向地滲透，源極和汲極間可能因此而產生短路。為解決此問題以提高產品解析度，目前採用的方法如圖 7(b)。利用材料間親水性 (hydrophilic) 及親油性 (hydrophobic) 的不同，於源極及汲極通道間加入親油性的聚醯胺 (polyamide) 間隔圖案，而聚醯胺的圖案就成了通道，導電高分子溶液經此圖案就會被

擋住，避免電極的短路。日本 Seiko Epson Corp. 和英國劍橋大學已利用此種技術共同研發了通道長度 $5 \mu\text{m}$ 的原型有機電晶體 (圖 9)⁽⁸⁾。

此一技術依他們的考量目前還是較適合於塑膠電晶體電路的開發，其主要的原如下：

- (1) 不同性質之材料，可以多個噴嘴 (nozzle) 頭的方式在同時進行印刷塗佈的動作。
- (2) 噴墨印刷可於大面積的印刷中提供精確對位，

圖 6.
軟微影製版之製程流程。



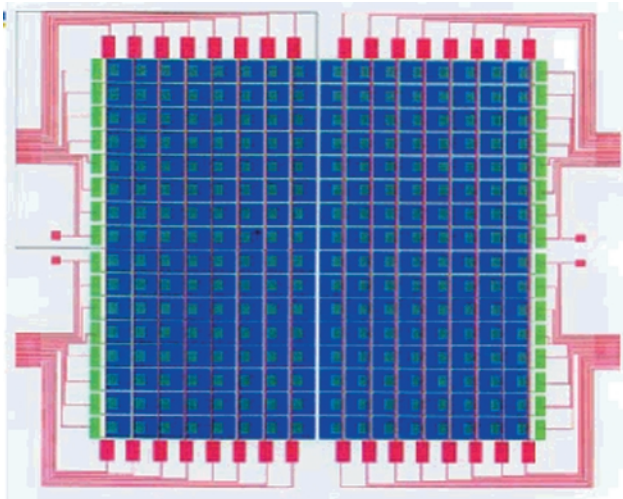


圖 7. 平面顯示器用 OTFT 背板電路設計圖。

由於噴墨頭可在局部區域做自動的對準校正，因此可與前層鍍好的圖形精準對位，這對不易避免失真問題發生的可撓曲性基材來說是非常重要的。

- (3) 噴墨印刷是一種非接觸式 (non-contact) 的印刷技術，因此在進行大面積印刷的印刷塗佈時，可降低因粒子所造成的污染程度。
- (4) 噴墨印刷在環保的訴求上具有極佳的效益，因為它在黃光微影 (photography) 製程中並無使用危險性的溶劑，目前所使用的溶劑主要是以水或一般的有機溶劑為主，而且此種製程兼具不

會浪費任何材料的優點。

- (5) 一般應用或終端客戶的特殊規格電路，噴墨印刷皆可輕易在預製造 (prefabrication) 陣列 (array) 電晶體的閘極 (gates) 上，定義出互相連接的網狀電路系統以及通道孔 (via hole) 的位置。

五、製程上的考量

雖然在 OTFT 研究上目前已有很不錯的成果，但根據一些研究報告指出，OTFT 的特性受製程條件的影響很大，根據 T. N. Jackson 等人的研究報告指出⁽⁹⁾，運用不同的鍍膜技術以及鍍膜的基材所得到的表面粗糙度、晶粒 (grain) 的大小也有所不同，如圖 10 所示。由於與有機薄膜接觸的表面粗糙度對表面型態有很顯著的影響，因此在絕緣層及金屬層的製作就需要選擇較平整的製程。

以成膜條件為例，運用不同的溶劑、塗佈方式及後續處理條件，對於 poly (3-hexylthiophene) (P3HT) 在薄膜電晶體上的電性即產生不同的變化，而這當中又以 I_{on}/I_{off} 的比值變化最大，如表 2⁽¹⁰⁾ 所示。雖然有機薄膜電晶體可採用較低溫的溼式製程，但由於易受溫度、溶劑及環境因素的影響，因此如何控制產品品質的均一性與再現性也是當時極需重視的方向。

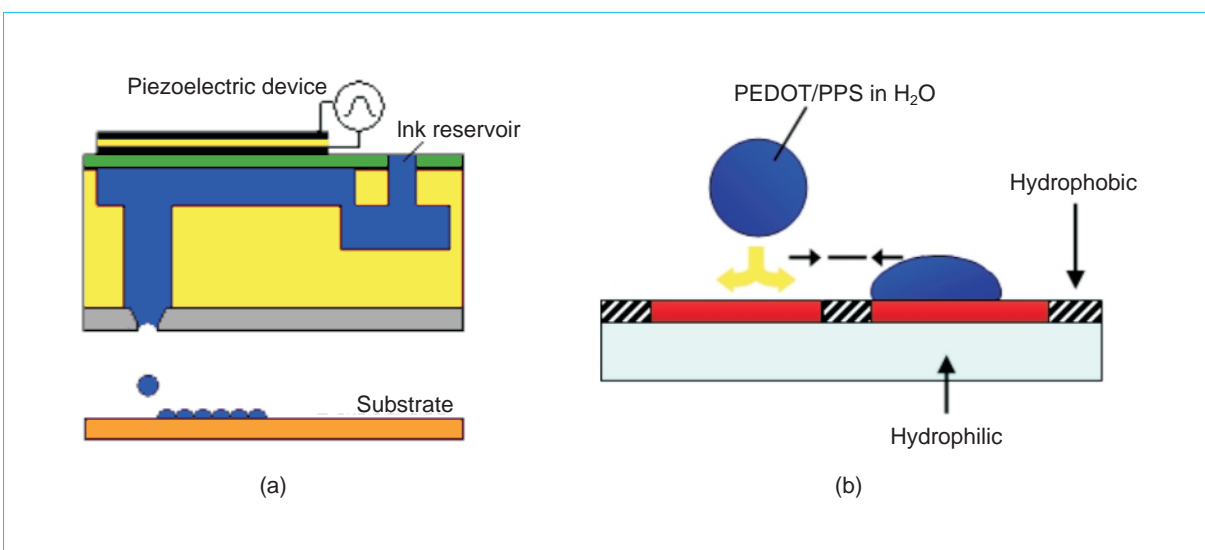


圖 8. 噴墨印刷技術，(a) 噴墨印刷頭的剖面結構，(b) 於基板預做圖形提高噴墨印刷解析度之方法。

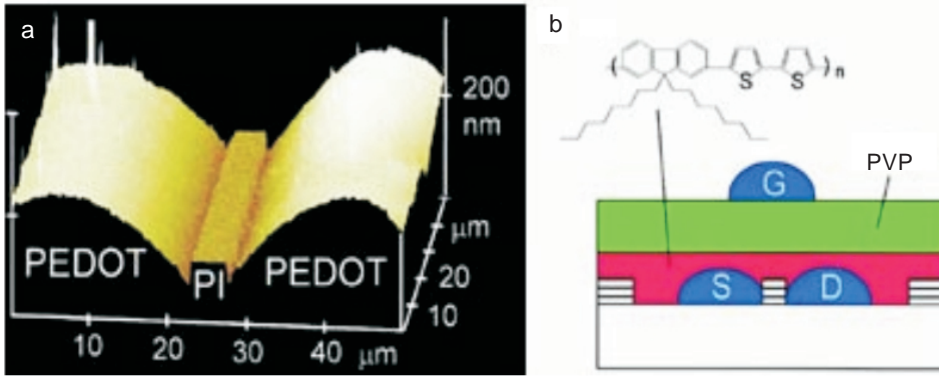


圖 9. 以噴墨印刷之橫向 OTFT (利用噴墨印刷技術塗抹 PEDOT 的高分子材料形成閘極、源極、汲極電極。而源極和汲極間塗附一條聚醯胺線以防止電晶體短路。有機半導體為 F8T2，載子流動性為 $0.02 \text{ cm}^2/\text{Vs}$)。

六、OTFT 的應用

自 1997 年美國柯達公司在有機發光二極體 (organic light emitting diode, OLED) 有突破性之發展後，日本 Pioneer Electronic 以一鳴驚人姿直接商品化，推出車用 FM 接收器多彩顯示器，使 OLED 由研究階段正式進入商品化階段，自此 OLED 顯示器進入戰國時代。

由於 OLED 的因素，發展全有機顯示器 (all organic displays) 之熱潮也逐漸加溫中，目前最有希望達成全有機化的顯示器訴求的技術，應首推 E Ink 及 OLED 顯示器，本文亦針對 OTFT、E Ink 與 OLED 之應用做概略的說明。

1. E Ink

E Ink (electronic ink) 此項技術是由美國 E Ink 公司所發展出來新一代的顯示技術，利用此項技術可大幅改善傳統顯示器的缺點，具有高解析度、低耗電量、輕薄短小、超廣視角、成本低廉、在任何光源下皆易辨識以及可於任何物體表面製作顯示器等優點，但其最大的缺點就是控制電壓相當高 (90 V)，再加上 E Ink 所使用之微型膠囊 (microcapsules) 不像電晶電一樣有所謂的起始電壓 (threshold voltage)，因此像素間很容易因為不預期的電壓而互相干擾。這也就是 E Ink 顯示器必須使用主動式 (active) 驅動電路的原因。

因此 E Ink 公司與朗訊科技合作開發出可在塑膠基材印刷電路的技術，也就是本文前面所提到的軟微影製版印刷，圖 11 即為 E Ink 與 OTFT 組裝

概略示意圖。此方法不僅降低 E Ink 顯示器的成本以及製程複雜度外，還促使 E Ink 顯示器兼具了輕、薄、攜帶方便及可撓曲的特性。

2. 有機發光二極體

有機 EL 顯示器之驅動方式也和液晶顯示器一樣可分成主動式及被動式 (passive) 兩種，其特性比較如表 3，從表中得知 OLED 若採用主動式驅

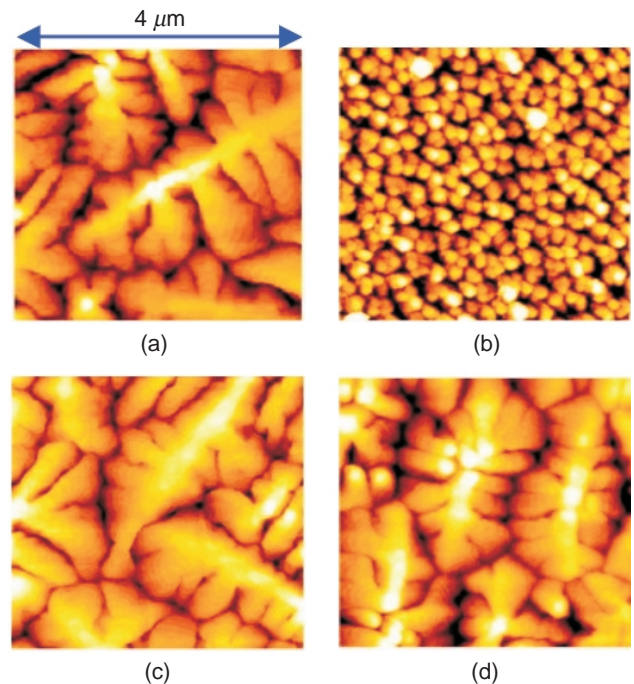


圖 10. 鍍膜條件對表面形態的影響。(a) thermally grown silicon dioxide, (b) thermally evaporated palladium, (c) ion-beam sputtered palladium, and (d) ion-beam sputtered silicon dioxide。

Entry	Solvent	Condition	Mobility (cm ² /Vs)	I _{on} /I _{off}
1	THF	1	6.2 × 10 ⁻⁴	10
2	p-xylene	1	1.9 × 10 ⁻³	40
3		2	1.9 × 10 ⁻⁵	2
4	Toluene	1	3.6 × 10 ⁻³	10
5		2	3.2 × 10 ⁻³	25
6	Chlorobenzene	1	4.7 × 10 ⁻³	10
7		Entry 6 condition 3	4.7 × 10 ⁻³	80
8		2	6.9 × 10 ⁻⁴	72
9	1,1,2,2-tetrachloroethylene	1	6.8 × 10 ⁻³	35
10	1,1,2,2-tetrachloroethylane	1	2.4 × 10 ⁻²	6
11		Entry 10 condition 4	1.4 × 10 ⁻²	35
12		Entry 11 condition 5	3.3 × 10 ⁻³	15
13	Chloroform	2	9.2 × 10 ⁻³	80
14		1	4.5 × 10 ⁻²	340
15		Entry 14 condition 3	2.1 × 10 ⁻²	9000

表 2. 不同的溶劑、塗佈方式及後續處理條件對電性的影響。

動，無論是在亮度、精密化、消耗電力及小型化之表現皆優於被動式，但其最大的缺點就是元件構造複雜、製造成本高。

因此將 OLED 與製程簡單、製造成本低、性質相近之 OTFT 結合成為全有機顯示器，是大家多年來一直努力的目標。1998 年 R. H. Friend 等與貝爾實驗室相繼發表 OTFT 與 OLED 結合的實驗結果⁽¹¹⁾，也為全有機顯示器的發展跨出一大步。

R. H. Friend 實驗中所使用的 OTFT 載子移動率介於 0.05 - 0.1 cm²/Vs 之間，I_{on}/I_{off} 比值則大於 106，利用該特性再結合高分子發光二極體 (polymer LED) 做出單畫素的元件，如圖 12。如此軟微影製版或噴墨印刷的技術將可應用在 PLED 的製程上，簡化其製程流程、降低成本、提升整體競爭力。

七、成本及市場分析

誰將成為矽電晶體的頭號大敵？這個答案無庸置疑的就是 OTFT。目前半導體製造流程需要上百

道步驟，且必須在近乎真空的環境下，以驚人的精準度進行製作。通常這類工廠雖然大又有效率，但就整個製程而言會產生重金屬及有毒氣體，而且必須耗用數十億加侖的水，從環保的觀點來看是相當不符合整體效益的。此外，要製作一批為數不少的傳統半導體，必須花費數天的時間，而 OTFT 則可運用精密的噴墨印刷或軟微影製版技術，在短短幾分鐘內就可製作完成。不僅如此，這種半導體還可以個別製造，每片的成本預計不到 0.001 美元，不像一般的半導體廠商需以量來創造利潤，因此即使每批的數量較少，製造商仍有利可圖。

雖然 OTFT 的功能略遜於矽半導體，而這種情況在短期內也不會有大的改變，但這兩種技術之間的差距正在逐漸縮小中 (見圖 3)。塑膠半導體可用於各式各樣的新產品，例如拋棄式的射頻標籤，可用來取代行李箱上所貼的條碼標籤、或用於存貨控制系統中，根據麥肯錫 (McKinsey) 季刊報導指出，這項技術在 2004 年以前可能發展成為一個具有 42 億美元價值的潛在市場。其他用途還包括數位紙張 (提供可撓曲性的掌上型顯示功能，應用於

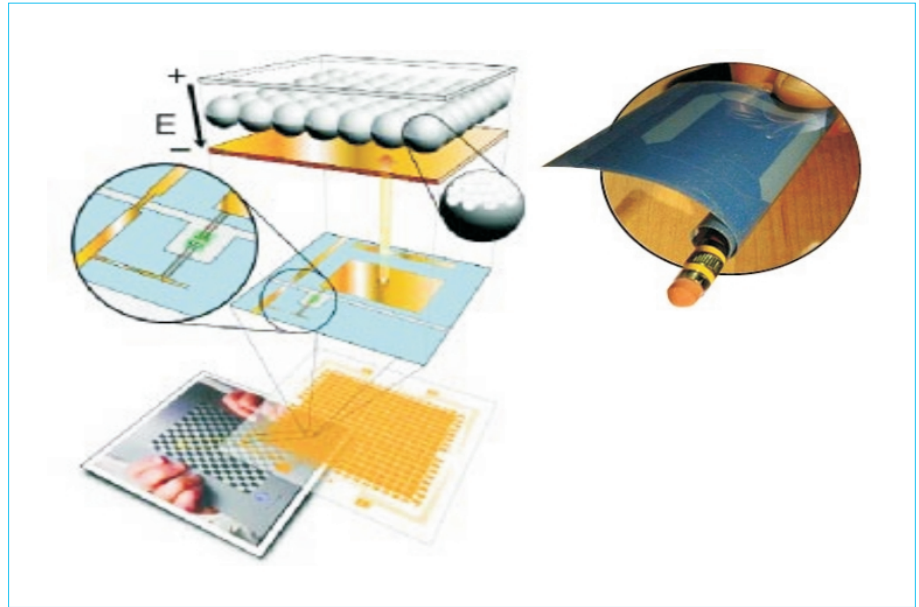


圖 11.
E Ink 與 OTFT 組裝產品示意圖。

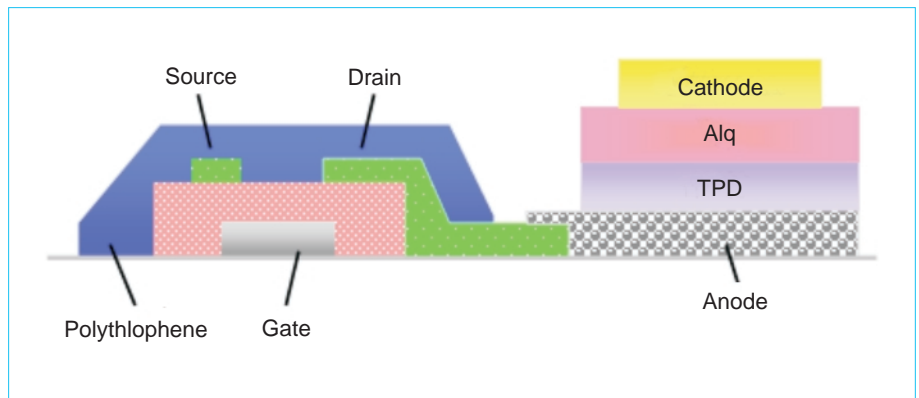


圖 12.
OTFT 與 OLED 結合成之全有機顯示器元件。

電子書等產品) 的電子驅動裝置，而該市場在 2003 年以前可能成長至 13 億美元。另外還可應用於行動電話、膝上電腦及 PDA 等設備之面板，其市場總值目前已高達 240 億美元⁽¹²⁾。

表 3. 主動式與被動式驅動的比較。

	被動式	主動式
驅動方式	任務驅動	靜態驅動
高亮度、高精密化		
低消耗電力		
小型化		
元件構造、成本		

八、結論

有機材料具備可撓曲性、低成本及製程簡易等特色，大幅改進傳統矽半導體的缺點，因此無論其應用在光電或半導體產業將是備受矚目的話題。雖然目前 OTFT 之載子移動速率仍無法與 LTPS-TFT (n 型, $m = 100 - 150 \text{ cm}^2/\text{Vs}$; p 型, $m = 40 - 70 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) 相比，但在各方的努力之下，已經迎頭趕上 a-Si-TFT 的表現 (n 型, $m = 0.5 - 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$)。再加上量產化製程技術(噴墨印刷及軟微影製版)的日趨成熟，相關商業化技術所需之科技逐漸興起，OTFT 搭配下世代最具潛力之 OLED 或 E Ink 等，成為商品化之全有機平面顯示器也將指日可待。

參考文獻

1. 陳壽安, 物理雙月刊, **23** (2), 312 (2001).
2. G. Horowitz, *Advanced Materials*, **2**, 287 (1990)
3. J. M. Shaw and P. P. Seidler, *IBM J. Res. & Dev.*, **45** (1), 3 (2001).
4. C. O. Dimitrikopoulos and D. J. Mascacaro, *IBM J. Res. & Dev.*, **45** (1), 11 (2001).
5. Xia Y. and Whitsides G. M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **37**, 550 (1998).
6. J. A. Rogers et al., *Adv. Mat.*, **11**, 741 (1999).
7. J. A. Rogers et al., *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 1010 (1999).
8. H. Sirringhaus, T. Kawase, R. H. Friend, T. Shimoda, M. Inbasebakan, W. Wu, and E. P. Woo, *Science*, **290**, 2123 (2000).
9. H. Klauk, D. J. Gundlach, J. A. Nichols, C. D. Sheraw, M. Bonse, and T. N. Jackson, *Solid State Tech.*, **43**, 63 (2000).
10. 呂伯彥, 半導體科技 (六月), 68 (2001).
11. H. Sirringhaus, N. Tessler, and R. H. Friend, *Science*, **280**, 1741 (1998).
12. E. Grant, P. Nolan, and D. Pinner, *The McKinsey Quarterly*, Number 1, (2002).