

發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：96141878

※申請日期：96 年 11 月 06 日

※IPC 分類：H01L 29/86 (2006.01)

H01L 29/12 (2006.01)

H01L 29/417 (2006.01)

一、發明名稱：

(中) 金屬—絕緣體—金屬 (MIM) 裝置及其製造方法

(英) Metal-insulator-metal (MIM) devices and their methods of fabrication

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 希百特股份有限公司

(英) CBRITE INC.

代表人：(中) 1. 布 尼爾森

(英) 1. NILSSON, BOO JORGEN LARS

地 址：(中) 美國加州哥列塔松木大道四二一號

(英) 421 Pine Avenue, Goleta, CA 93117, U.S.A.

國籍：(中英) 美國 U.S.A.

三、發明人：(共 7 人)

1. 姓 名：(中) 鞏雄

(英) GONG, XIONG

國 籍：(中) 大陸地區

(英) CHINA

2. 姓 名：(中) 楊開霞

(英) YANG, KAIXIA

國 籍：(中) 大陸地區

(英) CHINA

3. 姓 名：(中) 俞鋼

(英) YU, GANG

國 籍：(中) 美國

(英) U.S.A.

4. 姓 名：(中) 布 尼爾森

國 籍：(英) NILSSON, BOO JORGEN LARS
(中) 瑞典
(英) SWEDEN

5. 姓 名：(中) 謝泉隆
(英) SHIEH, CHAN-LONG
國 籍：(中) 美國
(英) U.S.A.

6. 姓 名：(中) 李興中
(英) LEE, HSING-CHUNG
國 籍：(中) 美國
(英) U.S.A.

7. 姓 名：(中) 黃鴻發
(英) FOONG, FATT
國 籍：(中) 美國
(英) U.S.A.

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

- | | | | |
|-------|--------------|--------------|--|
| 1. 美國 | ； 2006/11/07 | ； 60/857,750 | ☒ 有主張優先權 |
| 2. 美國 | ； 2007/05/09 | ； 11/801,735 | ☒ 有主張優先權 |

國 籍：(英) NILSSON, BOO JORGEN LARS
(中) 瑞典
(英) SWEDEN

5. 姓 名：(中) 謝泉隆
(英) SHIEH, CHAN-LONG
國 籍：(中) 美國
(英) U.S.A.

6. 姓 名：(中) 李興中
(英) LEE, HSING-CHUNG
國 籍：(中) 美國
(英) U.S.A.

7. 姓 名：(中) 黃鴻發
(英) FOONG, FATT
國 籍：(中) 美國
(英) U.S.A.

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

- | | | | |
|-------|--------------|--------------|--|
| 1. 美國 | ； 2006/11/07 | ； 60/857,750 | ☒ 有主張優先權 |
| 2. 美國 | ； 2007/05/09 | ； 11/801,735 | ☒ 有主張優先權 |

九、發明說明

[交互關聯之相關申請案]

本申請案主張於 2007 年 5 月 9 日所申請之案名為“二端子切換裝置及其製造方法”之美國申請號 11/801,735 的優先權，而其主張於 2006 年 11 月 7 日所申請之案名為“金屬-絕緣體-金屬（MIM）裝置及其製造方法”之美國臨時申請號 60/857,750 的優先權，其藉引用方式納入於此。

【發明所屬之技術領域】

本發明關於一種二端子切換裝置，諸如 MIM 二極體，其係用於各種顯示器的背板中，而顯示器包括液晶顯示器、電泳顯示器及旋轉元件顯示器。

【先前技術】

於矩陣顯示器中，主動矩陣顯示器於各圖畫元件採用一切換以致使橫越各像素的電壓可獨立地被控制。主動矩陣尤適合高資訊內容液晶顯示器（LCD），諸如於第二代 PDA 及行動電話中所使用的 LCD。

於各圖畫元件典型地需要切換裝置之其他類型的顯示器包括電泳顯示器（EFD）及旋轉元件顯示器。電泳顯示器（包括得自諸如 E-Ink 及 Sipix 公司所得之顯示器）藉由帶有顏色之顆粒懸浮於不同顏色的液體中之平移運動而產生影像。旋轉元件顯示器使用諸如具有非均勻電荷分布的雙色球之光學性或電性各向異性元件的旋轉運動。可用

切換裝置控制電泳及旋轉元件顯示器的像素表現，而切換裝置對顯示器矩陣中的各圖畫元件提供開-及關-電壓。

已提出使用切換裝置於主動式矩陣顯示器應用，其包括各種薄膜電晶體（TFT）及薄膜二極體（TFD），諸如金屬絕緣體金屬（MIM）二極體。因 MIM 二極體的結構相對簡單且其典型較 TFT 易於製造，而使其特別受矚目。

廣泛地定義 MIM 二極體為切換裝置，其於兩層導電性材料（非必定為金屬）之間包括一層絕緣性或半導體性材料。除此三層之外，MIM 裝置通常不包括任何其他層；然而此並非必須。不論其特殊結構，小型 MIM 裝置之製造可能仍為費工且昂貴的製程。典型地，使用積體電路業界所採用之需要昂貴設備及勞力密集製程的技術來製造 MIM 裝置。

【發明內容】

藉由提供不昂貴且有效的二端子切換裝置製造方法，本發明強調此等問題。本發明亦提供具有有益切換特徵之裝置結構。所提供的裝置可作為用於諸如主動矩陣 LCD 顯示器、電泳顯示器、旋轉元件顯示器及其他類型電-光顯示器之主動矩陣顯示器的切換。

根據一面向，提供一種二端子切換裝置。於一實施例中，二端子切換裝置包括形成於基材上的第一電極、無機絕緣性或寬-帶半導體性材料層，及第二電極。第一及第二電極分別包括第一及第二導電材料層，其係經選擇以使至

少一層導電材料被形成於藉由液相製程方法而部分製造的切換裝置上。根據一些實施例，第二（如，頂）電極層包括藉由諸如印刷之液相方法所沉積的導電材料。

於一些實施例中，係提供具有對稱電流-電壓特徵的二端子切換裝置。裝置可包括形成於基材上的第一電極，其中第一電極包含第一導電材料層，其中第一導電材料具有一第一功函數值；無機絕緣性或寬帶半導體性材料層；以及包含第二導電材料層的第二電極，其中第二導電材料具有第二功函數值。於對稱裝置中，介於第一導電材料與第二導電材料之間的功函數差典型地少於約 100 meV 。裝置係經建構以使得至少一部分的無機層位於第一與第二電極之間，以及藉由液相製程方法形成第一及第二電極之至少一者於部分地製造之切換裝置之上。

於一些實施例中，係提供具有不對稱電流-電壓特徵的二端子裝置。裝置可包括形成於基材上的第一電極，其中第一電極包含第一導電材料層，其中第一導電材料具有第一功函數值；無機或寬帶半導體性材料層；以及包含第二導電材料層的第二電極，其中第二導電材料具有第二功函數值。於不對稱裝置中，介於第一導電材料與第二導電材料之間的功函數差典型地至少約 100 meV 。裝置係經建構以使得至少一部分無機層位於第一與第二電極之間，以及藉由液相製程方法形成第一及第二電極之至少一者於部分地製造之切換裝置之上。

藉由液相製程方法製造電極減低或消除昂貴光微影圖

案化的需求，並致使有效的裝置製造。

根據另一面向，係提供一種形成二端子切換裝置的方法。方法包含於基材上形成二端子切換裝置的第一電極，其中第一電極包含第一導電材料層，第一導電材料具有第一功函數值；形成無機絕緣體或寬帶半導體層於至少一部分的第一電極上；以及藉由形成第二導電材料層而形成第二電極，其中導電材料具有第二功函數值。形成第一及第二電極之至少一者包括沉積液相材料。

根據另一面向，係提供一種形成顯示器的方法。方法包括於基材上形成複數像素控制電路，其中各像素控制電路包含至少一個經組態以調節來自像素之光的二端子切換裝置。形成至少一個二端子切換裝置包括形成二端子切換裝置的第一電極，其中第一電極包含第一導電材料層；形成無機絕緣體或寬帶半導體層於至少一部分的第一電極上；以及形成第二電極。於一實施例中，形成第二電極包括藉由液相製程方法形成第二導電材料層。

參照以下相關圖式，將對本發明之此等及其他特徵與優點進行更詳細的說明。

【實施方式】

導論與術語

如前述，現今用於 MIM 的製造方法採用昂貴且勞力密集的製程。另外，此等製程經常需要高溫處理，因此使可用於 MIM 裝置的材料受限於可耐受高溫條件而不會熔

化或分解者。傳統上，使用 PVD 及 CVD 製程於沉積金屬層。典型地，於 MIM 裝置生產期間需要數個勞力密集的光微影遮罩步驟以完成圖案化。

本發明的一些實施例採用液相製程，以於 MIM 二極體結構之一些組件中作為昂貴且費工之沉積操作及光微影圖案化的取代方法。

藉由本發明提供具有至少一層係由液相製程方法所形成之二端子切換裝置。包括 MIM 二極體之此等裝置特別適合用於控制主動 LCD、EFD 及旋轉元件顯示器中的像素表現性。與由習知方法所製造之薄膜電晶體（TFT）及薄膜二極體（TFD）相較，於此提供的二端子切換裝置之優勢在於其可使用相對簡單且便宜的方法來製造，而同時展現匹配的或較佳的表現特徵。

於此使用的“MIM 二極體”意指包括至少下列三層的二端子切換裝置：第一導電材料層、絕緣體或寬帶半導體層，以及第二導電材料層。MIM 二極體之特徵在於非線性之電流-電壓（I-V）形廓，其可為對稱或不對稱。對稱及不對稱型 MIM 二極體均可被使用作為背板顯示器應用中的切換裝置，並將於以下段落更仔細的說明。

絕緣層或“I-層”意指一層絕緣體或寬帶半導體。於某些實施例中，“絕緣性”層的帶隙為至少約 1.1 eV，或至少約 1.4 eV，或至少 2 eV。

於某些實施例中，絕緣體層為無機者。可藉由改質底層而形成此類層，如藉由化學或電化學氧化底金屬層。於

某些實施例中，除了衍生自底層的絕緣體外，I-層並不包括任何另外的絕緣材料。於其他實施例中，自不同於底層的來源提供一些或全部的 I-層。

“液相製程”意指自含有液體的相材料，諸如溶液、懸浮液、溶膠或熔體而形成材料。液相可含有欲沉積的材料或其前驅物。

藉由液相製程沉積材料典型地包含輸送含有材料或其前驅物的液相材料至裝置結構的底層或基材。於一些實施例中，液相材料選擇性地被輸送至 MIM 裝置中欲定位的最終位置。於其他實施例中，其更大幅地被輸送至底部基材之較大面積上並接著藉由選擇性地圖案化製程或其他製程被移除。於沉積後（不論選擇性或非選擇性），可改質（如冷卻、加熱、反應等）經沉積的液相材料以產生用於 MIM 裝置的導電層或絕緣性/半導體層。

可藉由各種熟此技藝者習知的方法來輸送液相材料。此等包括浸潤、塗覆、基於液滴之印刷（如噴墨印刷）、照相凹版印刷、絲印、熱轉移印刷、平版印刷等。塗覆方法包括旋塗、噴塗、桿塗、浸塗、狹塗及其他。

如前述，可以圖案化方式（如印刷圖案）輸送液相材料，以於材料經沉積之後不需要另外的圖案化。此沉積減少了昂貴且費工之光微影圖案化的必要性。

於液相材料係經輸送至部分製造的裝置之後，可用數種方法形成材料。此等包括溶劑蒸發、液相之冷卻或加熱、化學或電化學處理於液相中的前驅物、於液相中藉由

照射或高溫處理材料或其前驅物以使材料沉澱。特別的實例包括自墨水印刷溶液中蒸發溶劑、電鍍金屬、藉由無電沉積來沉積金屬、藉由冷卻熔體以沉積材料等。

於一些實施例中，較佳使用液相沉積於 MIM 裝置的頂電極（即另外自底基材所移除的電極），而可藉由習知方法來形成剩餘的 MIM 組件。於其他實施例中，藉由液相沉積製程以製造低電極（最接近或接觸基材者）。因此於一實例中，MIM 的製造順序為 M（非液相）-I（非液相）-M（液相）。於另一實例中，順序為 M（液相）-I（非液相）-M（液相）。於又另一實例中，順序為 M（液相）-I（非液相）-M（非液相）。於另外的三個實施例中，於 I-層採用液相沉積製程以作為前三個實例的變體。於各個此等實施例中，某些實施例藉由印刷製程製造液相層之至少一者。

二端子切換結構

於第 1 圖中顯示根據本發明之一實施例的 MIM 二極體之實例。於此實施例中，MIM 二極體為三層裝置，具有位於兩層導電材料之間的絕緣層。所了解的是，於其他實施例中的 MIM 裝置可能包括另外的層，或三層中的任一者可能包含形成堆疊的兩個或多個子層。於所呈現之簡單 MIM 二極體的橫截面視圖中，二極體 101 位於基材 103 上且包括第一電極層 105、絕緣層 107，以及第二電極層 109。電接點 111 連接電極 105 與 109 以形成線、顯示器

元件、像素控制電路的其他元件等。於某些實施例中，上電極係直接連接至諸如 LCD 像素的顯示器元件。

MIM 二極體的表面積為約 100 微米平方，而所製備的較大者係適合用於主動矩陣顯示器應用。例如， $100 \times 100 \mu$ 及 $150 \times 150 \mu$ 的裝置係經測試。因此可製造面積小於約 $20000 \mu^2$ 、小於約 $10000 \mu^2$ 及於一些情況中小於約 $1000 \mu^2$ 的裝置。如以下段落將說明，當製造側式 MIM 裝置時，可進一步縮小裝置面積。

基材

基材 101 典型地由絕緣材料所形成，絕緣材料不致使位於此基材上的多個切換裝置（如切換裝置之矩陣）短路。於某些實施例中，基材可包括導電材料（如金屬），但於此等情況中典型地採用保護性絕緣塗層以預防切換短路。合適的基材材料包括玻璃、晶質晶圓、聚合性材料（如塑膠）及不鏽鋼箔。例如，可使用聚對苯二甲酸乙二酯（PET）。基材可為剛性或撓性。於某些實施例中，基材之熔點低於約 300°C 或甚至約 200°C ，其可能源於根據本發明之一些實施例的切換製造不包括暴露於超過 300 或 200°C 的溫度。

第一電極

第一電極 105 有時亦被稱為“底”電極，以指出此電極最接近底基材。雖非必要，其典型地直接形成於底基材

上。第一電極可能包括任何合適的導電材料。於某些實施例中，其包括導電率為至少約 0.1 S/cm 的“導電”層或材料。

可使用各種金屬或導電金屬氧化物作為導電層。例如，可採用諸如 Ti、Ta、Al、In、Nb、Hf、Sn、Zn、Zr、Cu、Sm、Cd、Mn、Fe、Cr、Ni 及 Y 的金屬。此等金屬彼此的合金，諸如 TaAl 及 TiAl，或與其他金屬的合金亦適合用於第一電極的導電材料。合適的金屬包括可藉由諸如膏印、無電沉積或電鍍之液相製程而沉積的金屬。此等金屬的實例包括 Au、Ag、Ni、Co、Cu，可使用其作為用於膏印的導電墨水。於所選擇的鹼土金屬實施例中，可使用諸如 Ca、Ba 及 Mg。稀土金屬，諸如 Sm 及其他鑷係金屬亦為合適者。於其他實施例中，使用導電金屬氧化物作為第一電極。此等包括但不限於化學計量或非化學計量的氧化鋅、氧化銦、氧化錫、鋁鋅氧化物、銦錫氧化物（ITO）、銦鋅氧化物（IZO）及鋁鋅氧化物（AZO）材料。可使用任何上述之導體膏與有機黏合劑之複合物，或金屬氧化物或硫屬元素奈米粒子（導電性或非導電性，諸如 Ag_xO_y 、 Cu_xO_y 、 Cd_xO_y 、 Ca_xTe_y ）與諸如導電聚合物或離子性界面活性劑之導電金屬黏合劑的複合物。又於其他實施例中，底電極可包括有機導電材料、導電型碳，或導電有機-無機材料（如金屬錯合物與有機配位基）。於所選擇的實施例中，藉由基於溶液的製程以沉積第一電極（無論無機、有機或其組合）。例如，可由印刷銀膏而形

成銀（Ag）層，或藉由電沉積、無電鍍覆或於基材上印刷而形成金（Au）層。於一些實施例中，第一電極包括金屬奈米粒子，諸如銀或金奈米粒子，其可藉由諸如噴墨印刷之液相製程而沉積。

第一電極 105 可為單層材料或由數層形成以形成堆疊，如可使用金屬/導電聚合物、導電聚合物/金屬/導電聚合物或介電層/金屬/導電聚合物之組態。除傳統金屬及合金之外，亦可使用經摻雜的半導體（有機或無機兩者）作為第一電極的接觸材料。第一電極的厚度並非關鍵且可為數百埃至數百微米或更厚。

絕緣層

如前述，於本發明之 MIM 裝置中的絕緣層 107 典型地包括無機組件。於許多情況中，絕緣層整體為無機而不具有機組件。於一些實施例中，絕緣層可包括導電率為約 10^{-14} 至 10^{-1} S/cm 的半導體材料。於某些實施例中，‘介電’或‘絕緣’層材料之導電率典型地低於 10^{-10} S/cm。可採用如帶隙為至少約 1.1 eV 之大帶半導體。

如所示，絕緣層 107 典型地與第一電極直接接觸。於 I-層中可使用各種絕緣或半導體金屬氧化物及金屬鹽。例如，可使用 Ti、Ta、Al、In、Nb、Hf、Sn、Zn、Zr、Cu、Fe、Ni、Mn、Cr、Au、Ag、Co 及 Y 金屬之化學計量及非化學計量的氧化物、氮化物及硫屬金屬化物（如硫化物）。其他合適的化合物包括 Sm 及其他稀土金屬的氧化

物、氮化物及硫屬金屬化合物，以及於一些實施例中包括諸如 Ba、Ca 及 Mg 之鹼土金屬的氧化物、氮化物及硫屬金屬化合物。複合物氧化物及無機陶瓷奈米粒子，諸如 $Y_xBa_yO_z$ （如 $YBaO_3$ ）及 $Sm_xSn_yO_z$ （如 $Sm_2Sn_2O_7$ ）亦為合適者。於選擇的實施例中，I-層可含有諸如 SiN 及 SiC 之絕緣體。於一些實施例中，I-層 107 包括無機半導體，諸如 Si、Se、Ge、Si-Ge 合金、CdS、CdSe、GeAs、ZnS、 TiO_2 、CuO 等。帶隙為至少約 1.1 eV、或至少約 1.4 eV，或至少約 2 eV 的寬帶無機半導體為較佳者。於一些實施例中，於 I-層中可使用上述氧化物、氮化物以及硫屬金屬化合物（硫化物、鉍化物及硒化物）彼此或與其他材料之摻合物或複合物。於一些實施例中，I-層包括經摻雜的絕緣性或半導體材料。摻雜物中可包括少量電子價數不同於體材料電子數的材料，諸如於半導體業界常用者。亦可使用以複合物中的一種氧化物作為摻雜物的複合物氧化物。經摻雜的氧化物之實例包括以 Y_2O_3 摻雜的 ZrO_2 、以 ZrO_2 摻雜的 Ta_2O_5 、 $Y_xBa_yO_z$ 、 $Sm_xSn_yO_z$ 等。

可採用各種技術以製備絕緣層。一些技術包括藉由液相技術（如前述提及之用於電極之一者）或其他技術（如濺鍍、蒸發、CVD、PECVD 等）直接沉積絕緣層於底電極上。例如，可藉由 PECVD 法而沉積 SiN 及 SiC。其他技術包括轉變或改質一些或全部之先前所形成的層，諸如底電極，絕緣體或半導體。例如，製程可包括化學反應或另行改質至少一部分的底層。例如，可化學性改質（如氧

化) 電極 105 之底金屬以形成金屬氧化物、金屬硫化物、金屬氮化物或其他。

I-層的厚度為重要參數，其可能影響切換裝置之電性表現。典型地，於顯示器應用中欲使用的二極體中，I-層的厚度為約 15 至約 500 nm。例如，製造及使用具有厚度為 20-200 nm 之 I-層的二極體。顯然的，實際的厚度部分取決於所採用之作爲 I-層的材料類型，且特別取決於其介電常數。要注意的是，於一些實施例中，具有厚度大於 500 nm 之 I-層的大型二極體可能爲所欲者。

於某些實施例中，I-層的無機材料可與有機絕緣體或半導體材料摻合，以形成複合物材料。於其他實施例中，可視情況添加不同的有機半導體材料層至切換的三層結構上。

根據一些實施例，有機半導體層（未繪示）位於無機絕緣層 107 與第二電極 109 之間。有機半導體類型的實例包括共軛聚合物、聚合物摻合物、聚合物/分子聚摻合物、有機分子層、有機金屬分子，或分子摻合物（合金）；或組合以上材料之多層結構。特殊有機半導體的實例包括聚乙炔（PA）及其衍生物、聚噻吩（PT）及其衍生物，諸如聚（3-己基噻吩）（P₃HT）、聚（對苯乙醯）（PPV）及其衍生物，諸如聚（2-甲氧基,5-（2'-乙基己氧基）-1,4-伸苯基伸乙烯）（MEH-PPV）、聚吡咯（PPY）及其衍生物；聚（2,5-伸噻吩伸乙烯）（PTV）及其衍生物；聚（對伸苯）（PPP）及其衍生物；聚萘（PF）及其

衍生物；聚吡啶及其衍生物；聚（1,6-庚二炔）；聚伸噻啉及半導體性聚苯胺（即完全還原態及/或鹼式中間氧化態）。於美國專利號 5,196,144 中描述代表性之聚苯胺材料，其藉引用方式合併於此。其他合適的半導體性材料包括富勒體，諸如 C_{60} 及其衍生物、巴克管（bucky tube）、蒽、四萘、稠五苯、 Alq_3 及其他金屬螯合物（M--3）類型的有機金屬分子及其他。在這些材料中，以於有機或水性溶劑中具有溶解度者，因其製程優勢而為較佳者。

可溶於一般有機溶劑的 PPV 衍生物實例包括 MEH-PPV（F. Wudl, P. -M. Allemand, G. Srdanov, Z. Ni 及 D. McBranch 之用於非線性光學件：化學品透視的材料中，由 S.R. Marder, J.E. Sohn 及 G. D. Stucky 所編輯（美國化學學會，華盛頓哥倫比亞特區，1991）p. 683）、聚（2-丁基-5-（2-乙基-己基）-1,4-伸苯基伸乙烯），（“BuEH-PPV”）[M. A. Andersson, G. Yu, A. J. Heeger, Synth. Metals 85, 1275 (1997)]，聚（2,5-雙（膽甾烷氧基）-1,4-伸苯基伸乙烯），（“BCHA-PPV”）。可溶 PT 的實例包括聚（3-烷基噻吩），（“P₃AT”），其中烷基側鏈含有超過 4 個碳，諸如自 5 至 30 個碳。

於絕緣體或半導體層中，可使用施體/受體聚摻合物而製造有機層。此等摻合物可被摻有半導體性聚合物/聚合物，或是半導體性聚合物與合適之有機分子及/或有機金屬的摻合物。施體/受體聚摻合物之施體的實例包括但不限於上述提及的共軛聚合物，即 PPV、PT、PTV，及聚（伸

苯基) 以及其可溶衍生物。施體/受體聚摻合物之受體的實例包括但不限於聚(氰基伸苯基伸乙烯) (“CN-PPV”)、富勒體分子諸如 C_{60} 及其官能性衍生物，以及迄今業界用於光接收器或電子傳輸層的有機分子及有機金屬分子。

切換裝置的有機及無機半導體可摻有一或多種摻雜物。額外電荷載子通常來自具有不同價數電子的摻雜物。經摻雜而以電子作為主要電荷載子的半導體係稱為 n 型半導體，及經摻雜而以電洞作為主要電荷載子的半導體係稱為 p 型半導體。層 107 及有機半導體層中的摻雜程度可不均勻地分布，且可自 p 型至 n 型改變符號（其於此等層內形成 p-n 接面）或自 p 型至未摻雜區域接著至 n 摻雜區域改變符號（其於此等層內形成 p-i-n 接面）。又於其他實施例中，絕緣層係未經摻雜，如僅包括未經摻雜金屬氧化物。

於半導體層中可包括各樣電荷轉移化合物（單獨或是與上述其他半導體材料的混合物）。此電荷轉移化合物係熟此技藝者所知悉，且包括但不限於電荷運輸分子，其包含噁二唑基團，諸如 2-(4-聯苯)-5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑 (PBD)，以及電荷傳輸分子，其包含芳基胺基團，諸如 4,4'-雙[N-(1-萘基)-7V-苯基胺基]聯苯 (NPB)，及 4,4'-雙[N-(3-甲基苯基)-N-苯基胺基]聯苯 (TPB)。

於一些實施例中，於此說明的切換裝置包括一層介

面-改質性材料，其可位於如 I 層 107 與第二電極 109 之間。大致上，介面-改質性材料可位於裝置結構中的任何介面。介面改質層可包括半導體性及絕緣性材料。於使用絕緣性材料於介面改質的情況中，層典型地為極薄者，如其可能具有單分子的厚度，因此使電荷載子通過其中。

介面-改質材料典型地改進介於二層間的介面特性。例如，介面-改質性材料可位於介於層 107 與 109 之間的介面以與此二層接觸。此層亦可指為表面改質層，因其改質部分製造之裝置中的表面，且此層將沉積至裝置之上。於一些實施例中，介面改質層包括一或二個組件。第一組件改質欲沉積層於其上的表面。例如，第一組件可共價鍵或改質位於金屬氧化物層之表面的親水性部分體。例如，OH 基團可經改質。介面-改質性層之第二組件可提供具有所欲特徵而用於第二層之沉積的表面，如用於第二電極之液相沉積。於一些實施例中，第二組件可提供表面所欲之可濕性，而導電墨水係沉積於表面上。例如，可選擇介面-改質材料及導電墨水，以致最小化可濕性並藉此由液相製程得到極小尺寸之電極。例如，已發現介面改質性化合物，包括氟取代之烷基基團係有用於最小化可濕性及致使薄線寬之電極的印刷。於其他實施例中，於液相沉積電極之前先形成良好可濕表面可能為所欲者。

要了解的是，大致上，可使用介面-改質層以改進介面的至少一種特性。例如，移除及改質位於金屬氧化物層上的 OH 基團及 H₂O 可降低介於 I-層與第二電極之間介面

之針孔的發生率。

於一些實施例中，於切換裝置的兩層之間的介面形成介面-改質性材料之薄單分子層。適用於此等層之分子可包括反應性端子及“尾端”，其中反應性端子進行反應或是改質將沉積於其上之表面，而尾端形成適用於第二層之沉積的新表面。

此等分子的實例包括通式為 R_nSiX_{4-n} 的有機矽烷，其中 n 變化於 1-3 之間、 R 為烷基，及 X 為鹵素，諸如 F 、 Cl 、 Br 及 I 。烷基可經取代或未經取代且可包括雜原子。於一些實施例中，烷基基團具有式 $-(CH_2)_k-R'$ ，其中 k 可於 0-9 的範圍中，較佳自 1-5，且 R' 為有機官能性基團。 R' 的實例包括 $-CH_3$ 、 CF_3 、 $CF_2CF_2CF_3$ 、芳基等。於一些實施例中，以氟取代的烷基為較佳者。例如，可使用通式 $CF_3(CF_2)_l(CH_2)_mSiX_3$ 之化合物，其中 l 及 m 可獨立地於 0-9 間變化，如自 1 至 8。可使用 l 及 m 的變異來調節表面對特殊墨水的可濕性及最佳化印刷頂電極圖案之尺寸。於特殊實例中，於介面改質層中使用十三氟-1,1,2,2,-四氫辛基)三氯矽烷 $CF_3(CF_2)_5CH_2CH_2SiCl_3$ 。此分子包括反應性端子 $-Si-Cl_3$ ，及尾端 $CF_3(CF_2)_5CH_2CH_2-$ 。於蒸氣塗底過程期間，有機矽烷分子係導入含有基材的真空腔中。分子中的三種 $Si-C$ 鍵均與 H 原子及位於金屬氧化物表面上的 H_2O 反應，藉此形成 $O-Si$ 共價鍵。因此可形成既薄又無針孔的絕緣層。分子的“尾端”部分形成用於沉積導電墨水的良好表面。

可使用各種包括反應性部分體的其他化合物。實例包括具有 Si-N 鍵（如六甲基二氮矽烷（hexamethyldisilazane））的烷基矽烷、具有 Si-O 鍵的烷基矽烷等。另外，介面-改質性化合物並不限於有機矽分子，且可包括有機金屬分子（如具有金屬-鹵素鍵）及具有反應性基團的有機分子（特定反應性碳-鹵素鍵等）。亦可使用有機部分中的介面改質性化合物不飽和鍵（諸如具有 sp^2 鍵結的鍵）。

第二電極

大致上，第二電極 109 可採用任何導電材料，諸如上述用於第一電極者。於某些實施例中，使用液相製程法而形成切換裝置 101 的第二電極 109。因此採用可使用此等方法而被形成或沉積的材料為所欲者。這些包括藉由諸如溶劑蒸發、化學處鋰、照射、熱處理等之各種技術而可被電鍍、或藉由無電沉積而沉積，或自溶液、懸浮液、溶膠、融體等而沉積的材料。這些材料的實例包括金屬，諸如 Au、Ag、Ni、Cu 及其他；導電金屬氧化物，諸如銦氧化物、錫氧化物，或銦錫氧化物；導電複合物材料、導電型的碳，諸如經取代或未經取代的富勒體、奈米碳管及奈米石墨粒子、導電金屬複合物及其他。這些材料可摻雜有提供電荷的材料，諸如提供 +1、+2、+3 的帶電陽離子以及 -1、-2 及 -3 的陰離子之鹽。此類陽離子及陰離子的實例包括鋰、鈉、鉀、銣、鈣、鋇、鋁、四烷基銨（如四丁基

：
銨、四乙基銨、四丙基銨）、苯基銨陽離子，以及三氟甲磺酸鹽、三氟乙酸鹽、四苯硼酸鹽、甲苯磺酸鹽，以及六氟磷酸鹽。

於某些實施例中，已知諸如導電聚合物及寡聚物的有機導電材料為特別合適者。可使用經取代或未經取代的導電聚噻吩（PT），諸如聚（3,4-二氧乙基噻吩）（PEDOT）、聚吡咯（PPY）、聚苯胺（PANI），及其共聚物。於一些實施例中，於頂電極 109 中可使用天然共軛 PF、PPV、PT、及電荷傳輸聚噻吩（如摻雜的聚噻吩）、聚苯胺以及聚吡咯的摻合物。

有機導電材料經常包括摻雜物以增加其導電性。這些摻雜物可為有機或無機（如上述者）。較佳的有機摻雜物包括帶電聚合物，諸如聚（苯乙烯磺酸鹽）（PSS），其通常以 PEDOT：PSS 及 PANI：PSS 的組合進行使用。其他合適的無機摻雜物包括特定金屬氧化物（如 TiO_2 ）、二甲亞砜（DMSO），以及碳黑，其通常以例如 PPY： TiO_2 及 PPY：碳黑及 PEDOT：DMSO 的組合進行使用。

於一些實施例中，於第二電極中使用諸如銀及金奈米粒子之金屬奈米粒子。這些材料可藉由諸如噴墨印刷之液相製程方法而沉積。

根據一些實施例，第二電極層所使用的材料可溶於極性或非極性溶劑中。可使用諸如醇（如甲醇）、丙酮或烴溶劑之極性或非極性有機溶劑以使用液相製程而傳輸上述材料。於一些實施例中亦使用諸如水性醇之水溶性或溶於

有機/水性溶液中的材料。當採用液相沉積製程時，於一些實施例中，此液體媒介可被用以形成第一電極及/或 I-層。

大致上，所提及之任何用於第一電極的材料係適用於第二電極，且反之亦然，以上提及之用於第二電極的材料亦適用於第一電極。

類似於第一電極的厚度，第二電極的厚度並非關鍵且可為數百埃至數百微米或更厚。

切換裝置的電性表現

切換裝置之電極材料具有功函數值，其決定材料之射入電子至切換的 I-層的能力。切換裝置的表現性取決於兩個電極的功函數與這兩個功函數之間的差。典型地，具有較高功函數的電極意指陽極。

於本發明之某些 MIM 裝置中顯示，頂與底電極材料之間的功函數差決定裝置之 I-V 特徵的對稱。典型地，介於第一及第二電極之間的功函數差越大，切換的 I-V 廓形越不對稱。當使用類似或相同的材料於第一及第二電極或當這兩者之間的功函數差小時（如小於約 200 meV 或於一些情況中小於約 100 meV），製造具有對稱 I-V 特徵的 MIM 裝置。具有小功函數差的成對材料之實例包括 Al/Ta、Al/Ti、Ti/Ta、Al/Ag、Au/PEDOT 等。具有對稱 I-V 特徵的切換特別適合用於控制 LCD 顯示器中的像素表現。

當介於兩個電極之間的功函數差為大時（如至少約 100 meV 或於一些情況中為至少約 500 eV，例如高達 3 eV），典型地製造出具有不對稱功函數的 MIM 裝置。具有不對稱 I-V 特徵的切換特別適合用於控制電泳及旋轉元件顯示器中的像素功能。

要注意的是，一些類型的 MIM 裝置對於兩電極之間的功函數差並不敏感。例如，不論採用何種類型的電極，甚至當電極之間的功函數差非常小時，具有鋁氮化物絕緣體層的 MIM 裝置總是具有不對稱 I-V 特徵。

功函數為材料自身特性而非取決於材料沉積的方法，其取決於材料的型態學及/或物理-化學結構。因此，可客製化材料以具有與所欲電性表現相關的特定功函數。例如，客製可包括使用特定摻雜物、改變摻雜物濃度、改變金屬合金中合金組份等，以改變諸如 ITO 之非化學計量金屬氧化物中的氧量。關於此方面，有機導電材料為特別有益者，因此可使用各種具有不同功函數的化合物。有機導體的功函數可使用結構性修飾及摻雜物而相對簡易地修飾。因此，於一些實施例中，本發明提供一種形成具有較佳經控制電性表現之 MIM 二極體的方法。

除了功函數值，I-層的厚度為重要參數。大致上，絕緣體越厚，電容越低且開啓電壓越大。

於第 1 圖中顯示裝置的電流-電壓（I-V）特徵。如實例中所說明者，整流比（定義為於給定之偏壓幅度下順向電壓對逆向電壓的比）可高達 10^6 - 10^7 ；即於順向偏壓方

向中為導電以及於零及於逆向偏壓中為絕緣。切換特性可由整流比 $I(V)/I(-V)$ 或切換比（兩給定電壓 $I(V_1)/I(V_2)$ 的電流比，其中 $I(V_1) > I(V_2)$ ）而界定。 $V_2=0$ 時為特殊情況。如本發明之實例中所說明者， V_2 接近 0 時的切換比 $I(V_1)/I(V_2)$ 可大於 10^{10} 。

雖然於此所說明的切換二極體可包括類似或相同於電容器中的材料，兩種裝置於目的、結構及操作模式上不同。雖電容器及 MIM 二極體兩者典型地包括位於導電電極之間的絕緣材料層，二極體的建構使得裝置的電容最小化而載子注入最大化，因此用於高電流/電容比。電容器，恰好相反，係建構最大化電容並最小化載子注入，因此具有低電流/電容比。

於一實施例中，於此說明之 MIM 二極體之特徵在於每給定裝置面積下的低電容值，其值為少於約 $1.5 \mu F/cm^2$ ，較佳以少於約 $1 \mu F/cm^2$ 作為用於良好切換表現之所欲者。於一實例中，係已製造每面積值的電容範圍為約 $0.1-1 \mu F/cm^2$ 之切換裝置。這些特徵不同於電容器中的特徵，於電容器中較佳最大化每面積的電容。

MIM 二極體的電流/電容比典型的大於約 0.01 mA/nF （如約 0.015 mA/nF ）。相反的，電容器係設計為最小化漏電流且最大化電容。市售 1 mF (10^6 nF) 電解質電容器的典型漏電流為小於 10^{-2} mA 。於此種電容器中的電流/電容比典型地小於 10^{-8} mA/nF 。

於結構位準上，電容器經常採用多孔電極表面，以最

大化既定裝置體積之表面積且達成較高電容值。例如，於沉積後可刻意粗糙化電容器中電極表面，或可藉由造成孔洞及空隙的方法而沉積。相反的，於此所說明的 MIM 二極體結構典型地採用平滑及無孔洞的電極，使得二極體的電容最小化。粗糙化電極表面典型地非所欲者。於一實例中，藉由濺鍍鉬而提供具有無孔洞的鉬陰極 MIM 二極體，接續部分陽極化鉬，而非實質上粗糙化鉬表面。

二極體及電容器之操作模式亦可不同。許多類型的電容器本質上為可電解者，而於電極處發生氧化/還原反應。此等電容器亦典型地包括電極間之層，其提供高離子導通性但低電子導通性。相反的，於此所說明的二極體典型地不依賴其化學反應功能。於許多實施例中，MIM 切換裝置的操作僅包括電流與極少量離子運動。

因此，雖二極體及電容器可具有“MIM”結構，如 Ta/Ta₂O₅/PEDOT 或 Ta/Ta₂O₅/MnO 結構，二極體典型地具有無孔洞的電極，且符合維持如前述者之所欲低電容/面積比及高電流/電容比所需要之尺寸（層面積及層厚度）。要了解的是，於一些實施例中，二極體電極可具有一些程度的孔洞性，只要此特性不會實質上犧牲裝置的切換表現性。

二端子切換結構的製造方法

如上述，可使用各種方法以形成 MIM 裝置。使用液相製程以形成 MIM 裝置的至少一層係有益者。雖藉由液

相製程可形成 MIM 電極與 I-層兩者，藉此方法以形成頂電極為特別有益者。

於第 2 圖中說明根據本發明之某些實施例之二端子切換之製造方法的一實例。此實例意指具有由改質底層所形成之無機絕緣層以及由液相製程方法所形成之頂電極的 MIM 裝置。如，於此方法中可改質第一電極的頂部，藉以形成金屬/金屬氧化物雙層。此順序優於其他方法，因其最小化傳統上 MIM 裝置製造所需之費工之圖案化步驟量。較佳根據第 2 圖中所顯示的流程圖，僅底電極可能需要被圖案化，而絕緣層係保角地形成於圖案化的底層上，且藉由諸如印刷之液相製程方法沉積頂電極層，並因此不需要分離的圖案化步驟。應瞭解的是，於其他實施例中可採用不同製造順序，如可自外來源而沉積絕緣層，或可藉由諸如 PVD、CVD、PECVD 等之習知方法沉積頂電極。

形成底電極

參照第 2 圖，於第一操作 201 中沉積第一導電材料層至基材上。可使用各種沉積方法。這些包括 PVD 法，諸如濺鍍及蒸發（包括熱蒸發、電子束蒸發及其他）、熱沉積、CVD 法、電漿促進（PECVD）法及光有機沉積法（PODM），所有方法皆為熟此技藝者所知悉。於選擇的實施例中，若恰當可使用電鍍及無電沉積法。於其他實施例中，可使用印刷法。例如，可熱沉積各種金屬，諸如 Ti、Ta、Al 等；可電鍍或無電沉積某些金屬，諸如 Au、

Cu 及 Ni；而可印刷諸如 Au、Cu 及 Ni 之金屬至基材上。可藉由各種液相製程方法而沉積諸如有機導電材料或導電氧化物之其他材料。

若必要，則使用習知圖案化方法（如微影技術）沉積導電層至基材上，且於接續的操作 203 中，形成絕緣層於至少一部分的第一導電層上。可使用數種方法以形成絕緣層。於一些實施例中，例如藉由化學、電漿或電化學處理，可改質部分的第一電極以形成絕緣層。根據一些實施例，可陽極化第一電極金屬層的上部以形成金屬氧化物。

陽極化

陽極化為特別合適的技術，因其典型地以自限制方式保角地以薄層金屬氧化物覆蓋第一電極金屬層。

陽極化操作典型地藉由浸沒部分製造的 MIM 裝置於陽極化溶液中而執行，其中第一電極的導電層係連接至陽極化電位源。陽極化溶液典型地包括諸如磷酸、硼酸或檸檬酸之酸的水溶液。已知使用鹽（諸如酒石酸鹽、檸檬酸鹽或磷酸鹽）取代酸則改進陽極化。於一些實施例中，陽極化溶液亦可包含離子性界面活性劑。根據一些實例，於施加陽極化電位約一小時之後，薄層金屬氧化物係形成於基材的表面。

當於具有電性隔離部分金屬的圖案化金屬層上執行陽極化時，為於這些電性隔離部分上形成金屬氧化物，其必須經電性連接。典型地於執行陽極化前，施加諸如銀膏之

暫時可移動之導電性材料至第一電極的圖案化金屬層上，且於陽極化完成後藉由諸如乙酸丙酯之溶劑沖洗銀而被移除。陽極化典型地造成絕緣金屬氧化物形成於圖案化金屬層的整體表面上，除非其受到刻意保護。於一些實施例中，可使用部分底電極金屬層之刻意保護以形成通孔。此通孔可用於連接底電極至像素-驅動電路。

化學性改質

可使用藉由改質第一電極上部而形成絕緣層的其他方法。例如，可使用化學性改質或藉由電漿處理的改質。於一些實施例中，藉由適當的化學物，如 O_2 、 H_2S 或 NH_3 ，處理底金屬層可形成金屬氧化物、硫化物或氮化物。於一些實施例中，可使用熱氧化或藉由化學氣相處理的氧化。例如，可於 O_2 氣體環境下熱氧化一部分鈦層以形成氧化鈦。於其他情況中，可使用 H_2O 蒸氣作為氧化劑。於一些情況中可藉由以溫和溶液為基礎的製程執行化學處理而不需要高溫處理。例如，可浸沒部分製造的基材至 H_2S 飽和或使用 CS_2 的溶液中以形成金屬硫化物。

電漿處理

於一些情況中，可以電漿輔助化學反應。例如，藉由暴露金屬至具有如 O_2 之氧來源的電漿可形成金屬氧化物。於一實例中，藉由暴露鋁底電極層至 O_2 電漿而製備氧化鋁絕緣層。

當藉由改質裝置的底層而形成絕緣層時，如藉由陽極化或一些類型的化學處理，所造成的裝置典型地具有以絕緣材料包覆整體的底電極。這為此方法之有益的特徵，因此包覆預防 MIM 結構之頂及底電極之間的短路，否則短路可能發生於絕緣層邊緣。

使用犧牲層的方法

於一些實施例中，使用非衍生自第一電極之導電層的絕緣層材料係有益的。用於製造絕緣層的一種技術包括於第一電極之上沉積前驅物的“犧牲層”，接續藉由陽極化、電漿處理、化學改質等將此犧牲層完全轉變成絕緣材料。例如，可藉由沉積犧牲層 $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ 至第一電極的 ITO 層上，並接續藉由暴露部分製造的裝置至 H_2S 或 CS_2 而將犧牲層轉變為 TiS_2 ，以形成 ITO/ TiS_2 雙層。其他技術採用將金屬層完全轉變成金屬氧化物層。例如，可由銀或鋁形成第一或底電極。可於底電極之上形成鉭金屬層。例如，接著經由陽極化或電漿處理完全氧化鉭層以製造鉭氧化物層。

退火（選擇性）

於操作 203 中形成無機層之際，可於操作 205 中藉由例如熱處理而選擇性地回火無機層。於一些實施例中，藉由暴露部分製造的裝置於約 $60\text{-}200^\circ\text{C}$ 的溫度下持續約 0.25 至 3 小時而回火藉由陽極化而形成的金屬氧化物。

沉積有機半導體層（選擇性）

於一些實施例中，於形成無機層後但於形成第二電極之前，典型地藉由液相製成方法可選擇性地沉積有機半導體層。

於一些實施例中，於無機層上沉積絕緣材料之如單分子的薄介面改質層。可使用各種有機分子，包括有機矽及有機金屬化合物。例如藉由蒸氣塗底（vapor priming）、旋塗、浸潤等可沉積層。取決於起始化合物及製程需求可此用其他沉積方法。於一實例中，藉由半導體製程業中所使用者於室中蒸氣塗底而沉積有機矽化合物。例如可使用得自產量工程系統（Yield Engineering Systems）的 YES-1224 蒸氣塗底設備。液相沉積方法包括旋塗、浸潤及其他熟此技藝者所知悉的方法。於一些實施例中，於適當溶劑中形成起始化合物的溶液並沉積至需被改質的表面上。藉由熱後處理基材可於稍後移除過多的溶劑。

頂電極之形成

於某些實施例中，藉由液相製程方法沉積頂電極的導電材料。如前述所說明者，液相製程法包括印刷、塗佈、電鍍、無電沉積等。例如，可印刷銀及如上述段落中所說明的某些導電墨水至 MIM 裝置的底層上。可由溶液、懸浮液、溶膠或熔體而施加頂電極材料。於一些實施例中，以圖案化方式沉積材料。於一些實施例中，藉由預處理底

層或如發明人 Nilsson 於 2004 年 1 月 16 日所申請的美國專利申請號 2004/0179146 之基材層而執行此圖案化，其全文藉引用方式合併於本文中。

合適的液體分配技術包括浸沒、塗佈、基於液滴的印刷（如噴墨印刷）、照相凹版印刷、絲印、熱轉移印刷、凸版印刷等。塗佈方法包括旋塗、噴塗、桿塗、浸塗、狹縫塗佈及其他。

藉由溶劑蒸發、冷卻或加熱液相、於液相中化學性或電化學性處理前驅物、藉由照射或高溫處理液體中的材料或其前驅物以造成材料沉澱，可自液相形成材料。特殊實例包括自墨水印刷溶液蒸發溶劑、電鍍金屬、藉由無電沉積而沉積金屬、藉由冷卻熔體而沉積金屬等。

可使用各種溶劑以產生液相，而溶劑包括極性溶劑，諸如水、醇、氯仿等以及非極性溶劑，諸如甲苯、二甲苯等。

可以圖案化方式（如印刷圖案）執行液相沉積或導電材料可被氈毯狀沉積。於後者的情況中，可能需外額外的圖案化。藉由下列方法可執行額外的圖案化：於沉積頂電極前預處理基材表面；光阻業界習知的剝離製程或沉積 / 印刷硬遮罩於目標區域上並藉由電漿處理（如 O_2 電漿）或溶劑處理移除未經遮罩的區域。

於頂電極已經沉積之後，完成 MIM 裝置的形成。取決於其 I-V 特徵，可於 LCD 或 EFD（或旋轉元件顯示器）之主動矩陣中使用此二極體。

如可見者，所說明的製造方法減少需要光微影圖案化、高溫處理、真空沉積及其他與 MIM 二極體生產中相關高成本之步驟數。於一些實施例中，本發明之方法對切換裝置的電性特徵提供較佳控制，且擴大可用於製造之材料的範圍。

於實例之段落將顯示，根據這些方法所製備的裝置展現長久的操作壽命及良好的儲存安定性。

通孔形成製程

於某些實施例中，形成通孔以提供電性連接至底電極層。例如，參照第 1 圖，可能需要形成介於線 111 與底電極 105 之間的電性連接。於第 3 圖中闡述用於形成通孔之方法的一個實例。

參照第 3 圖，於操作 301 中藉由沉積一層導電材料而形成第一電極。如以上說明者而形成第一電極。接下來於操作 303 中，於未來通孔位置中施加如保護性墨水的保護性塗層至第一導電層的特別部分。例如，可藉由液相製程方法之一者，諸如印刷，以沉積保護性塗層。於下一操作 305 中，轉變第一導電層未經保護的區域成為絕緣體。例如，藉由 O_2 電漿處理或陽極化可轉變金屬的頂部成為金屬氧化物。接下來，於操作 307 中移除保護性塗層以形成通孔。於此時，以絕緣體保角地覆蓋第一電極，且第一電極僅於通孔區域中具有暴露的導電區域。接下來，可以導電材料充填通孔。MIM 裝置的另外製程係如以上說明者而

執行。

側式 MIM 裝置

本發明的某些實施例提供“側式”MIM 裝置，其中於下電極的垂直側（或垂直坡）上形成（至少部分）絕緣體或半導體層。接著，於先前形成於下電極之側邊的絕緣體或半導體層上形成（至少部分）第二電極。於這樣的設計中，電流行進於具有側向組件的方向中（即平行於第一電極之頂側（或平行於基材表面）的組件）。當然，於某些實施例中，電流方向亦可具有垂直組件。

可使用在原位部分轉變底金屬或導電材料成絕緣體層的方法，以形成側式 MIM 裝置。於預處理的底電極之側可以製造“垂直的”I-層之方式執行電漿氧化、陽極化、化學氣相反應、熱氧化等。因此類轉化反應將不只發生於頂表面，亦發生於圖案化電極之側，其自然形成可用於側式 MIM 裝置中的結構。

可採用於 1993 年 9 月 21 日公告之 Takahashi 等人的美國專利號 5,246,468 中說明的某些裝置配置及操作方法（藉引用方式合併於此）於本發明之側式 MIM 裝置中。例如見第 1F 圖之結構。

矩陣

於此所揭露的切換裝置係可被採用於行-列（x-y）定址式電子切換矩陣中。這些微切換為二端子裝置，而透過

裝置，可藉由外部偏壓的幅度或極性而開及關電流、電位或其微分或積分。其以金屬/半導體（或絕緣體）/金屬、薄膜組態構成無機半導體性或絕緣性薄膜。可形成行-列定址式電子微切換矩陣以覆蓋具有高像素密度的大塊區域。此類矩陣可與諸如顯示器前板之一（或數個）額外的層整合。

於先前藉引用而合併之於 2004 年 1 月 16 日申請之發明人爲 Nilsson 的美國公告專利申請號 2004/0179146 中已詳細說明整合切換裝置至像素控制電路，並將於以下進一步說明。於 H.-C. Lee 等人的美國申請號 11/430,075 中亦揭露像素電極及對應的驅動架構，係藉由引用方式合併於此。

當在此主要引用主動矩陣顯示器應用而進行說明之同時，可使用不對稱及對稱 MIM 裝置作爲包括電腦業界之記憶體晶片及各種微切換板之各樣系統中的切換。

實例

實例 1

用於形成 $\text{Ta}_2\text{O}_{5.6}$ 之新穎的陽極化製程

於玻璃基材上，以 DC 濺鍍設備（Kurt J. Lesker, Model PVD75）濺鍍鉬膜（300 nm 厚）。基材未經加熱。藉由陽極化製程將鉬膜的頂部轉變成 $\text{Ta}_2\text{O}_{5.6}$ 以形成 $\text{Ta}_2\text{O}_{5.6}$ 層，而陽極化製程係執行持續 60 分鐘並接續於約 300°C 之溫度熱處理持續約 20 分鐘以形成厚度爲約 100 nm

的 Ta_2O_5 層。接著熱沉積厚度為約 150 nm 的鋁金屬至 Ta_2O_5 層的頂部以形成具有 $\text{Ta}/\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Al}$ 組態的 MIM 二極體。

傳統上，以含有電解質的含水酸溶液（如使用檸檬酸）以進行 Ta 陽極化。於檸檬酸中的陽極化製程係如下所示：將 ~ 300 nm 厚的 Ta 膜浸入檸檬酸的水溶液中（於約 0.01 M 的濃度），且 Ta 膜係經正向偏壓以作為陽極電極。使用不鏽鋼板（或 Pt 板）作為相對的陰極，兩個電極之間的距離為約 4 cm。陽極化製程包括兩個步驟：恆定電流製程及恆定電壓製程。

於恆定電流製程中，當施加例如 0.2 mA/cm^2 的恆定電壓至 Ta 膜時，介於 Ta 與陰極之間的壓降持續增加。於此步驟中的電壓線性相關於 Ta_2O_5 的厚度，其關係為約 2 nm/V 。當達到所欲的 Ta_2O_5 厚度時，切換電源供應控制器至恆定電壓製程且維持恆定電壓直到電流掉落至約零（或典型地至 <10% 之使用的起始電流）。

於陽極化之後，以去離子水並順序地於超音波浴中以 2-丙醇謹慎地清洗 $\text{Ta}/\text{Ta}_2\text{O}_5$ 板。所有清潔製程皆於室溫下進行。

於清潔之後，使用兩個不同的製程於 $\text{Ta}/\text{Ta}_2\text{O}_5$ 板之後處理。一個製程為於 H_2 氣體環境下進行的熱後處理以進一步增進膜的品質並調諧於金屬氧化物膜中的氧含量。 H_2 後處理製程包括下列步驟：將 $\text{Ta}/\text{Ta}_2\text{O}_5$ 板負載於室中並使板處於 H_2 氣體環境（於密封的室中）於約 8 Pa 的

壓力下，升高後處理的溫度至約 300°C 並接著使板保持於此等條件下持續一段時間。例如，供 50 nm 、 100 nm 、 200 nm 的 Ta_2O_5 膜之後處理時間分別為約 10 分鐘、 20 分鐘及 30 分鐘。於 300°C 下 H_2 氣體環境中處理 Ta 板之後，盡快將板驟冷至室溫。第 4a 圖中所示的數據係得自此製程。

第二後處理熱製程係於空氣中執行且包含：於空氣中約 300°C 下熱處理 $\text{Ta}/\text{Ta}_2\text{O}_5$ 持續一段時間。例如，供 50 nm 、 100 nm 、 200 nm 的 Ta_2O_5 膜之退火時間分別為約 10 分鐘、 20 分鐘及 30 分鐘。

具有於空氣中熱處理 Ta_2O_5 之 $\text{Ta}/\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Al}$ 裝置的 I-V 特徵類似於 H_2 氣體環境中執行 Ta_2O_5 處理者，但於給定電壓下之電流密度較小。此結果意味於 $\text{Ta}/\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Al}$ 裝置中的載子移動率對氧化物膜的化學性組成敏感。

當根據習知方法採用含酸電解質而可執行陽極化之同時，於此判定使用鹽取代酸作為電解質組份時所得的結果為較佳者。例如，可使用酒石酸鹽、檸檬酸鹽或磷酸鹽。於特別的實例中，使用酒石酸銨。已發現使用鹽而非酸作為電解質組份所產生的 Ta_2O_5 膜於非常高溫的條件下不需要後處理。用於此等膜之後處理的溫度係低於 300°C ，且典型地低於 200°C ，且於一些情況中低於 100°C 。MIM 二極體製造方法的改進使得可使用熔化或分解溫度低於 200 或甚至低於 100°C 的塑膠基材。因此，於一些情況中，可使用低熔點的撓性塑膠基材。

酒石酸鉍的陽極化製程係類似於檸檬酸者，除了使用 0.01 M 的酒石酸鉍及不同的 Ta/ Ta₂O₅ 後處理。

當於酒石酸鉍中執行陽極化時，於空氣中介於 25 °C 至略低於 200 °C 之間的溫度執行 Ta/ Ta₂O₅ 板的熱處理。H₂ 氣體環境並非必須。於 140 °C 下熱處理之裝置的切換比 $[I(+V)/I(V \sim -V)]$ 及 I-V 特徵（如第 4b 圖中所示）係相當於 300 °C 的 H₂ 氣體環境下熱處理之裝置者。

亦製備具有不同 Ta₂O₅ 厚度、具有不同退火溫度及具有不同 H₂ 分壓的裝置。於全部此類情況中發現對稱的 I-V 對偏壓極性。

此實例顯示可於具有類似功函數底及頂金屬電極的 MIM 裝置中達到對稱的切換特徵。

此實例亦顯示，可用後處理或不同陽極化製程條件而最佳化載子移動率。

實例 2

具有印刷金屬電極之 MIM

於玻璃基材上沉積薄金（Au）條（~100 nm 厚，~1 mm 寬）。於一實例中，藉由電沉積而沉積金。藉由溶解 0.034 g-0.34 g（0.01 M-0.1 M）的 AuCN 及 0.0196 g-0.196 g（0.02-0.2 M）的 KCN 至 15 mL 的 0.02-0.2 M KOH 水溶液中而製備電沉積溶液。使用習知的二電極系統以 Pt 導線作為相對電極而執行脈衝恆電流電沉積。於沉積之後，以 DI 水清洗樣本且以 N₂ 流進行乾燥。

於另一實例中，藉由無電沉積而形成金電極。無電鍍覆 Au 包括於檸檬酸鈉存在（於水中 $5 \times 10^{-5} \text{M}$ ）作為加帽劑（capping agent）之下，以硼氫化鈉（ 10^{-3} 莫耳）還原 HAuCl_4 （ 0.01M ）溶液。

於沉積金之後，使用 DC 濺鍍 PVD 設備沉積 100 nm 厚的 Ta 膜於 Au 電極上。藉由於酒石酸鉍中之陽極化將 Ta 層完全轉變成 Ta_2O_5 ，藉續於 140°C 下進行後處理。將包含 2 mL 之 3 重量 % 的 PEDOT:PSS 溶液（H. C. Starck, 4083）與乙酸丁酯中 0.5 mL 之 Ag 膏（Nanophase Technology Inc. 6045）的水溶液旋模（spin-cast）或滴模（drop-cast）至 Ta_2O_5 層之上以形成 MIM 二極體。於旋模的情況中，利用以 DI 水濕潤的棉花棒移除不想要的電極材料而定義頂電極的圖案。PEDOT 溶液於室溫下自然乾燥。於 120°C 下執行烘烤持續 $5-15$ 分鐘以完全移除水溶劑。於第 5 圖中顯示 $\text{Au}/\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{PEDOT:PSS-Ag}$ 二極體的 I-V 特徵。

以不同的 Ta_2O_5 厚度重複進行試驗。觀察到類似於第 5 圖中所顯示之對稱的切換特徵。

此實例顯示，可用導電墨水鑄模或印刷所揭露之 MIM 裝置中的電極層。

此實例亦顯示，當頂及底電極功函數相同或相近時，可得到對兩個極性的對稱 I-V。

此實例亦顯示，可構成 MIM 裝置而不需要藉由使用例如電鍍或用於底電極之無電沉積的真空沉積。

實例 3

具有不對稱 I-V 特徵頂 PEDOT 電極之 MIM

使用 DC 濺鍍設備於玻璃或塑膠基材上濺鍍 Ta 金屬以形成 300 nm 厚的 Ta 膜。鉭膜經陽極化持續 30 分鐘且接著於 140°C 經熱處理持續約 30 分鐘，以形成 100 nm 厚的 Ta_2O_5 。於 Ta_2O_5 的頂部上滴模 3 重量 % 的 PEDOT:PSS (H. C. Starck, 4083 或 PH500) 以形成 MIM 二極體。係得到類似於 PIN 矽二極體中所觀察到者的不對稱 I-V 特徵。於第 6 圖中顯示 Ta/ Ta_2O_5 /PEDOT:PSS 的 I-V 特徵。於 4V 時的整流比 (定義為給定電壓數之下於兩個極性的電流比) 達到 10^6 。介於 $I(2V)$ 與 $I(-15V)$ 之間的切換比為 5×10^3 ，其足以驅動以 EPD 膜所構成的顯示器板。

使用溫度介於 25°C 與 180°C 之間的熱退火重複進行此試驗。得到具有類似於第 6 圖中所顯示者之不對稱 I-V 特徵的 MIM 裝置。

以範圍介於約 30 nm 至 200 nm 之間的不同厚度 Ta_2O_5 重複進行此實例。得到具有類似於第 6 圖中所顯示者之不對稱 I-V 特徵的 MIM 裝置。

亦使用 PANI:PSS 及 PPY: TiO_2 、PPY: 碳黑 (Aldrich)、PEDOT: Ag 膏導體墨水作為頂電極層。這些膜的功函數變異於 4.5 至 5.2 eV (相對於 Ta 膜中 4.2 eV 的功函數)。觀察到類似於第 6 圖中所顯示者之不對稱 I-

V 特徵。

以類似於美國專利申請號 2005/0224788 及 2005/0227082 以及於世界專利申請號 2005/090434 (皆以引用方式合併於本文) 中所說明之方法客製化以 PEDOT、PANI 及 PPY 為基礎的導電性聚合物。此等膜的功函數為 5.2-5.8 eV 的範圍中。以用於頂電極之此等墨水構成的 MIM 裝置顯示類似於第 6 圖中所示之不對稱 I-V 特徵。

亦使用具有導電性奈米碳管的導電墨水於頂電極。觀察到類似於第 6 圖中所顯示者之不對稱 I-V 特徵。

此實例顯示，當頂及底電極實質上不同時，獲得不對稱的 I-V 特性。Ta 的功函數為 ~ 4.2 eV，而於此實例中之頂電極的功函數係於 4.5 eV-5.8 eV 的範圍中。除了作為切換裝置的習知應用外，可使用具有不對稱 I-V 特徵的 MIM 二極體以建構用於電泳顯示器用的像素驅動器 (於 H. C. Lee 的美國專利申請 11/430,075 中說明此類像素驅動器，其全文以引用方式合併於此)。

此實例亦顯示，可由藉由液相製程所製造的至少一個電極而構成不對稱 MIM 裝置。

實例 4

於 I-層與頂電極之間可插入另外的 I-層或半導體層

使用 DC 濺鍍設備於玻璃或塑膠基材上濺鍍 Ta 金屬以形成 300 nm 厚的 Ta 膜。鉭膜經陽極化持續 30 分鐘且接著於 140°C 經熱處理持續約 30 分鐘，以形成 100 nm 厚

的 $\text{Ta}_2\text{O}_{5-\delta}$ 。於甲苯中溶解 MEH-PPV 粉末以形成 0.5 重量 % 的溶液。澆注溶液於 $\text{Ta}_2\text{O}_{5-\delta}$ 層之上且於 80°C 烘烤持續 30 分鐘以完全移除溶劑。所產生的 MEH-PPV 之厚度為 $\sim 50\text{ nm}$ 。係使用藉由熱沉積所形成的 Ag 膜作為頂電極。如第 7 圖中所示，所得的 $\text{Ta}/\text{Ta}_2\text{O}_{5-\delta}/\text{MEH-PPV}/\text{Ag}$ 二極體顯示不對稱 I-V 特徵。

藉由利用溶液分配器 (Asymtek 402) 以印刷的 Ag 膏取代真空沉積之 Ag 膜而重複進行試驗。於 100°C 烘烤印刷的 Ag 層持續 3 分鐘。觀察到類似於第 7 圖中所顯示者之不對稱 I-V 特徵。

以聚 (9,9-二正辛基-2,7-氟) (PFO)、P3HT、聚乙炔吡啶 (PVK) 以及可溶有機分子，諸如 C_{60} 衍生物 (如 PCBM) 及奈米碳管，取代 MEH-PPV 而重複進行試驗。觀察到類似於第 7 圖中所顯示者的結果。

與實例 3 所顯示之 $\text{Ta}/\text{Ta}_2\text{O}_{5-\delta}/\text{PEDOT}$ 結果相較，此實例顯示於 I 與頂電極之間可插入半導體層以改質 I-V 特徵。

實例 5

具印刷 Ag 電極之 MIM

使用 DC 濺鍍設備於玻璃或塑膠基材上濺鍍 Ta 金屬以形成 300 nm 厚的 Ta 膜。鉭膜經陽極化持續 30 分鐘且接著於 140°C 經熱處理持續約 30 分鐘，以形成 100 nm 厚的 $\text{Ta}_2\text{O}_{5-\delta}$ 層。滴模作為頂金屬電極之 Ag 膏至 $\text{Ta}_2\text{O}_{5-\delta}$ 層

之上以形成 MIM 二極體（類似於實例 4 的製程）。觀察到類似於第 6 及 7 圖所顯示之 Ta/Ta₂O_{5.6}/Ag 的 I-V 特徵。

以 Ag 作為底電極而重複進行此實例。於一實例中藉由熱沉積獲得 Ag 層且於另一實例中藉由 Ag 膏沉積而獲得 Ag 層。於 Ag 膏的情況中，透過噴嘴澆注 Ag 膏至目標區域並於室溫下乾燥裝置。接著於 100°C 烘烤膜持續 30 分鐘。所產生的 Ag 膜厚度係介於 0.2 至數微米之間。接著以相同於前述之製程濺鍍薄 Ta 膜。接著以更早先所揭露之製程使此 Ta 層完全被陽極化成為 Ta₂O_{5.6}。Ag 係使用作為頂電極且以相同 Ag 膏及製程條件進行製程。觀察到類似於第 4a 圖中所顯示的對稱 I-V 特徵。

以不同金屬及導電性金屬氧化物（諸如銮-錫-氧化物）作為底電極、以不同厚度的 Ta₂O_{5.6} 作為絕緣層而重複進行此實例。以包含導電性顆粒之墨水（其功函數相同（或相近）於底電極之功函數）的液相製程處理頂電極。觀察到類似於第 4a 圖中所顯示的對稱 I-V 特徵。

此實例亦顯示，於 MIM 二極體中的金屬層係可經液體製程。

此實例亦顯示，不需真空沉積而可形成電極。

實例 6

以 Al 取代 Ta 而重複進行實例 1。於玻璃基材上藉由 DC 濺鍍機（Kurt J. Lesker, Model PVD75）而濺鍍 300

nm 的 Al。藉由於 0.2 M H_3BO_3 (pH = ~ 3.5 , 使用不鏽鋼作為陰極及使用 Al 作為陽極) 溶液中陽極化而形成 30 nm 的 $\text{Al}_2\text{O}_{3-\delta}$ 絕緣體層。熱沉積厚度為 150 nm 的頂電極鋁層至 $\text{Al}_2\text{O}_{3-\delta}$ 之上以形成 Al/ $\text{Al}_2\text{O}_{3-\delta}$ /Al 二極體。於第 8 圖中顯示 Al/ $\text{Al}_2\text{O}_{3-\delta}$ /Al 之對稱 I-V 特徵。

此實例顯示，於 Al/ $\text{Al}_2\text{O}_{3-\delta}$ /Al 二極體中可達成對稱切換特徵，其中係藉由於 H_3BO_3 溶液中之陽極化而形成 $\text{Al}_2\text{O}_{3-\delta}$ 。

實例 7

具有藉由 O_2 電漿所形成之 Al_2O_3 的 Al/ Al_2O_3 /Al MIM 二極體

以 O_2 電漿處理取代陽極化所形成的絕緣層而重複進行實例 6。

於玻璃基材或塑膠基材上藉由 DC 濺鍍機 (Kurt J. Lesker, Model PVD75) 而沉積 300 nm 的 Al。藉由 O_2 電漿處理 (Technology PE IIA) 以 300 mT/100W 持續 30 分鐘而形成 30 nm 的 $\text{Al}_2\text{O}_{3-\delta}$ 層。接續以電漿處理，於 $\text{Al}_2\text{O}_{3-\delta}$ 上熱沉積約 150 nm 的 Al 以形成 Al/ $\text{Al}_2\text{O}_{3-\delta}$ /Al 二極體。觀察到如第 9 圖中所示之對稱 I-V 特徵。

以不同厚度的 $\text{Al}_2\text{O}_{3-\delta}$ 層作為絕緣體層而重複進行此實例。觀察到對稱 I-V 特徵。

此實例顯示，可藉由底電極之頂層的 O_2 電漿處理而形成 I 層。

實例 8

具有藉由熱氧化所形成之 I 層的 MIM 二極體

使用熱氧化而非陽極化或 O_2 電漿處理於 I-層之形成而重複進行實例 1、6 及 7。

藉由熱蒸發器 (Kurt J. Lesker, Model PVD75) 熱沉積厚度為 300 nm 的 Ni 層。於空氣中約 200°C 溫度下熱氧化持續 2 小時而形成 30 nm 之 $NiO_{1.5}$ 絕緣體層。熱沉積 50 nm 之 Au 層 (作為頂電極) 至部分 $NiO_{1.5}$ 之上以形成 Ni/ $NiO_{1.5}$ /Au 二極體。觀察到如第 10 圖中所示的對稱 I-V 特徵。

以不同厚度的 $NiO_{1.5}$ 層重複進行試驗。觀察到對稱的 I-V 特徵。

以 100 nm 厚之熱沉積的 Ni 層作為頂電極而重複進行試驗。觀察到類似於第 10 圖中所示者之對稱 I-V 特徵。

此實例顯示，可藉由熱氧化底電極之頂表面而形成 MIM 中的 I 層。

實例 9

具有藉由熱氧化而形成之 I 層的 MIM 二極體

以 Ti 箔取代 Ni 作為底電極而重複進行實例 8。

使用 Ti 箔作為底電極。藉由於空氣中 500°C 溫度下熱氧化 Ti 持續 6 小時而形成 20 nm 厚的 $TiO_{2.5}$ 層。於 $TiO_{2.5}$ I-層之上氣相沉積金頂電極以形成 Ti/ $TiO_{2.5}$ /Au 二極體。

觀察到如第 11 圖中所顯示之不對稱 I-V 特徵。

以熱沉積 Ti 及 Al 取代 Au 而重複進行此實例以形成 Ti/TiO_{2.δ}/Ti 或 Ti/TiO_{2.δ}/Au MIM 二極體。觀察到類似於第 8 圖中所顯示者之不對稱 I-V 特徵。

此實例進一步顯示，可藉由熱氧化底電極的頂表面而形成 MIM 裝置中的 I 層。

實例 10

具有藉由室溫化學處理所形成 I 層的 MIM 二極體

藉由 DC 濺鍍機於玻璃或 PET 基材上形成 100 nm 厚的 ITO 第一電極層。藉由旋模法自甲醇溶液而沉積 50 nm 厚的薄犧牲 Ti(Oprⁱ₄) (Aldrich) 層至 ITO 電極之頂部之上。引導 H₂S 或 CS₂ 氣體至 Ti(Oprⁱ₄) 的表面，使 Ti(Oprⁱ₄) 層完全轉變成 TiS₂。熱沉積具有不同或類似功函數的另一金屬以形成具有不對稱及對稱 I-V 特徵的二極體結構。當沉積 Au、ITO、PEDOT、Ag、Ni 作為頂電極時，係使 MIM 裝置具有對稱 I-V 特徵；當使用 Al、Yb、Zn、Mn 及 Ba 作為頂電極時，係使 MIM 裝置具有不對稱 I-V 形廓。

實例 11

用於印刷電極的製程方法

重複進行實例 2 及 3，但使用以溶液分配器 (Asymteck 402，噴嘴直接或透過溶液而接觸基材) 印刷的 PEDOT 溶液所形成的頂電極。調整 PEDOT 的黏度至

10-50 cP 的範圍中。以針尖噴嘴（規格 32，內孔口 ~ 90 μm ）而得到寬度為 ~ 0.2 mm 及厚度為數千埃的導電點及線。觀察到類似於第 5 圖中所示者之對稱 I-V 特徵。

以噴墨印表機（Microfab, Jetlab-4）印刷 PEDOT 層而重複進行此試驗。藉由以水稀釋調整 PEDOT 的黏度至 5-15 cp 以適用於印刷製程。噴墨印刷為非接觸性印刷技術。於此印刷製程中，於落至基材上之前，溶液噴嘴形成圓的液滴。基材離開噴嘴頭 0.75-1 mm。以孔口為 30 μm 的噴嘴於基材上形成具有不同親水特性之 50-120 微米的導電線及點。係使用以此製程構成的裝置以製造用於 EPD 顯示器的像素驅動器（見以下實例）。

亦使用浸塗於形成 MIM 裝置中的導電層。藉由以光罩及類似於顯示器業界中所使用的 UV 光源處理基材而形成圖案。除浸塗外，亦可使用狹縫塗佈、桿塗及噴塗。此等製程所使用之墨水黏度類似於供分配所使用者，如已測試黏度為 5-50 cp 的溶液。

亦可使用熱轉移於構成 MIM 裝置中的導電層。於此製程中，以固體形式自主板將導電膜熱轉移至基材的目標區域上。使用雷射掃描器作為熱源。

亦使用絲印於形成 Ag 層及有機導體層。於此製程中，調整墨水的黏度至 5000-20000 cp 的範圍中。市售絲印機係與遮罩一起使用。採用 300 遮罩網目。

類似於分配，亦可使用凸版印刷、照相凹版印刷、柔版印刷。此等所有製程之墨水性質相同。

此實例顯示，可使用印刷業界熟此技藝者習知的印刷工具於液相製程期間的圖案化導電墨水。

實例 12

MIM 對稱二極體的的操作壽命

於給定電流位準下、於室溫下測量 MIM 裝置的操作壽命。第 12 圖顯示於 10 mA/cm^2 下用於 Ta/Ta₂O_{5.6}/Al 裝置的資料組。於 120 小時後，電壓維持於相同位準而沒有顯著的裝置電性特性劣化。

藉由 Al 取代 Ta 作為底電極且 Al₂O_{3.6} 取代 Ta₂O_{5.6} 作為絕緣體而重複進行此試驗。觀察到類似於第 12 圖中所顯示者的結果。

於市售的主動矩陣液晶顯示器中，像素切換僅於總操作時間之 1/200-1/1000 被開啓。此解釋為像素切換之連續操作持續 ~ 44-220 小時。於此實例中的結果顯示，具有印刷頂電極的 MIM 裝置係充分安定於市售應用。

實例 13

具有 PEDOT 層之 MIM 的儲存安定性

執行 MIM 二極體之儲存安定性的測量。第 13 圖顯示具有呈非封裝形式之 Ta/Ta₂O_{5.6}/PEDOT:PSS 結構之 MIM 二極體的儲存安定性。其清楚地顯示，於 180 天之後順向及逆向電流兩者僅下降 10%。然而，於測試持續 4320 小時之後，維持切換比 ($I(4V)/I(5V)$) 而沒有顯著

的改變。

藉由 Al 取代 PEDOT:PSS 作為頂電極而重複進行此實例以形成 Ta/Ta₂O_{5-δ}/Al MIM 二極體。觀察到類似於第 1-3 圖中所顯示的結果。

供 MIM 裝置，以 Al 取代 Ta 且以 Al₂O_{3-δ} 取代 Ta₂O_{5-δ} 而重複進行此實例以形成 Al/Al₂O_{3-δ}/Al MIM 二極體。觀察到類似的結果。

藉由 Au 取代 Ta 作為底電極，且以 Ta₂O_{5-δ} 或 Al₂O_{3-δ} 作為絕緣體層及以印刷 PEDOT:PSS 作為頂電極而重複進行此實例。觀察到類似於第 13 圖中所顯示的結果。

此試驗顯示，具有印刷頂電極的非封裝 MIM 二極體具有長的儲存壽命。因整合期間所提供的額外包裝，將此裝置整合至主動矩陣顯示器中使實際應用具有充分儲存壽命。

實例 14

儲存壽命

亦調查非封裝 MIM 二極體隨著儲存時間的 I-V 特徵。第 14 圖表示剛經製備與儲存於空氣中一個月的 Ta/Ta₂O_{5-δ}/MEH-PPV/Ag 結構之二極體的 I-V 特徵。於此裝置的測試期間未觀察到顯著的 I-V 特徵改變。

藉由 Al 取代 Ta 作為底電極且 Al₂O_{3-δ} 取代 Ta₂O_{5-δ} 作為絕緣體而重複進行此實例。觀察到類似於第 8 圖中所顯示者的結果。

第 15 圖表示剛經製備與儲存於空氣中一個月的 Ta/Ta₂O_{5-δ}/P3HT/Ag 結構之二極體的 I-V 特徵。於此裝置的測試期間亦未觀察到顯著的 I-V 特徵改變。

以藉由 Al 取代 Ta 作為底電極且 Al₂O_{3-δ} 取代 Ta₂O_{5-δ} 作為絕緣體所製備的二極體而重複進行此測量。觀察到類似於第 15 圖中所顯示者的結果。

亦重複進行此測量於使用 Ta/Ta₂O_{5-δ}/Al 及 / 或 Al/Al₂O_{3-δ}/Al 作為 MIM 裝置者。觀察到這些二極體之儲存壽命係類似者。

此試驗顯示，即便於未經封裝的情況下，具有印刷頂電極的 MIM 裝置具有長的儲存壽命。此裝置致使具有低成本基材及包裝的市售應用。

實例 15

使用 MIM 切換以驅動顯示器前板

使用 Ta/Ta₂O_{5-δ}/PEDOT 二極體以建構用於顯示器的像素驅動器。此顯示器包含 24 行及 24 列。各顯示器元件的節距尺寸為 2 mm×2 mm (12.5 點/英吋之格式)。使用購自加州費蒙市之 Sipix Image 公司的電泳顯示器 (EPD) 膜作為顯示器元件。藉由施加一定程度的外部電壓至其前及後電極可改變此等 EPD 膜的反射率。於撤回外部偏壓之後，可維持被改變的反射率。藉施加順向 15 V 偏壓持續 0.5-1.5 秒，EPD 膜轉變成白色且具有 ~30% 的反射。施加 -15 V 的偏壓持續 ~1-4 秒，EPD 膜轉為深綠色

而光反射小於 3%。當偏壓小於 2 V 偏壓時，EPD 膜維持先前所記錄的顏色。使用於本發明所揭露的不對稱 MIM 二極體以驅動 EPD 前板。用於驅動各 EPD 像素的電路包含串聯的選擇線、資料線，切換二極體及暫存器以形成分壓器。像素電極及對應的驅動架構係揭露於 H.-C. Lee 等人的美國專利申請號 11/430,075 中，其藉引用方式合併於本文。EPD 像素係連接至切換二極體的陽極以及暫存器的一側。切換裝置結構的參數、製程條件及表現參數係類似於實例 3 中所揭露者。Ta 及 Ta₂O₅ 的厚度分別為 300 nm 及 30 nm。以溶液分配器 (Asymtek 402) 印刷陽極，且墨水為購自 Bayer 之產品編號為 4083 的 PEDOT:PSS，其係經重新調配為用於印刷工具的適合黏度。於構成最頂層呈 24×24 像素電極形式以接觸 EPD 前板的主動矩陣背板（板包含呈相同格式之 24×24 矩陣之像素驅動器的矩陣）之後，層合 EPD 膜使自由表面接觸背板上的像素電極，且於 80-100℃ 具有適當的壓力（ $\sim 2 \text{ l d/cm}^2$ ）。以 AMEPD 顯示器所產生之棋盤圖案的攝影影像係顯示於第 16 圖中。可於 10-18 V 的電壓範圍操作此基於 MIM 的主動矩陣 EPD 顯示器，使得可於顯示器區域外部使用市售 CMOS 驅動器作為周邊列驅動器及行驅動器。

此實例顯示，可使用於本發明中所揭露的 MIM 切換以建購用於顯示器的像素驅動器。

具低電容的 MIM 切換裝置

以實例 4 中所顯示之裝置的一者執行電阻分析。裝置結構為 Ta/Ta₂O₅/MEH-PPV/PEDOT，其中以溶液分配器（Asymtek 402）印刷 MEH-PPV 及 PEDOT 層。四個層之各層的厚度分別為 300nm、30nm、100nm 及 300nm。藉由 Ta 及 PEDOT 電極之重疊區域所界定的測試裝置之尺寸為 $\sim 0.57\text{mm} \times 3.5\text{mm}$ ($\sim 0.02\text{cm}^2$)。此裝置的電容為 $\sim 0.8\text{nF}$ ，近乎獨立於 -15 及 +5V 範圍中之電壓。為用於比較，亦測量不具有 MEHPPV 層之切換的電容（類似於實例 3 中所揭露者），其得到的結果為於相同的區域為 $\sim 20\text{nF}$ 。

此實例顯示，藉由插入具有低介電常數（MEHPPV 之介電常數相對於 Ta₂O₅ 中者為 ~ 2.6 對 24-27）的半導體層可實質上減低切換裝置的電容。實際上，於此實例中，主要由介於兩電極之間的低 k 介電層決定切換的電容。切換裝置中的低電容使顯示器得以較快被驅動，且於前顯示器元件的電壓得以被維持較久（其解釋為可加入更多的顯示器列）；即增進顯示器效能。此等效應普遍於包括 EPD 及 LCD 的所有顯示器。

雖為清楚說明之故而省略許多細節，可實施各樣的設計變更。因此，本實例係用以說明而非限制，且本發明不受到於此提供之細節的限制，但可以申請專利範圍中進行修飾。

實例 17

具有表面改質 I-層的 MIM 切換裝置

形成一些具有表面改質 I-層的裝置結構。以下將說明 Ta/Ta₂O_{5-δ}/烷基矽烷/Au；Ta/Ta₂O_{5-δ}/烷基矽烷/Ag；以及 Ta/Ta₂O_{5-δ}/烷基矽烷/PEDOT 之製造。

於室溫下基材上濺鍍沉積 150 nm 厚的鉭膜。使用標準微影製程而圖案化膜以定義個別裝置。

於形成圖案之後，藉由如先前說明的陽極化製程以 Ta₂O_{5-δ} 覆蓋鉭膜的頂部。Ta₂O_{5-δ} 層的厚度為約 30 nm。

接著清潔鉭氧化物表面以移除殘留的有機材料。於一些情況中，藉由 UV 照射及暴露於臭氧而執行清潔。於其他情況中，藉由電漿氧處理而完成清潔。

於完成清潔之後，藉由沉積薄層（具有約單分子厚度）之可與氧化物層表面上之殘留水及/或 -OH 殘基反應的有機矽化合物而改質表面。於一特別實例中，使用十三氟-1,1,2,2,-四氫辛基）三氯矽烷 CH₃(CF₂)₅CH₂CH₂SiCl₃，其係得自賓州莫瑞斯鎮之 Gelest 公司之目錄編號 SIT8174.0。於一些實例中，藉由蒸氣塗底而沉積有機矽化合物，其包括暴露基材至有機矽塗底劑之蒸氣中，並使蒸氣與之反應而因使改質基材表面。於其他的情況中，藉由浸或旋塗而沉積有機矽化合物。於一些情況中，當使用塗佈法時，藉由加熱基材至 110℃ 持續 10-30 分鐘之後處理而自基材表面完全移除溶劑。

於接下來的操作中，藉由液相法沉積陽極材料至氧化物層之經改質的表面上。於一實例中，使用噴墨印刷沉積

銀奈米粒子圖案而形成 Ta/Ta₂O_{5-δ}/烷基矽烷/Ag 裝置。使用 Fuji Dimatrix 2800 噴墨印表機以印刷銀陽極。藉由重疊陽極及陰極電極而控制裝置的尺寸。得到 10 μm 及以上的陰極 Ta 線寬。使用噴墨印刷得到 25 μm 的陽極點尺寸。得到約 2.5×10⁻⁶ cm² 及以上的裝置尺寸。類似地，於不同的實例中，印刷含有金奈米粒子的墨水至鋇氧化物之經改質的表面以形成 Ta/Ta₂O_{5-δ}/烷基矽烷/Au 裝置。使用噴墨印刷，且獲得具有類似於如前述之供銀陽極者尺寸的裝置。於沉積奈米粒子之後，使裝置接受熱後處理。於裝置具有銀陽極的情況中，加熱裝置至 160℃ 的溫度持續 30 分鐘。暴露具有金陽極的裝置於 250 °C 的溫度持續 30 分鐘。於又另一實例中，藉由印刷含有 PEDOT 的墨水（得自 H.C. Starck）至經有機矽烷改質的金屬氧化物表面而製造 Ta/Ta₂O_{5-δ}/烷基矽烷/PEDOT 裝置。使用噴墨印刷以沉積 PEDOT。

於此實例中說明的三個陽極之電流-電壓特徵均依裝置尺寸而良好標度。第 17 圖說明用於 Ta/Ta₂O_{5-δ}/烷基矽烷/PEDOT（曲線 a）、Ta/Ta₂O_{5-δ}/烷基矽烷/Au（曲線 b），及 Ta/Ta₂O_{5-δ}/烷基矽烷/Ag（曲線 c）裝置的電流-電壓特徵。測試裝置的尺寸為約 4×10⁻⁶ cm²。資料指出於三個裝置中，於具有單分子有機矽烷層的二極體中均觀察到單極性切換特性，意即具有導電聚合物陽極及金屬奈米粒子墨水的裝置。於三個裝置中均觀察到大於約 10³ 之測量作為電流比 I(5V)/I(-15)V 的切換比。於具有 Au

及 Ag 陽極的二極體觀察到約 3×10^3 的切換比，而於具有 PEDOT 陽極的二極體觀察到約 10^5 的切換比。於含有 Ag 及 Au 之二極體中用於順向電流開啓的臨界電壓係約 1.6V，且其係不同於用於具有 PEDOT 陽極之二極體者。

【圖式簡單說明】

第 1 圖示根據本發明之一些實施例的 MIM 裝置之橫截面視圖。

第 2 圖為根據本發明之一些實施例的製造 MIM 裝置之製程的流程圖實例。

第 3 圖為根據本發明之一些實施例之於 MIM 裝置中形成通孔的製程實例之流程圖。

第 4a 圖示具有不同 $Ta_2O_{5-\delta}$ 厚度之 Ta/ $Ta_2O_{5-\delta}$ /Al MIM 二極體的 I-V 特徵。

第 4b 圖示用於具有 ~ 150 nm 厚之 $Ta_2O_{5-\delta}$ 層，而藉由檸檬酸溶液中陽極化 Ta 接續於 H_2 氣體環境以 $300^\circ C$ 後處理 30 分鐘所形成之 Ta/ $Ta_2O_{5-\delta}$ /Al MIM 二極體與具有 ~ 150 nm 厚之 $Ta_2O_{5-\delta}$ 層，而藉由酒石酸鉍溶液中陽極化 Ta 接續於空氣中以 $140^\circ C$ 後處理 30 分鐘所形成之 Ta/ $Ta_2O_{5-\delta}$ /Al MIM 二極體的兩個 I-V 曲線。

第 5 圖為 Au/ $Ta_2O_{5-\delta}$ /PEDOT:PSS-Ag 二極體之 I-V 特徵圖。

第 6 圖為 Ta/ $Ta_2O_{5-\delta}$ /PEDOT:PSS 二極體之 I-V 特徵圖。順向偏壓係定義為施加至 PEDOT:PSS 的較高電位。

第 7 圖為 Ta/Ta₂O_{5.δ} (40 nm) /MEH-PPV/Ag 之 I-V 特徵圖。順向偏壓係定義為施加至 Ag 的較高電位。

第 8 圖為具有藉由陽極化所形成之 Al₂O_{3.δ} 的 Al/Al₂O_{3.δ} /Al 二極體之 I-V 特徵圖。

第 9 圖為具有藉由 O₂ 電漿處理所形成之 Al₂O₃ 的 Al/Al₂O₃ /Al 二極體之 I-V 特徵圖。

第 10 圖為具有藉由於空氣中執行熱氧化所形成之 NiO 的 Ni/NiO/Au 二極體之 I-V 特徵圖。

第 11 圖為具有藉由於大氣中執行熱氧化所形成之 TiO₂ 的 Ti/TiO₂ /Au 二極體之 I-V 特徵圖。

第 12 圖為具有約 100 nm 厚 Ta₂O_{5.δ} 之 Ta/Ta₂O_{5.δ} /Al 二極體的操作壽命。

第 13 圖為說明具有 100 nm 厚 Ta₂O_{5.δ} 層之 Ta/Ta₂O_{5.δ} /PEDOT : PSS MIM 二極體的儲存安定性圖。

第 14 圖為剛經製備與於空氣中儲存一個月後的 Ta/Ta₂O_{5.δ} (40 nm) /MEH-PPV/Ag 二極體之 I-V 特徵圖。順向偏壓係定義為施加至 Ag 的較高電位。

第 15 圖為剛經製備與於空氣中儲存一個月後的 Ta/Ta₂O_{5.δ} (40 nm) /P₃HT/Ag 二極體之 I-V 特徵圖。

第 16 圖為得自根據本發明之某些實施例所製造之主動矩陣電泳顯示 (AM-EPD) 顯示器的棋盤圖案之攝影影像。

第 17 圖為 Ta/Ta₂O_{5.δ} /有機矽烷 /PEDOT、Ta/Ta₂O_{5.δ} /有機矽烷 /Au 及 Ta/Ta₂O_{5.δ} /有機矽烷 /Ag 二極體之 I-V 特

徵圖（分別以曲線（a）、（b）及（c）表示）。

【主要元件符號說明】

101：二極體

103：基材

105：第一電極層

107：絕緣層

109：第二電極層

111：電接點

五、中文發明摘要

發明之名稱：金屬-絕緣體-金屬（MIM）裝置及其製造方法

於主動矩陣背板（active matrix backplane）之應用中，使用具有至少一個藉由液相製程方法所形成的電極之MIM型二端子切換裝置；尤其是具有對稱電流-電壓特徵的MIM裝置係適用於LCD主動矩陣背板之應用，且具有不對稱電流-電壓特徵的MIM裝置係適用於供電泳顯示器（EPD）及旋轉元件顯示器的主動矩陣背板實施。特別是，底金屬、金屬-氧化物絕緣體及可用溶液製程之頂導電層的組合，致使可撓顯示器之高產量、捲軸式（roll-to-roll）製程。

六、英文發明摘要

發明之名稱：**METAL-INSULATOR-METAL (MIM) DEVICES AND THEIR METHODS OF FABRICATION**

Two-terminal switching devices of MIM type having at least one electrode formed by a liquid phase processing method are provided for use in active matrix backplane applications; more specifically, MIM devices with symmetric current-voltage characteristics are applied for LCD active matrix backplane applications, and MIM devices with asymmetric current-voltage characteristics are applied for active matrix backplane implementation for electrophoretic displays (EPD) and rotating element displays. In particular, the combination of the bottom metal, metal-oxide insulator and solution-processible top conducting layer enables high throughput, roll-to-roll process for flexible displays.

十、申請專利範圍

1.一種二端子切換裝置，其包含：

形成於一基板上的一第一電極，其中該第一電極包含一層第一導電材料，其中該第一導電材料具有一第一功函數值；

一層一無機絕緣或寬帶半導體性材料；以及

包含一層一第二導電材料的一第二電極，其中該第二導電材料具有一第二功函數值；

其中

至少一部分的該無機層位於該第一與第二電極之間；

該切換裝置具有一對稱的電流-電壓特徵；

介於該第一導電材料與該第二導電材料之間的功函數差係小於約 100 meV；以及

該第一及第二電極之至少一者係藉由液相製程方法而形成於該部分製造的切換裝置上。

2.一種二端子切換裝置，其包含：

形成於一基板上的一第一電極，其中該第一電極包含一層一第一導電材料，其中該第一導電材料具有一第一功函數值；

一層一無機絕緣或寬帶半導體性材料；以及

包含一層一第二導電材料的一第二電極，其中該第二導電材料具有一第二功函數值；

其中

至少一部分的該無機層位於該第一與第二電極之間；

該二端子切換裝置具有一不對稱的電流-電壓特徵；

介於該第一導電材料與該第二導電材料之間的功函數差係至少約 100 meV；以及

該第一及第二電極之至少一者係藉由液相製程方法而形成於該部分製造的切換裝置上。

3.根據申請專利範圍第 1 或 2 項之二端子切換裝置，其中該無機層接觸該第一導電材料層。

4.根據申請專利範圍第 1 或 2 項之二端子切換裝置，其中該第一導電材料層為一金屬層。

5.根據申請專利範圍第 4 項之二端子切換裝置，其中該第一導電材料包含一選自 Ti、Ta、Al、In、Nb、Hf、Sn、Zn、Zr、Cu 及 Y 的金屬。

6.根據申請專利範圍第 4 項之二端子切換裝置，其中該金屬層包含 Au 或 Ag。

7.根據申請專利範圍第 1 或 2 項之二端子切換裝置，其中該第一導電材料層包含一導電金屬氧化物層。

8.根據申請專利範圍第 1 或 2 項之二端子切換裝置，其中該無機絕緣或寬帶半導體性材料包含一金屬氧化物。

9.根據申請專利範圍第 1 或 2 項之二端子切換裝置，其中該無機絕緣或寬帶半導體性材料包含一選自 Ti_xO_y 、 Ta_xO_y 、 Al_xO_y 、 In_xO_y 、 Nb_xO_y 、 Hf_xO_y 、 Sn_xO_y 、 Zn_xO_y 、

Zr_xO_y 、 Cu_xO_y 、 Y_xO_y 、 $Y_xBa_yO_z$ 及 $Sm_xSn_yO_z$ 的金屬氧化物。

10. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之二端子切換裝置，其中該無機絕緣或寬帶半導體性材料包含一無機陶瓷奈米複合物。

11. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之二端子切換裝置，其中該無機材料包含金屬硫化物。

12. 根據申請專利範圍第 4 項之二端子切換裝置，其中該無機絕緣或寬帶半導體性材料包含由該第一電極金屬層之該金屬所形成之一金屬氧化物。

13. 根據申請專利範圍第 12 項之二端子切換裝置，其中該金屬氧化物層係藉由陽極化該金屬層所形成。

14. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之二端子切換裝置，其中該第二導電材料係選自未共軛聚合物、共軛聚合物及寡聚物。

15. 根據申請專利範圍第 10 項之二端子切換裝置，其中該第二導電材料包含一或多種選自聚噻吩、聚吡咯、聚苯胺及其共聚物的導電聚合物，其中該等導電共聚物之每一者係經取代或未經取代。

16. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之二端子切換裝置，其中該第二導電材料包含一摻雜物。

17. 根據申請專利範圍第 16 項之之二端子切換裝置，其中該第二導電材料包含聚（3,4-二氧乙基噻吩）（PEDOT）及該摻雜物為聚（4-苯乙烯磺酸鹽）

(PSS) 。

18.根據申請專利範圍第 1 或 2 項之二端子切換裝置，其中於製程期間該導電材料係可溶於一溶劑中。

19.根據申請專利範圍第 18 項之二端子切換裝置，其中該溶劑為水或醇。

20.根據申請專利範圍第 1 或 2 項之二端子切換裝置，其中該第二導電材料層基本上包含選自聚伸乙烯、聚伸苯、聚噻吩及其共聚物的中性聚合物，其中該等聚合物之每一者係經取代或未經取代。

21.根據申請專利範圍第 1 或 2 項之二端子切換裝置，其中該第二導電材料包括一選自富勒體 (fullerenes)、奈米碳管、奈米石墨粒子及其衍生物的導電材料。

22.根據申請專利範圍第 1 或 2 項之二端子切換裝置，其中該導電材料包含一選自金屬、導電金屬氧化物、導電型碳、導電複合物材料及導電金屬複合物的材料。

23.根據申請專利範圍第 22 項之二端子切換裝置，其中該導電材料包含一選自提供 +1、+2 及 +3 電荷之鹽類的摻雜物。

24.根據申請專利範圍第 1 或 2 項之二端子切換裝置，其中該第二導電材料係選自 Ag、Au、Ni、Co 及銦錫氧化物 (ITO)、銦鋅氧化物 (IZO) 及鋁鋅氧化物 (AZO) 。

25.根據申請專利範圍第 1 或 2 項之二端子切換裝

置，其中該基板包含一可撓材料。

26.根據申請專利範圍第 1 或 2 項之二端子切換裝置，其進一步包含一有機半導體材料層，其中該層位於該第一電極金屬層與該第二電極層導電材料之間。

27.根據申請專利範圍第 26 項之二端子切換裝置，其中該有機半導體材料層包含一選自聚（2-甲氧基，5-（2'-乙基己氧基）-1,4-伸苯基伸乙烯）（MEH-PPV）、聚（3-己基噻吩）（P₃HT）、2-（4-聯苯基）-5-（4-第三丁基苯基）-1,3,4-噁二唑（PBD）、4,4'-雙[N-（1-萘基）-7V-苯基胺基]聯苯（NPB）及 4,4'-雙[N-（3-甲基苯基）-N-苯基胺基]聯苯（TPB）的材料。

28.根據申請專利範圍第 1 或 2 項之二端子切換裝置，其中該基板為一絕緣材料或以一絕緣層塗覆的一導電材料。

29.根據申請專利範圍第 1 或 2 項之二端子切換裝置，其中該切換裝置係經組構以調節來自一顯示器之一像素的光，其中該顯示器包含複數像素控制電路，且其中該等複數像素控制電路之每一者包含該等二端子切換裝置之至少一者。

30.一種形成二端子切換裝置的方法，其包含：

於一基板上形成該二端子切換裝置的一第一電極，其中該第一電極包含一層一第一導電材料，該第一導電材料具有一第一功函數值；

於至少一部分的該第一電極之上形成一層一無機絕緣

或寬帶半導體；以及

藉由形成一層一第二導電材料而形成一電二電極，其中該導電材料具有一第二功函數值，

其中形成該第一及第二電極之至少一者包含沉積一液相材料。

31.根據申請專利範圍第 30 項之方法，其中形成該第一電極包含藉由一選自物理氣相沉積（PVD）、化學氣相沉積（CVD）、電漿增強化學氣相沉積（PECVD）及光有機沉積法（PODM）的方法而形成該第一導電材料層。

32.根據申請專利範圍第 30 項之方法，其中形成該第一電極包含藉由一液相製程方法而形成該第一導電材料層。

33.根據申請專利範圍第 32 項之方法，其中形成該第一導電材料層包含電鍍、無電沉積、溶劑蒸發、沉澱或冷卻一固體。

34.根據申請專利範圍第 30 項之方法，其中該第一導電材料為一金屬。

35.根據申請專利範圍第 34 項之方法，其中該金屬層包含一選自 Ti、Ta、Al、In、Nb、Hf、Sn、Zn、Zr、Cu 及 Y 的金屬。

36.根據申請專利範圍第 34 項之方法，其中該金屬層包含 Au 或 Ag。

37.根據申請專利範圍第 30 項之方法，其中該第一導電材料為一導電金屬氧化物。

38.根據申請專利範圍第 30 項之方法，其中該無機絕緣體或寬帶半導體包含一選自 Ti_xO_y 、 Ta_xO_y 、 Al_xO_y 、 In_xO_y 、 Nb_xO_y 、 Hf_xO_y 、 Sn_xO_y 、 Zn_xO_y 、 Zr_xO_y 、 Cu_xO_y 、 Y_xO_y 、 $Y_xBa_yO_z$ 及 $Sm_xSn_yO_z$ 的金屬氧化物。

39.根據申請專利範圍第 30 項之方法，其中該無機絕緣或寬帶半導體材料包含一無機陶瓷奈米複合物。

40.根據申請專利範圍第 30 項之方法，其中形成該層無機絕緣體或寬帶半導體包含改質一底層的至少一部分。

41.根據申請專利範圍第 40 項之方法，其中改質一底層的至少一部分包含化學性反應該底層的至少該部分。

42.根據申請專利範圍第 40 項之方法，其中該底層為該底電極，且僅改質該底電極的一部分以形成該無機絕緣體。

43.根據申請專利範圍第 40 項之方法，其中改質該底層的至少一部分包含將該底層中的一金屬轉變為一金屬氧化物或一金屬硫化物。

44.根據申請專利範圍第 34 項之方法，其中形成該層無機絕緣體或寬帶半導體包含陽極化、熱氧化或電漿氧化該金屬層的至少一部分。

45.根據申請專利範圍第 30 項之方法，其中形成該層無機絕緣體或寬帶半導體包含以一含氧電漿處理該第一導電材料層或化學性處理該第一導電層。

46.根據申請專利範圍第 30 項之方法，其進一步包含退火該無機層。

47.根據申請專利範圍第 30 項之方法，其進一步包含沉積一犧牲層材料至該第一導電材料層上；以及

藉由陽極化該犧牲層、藉由化學性處理該犧牲層、藉由熱氧化，或藉由以電漿處理該犧牲層而將該犧牲層材料轉變為一絕緣體或寬帶半導體。

48.根據申請專利範圍第 30 項之方法，其中該無機材料層的厚度為約 30-500 nm。

49.根據申請專利範圍第 30 項之方法，其中形成該第二導電材料層包含：

令一底層接觸一選自溶液、懸浮液、熔體或熔膠的液體，其中該液體包含該第二導電材料或其前驅物；以及

自該溶液、懸浮液、熔體或熔膠沉積該第二導電材料以形成該第二導電材料層。

50.根據申請專利範圍第 49 項之方法，其中沉積該第二導電材料包含下列之至少一者：自含有該第二導電材料或其前驅物的一液體中蒸發一溶劑、冷卻該液體、加熱該液體、照射該液體、化學性處理該液體中的該前驅物，或電化學性處理該液體中的該前驅物。

51.根據申請專利範圍第 49 或 50 項之方法，其中該液體包含一界面活性劑。

52.根據申請專利範圍第 30 項之方法，其中該液相製程方法係選自旋塗、噴塗、桿塗、浸塗、狹縫式塗佈、無電鍍覆、電鍍及熔膠沉積。

53.根據申請專利範圍第 30 項之方法，其中形成該第

二導電材料層包含印刷。

54.根據申請專利範圍第 53 項之方法，其中印刷包含噴墨印刷、平版印刷、絲網印刷或熱轉印印刷之至少一者。

55.根據申請專利範圍第 30 項之方法，該第二導電材料係選自聚合物、共軛聚合物及寡聚物。

56.根據申請專利範圍第 30 項之方法，其中該第二導電材料包含一或多種選自聚噻吩、聚吡咯、聚苯胺及其共聚物的導電聚合物，其中該等導電聚合物之每一者係經取代或未經取代。

57.根據申請專利範圍第 56 項之方法，其中該第二導電材料包含聚（3,4-二氧乙基噻吩）（PEDOT）及該摻雜物為聚（4-苯乙烯磺酸鹽）（PSS）或二甲亞砜（DMSO）。

58.根據申請專利範圍第 30 項之方法，其中該第二導電材料包含一摻雜物。

59.根據申請專利範圍第 30 項之方法，其中於製程期間該第二導電材料係可溶於一溶劑中。

60.根據申請專利範圍第 59 項之方法，其中該溶劑為一極性溶劑。

61.根據申請專利範圍第 30 項之方法，其中該第二導電材料層基本上包含選自基本上為中性的聚萘、聚伸苯、聚噻吩及其衍生物之中性聚合物。

62.根據申請專利範圍第 30 項之方法，其中該第二導

電材料包括一選自富勒體、奈米碳管、奈米石墨粒子及其衍生物的導電材料。

63.根據申請專利範圍第 30 項之方法，其中該第二導電材料包含一無機或有機金屬導電材料。

64.根據申請專利範圍第 63 項之方法，其中該第二導電材料包含一選自金屬、導電金屬氧化物、導電型碳、導電複合物材料及導電金屬複合物的材料。

65.根據申請專利範圍第 64 項之方法，其中該第二導電材料係選自 Ag、Au、Ni、銦錫氧化物（ITO）、銦鋅氧化物（IZO）及鋁鋅氧化物（AZO）。

66.根據申請專利範圍第 63 項之方法，其中該第二導電材料包含一選自提供 +1、+2 及 +3 電荷之鹽類的摻雜物。

67.根據申請專利範圍第 30 項之方法，其進一步包含形成一有機半導體材料層，其中該層位於該層第一導電材料與該層第二導電材料之間。

68.根據申請專利範圍第 67 項之方法，其中該有機半導體材料層包含聚（2-甲氧基,5-（2'-乙基己氧基）-1,4-伸苯基伸乙烯）（MEH-PPV）、聚（3-己基噻吩）（P₃HT）、聚萘（PF）、PBD、NPB、TPB 或其衍生物之至少一者。

69.根據申請專利範圍第 30 項之方法，其中介於該第一導電材料與該第二導電材料之間的功函數差係少於約 100 meV，且該切換裝置具有一對稱的電流-電壓特徵。

70.根據申請專利範圍第 30 項之方法，其中介於該第一導電材料與該第二導電材料之間的功函數差係至少約 100 meV，且該切換裝置具有一不對稱的電流-電壓特徵。

71.一種二端子切換裝置，其包含：

形成於一基板上的一第一電極，其中該第一電極包含一層第一導電材料；

一層無機絕緣或寬-帶半導體材料；以及

包含一層一第二導電材料的一第二電極，其中該層第二導電材料係藉由一液相製程方法而形成於該部分製造的切換裝置上。

72.一種形成顯示器之方法，其包含：

於一基板上形成複數像素控制電路，其中各像素控制電路包含至少一個經組構以調節來自一像素之光的二端子切換裝置；

其中形成至少一個二端子切換裝置包含：

形成該二端子切換裝置的一第一電極，其中該第一電極包含一層第一導電材料，該第一導電材料具有一第一功函數值；

形成一層無機絕緣體或寬帶半導體於至少一部分的該第一電極之上；以及

形成一第二電極，該形成該第二電極包含藉由一液相製程方法而形成一層一第二導電材料，其中該導電材料具有一第二功函數值。

73.根據申請專利範圍第 72 項之方法，其中該切換裝

置具有一對稱電流-電壓特徵且其中該顯示器爲一液晶顯示器。

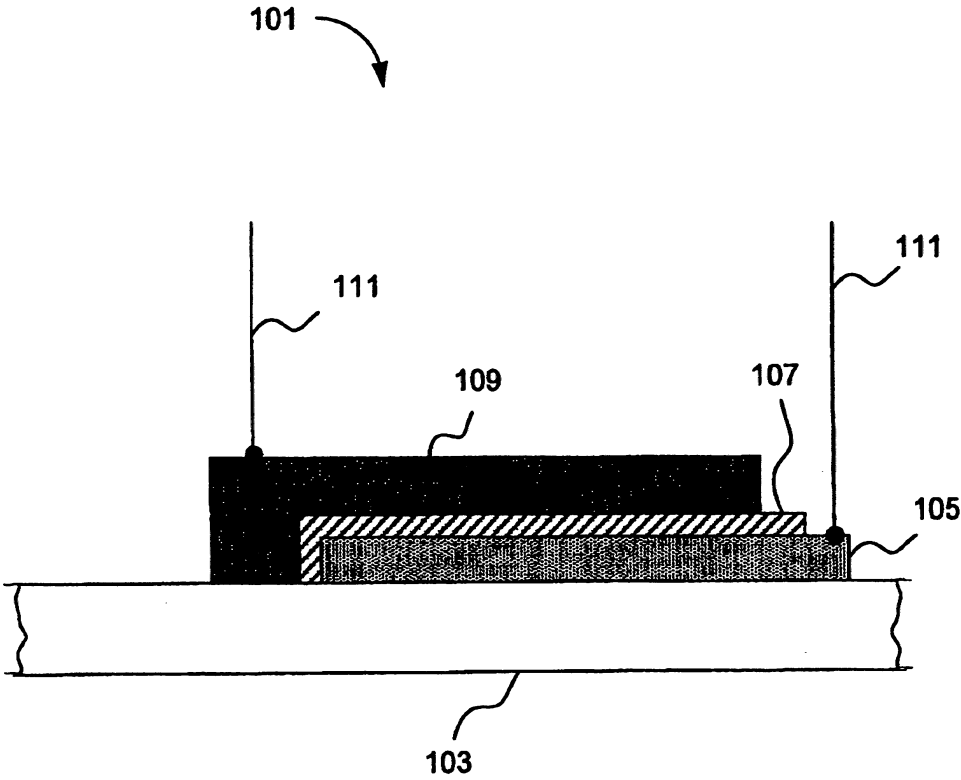
74.根據申請專利範圍第 72 項之方法，其中該切換裝置具有一不對稱電流-電壓特徵且其中該顯示器爲一電泳顯示器或一旋轉元件顯示器。

75.根據申請專利範圍第 71 項之二端子切換裝置，其中該裝置進一步包含一單分子層之一絕緣材料，其中該單分子層位於該無機層與該第二電極之間。

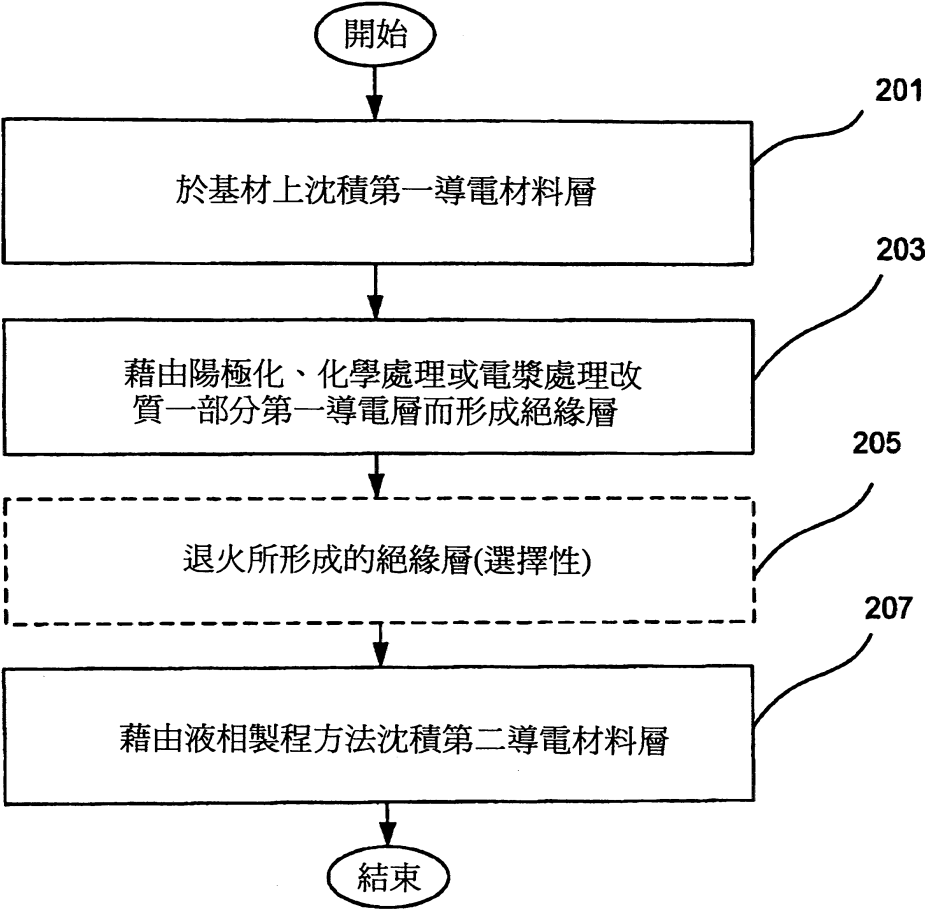
76.根據申請專利範圍第 71 項之二端子切換裝置，其中該第二電極包含奈米金屬粒子。

77.根據申請專利範圍第 71 項之二端子切換裝置，其中該裝置進一步包含一界面-改質層，該層包含一有機矽材料，該有機矽材料包含經氟取代的烷基。

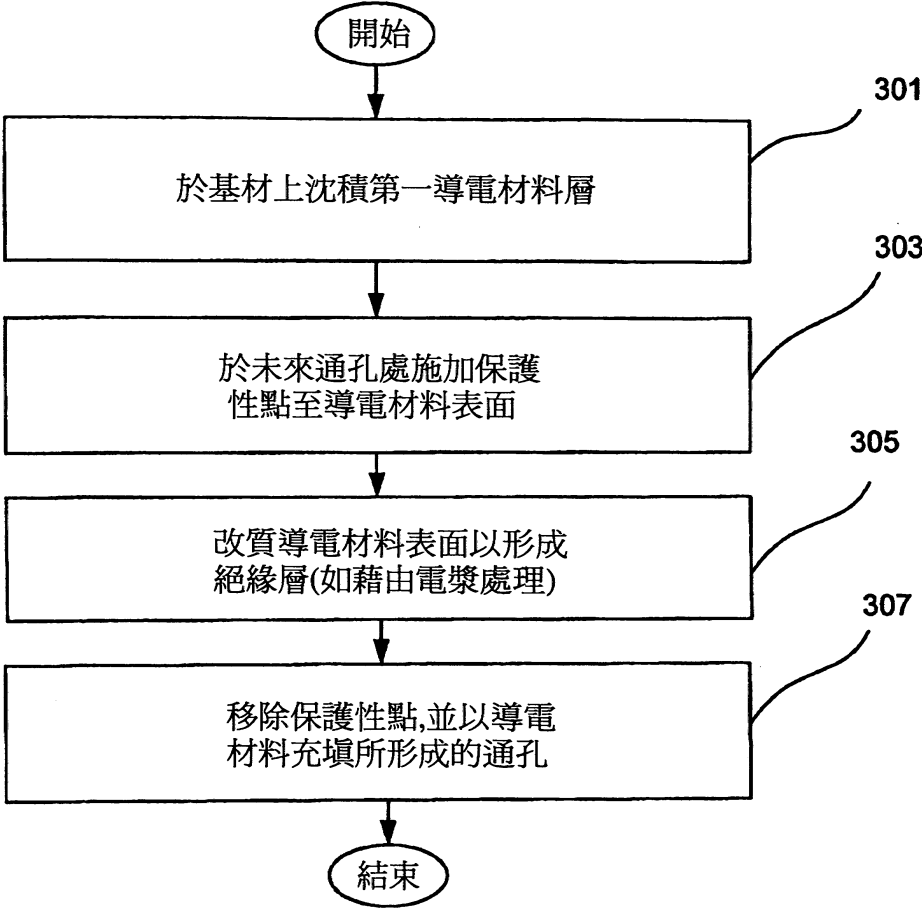
第1圖



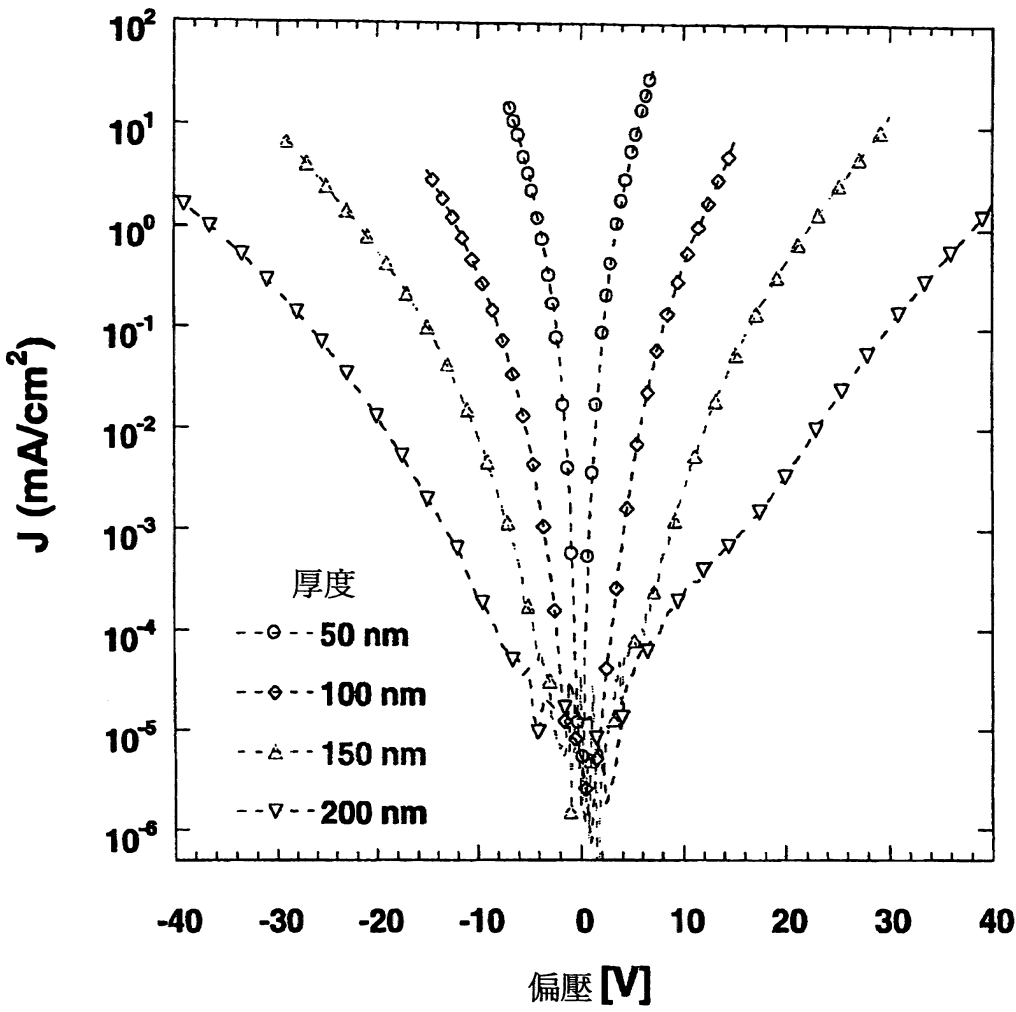
第2圖



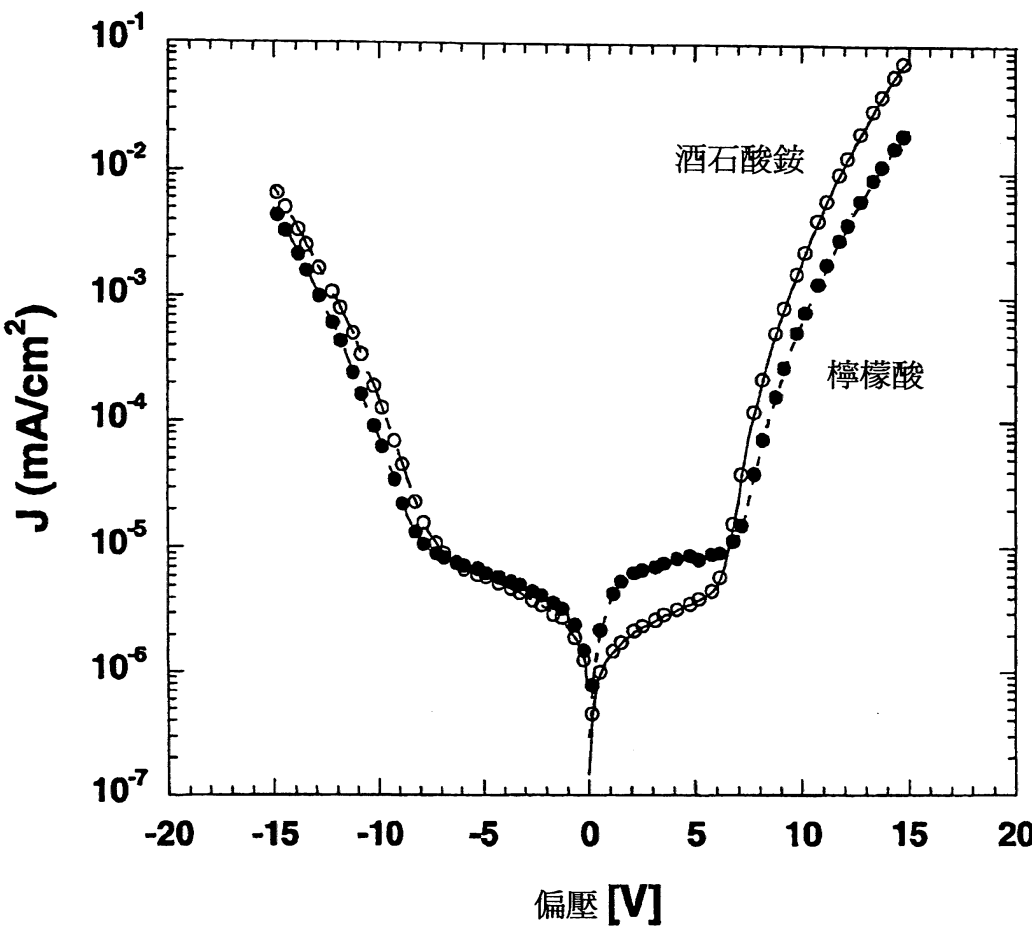
第3圖



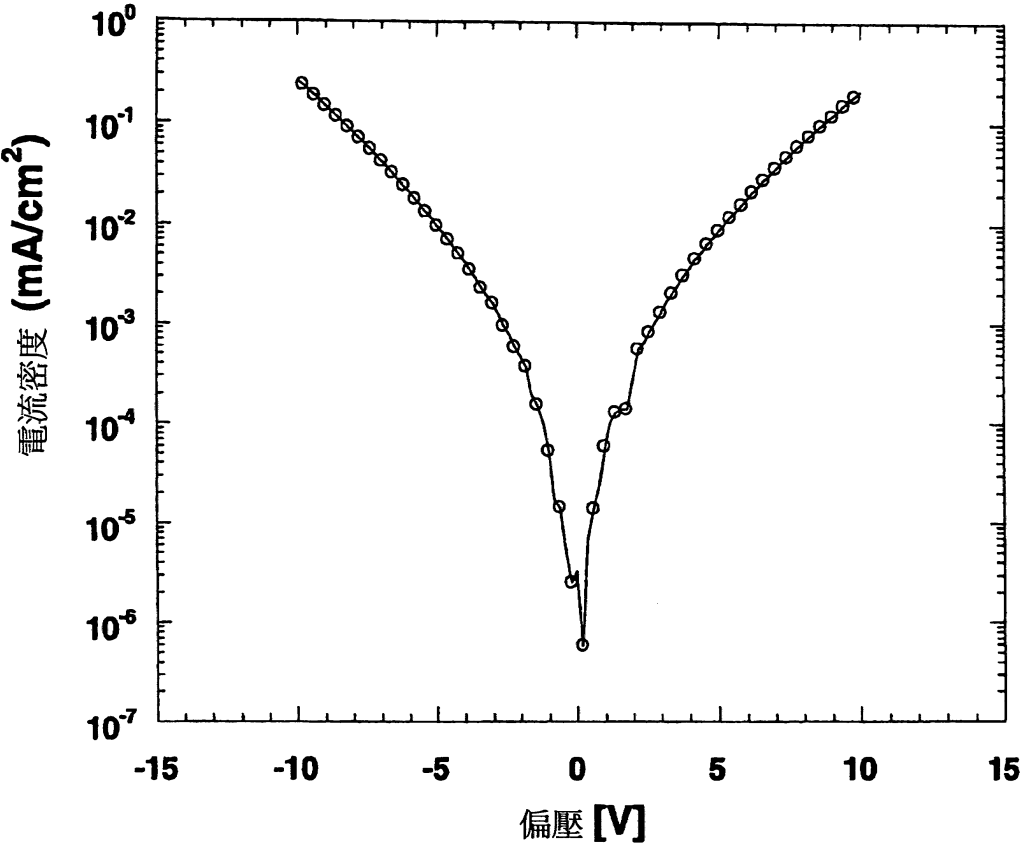
第4a圖



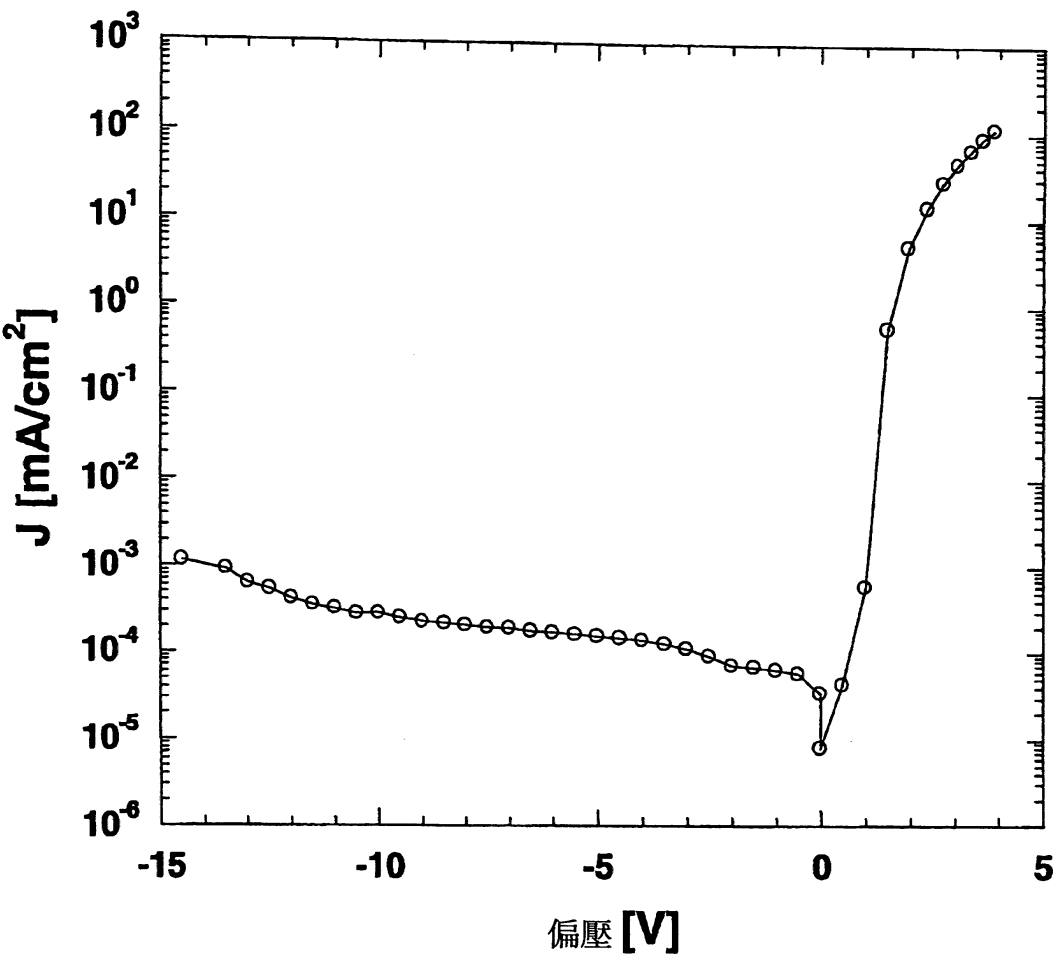
第4b圖



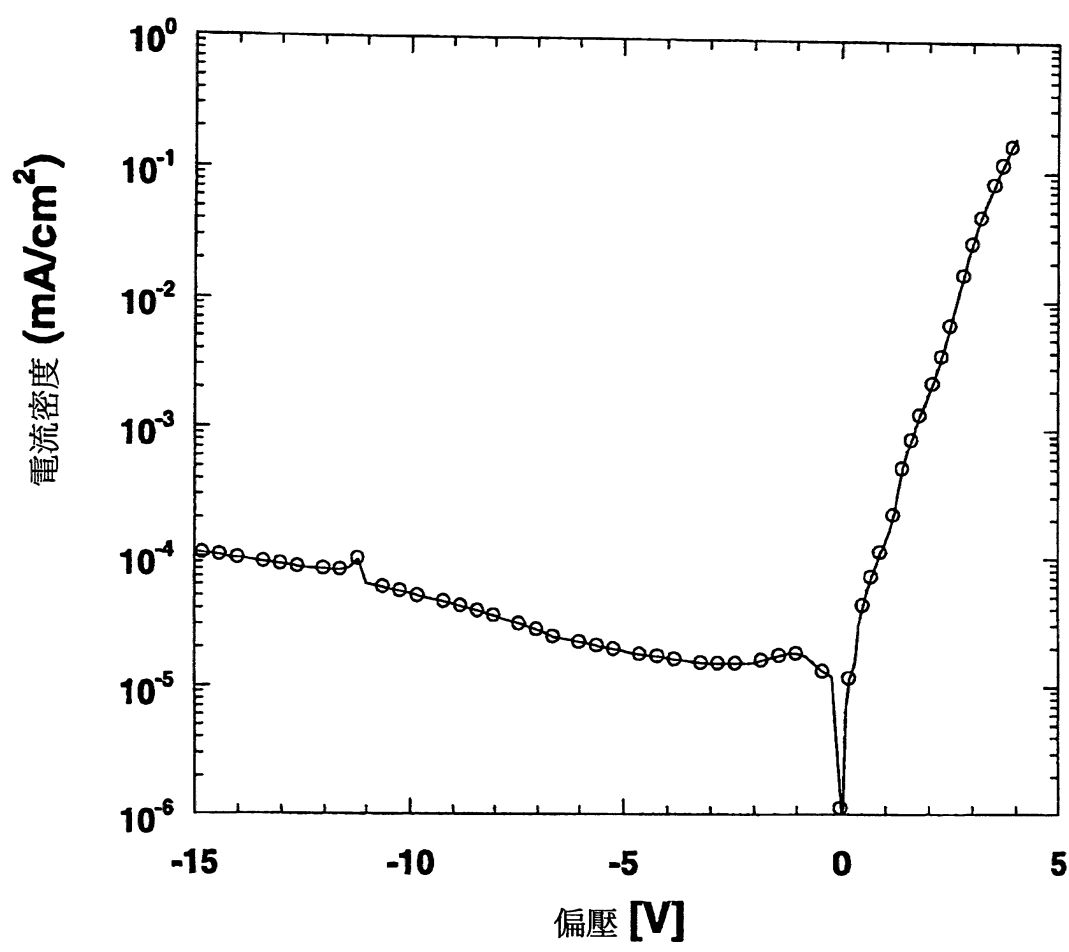
第5圖



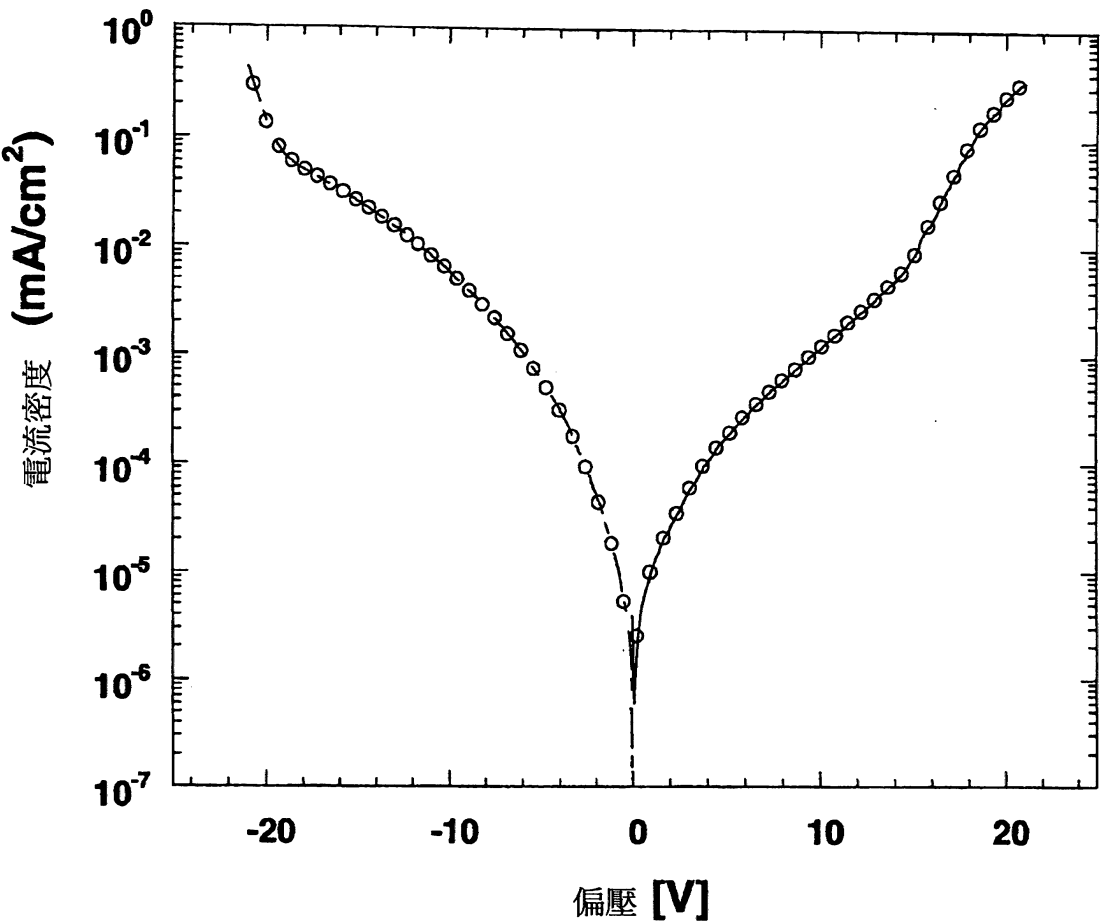
第6圖



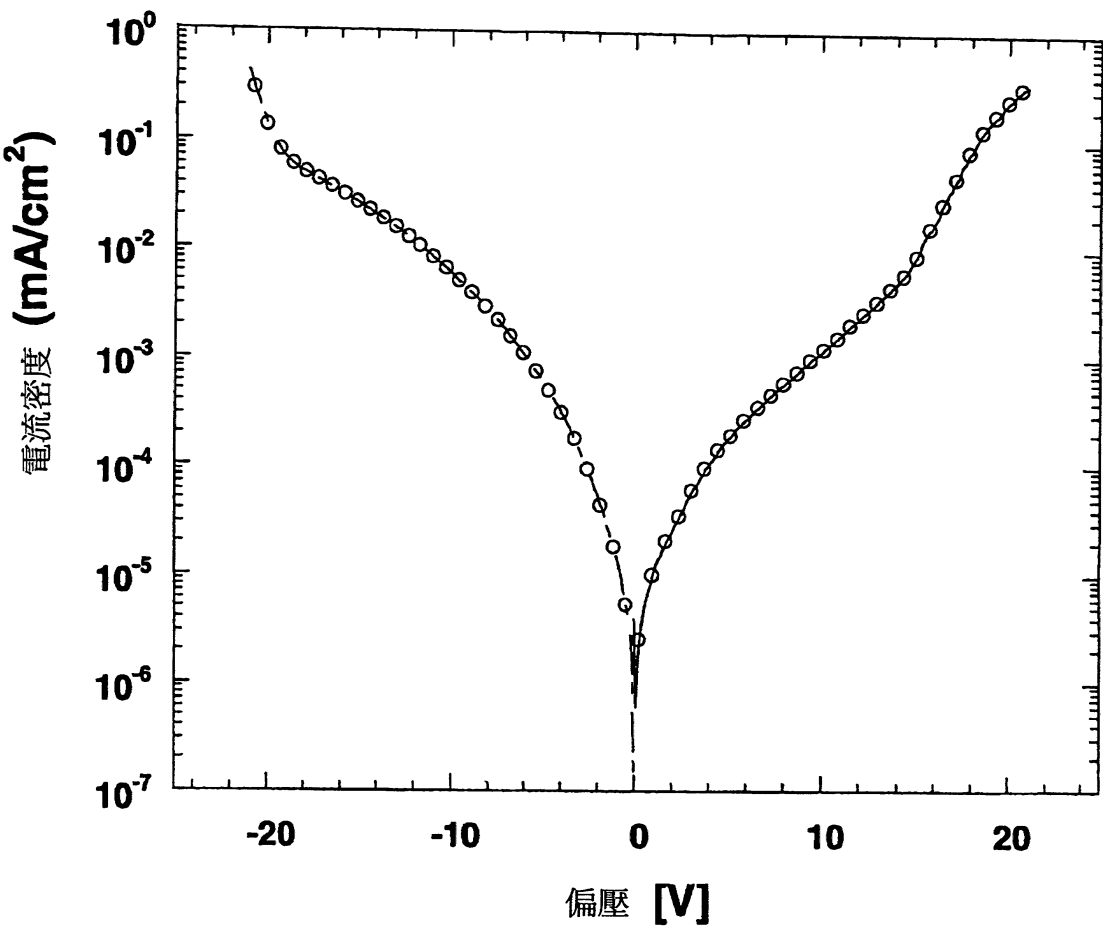
第7圖



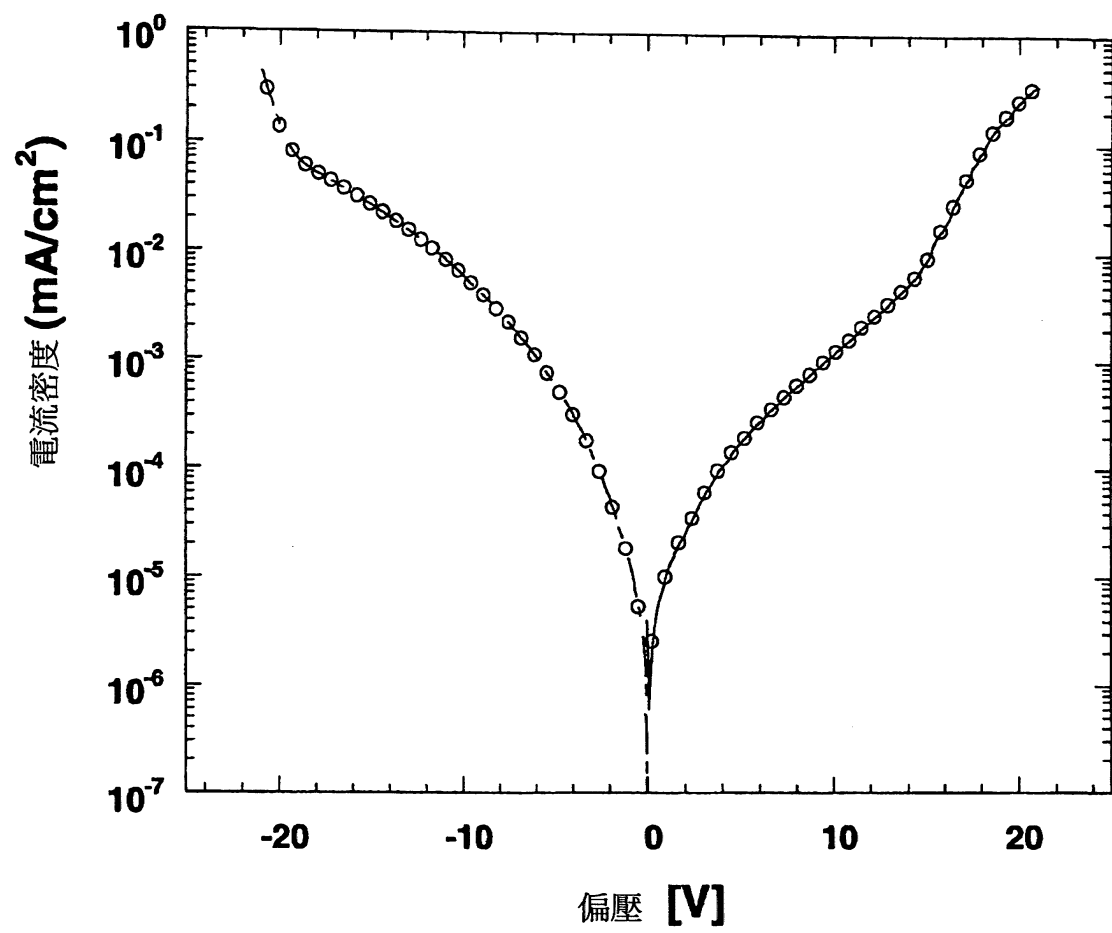
第8圖



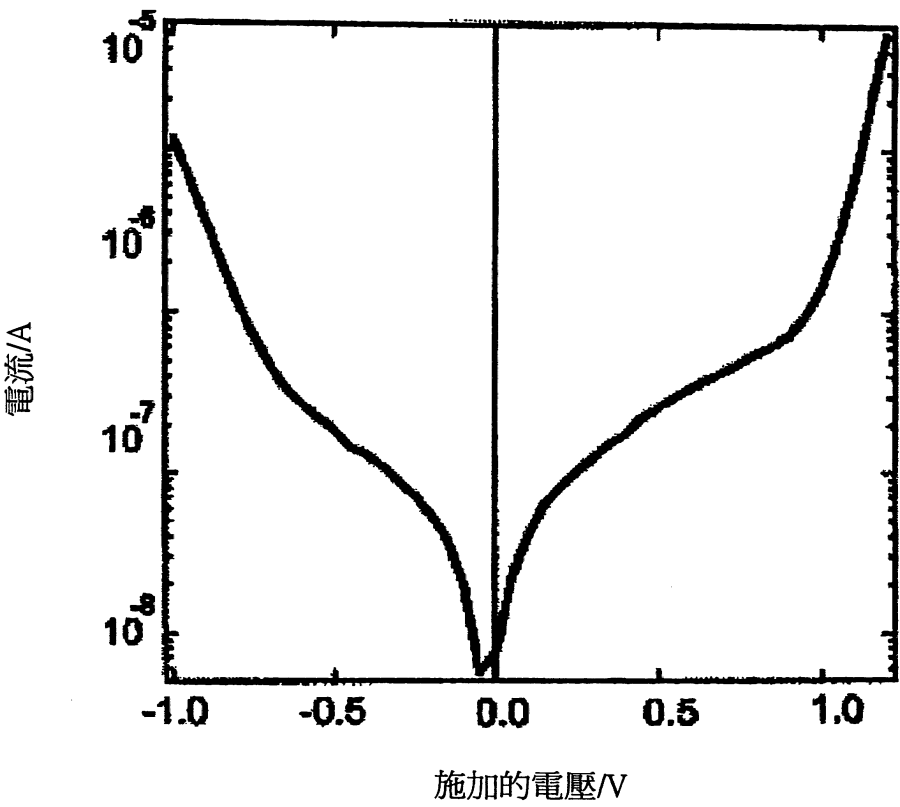
第9圖



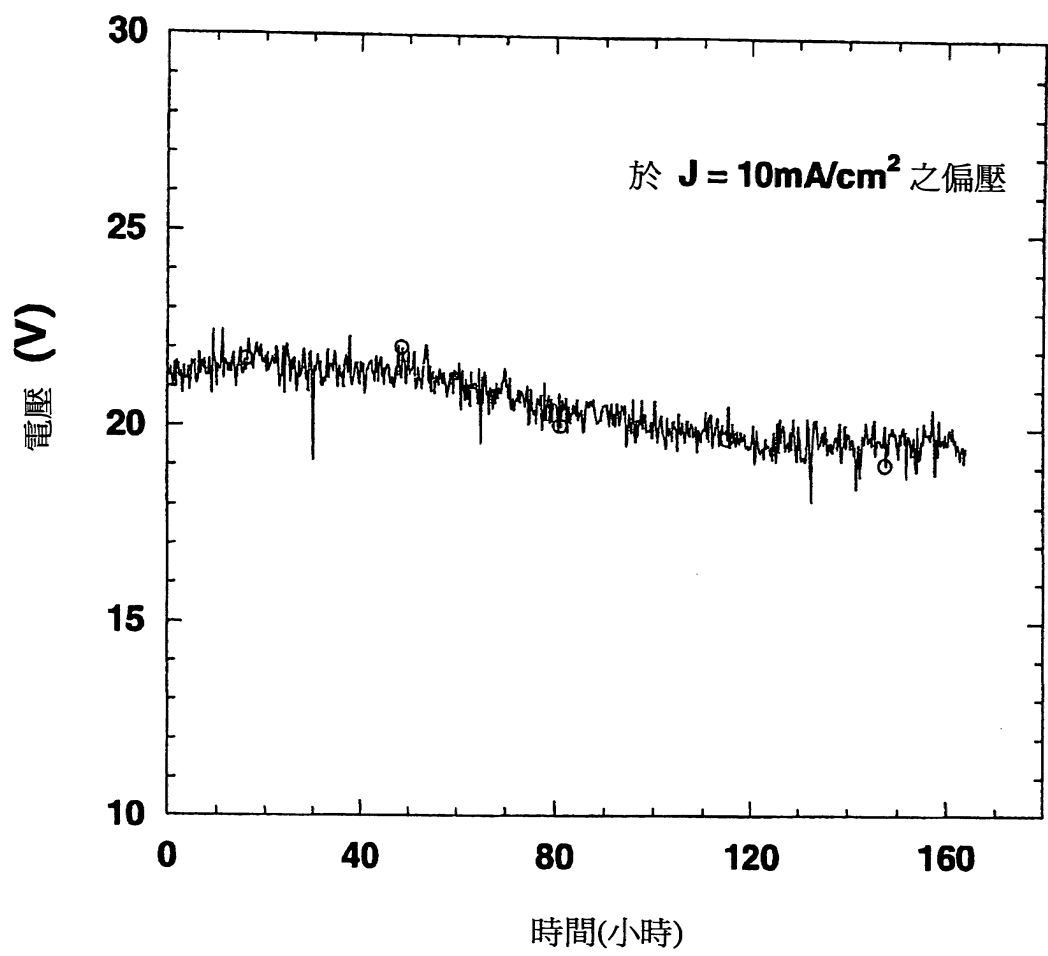
第10圖



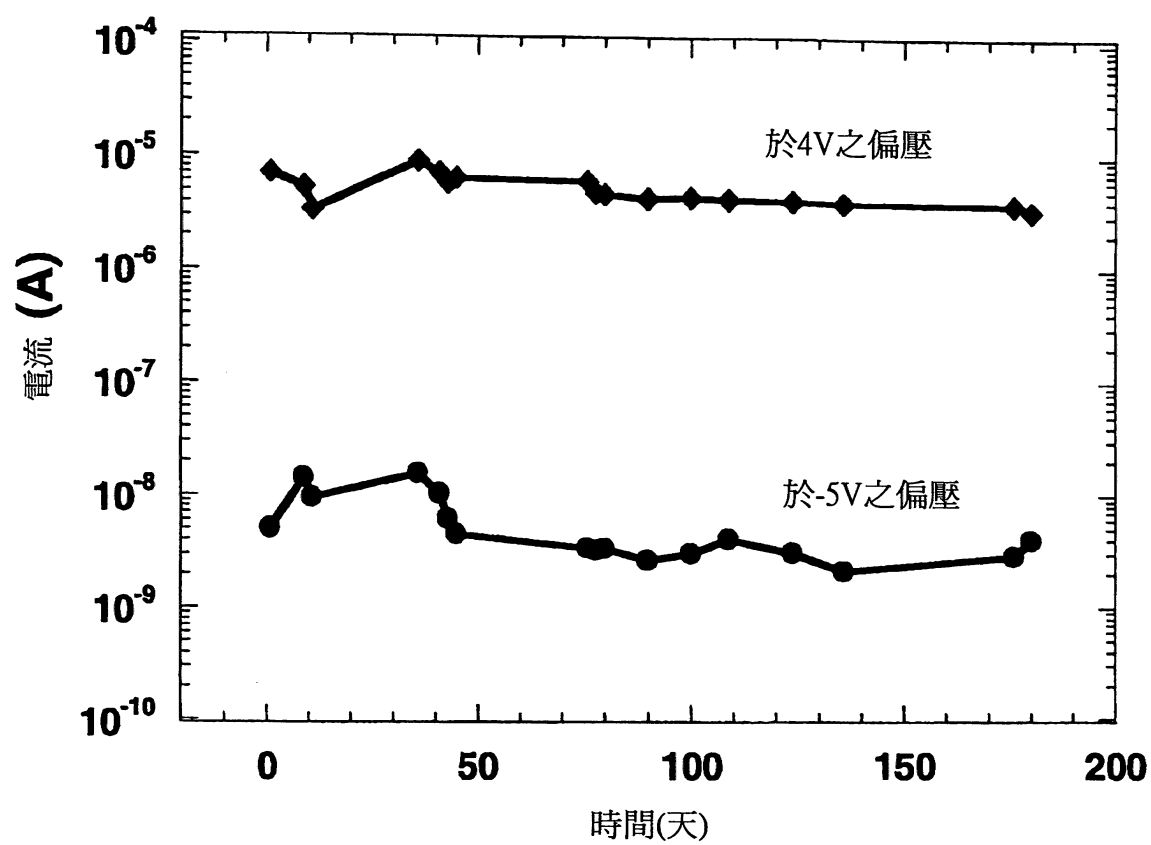
第11圖



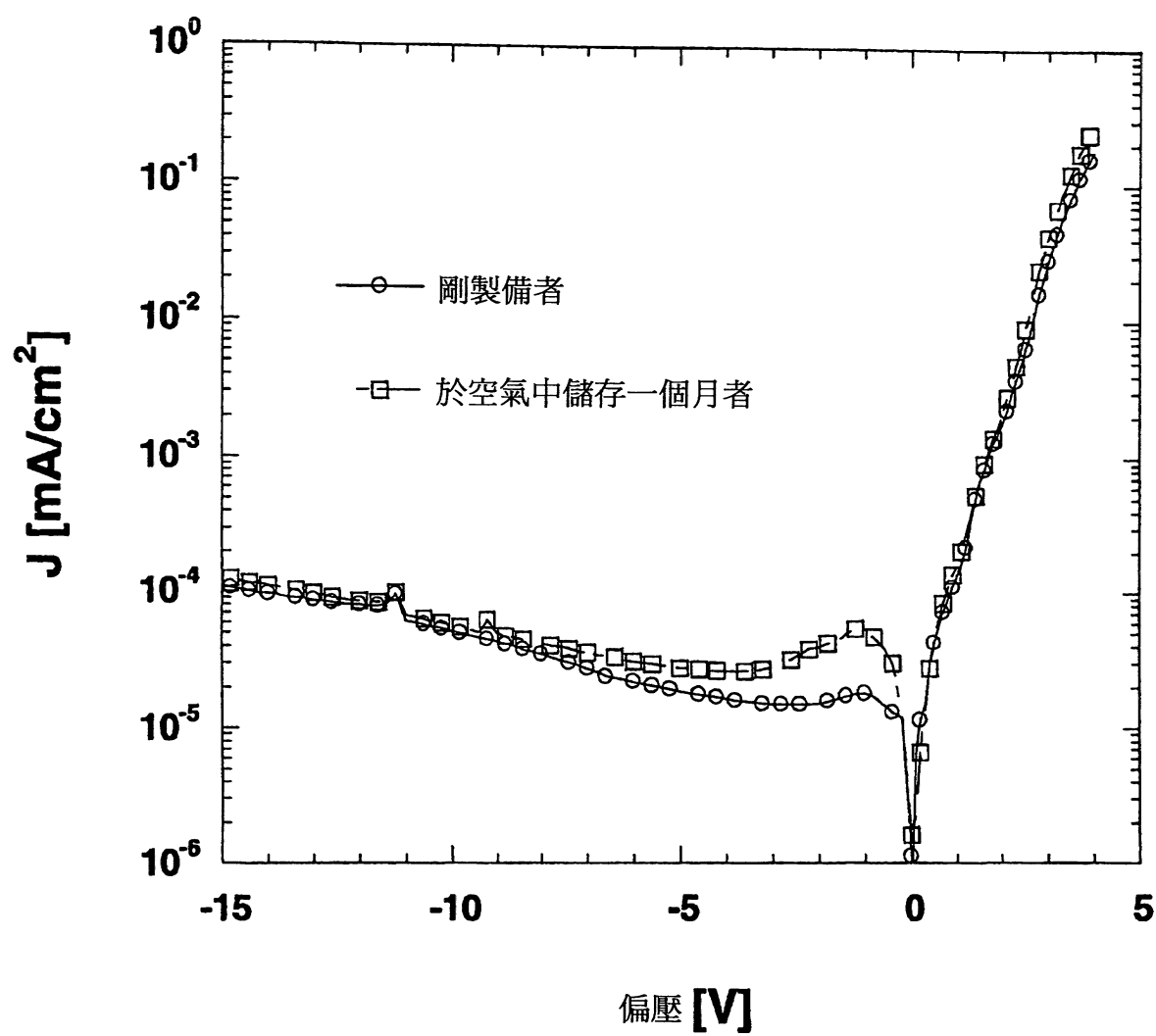
第12圖



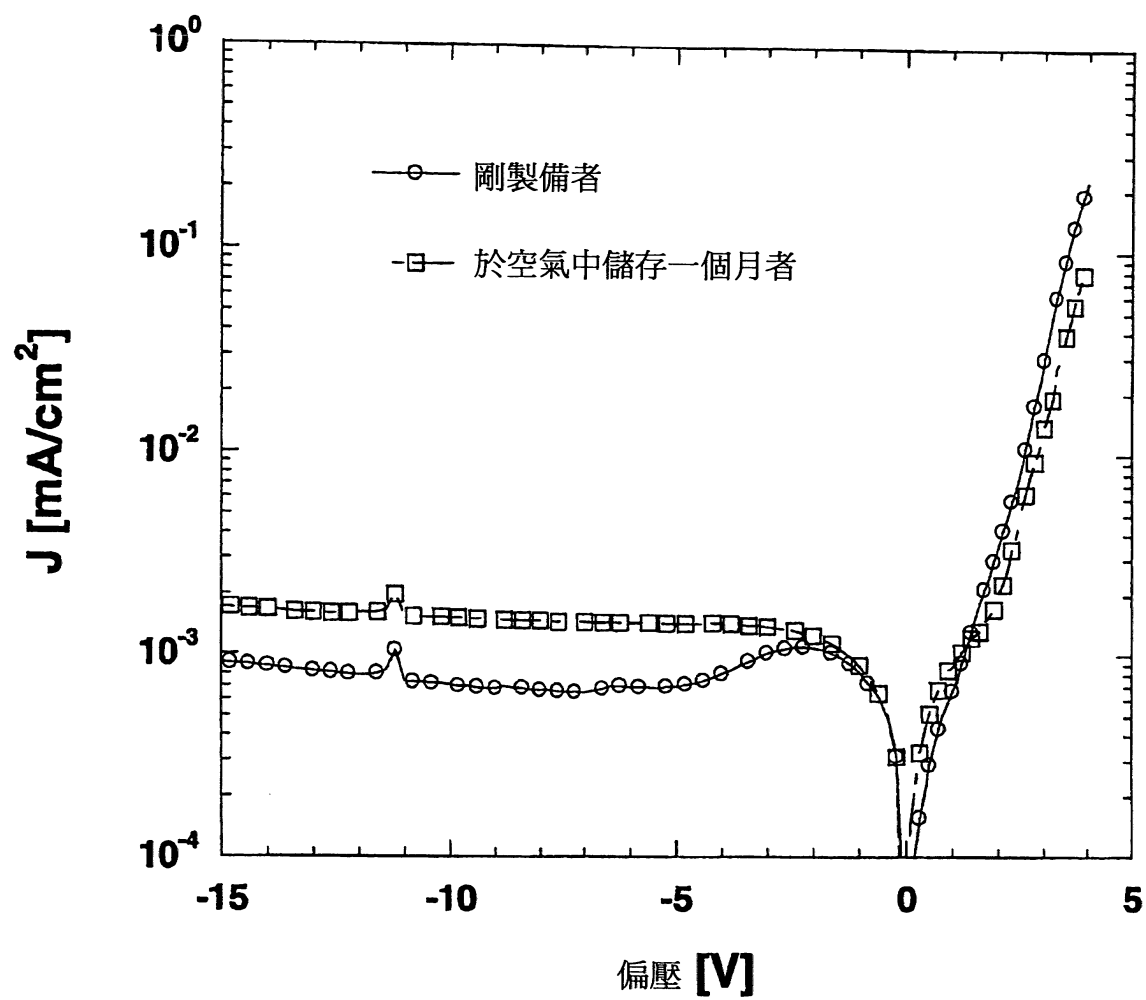
第13圖



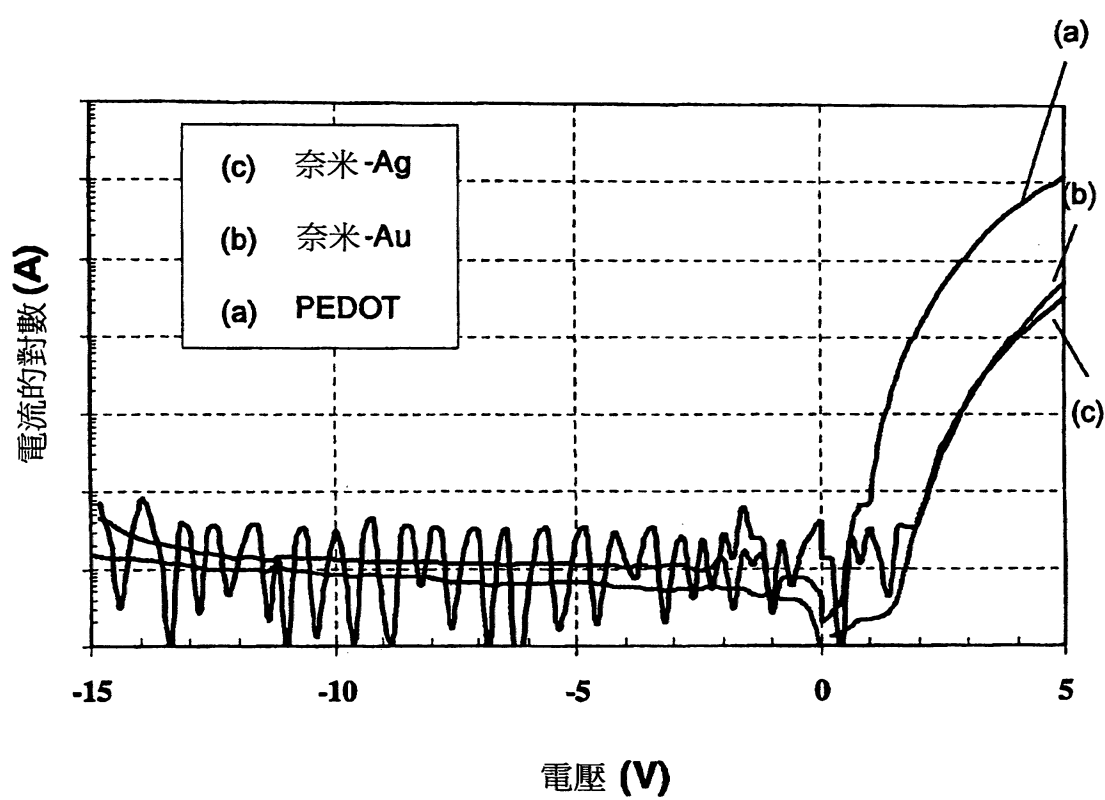
第14圖



第15圖



第17圖



七、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：第(2)圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無