

國立交通大學

光電系統所碩士班

碩士論文

具雙層奈米線-聚噻吩複合物之有機薄膜電晶體

**Dual-layered Nanowire-Polythiophene Nanocomposite
for Organic-based Thin Film Transistor**

研究生：吳家源

指導教授：謝建文 博士

中華民國一百零三年一月

具雙層奈米線-聚噻吩複合物之有機薄膜電晶體

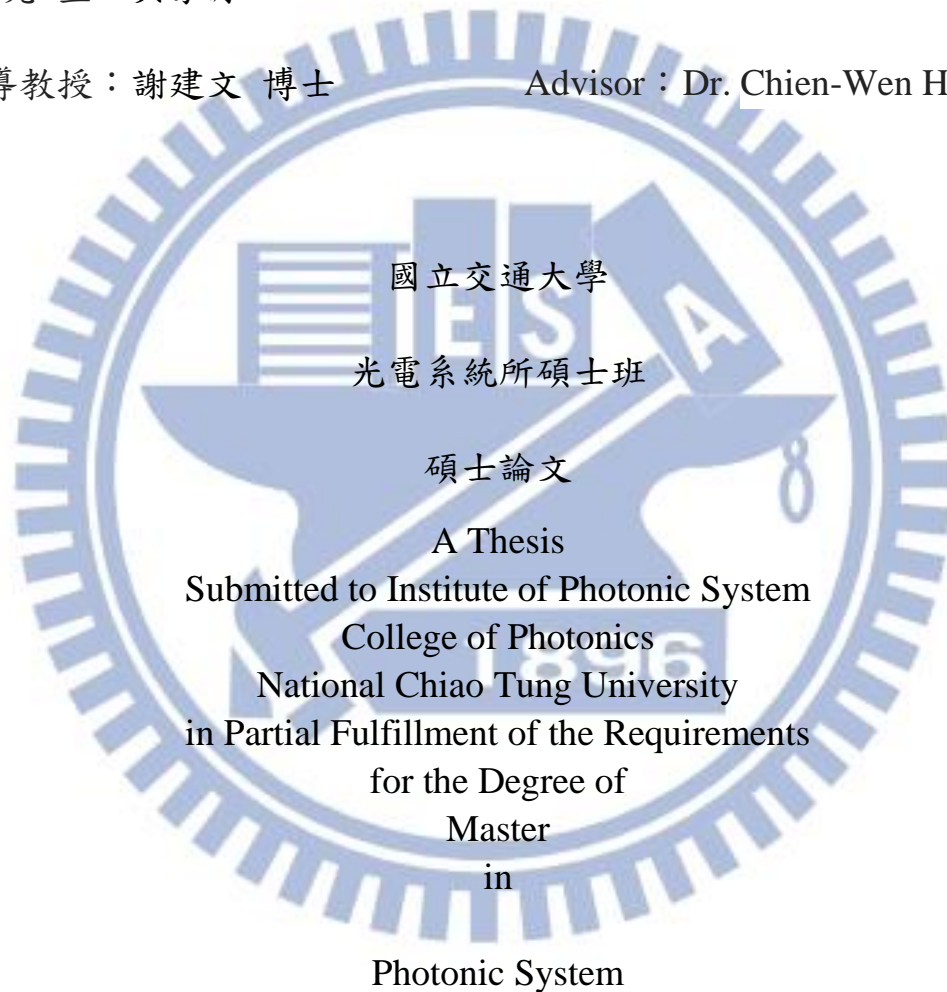
Dual-layered Nanowire-Polythiophene Nanocomposite for
Organic-based Thin Film Transistor

研究生：吳家源

Student : Jia-Yuan Wu

指導教授：謝建文 博士

Advisor : Dr. Chien-Wen Hsieh



國立交通大學

光電系統所碩士班

碩士論文

A Thesis

Submitted to Institute of Photonic System

College of Photonics

National Chiao Tung University

in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master

in

Photonic System

January 2014

Tainan, Taiwan, Republic of China

中華民國一百零三年一月

具雙層奈米線-聚噻吩複合物之有機薄膜電晶體

學生：吳家源

指導教授：謝建文 博士

國立交通大學

光電系統研究所碩士班

中文摘要

有機薄膜電晶體由於可應用在軟性顯示器、電子紙、智能卡和射頻識別標籤而備受關注，其產品適用於大面積、以較低的成本製作及較低的製程溫度於可撓式基板上。共軛高分子半導體以不同溶液製程被應用在有機薄膜電晶體中，但因移動率較低目前無法滿足產品需求。本論文研究將有機半導體材料P3HT與無機奈米線來形成複合式薄膜電晶體並觀察比較電性變化，以滴落塗佈(drop-casting)方式將奈米線隨機分佈在通道內，此複合式薄膜電晶體相較單純有機高分子元件，載子移動率(約提高六倍)及在空氣中的穩定性皆獲得改善。

Dual-layered Nanowire-Polythiophene Nanocomposite for Organic-based Thin Film Transistor

Student : Jia-Yuan Wu

Advisor : Dr. Chien-Wen Hsieh

Institute of Photonic System
National Chiao Tung University

ABSTRACT

Organic thin film transistors have attracted much attention because of their novel applications such as flexible displays, electronic papers, smart cards and RF tags. All these applications can be potentially realized on large area, flexible, and low-cost substrates at a relatively low process temperature. Conjugated semiconducting polymers operated by several solution-based methods have been introduced into the fabrication process. However, reliable charge carrier transport characteristics of current solution-processed organic transistors are somehow insufficient for practical applications. Here we emphasize on the combination of polymer semiconductors and inorganic nanowires as an active channel medium for charge transport, with aim of enhancing transistor performance and air stability. A non-percolating network of drop-casted, random dispersed intrinsic silicon nanowires was incorporated into a spin-coated semiconducting polythiophene polymer, poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl), forming an dual layer structure for the nanocomposite TFTs. Primary results showed that low density (non-percolated) nanowire networks could enhance the device mobility of polymer-based TFTs by a factor of 6, and shows more sustainable in air.

誌謝

碩士班兩年的實驗生活轉眼間就過去了，能夠完成這份論文要感謝一路走來幫助過我的夥伴們，首先最要感謝的是謝建文老師，耐心地指導我並且提供非常好的研究環境，讓我除了在專業領域上可以學到許多寶貴的知識跟經驗外，也教導我許多做事的態度，最後使我可以順利地完成論文。

研究期間特別感謝陳彥升同學在我實驗最低潮時給我鼓勵和打氣，同時感謝曾經幫助過我的同學們翊皓、維勝、秉諭、光耀，學弟妹們世平、齡誼、望哲、承緯、鈞毅、志緯、品諺，以及其他夥伴們融昇、孫瑞、鈞普、柏霈、韋齊...等等，謝謝你們讓我在求學生活中留下難忘的回憶。

最後將此論文獻給我最愛的家人，感謝爸媽對我一切的付出與照顧，讓我可以無後顧之憂地完成研究，順利地完成學業，在此致上我最由衷的感謝與祝福。

目錄

中文摘要.....	I
英文摘要.....	II
誌謝.....	III
目錄.....	IV
表目錄.....	VII
圖目錄.....	VIII
一、緒論.....	1
1-1 前言.....	1
1-2 有機薄膜電晶體元件.....	2
1-3 有機薄膜電晶體原理.....	5
1-4 有機薄膜電晶體操作模式.....	6
1-4.1 載子移動率(μ)與臨界電壓(V_T).....	7
1-4.2 電流開關比(I_{on}/I_{off}).....	8
1-4.3 次臨界斜率(Sub-threshold slope, $S.S.$).....	9
1-5 有機薄膜電晶體傳導機制.....	10
1-5.1 跳躍傳遞.....	10
1-5.2 偏極子.....	11
1-5.3 Multiple Trapping and Release.....	11

1-6	有機半導體分子排列.....	13
1-7	有機半導體製備方式.....	15
1-7.1	氣相沈積.....	15
1-7.2	液相沈積.....	16
1-8	有機半導體高分子材料.....	18
1-9	表面處理.....	20
1-9.1	自組裝層.....	20
1-9.2	無機絕緣層表面處理.....	21
1-9.3	金電極表面處理.....	22
1-10	有機薄膜電晶體結合一維奈米結構.....	23
二、研究動機.....		30
三、實驗內容.....		31
3-1	實驗材料.....	31
3-2	實驗流程.....	32
3-2.1	基板.....	32
3-2.2	去除基板背面.....	32
3-2.3	基板切割.....	32
3-2.4	基板清洗.....	32
3-2.5	臭氧清洗.....	33

3-2.6	黃光微影.....	33
3-2.7	蒸鍍金屬.....	34
3-2.8	掀離製程.....	34
3-2.9	金表面處理.....	34
3-2.10	滴定矽奈米線溶液.....	35
3-2.11	RIE處理.....	35
3-2.12	HF處理.....	35
3-2.13	絕緣層表面處理.....	35
3-2.14	沉積半導體層.....	36
3-2.15	I-V特性量測.....	36
3-3	實驗儀器.....	38
四、實驗結果與討論.....	41	
4-1	電性曲線.....	42
4-2	載子移動率(μ)及電流開關比(I_{on}/I_{off}).....	45
4-3	臨界電壓(V_T)及次臨界斜率($S.S.$).....	47
4-4	電晶體穩定性(Stability).....	50
4-5	奈米線密度對 P3HT 薄膜結構排列與表面型態影響....	53
五、結論與未來展望.....	57	
參考文獻.....	58	

表目錄

Table 1-1	真空蒸鍍法和噴墨印刷法比較.....	17
Table 3-1	實驗製程步驟及使用儀器表.....	40
Table 4-1	OTFT 元件在不同奈米線密度下所量測之各個電 性平均參數($V_{DS} = -40V$).....	49
Table 4-2	OTFT 元件在奈米線密度為 $0.3/10 \times 10 \mu m^2$ 不同時間 所量測之電性參數($V_{DS} = -40V$).....	52
Table 4-3	不同奈米線密度之繞射參數.....	54



圖目錄

Fig. 1-1	P型與N型半導體近年來的演進[2].....	1
Fig. 1-2	常見的 OTFT 結構類型.....	4
Fig. 1-3	P型與N型 OTFT 與其電流方向.....	5
Fig. 1-4	有機薄膜電晶體操作示意圖.....	7
Fig. 1-5	OTFT 元件參數示意圖.....	9
Fig. 1-6	分子間排列方式與電子傳遞示意圖[7].....	13
Fig. 1-7	有機半導體分子排列方式[8][9].....	14
Fig. 1-8	氣相沈積流程圖[11][12].....	16
Fig. 1-9	真空蒸鍍製程[13].....	16
Fig. 1-10	液相沈積示意圖[14][15].....	17
Fig. 1-11	分子鏈排列與載子傳遞速度關係圖[25][29][30].....	19
Fig. 1-12	SAM 表面活性分子[34].....	21
Fig. 1-13	自組裝層技術應用[38].....	22
Fig. 1-14	HMDS取代SiO ₂ 表面的氫氧根示意圖[39].....	22
Fig. 1-15	不同維度之電子狀態密度與能量作圖[42].....	24
Fig. 1-16	結合奈米碳管之OTFT電性變化[44].....	25
Fig. 1-17	加入不同比例奈米碳管之OTFT電性變化[48].....	26
Fig. 1-18	薄膜製作流程[49].....	28

Fig. 1-19	元件電性圖(a)單層結構 (b)雙層結構[49].....	28
Fig. 1-20	元件I-V曲線(a)PQT-12 (b)石墨烯混合PQT-12[51].	29
Fig. 3-1	滴落塗佈流程.....	35
Fig. 3-2	元件製作流程示意圖.....	37
Fig. 4-1	實驗元件結構圖.....	41
Fig. 4-2	OM暗場觀察奈米線的分佈情形.....	41
Fig. 4-3	OTFT 元件在無奈米線 $N=0$ ($N/10 \times 10 \mu\text{m}^2$)之電性輸出 曲線(a) $I_{\text{DS}}-V_{\text{GS}}$ (b) $I_{\text{DS}}-V_{\text{DS}}$	42
Fig. 4-4	OTFT 元件在奈米線密度 $N=0.4$ ($N/10 \times 10 \mu\text{m}^2$)之電性 輸出曲線(a) $I_{\text{DS}}-V_{\text{GS}}$ (b) $I_{\text{DS}}-V_{\text{DS}}$	43
Fig. 4-5	比較無奈米線與奈米線密度為 $N=0.4$ ($N/10 \times 10 \mu\text{m}^2$) 於 $V_{\text{DS}} = -40\text{V}$ 之電性轉換曲線變化.....	44
Fig. 4-6	不同奈米線密度($N/10 \times 10 \mu\text{m}^2$)於 $V_{\text{DS}} = -40\text{V}$ 之電性輸 出曲線 $I_{\text{DS}}-V_{\text{GS}}$	44
Fig. 4-7	OTFT 元件在不同奈米線密度($N/10 \times 10 \mu\text{m}^2$)的載子移 動率(μ)及電流開關比 $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$, 操作於 $V_{\text{DS}} = -40\text{V}$ (a)最大值 (b)平均值.....	45
Fig. 4-8	OTFT 元件在不同奈米線密度($N/10 \times 10 \mu\text{m}^2$)操作於 V_{DS} $= -40\text{V}$ 之電流開關值.....	46

Fig. 4-9	OTFT 元件在不同奈米線密度($N/10 \times 10 \mu\text{m}^2$)操作於 $V_{DS} = -40\text{V}$ 之對應圖(a) V_T (b) $S.S.$	48
Fig. 4-10	OTFT 元件在奈米線密度 $N=0.3$ ($N/10 \times 10 \mu\text{m}^2$) 不同時間之電性輸出曲線 $I_{DS}-V_{GS}$	51
Fig. 4-11	OTFT 元件在奈米線密度為 $N=0.3$ 及 $N=0$ 時 ($N/10 \times 10 \mu\text{m}^2$) 載子移動率(μ)及電流開關比 I_{on}/I_{off} 隨時間變化曲線圖.....	51
Fig. 4-12	比較不同奈米線密度之 XRD 繞射圖譜.....	54
Fig. 4-13	不同奈米線密度範圍中取平均值($N/10 \times 10 \mu\text{m}^2$)之 AFM 二維與三維圖.....	55

一、緒論

1-1 前言

近幾年來有機薄膜電晶體(OTFT)的電性表現已經有不錯的成果，其載子移動率(Mobility)已接近非晶矽薄膜電晶體(a-Si TFT)的表現，雖然與無機材料而言還有一段差距，但是電流開關比(I_{on}/I_{off})已達可應用於顯示器的水準[1]。由於有機材料的結合比矽更具有延展性與彈性，製程適合以旋塗方式成膜，故可應用於低成本、大面積電子產品及可撓曲的顯示器。P型與N型高分子電晶體載子移動率過去26年來已大幅提升[2]，如Fig.1-1所示最高可達到 $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ，不過近期提升幅度有減緩的趨勢，因此進一步提高載子移動率是當前最重要的課題。

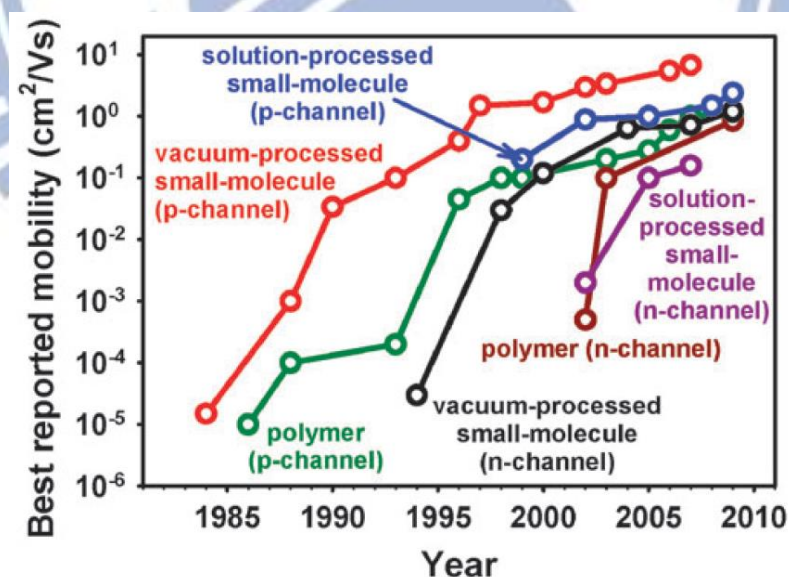


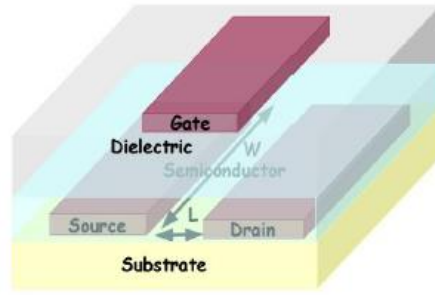
Fig.1-1 P型與N型半導體近年來的演進[2]

1-2 有機薄膜電晶體元件

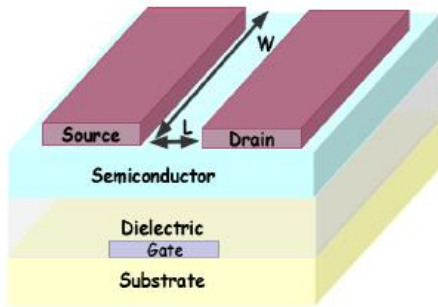
有機薄膜電晶體元件具有三個電極，分別是：閘極(Gate)、源極(Source)、汲極(Drain)，其中閘極的功能為接收外來的電壓，促使半導體層受到感應而使電荷(電子或電洞)聚集，形成一通道，而源極和汲極位於有機半導體層的兩端，源極是提供電荷的電極，汲極則是用來接收電荷的電極。半導體層和閘極中間隔著介電層(Dielectric)為絕緣性的材料，像是 SiO_2 、PVP、PMMA等，用來阻隔半導體層與閘極上的電子或電洞，避免電荷流動而相互接觸造成電性中和的現象，最底層為基板，其材料可用玻璃基板或以塑膠基板代替達到軟性電子的需求。整體而言，有機薄膜電晶體基本結構包含半導體層、導電層和絕緣層這三部分，其中導電層除了要考量導電特性之外，導體與半導體間的接觸電阻也是影響元件電性的重要參數。絕緣層的作用則是要阻隔電荷接觸，降低漏電流以及元件的驅動電壓，來達到提高元件效率的功能[3]，同時絕緣層與半導體材料間的相容性也會影響元件的電性表現。

有機薄膜電晶體元件結構可區分為兩大類型，如Fig.1-2所示：上閘極型(Top-Gate)與下閘極型(Bottom-Gate) [4]。上閘極型其閘極的位置位於半導體層的上方，也就是整個元件的頂部，而下閘極型其閘極的位置則是在半導體層的下方，又因源極、汲極和半導體位置的不同分為兩種，分別為電極位在半導體層上面的頂部接觸式(Top-Contact)及電極被半導體層覆蓋住的底部接觸式(Bottom-Contact)，元件類型的選擇會影響到電性表現，而這兩種元件形式各具優缺點。當元件屬於頂部接觸式時，半導體層在製程上是沉積在平坦的介電層表面，而後藉由金屬蒸鍍方式將源極與汲極沉積在最上層，此製程方法優點是降低了半導體層與介電層間的接觸電阻，使其載子移動率有較好的表現，但由於先沉積有機層，所以較難使用微影蝕刻的方式來定義圖案，會因此破壞有機層，一般多利用Shadow mask定義通道，以Shadow mask方式製作很難達到小線寬，所以若要做的元件是小尺寸的話，需使用底部接觸式結構。

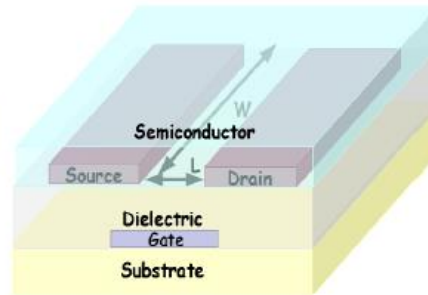
底部接觸式元件可用微影蝕刻的方式來定義電極圖案，半導體材料最後才沉積上去，此製程方法優點為製程程序簡便且成本較低，可應用在尺寸較小的元件，但不規則的表面會導致半導體層與介電層間的接觸電阻較大，影響薄膜中的分子排列進而導致載子移動率較低，所以在製作過程中，選擇元件結構是很重要的部分。



Top-Gate



Top-Contact



Bottom-Contact

Bottom-Gate

Fig.1-2 常見的 OTFT結構類型

1-3 有機薄膜電晶體原理

有機薄膜電晶體是藉由電壓的改變來控制通道中的電荷載子量，透過外來的電壓控制，並施加足夠的電壓於閘極上，讓半導體層的電荷受到感應產生聚集，此時在源極和汲極間施加一電位，使電荷流動即形成通路的狀態。若未施加電壓時，半導體層上並沒有電荷流動，此狀態為截止狀態。

半導體依性質可分為P型半導體(P-type semiconductor)與N型半導體(N-type semiconductor)。P型半導體材料在閘極受到負偏壓時會形成一正型通道(P-channel)，此時源極會提供電洞，通過半導體層到達汲極，所產生的電流方向是由源極流向汲極，如Fig.1-3(a)所示。而N型半導體材料則是在閘極上面施加正偏壓形成一負型通道(N-channel)，此時源極會提供電子流向汲極，所產生的電流則是由汲極流向源極，如Fig.1-3(b)所示。若在元件上同時引入P型與N型的半導體，可形成一補償迴路的設計，有助於提高元件的效能[5]。

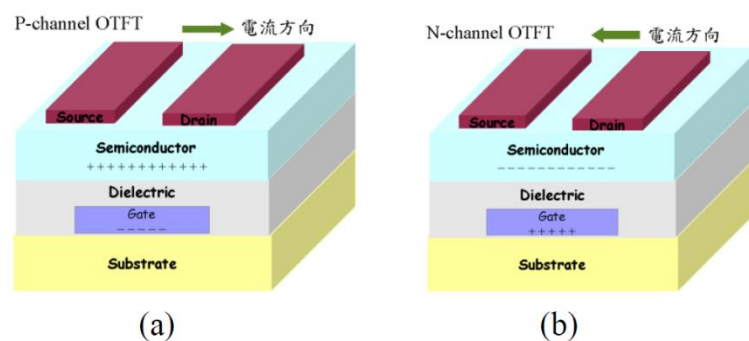


Fig.1-3 P型與N型OTFT與其電流方向

1-4 有機薄膜電晶體操作模式

有機薄膜電晶體的導電通道是由累積層(Accumulation layer)內多數載子的注入(injection)而形成[6]。以P型薄膜電晶體為例：由於正電荷載子為多數載子(Majority carrier)，當閘極施以負偏壓時，會使得半導體層內正負電荷分離，讓半導體材料內正電荷載子在半導體層與絕緣層間介面累積，稱為累積模式(Accumulation mode)。此時，若汲極相對源極為負偏壓時，將使得這些正電荷流向汲極產生電流。反之，由於負電荷載子為少數電子(Minority carrier)，當閘極施以正偏壓時，半導體層內正負電荷分離，讓半導體材料內負電荷載子在介面累積，但由於為少數電子的關係而無法產生電子流，此負電荷載子層近似於絕緣體層的性质，稱之為空乏模式(Depletion mode)。當閘極沒有對元件施予電場時，電流值應為零，此時電晶體為”關”的狀態。但當閘極對元件施予電場時，載子會移動而在半導體層與絕緣層中間的介面累積，電流會隨著電場增加而變大，此時電晶體為”開”的狀態。如Fig.1-4所示以P型半導體為例，電洞為傳輸載子在各種操作電壓下的電荷分佈情形，圖(a)是當 V_D 、 V_G 、 V_S 均不加偏壓時，並未有載子累積現象，圖(b)中 V_G 外加負偏壓使介面處有電洞累積形成累積層，圖(c)中當 V_G 外加正偏壓時，介面處形成空乏區。

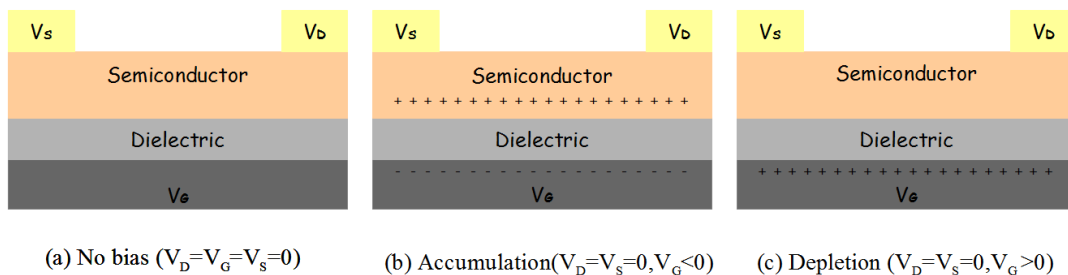


Fig.1-4 有機薄膜電晶體操作示意圖

有機薄膜電晶體中的載子移動率(Mobility, μ)與電流開關比($I_{on/off}$)是用來判定元件電性最重要的項目。載子移動率越高表示材料傳導電荷的效果越好，而電流開關比則是電晶體啟動與關閉時電流大小的比值，比值越大表示電晶體開關特性越明顯，即啟動時電流較高且關閉時漏電流較小。

若在閘極上施加一固定電壓(V_G)，會使半導體層受到感應而產生相對應的電場，此時可藉由不斷改變汲極與源極之間的電壓(V_D)，來觀察隨著電壓(V_D)改變而產生的電流(I_D)變化，將數據帶入公式可計算出載子移動率(μ)。電流(I_D)對應這三種電壓(V_D 、 V_G 、 V_T)之間的關係，可區分為線性區及飽和區，計算 μ 值時所使用的公式也會因而不同。臨界電壓 V_T (Threshold voltage)為啟動半導體之電荷通道所需施加在閘極上的最低電壓，可視為元件的起始電壓。

1-4.1 載子移動率(μ)與臨界電壓(V_T)

線性區

當 V_D 電壓較小且 $-V_D < -(V_G - V_T)$ ，此時電流與電壓呈線性關係如式1-1

所示：

$$I_D = \frac{WC_i\mu}{L} \left(V_G - V_T - \frac{V_D}{2} \right) V_D \quad (1-1)$$

I_D ：汲極電流 μ ：載子移動率 W ：通道寬度 L ：通道長度

V_T ：起始電壓 C_i ：絕緣層電容值

飽和區

當 V_D 持續增加到 $-V_D > -(V_G - V_T)$ ，汲極電流會達到飽和，其電流與電壓之關係如式1-2所示：

$$I_D = \frac{WC_i\mu}{2L} (V_G - V_T)^2 \quad (1-2)$$

對1-2式開根號可得1-3式：

$$I_D^{\frac{1}{2}} = \sqrt{\frac{WC_i\mu}{2L}} V_G - \sqrt{\frac{WC_i\mu}{2L}} V_T \quad (1-3)$$

之後將 $I_D^{\frac{1}{2}}$ 對 V_G 微分，得到1-4式：

$$\frac{\partial \sqrt{I_D}}{\partial V_G} = \sqrt{\frac{WC_i\mu}{2L}} \quad (1-4)$$

可利用 $I_D^{\frac{1}{2}}$ 對 V_G 作圖，取線性回歸線的斜率，推算出載子移動率，並由回歸線與x軸的截距求得 V_T 。

1-4.2 電流開關比(I_{on}/I_{off})

在累增模式(Accumulation mode)中，有高濃度的載子累積在元件通道裡且通道電阻較小，因而有最大的電流，而在空乏模式(Depletion mode)中，通道附近的載子被排開形成空乏區，造成較大的通道電阻，

因而有最小的電流，而最大電流和最小電流比值即為電流開關比。電流開關比值越大表示對比明顯，當漏電流很小時，也可獲得較大的電流開關比，此值是電晶體是否可被應用於電子產品的一項重要依據。

1-4.3 次臨界斜率(Sub-threshold slope, S.S.)

次臨界斜率為當閘極電壓大於臨界電壓($V_G > V_T$)，且半導體表面只有弱反轉時，其對應的汲極電流即為次臨界電流。由於次臨界區描述電晶體開關如何開啟以及關閉，故S.S.值越小表示閘極對通道控制能力越好，元件特性也越好，如式1-5所示：

$$S.S. = \frac{\partial[V_G]}{\partial[\log_{10} I_D]} \quad (1-5)$$

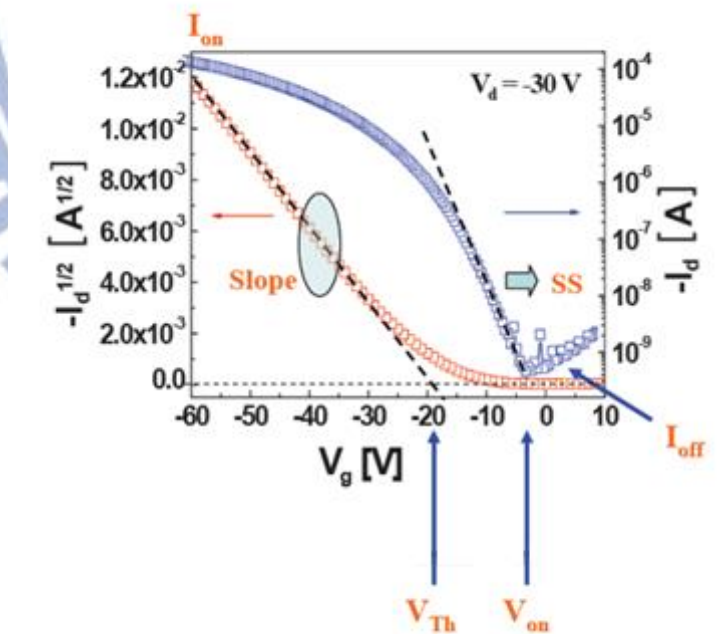


Fig.1-5 OTFT元件參數示意圖

1-5 有機薄膜電晶體傳導機制

無機半導體的傳導機制為原子藉由強的共價鍵緊密的束縛在一起，形成高規則結晶的固體，原子軌域的高度混成提高了電荷的傳遞速度。相較之下，有機半導體的傳導機制則是單一分子透過微弱的凡得瓦爾力、氫鍵與 π - π 作用力聚集在一起，分子的排列較不規則且軌域混成程度較低，使得電荷易被侷限於單一分子中並降低傳遞速度。

有機薄膜電晶體電荷傳遞機制可分為電荷入射(Charge injection)與電荷傳遞(Charge transfer)兩種機制，電荷入射指的是電極與半導體間電荷入射的能力，入射的速度會受到不同的電極材料以及電極與半導體兩者相容性的影響。電荷傳遞可區分為分子內與分子間電荷傳遞，分子內的電荷傳遞為電荷在單一分子共振結構中轉移，分子間的電荷傳遞則可視為電荷在分子層間跳躍，故又可稱為跳躍傳遞(Hopping) [6]，電荷藉由分子間 π - π overlap的軌域進行傳遞，當分子排列規則且平行於電極時，有較好的電荷流通通道，傳遞速率較快，若分子排列垂直於電極時，分子列與列間的軌域混成不連續，造成電荷需要較大能量傳遞，傳遞速率較慢。

1-5.1 跳躍傳遞

在金屬及傳統半導體中，電荷傳輸都是在非局部化的狀態且會受到載子散射的影響，但此理論不適用於低導電度材料，對非晶矽半導

體或有機半導體來說，其載子的平均自由徑會小於平均分子距離，在這些材料中，電荷傳輸會藉由在局部化狀態之間的跳躍來發生，在非局部化及局部化狀態之間最主要的差異就是前者傳輸受到載子散射的影響，而後者是受到載子的驅動[6]。

1-5.2 偏極子

當電子從共軛高分子中移走時，相當於產生電洞，此電荷會與週遭晶格產生劇烈的耦合效應而使得能階產生變化，此與週遭晶格有強大作用的電荷即為偏極子(Polaron) [6]。

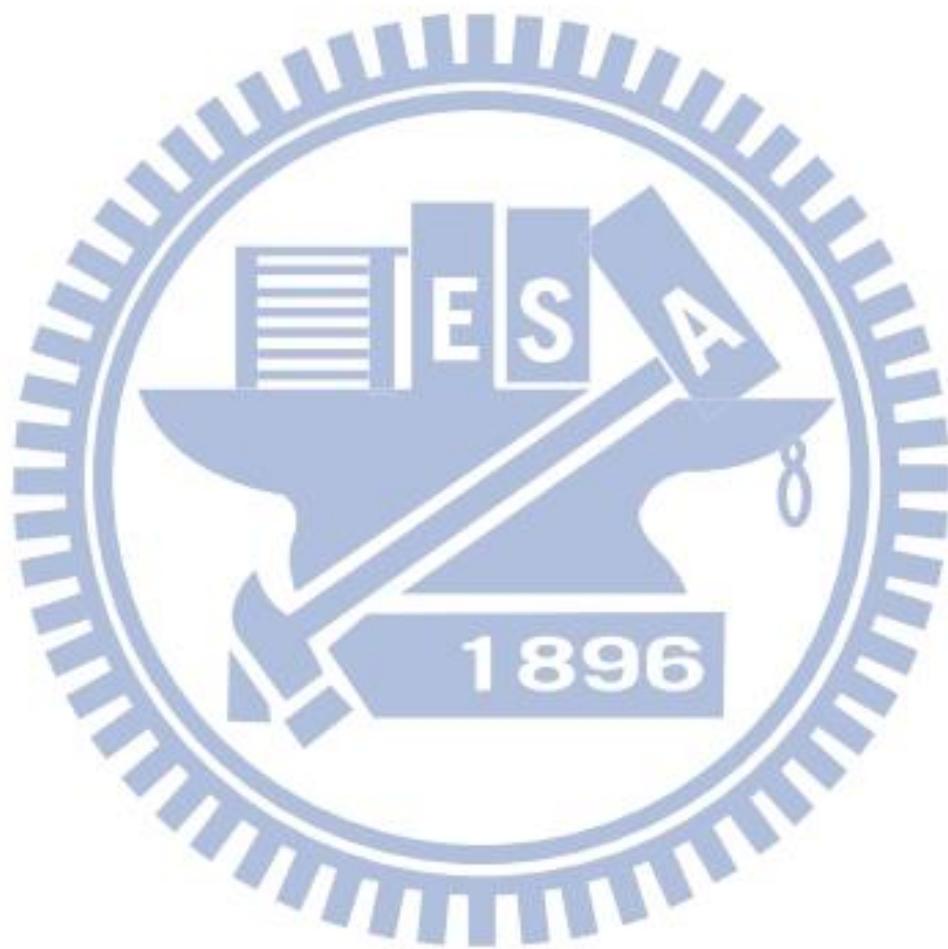
1-5.3 Multiple Trapping and Release

在Multiple Trapping and Release (MTR)模式中[6]，一個很狹窄的非局部化能帶與一個高密度局部化的能階有相關連，其功用就像是陷阱捕捉(Traps)。在非局部化能階中傳遞時，電荷載子經由捕捉和熱釋放而與局部化能階有相互影響，其中有兩個假設被提出，第一是當載子傳達到一個缺陷時會有機率接近為1的機會被捕捉住，第二是被捕捉載子的釋放由熱活化過程來控制，所造成的漂移率 μ_D 與在非局部化能帶的載子移動率 μ_0 相關，可由方程式表示：

$$\mu_D = \mu_0 \alpha \exp\left(\frac{E_t}{kT}\right) \quad (1-6)$$

其中 E_t 的大小跟缺陷能階與非局部化能帶邊緣之間的距離有關， α 是在非局部化能帶邊緣有效之狀態密度和缺陷濃度的比值，而MTR

模式是目前最廣泛被應用來解釋非晶矽中的電荷傳導情形。



1-6 有機半導體分子排列

半導體分子間的排列主要可以分成三種：分子排列呈亂數分佈，稱為非晶相(Amorphous) 如Fig.1-6(a)、分子以固定方向有序排列，稱為單晶相(Crystalline) 如Fig.1-6(b)、分子排列具有多方向性，稱為多晶相(Polycrystalline) 如Fig.1-6(c)。當分子為非晶相排列時，電荷在不規則方向傳遞會造成能量損耗，導致載子移動率偏低，當分子為單晶相排列時，電荷在規則方向通道中傳遞，電荷傳遞速度較快，而當分子屬於多晶相排列時，電荷在不同晶相排列間會有晶界，傳遞時需要比單晶相對較高的能量，故載子移動率介於單晶相與非晶相之間。

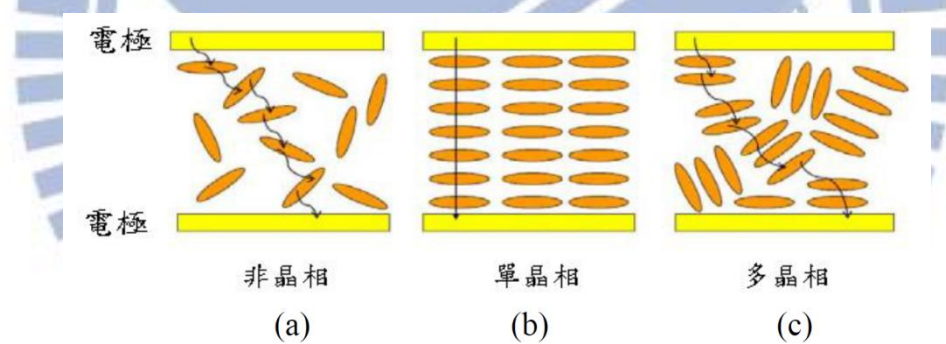


Fig.1-6 分子間排列方式與電子傳遞示意圖[7]

目前電晶體內半導體排列模式大多屬於非晶相或多晶相排列，而有機半導體的分子排列方式也屬於這兩種。有機半導體的分子排列主要有這兩種模式：Herringbone structure 如Fig.1-7(a) [8]與Face-to-face arrangement 如 Fig.1-7(b) [9]。未經取代的 Oligomers 大多屬於 Herringbone structure，分子與分子交叉堆疊，如Pentacene [8]，而在

結構末端引入長碳鏈取代基時，分子排列轉為 Face-to-face arrangement，另外在 Oligomer 引入苯環結構時，分子排列也屬於 Face-to-face arrangement [9]，透過改變分子排列使排列整齊可達到改善載子移動率的目的[10]。

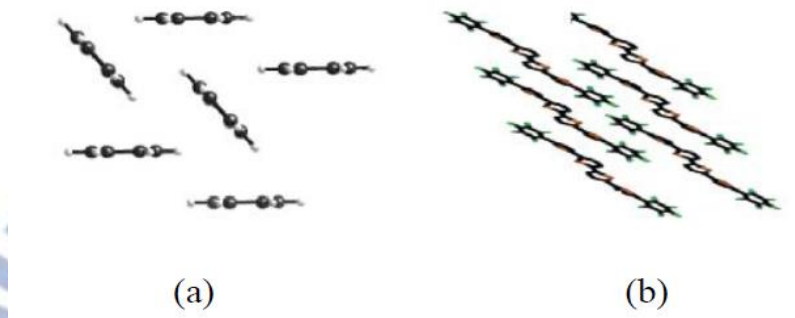


Fig.1-7 有機半導體分子排列方式[8] [9]

1-7 有機半導體製備方式

有機半導體依材料特性可使用不同的製程方法，主要可分為氣相沈積(Vapor-Deposition)與液相沈積(Solution-Deposition)兩種。

1-7.1 氣相沈積

氣相沈積可分為物理氣相沉積(Physical vapor deposition)及化學氣相沈積(Chemical vapor deposition) [11] [12]。物理氣相沉積為在一個高真空的環境下將有機半導體材料加熱使其昇華，有機分子($M_w < 1000$)便會逐漸沈積至上方的基板形成薄膜，如Fig.1-8(a)所示。化學氣相沈積則是以單獨或綜合的利用熱能、電漿放電、紫外光照射等形式的能源，使氣態物質在固體的熱表面上發生氧化還原或與基板反應的方式進行化學反應並在該表面上沈積，形成穩定的固態物質膜的過程，如Fig.1-8(b)所示。

真空蒸鍍製程中可藉由儀器調控蒸鍍的速率來控制薄膜的厚度，使薄膜分子排列較規則，載子移動率表現較好。然而，氣相沈積的缺點為製程需要溫度較高且真空度需達到 $10^{-5} \sim 10^{-8}$ torr，造成高成本且無法蒸鍍分子量太大的有機分子，同時薄膜的面積也受限於蒸鍍機真空腔體的大小，較難進行大面積的製備，如Fig.1-9所示。

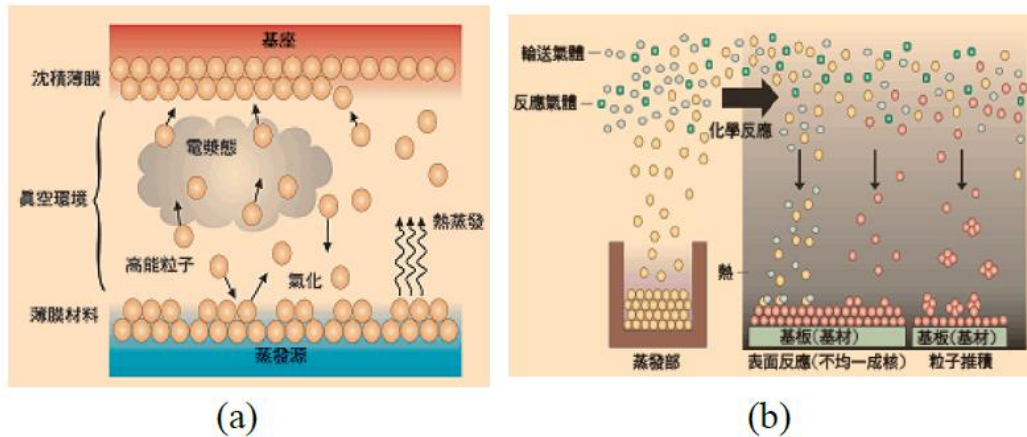


Fig.1-8 氣相沈積流程圖[11] [12]

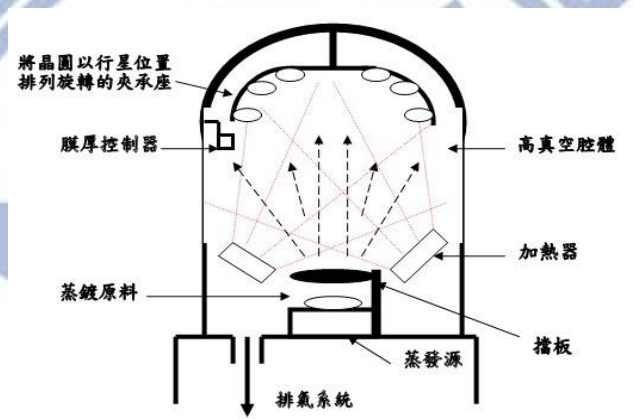


Fig.1-9 真空蒸鍍製程[13]

1-7.2 液相沈積

液相沈積可分為旋轉塗佈法(Spin coating)與噴墨印刷法(Ink-jet printing)。旋轉塗佈法是將有機半導體材料溶於有機溶劑後滴於基板上，並利用旋轉基板使其均勻分佈，接著加熱使溶劑揮發，如 Fig.1-10(a)所示。噴墨印刷法則是將有機半導體材料溶解後，將溶液如同墨水一樣經由噴墨方式印刷在元件上，而後再除去溶劑，如 Fig.1-10(b)所示。液相沈積的優點是可在低溫環境下進行製程，利用

溶液進行大面積的塗佈來製作大尺寸元件，製程便宜且簡便，不過以此方法得到的薄膜，分子排列較不規則，以致載子移動率較低。Table 1-1展示了氣相沈積和液相沈積技術的比較，分別以真空蒸鍍法和噴墨印刷法做為例子。

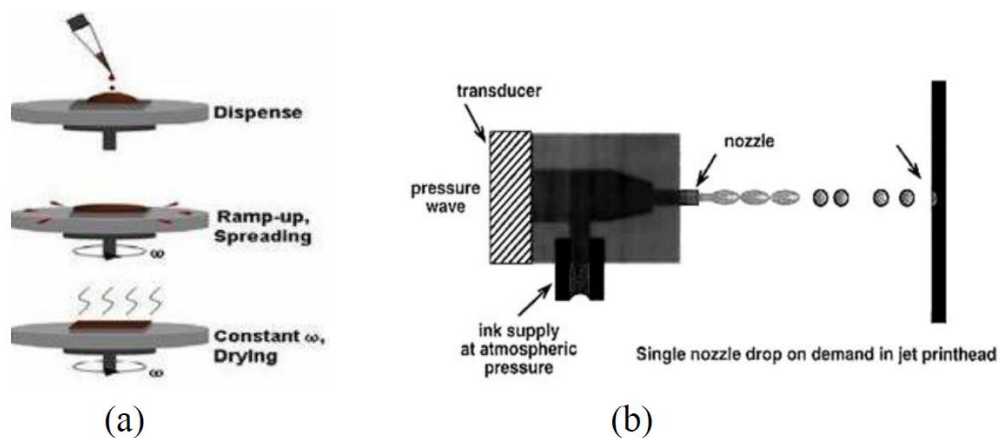


Fig.1-10 液相沈積示意圖[14] [15]

Table 1-1 真空蒸鍍法和噴墨印刷法比較

製程方法	分子排列	面積	移動率	程序	成本
真空蒸鍍	規則度高	小	較高	複雜	昂貴
噴墨印刷	規則度低	大	較低	簡單	便宜

1-8 有機半導體高分子材料

有機高分子材料一般均為不導電之絕緣體，要使它導電，必須摻入金屬粉或導電級碳黑粉末等以利於導電，具有導電性的有機高分子其主鏈是由單鍵及雙鍵交替串連而成，其電荷可沿分子鏈或跨分子鏈移動。共軛高分子是最早以旋轉塗佈方式製作半導體層被應用於薄膜電晶體製程的有機材料，例如Polythiophene [16] [17]、Polyacetylene [18]等。由於高分子具有較高的黏度，所以比小分子更適用於旋轉塗佈的方式，不過溶解度不可以太差，可藉由在高分子主鏈上加入取代基來提升溶解度，例如：Poly(3-alkylthiophene)其烷基側鏈的目的在於使高分子本身具有更好的溶解度。

具有高位移率($0.01\sim 0.1\text{cm}^2/\text{Vs}$)的高分子電晶體像是F8T2 [19]、PQT [20] [21]和Regioregular Poly(3-hexylthiophene)(P3HT) [22] [23] [24]。影響P3HT製程的變因，包含P3HT的規則性排列[25]、不同沸點之溶劑對成膜性之影響[26]、不同分子量的影響[26] [27] [28]、成膜方式及形態，包括 $\pi\text{-}\pi$ stacking呈水平或垂直，或呈不同角度對特性之影響。如Fig.1-11所示，分子鏈垂直(圖a)於基板上比較平行(圖b)橫躺於基板上，前者之排列方式較有利於 $\pi\text{-}\pi$ stacking方向(圖c)而使載子易於在分子鏈上移動，進而促進載子位移率，然而P3HT位置規則性的高低也會影響載子位移率。

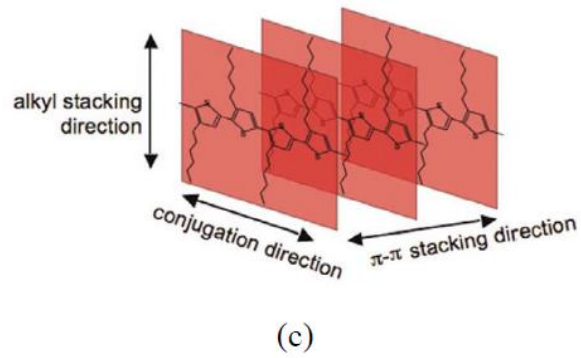
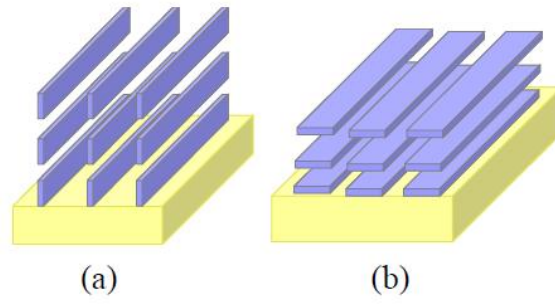


Fig.1-11 分子鏈排列與載子傳遞速度關係圖[25] [29] [30]

1-9 表面處理

表面處理為在無外力介入下自行聚集、組織成規則性結構的現象，由於表面的性質可藉由設計分子兩端官能基來改變，使得分子吸附在載體表面上具有規則性排列，其應用廣泛且製作簡便，近年來吸引許多團隊研究。

1-9.1 自組裝層(Self-assembled Monolayer, SAM)

有機矽烷分子於1980年由Sagiv [31]以十八烷基三氯矽烷形成自組裝層(SAM)，方法只需將基材浸入含有表面活性分子溶液中便可藉由活性分子間的凡得瓦力或氫鍵以及其與基材間的化學吸附形成緻密的單分子膜，接著在1983年，Nuzzo和Allara [32]發表了使用雙烷基硫化物形成SAM，發現有機硫醇分子可簡單快速的附著於金表面上，形成排列規則的單分子膜。形成SAM的表面活性分子可分為三部分[33]如Fig.1-12所示，第一部分為頭基(head group)：頭基的官能基可以吸附基板形成化學鍵結，不同的頭基只能鍵結到特定的基上，第二部分為烷鏈(alkyl chain)：長烷鏈是自裝分子的骨幹，不同的自裝分子中間具有的烷鏈(CH_2)長度均不同，當頭基吸附在基板上後，自裝分子烷鏈與烷鏈之間的凡得瓦爾力會使自組裝分子形成緊密堆積結構，因此烷鏈的長度會影響到自組裝分子的排列結構，第三部分為末基(terminal group)：自組裝的末端官能基可決定表面的特性，例如濕潤、

黏滯、親疏水性等等，末端官能基還可用化學方法將表面改質來對基板做二次自組裝形成多層結構(Multilayer) [34]。

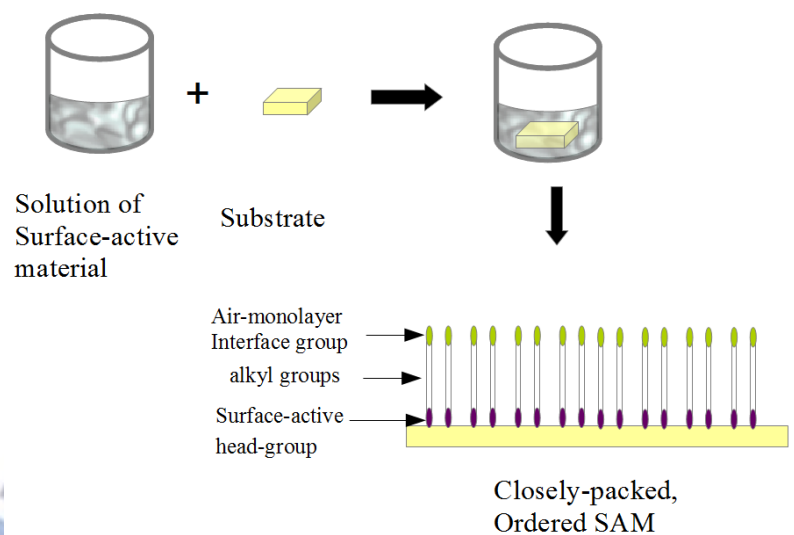


Fig.1-12 SAM表面活性分子[33] [34]

1-9.2 無機絕緣層表面處理

無機氧化層 SiO_2 當絕緣層時會因表面的氫氧根造成絕緣體與半導體間介面存在著電子陷阱(Trapping)與遲滯現象(Hysteresis)，影響電晶體之特性[35] [36]。許多探討自組裝層的研究，例如HMDS、Octadecyltrichlorosilane (ODTS) [37] [38]，是以極性共價鍵結的方法與 SiO_2 鍵結。從1997年自組裝層技術開始應用於有機半導體中絕緣層表面改質後，大幅提升載子遷移，如Fig.1-13所示。自組裝層除了可改善絕緣體與半導體之間的介面來減少電子陷阱，還可使半導體層有更好的排列結構。以P3HT為半導體層，經過HMDS處理後可取代 SiO_2 表面的氫氧根[39]，如Fig.1-14所示，將原本 SiO_2 從親水性

(Hydrophilic)轉變成疏水性(Hydrophobic)，不但表面非極化現象變好，分子結構排列也整齊許多，其載子遷移率可達到 $0.012 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 。

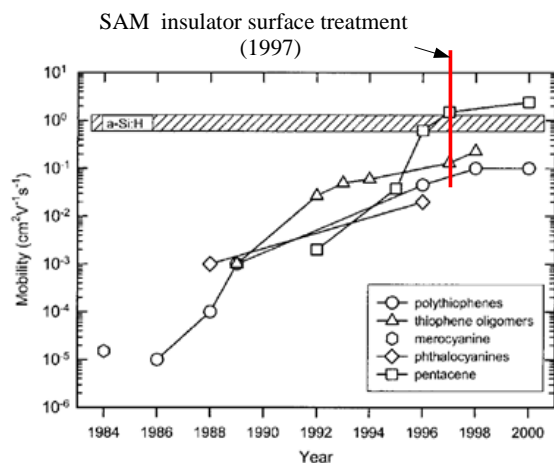


Fig.1-13 自組裝層技術應用[38]

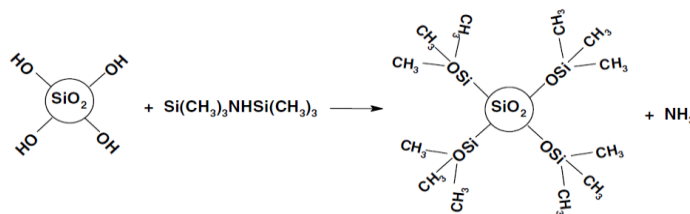


Fig.1-14 HMDS取代SiO₂表面的氫氧根示意圖[39]

1-9.3 金電極表面處理

有機半導體層沉積在bottom contact元件時，電性表現不只會受到絕緣層界面性質改變的影響，以金為材質的源極和汲極的表面改質也受到許多重視。在金電極表面作自組裝層處理除了能夠增進有機半導體層的結晶度之外，以不同末端官能基硫醇(thiol)，更可以改善金電極與有機半導體層電荷注入的能力。

1-10 有機薄膜電晶體結合一維奈米結構

一維奈米結構如奈米線與奈米碳管，近年來由於它具有可以互相連接作為載子傳導的優點而吸引許多研究團隊的興趣，半導體奈米線由於在某些維度上受到侷限，在光性與電性的表現上較傳統半導體材料來的好[40] [41]，其載子遷移率也因受到侷限散射效應影響而有增益的效果，經由III-V、II-VI族的材料可合成出不同種類的奈米線，並應用在薄膜電晶體、發光二極體、生物感測器上。

奈米線為兩方向尺度在奈米的等級，在此的環境下量子效應對載子傳輸有很大的影響。由於奈米線的高度及寬度均為奈米尺度，受到量子侷限效應影響會使得這兩方向傳導帶上的能帶分裂形成次能帶(Subband)分佈。如Fig.1-15所示為在不同維度下的電子狀態密度與能量作圖[42]，當材料為塊材時，電子狀態密度會隨著能量越大呈現連續分佈。而當塊材其中一個方向縮成奈米等級時，量子侷限效應影響使得此方向之狀態密度從原本連續分佈變成階梯狀的不連續分佈。若再持續將另外一個方向即兩個方向縮成奈米等級時，狀態密度將會由階梯狀分裂成次能帶形式分佈。當三方向均縮成奈米等級時，其狀態密度將分裂成以能階的形式呈現。因此，方向的尺寸微縮不但會影響其狀態密度的分佈，也是影響載子傳輸的主要因素之一。

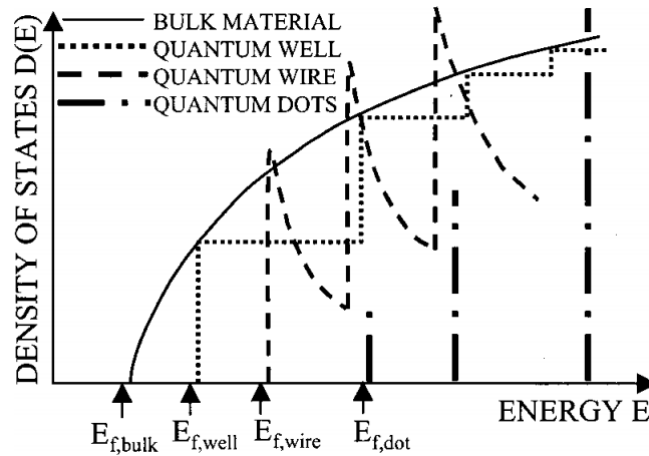


Fig.1-15 不同維度之電子狀態密度與能量作圖[42]

有機薄膜電晶體結合奈米材料可用來提升電晶體的載子移動率，許多研究近年來也陸續被提出，像是將氧化鋅奈米線混和在有機材料P3HT溶液內，旋塗於矽基板上來比較不同奈米線混和比例對電晶體電性影響，由於加入奈米線可有效減少電子陷阱密度，相較無奈米線其電晶體移動率及電流開關比皆獲得改善[43]，另外像多壁奈米碳管以不同比例加入P3HT溶液後，發現在以10 wt%混和時相較無奈米管即單純只有P3HT，其電晶體電流提升約7倍(從1.4 μA 提高到9.5 μA)如Fig.1-16(a)所示，移動率約為原本10倍以上(從0.028 cm^2/Vs 提高到0.04 cm^2/Vs)如Fig.1-16(b)所示，是由於高導電性奈米碳管在P3HT薄膜內可扮演導電橋樑來加速電荷傳輸，但以20 wt%以上混和時，電性會下降許多[44]。

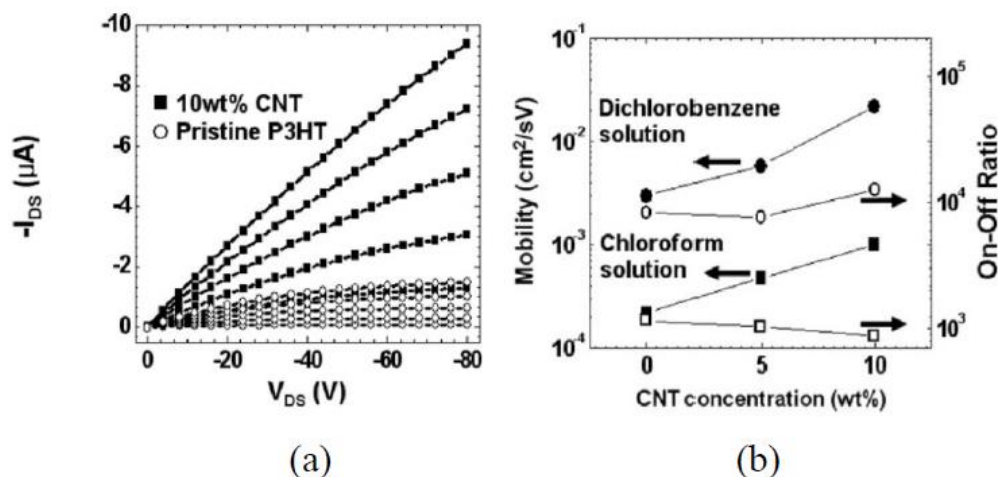


Fig.1-16 結合奈米碳管之OTFT電性變化[44]

當奈米管密度不影響有機物晶域大小時，載子移動率可提升數倍之多，若密度超越臨界密度時，奈米管會壓縮到OTS單分子層形成的空間還有它與有機層接觸的空間，導致有機物晶域變小，晶隙增加，造成電荷傳輸時易受到阻礙，移動率下降。如果密度已超越臨界密度依然持續增加，此時電晶體載子移動率會近似奈米管移動率，同時會一直導通且漏電流跟耗電會很高，電流開關比值很小而沒有開關功能，就會失去電晶體特性[44] [45] [46]。

根據奈米線隨機排列密度臨界值(percolation threshold)公式[47]:

$$N_c = \left[\frac{(4.236/L)^2}{\pi} \right]$$

假設奈米線長6 μm，套入公式得知臨界密度比值約0.16 (NWs/μm²)。

而為了降低製作成本並應用在大面積的可撓式基板上，有研究團隊利用單壁奈米碳管結合有機材料(P3HT)這個方法取代透過將元件通道縮小來達成提升移動率的目的[48]，加入單壁奈米碳管其電晶體移動率大幅提高，混和比例在0.01 %到1 %之間是移動率增加最快速的區域約為60倍，如Fig.1-17(a)所示，相對縮短通道長度60倍且此區域電流開關比只有少許下降，起因於大多數電荷載子經由奈米碳管流動，只有少部分經由P3HT，而電流開關比在0.2 %以下時維持在 10^4 ，之後就快速下降，如Fig.1-17(b)所示。

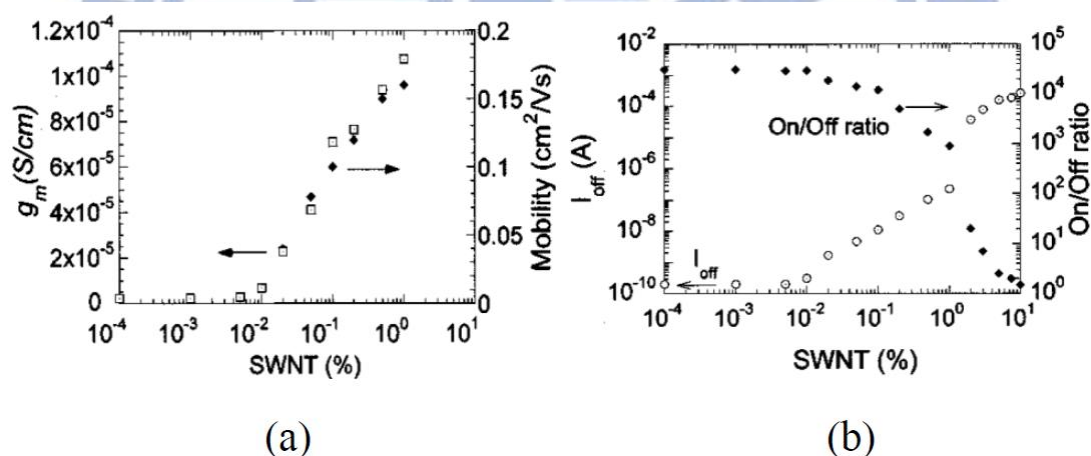


Fig.1-17 加入不同比例奈米碳管之OTFT電性變化[48]

另外也有團隊將單壁奈米碳管嵌入有機材料PQT-12並配成溶液旋塗於矽基板上[49]，以單層與雙層結構來比較電性，單層結構如Fig.1-18(a)所示為基板上旋塗一層混和薄膜，而雙層如Fig.1-18(b)所示則是在上方多旋塗一層PQT-12薄膜，由不同比例奈米碳管觀察兩者移動率與電流開關比，單層奈米碳管如Fig.1-19(a)所示，比例在1 wt%至10 wt%間移動率會隨奈米管增加而提高，於10 wt%時最高可達到 $0.34 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ，為只有PQT-12約3.7倍，當比例到15 wt%時會急遽下降，這是因為比例超過臨界值的關係，雙層如Fig.1-19(b)所示，在33 wt%時移動率為 $0.58 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ，較只有PQT-12提高約6倍，電流開關比為 10^5 ，40 wt%時移動率為 $0.67 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 但電流開關比由於比例超過臨界值掉到 10^2 ，相較單層比例超過10 wt%就下降，雙層因只有下面一層有奈米碳管，因此較不影響半導體層PQT-12分子排列，故移動率較單層高。

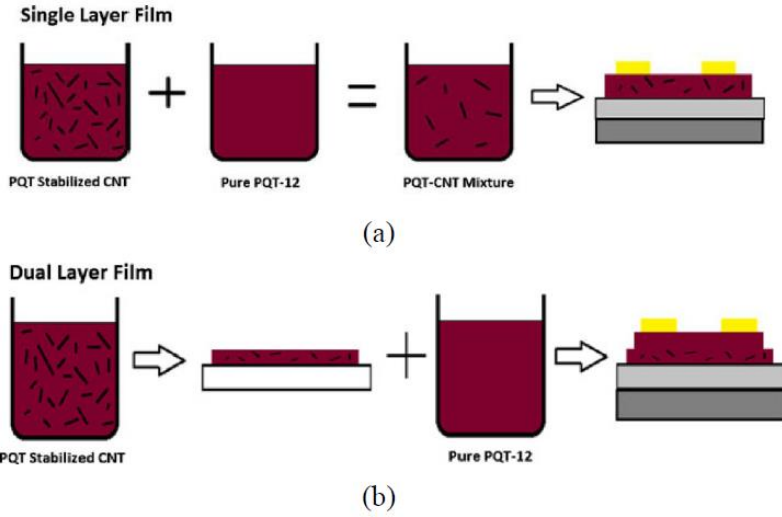


Fig.1-18 薄膜製作流程[49]

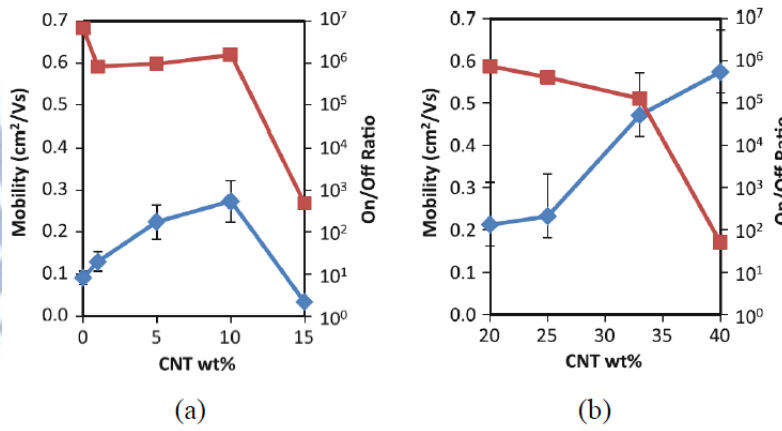


Fig.1-19 元件電性圖 (a)單層結構 (b)雙層結構[49]

除了奈米線與奈米碳管外，石墨烯是近期最熱門的奈米材料，蜂巢狀晶格結構且只有單一碳原子厚度，不僅是目前最薄也是最堅硬的奈米材料，載子移動率也較奈米碳管高，可達到 $2 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [50]，是極具潛力應用於電子產品的新興材料。有研究團隊將其與有機材料PQT-12 混和配成溶液並旋塗於基板上，觀察發現電晶體電流比原本提高約10倍，如Fig.1-20所示，移動率也從 $0.012 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 提升至 $0.17 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ，電流開關比則維持在 10^3 ，成功地利用石墨烯大幅提升電晶體電性[51]。

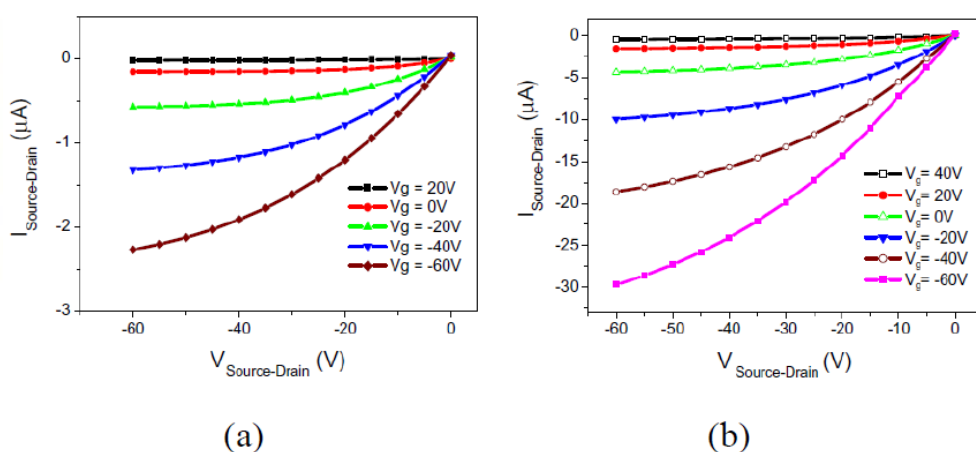


Fig.1-20 元件I-V曲線 (a)PQT-12 (b)石墨烯混和PQT-12[51]

二、 研究動機

有機電子相較傳統半導體有許多優點包含大面積塗佈、可撓式結構、低溫製程以及低成本，其應用包含生物感測元件、太陽能電池、發光元件、記憶體、可撓式顯示器等等，像這幾年隨著電子書、iPad 與平板電腦的問世，人們的閱讀習慣也逐漸被改變，從原本的紙張到現在硬梆梆的電子書，未來可能全都會被一張張輕薄且可彎曲收藏的電子紙給取代。根據 IDTechEx 預測，有機電子產值逐年提高，2009 年達到 600 億台幣，到了 2019 年可望成長為 1 兆 8 千億，是極具有發展潛力的領域。

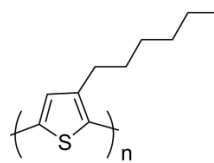
有機電子領域中的有機薄膜電晶體 (OTFT) 由於有機材料的製程特性，使得它們在薄膜電晶體的應用上具有競爭力，不過由於相對無機半導體傳導機制為藉由強的共價鍵將原子緊密束縛在一起，有機半導體是利用單一分子微弱的凡得瓦爾力聚集在一起，造成電荷傳輸較慢，因此本論文利用奈米線置入通道觀察比較電性變化，並藉由量測儀器分析表面型態。

三、實驗內容

3-1 實驗材料

溶質

Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) (P3HT) 聚(3-己烷噻吩), Uni Region Bio-Tech(UR)



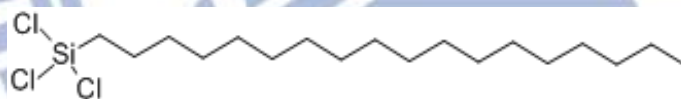
分子結構[52]

溶劑

1,2- Dichlorobenzene 99% 鄰-二氯苯, ACROX

其它

Octadecyltrichlorosilane 90% 正十八烷基三氯矽烷, ALDRICH



分子結構[53]

Toluene 99.8% 甲苯, TEDIA

1-Octanethiol 97% 辛烷硫醇, ACROS ORGAINCS

2-Propanol 異丙醇, J.T.Balcer

Acetone 丙酮, J.T.Balcer

Hydrofluoric Acid 48% (HF) 氫氟酸, Uni Region

Si Nanowire 矽奈米線, Provided by Dr. Ken Ogata, University of Cambridge

3-2 實驗流程

3-2.1 基板

摻雜之n型矽基板做為電晶體閘極，閘極介電層為二氧化矽，電容值約 $2 \times 10^{-4} \text{F}$ 。

3-2.2 去除基板背面

使用RIE反應式離子蝕刻系統，蝕刻功率為200 W，氣體使用 CF_4 50 sccm及 O_2 10 sccm，蝕刻時間1次為180 s 做3次，蝕刻時間過長會有熱問題，因此若速率太小導致需要時間拉長，得分段蝕刻。

3-2.3 基板切割

用鑽石筆切割適合大小的尺寸，長×寬為 $2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$ 。

3-2.4 基板清洗

步驟1. 用清潔劑清洗玻璃杯。

步驟2. 用去離子水清洗乾淨後擦乾。

步驟3. 將基板放入裝有丙酮溶劑的玻璃杯中，然後將玻璃杯置入超音波震盪器震盪5 mins，以去除黏附在基板的水與有機物。

步驟4. 將基板取出，放置在裝有異丙醇溶劑的玻璃杯中以超音波震盪器震盪5 mins。

步驟5. 用氮氣槍將基板吹乾，放至烤盤(Hot plate) 60°C 並加熱

1 hr，加熱時蓋上玻璃培養皿以確保基板的乾淨度。

步驟6. 放置於乾淨的塑膠盒中。

3-2.5 臭氧清洗

利用紫外光以及由其產生的臭氧，對有機物質所起的光敏氧化分解作用，以達到去除黏附在物體表面上的有機化合物獲得潔淨的表面。光子作用產生原子氧會與被切斷的表層分子結合，並將之變換成具有高度親水性的官能基，有利於光阻附著。本實驗採用 Novascan 紫外臭氧清洗機，清洗時間為30 mins。

3-2.6 黃光微影 (Fig.3-2 a~e)

步驟1. 去水烘烤：110°C，2 mins。

步驟2. 塗底：HMDS (Step 1 - 1000 rpm, 15 s，Step 2 - 3000 rpm, 30 s)，塗後烘烤110°C，1 min。

步驟3. 上光阻：正光阻 AZ5214E (Step 1&2同上)。

步驟4. 軟烤：90°C，1 min。

步驟5. 曝光：機台採用NDL的光罩對準曝光系統(Suss MicroTec MA 150CC)，使用I-line曝光能量為90 mJ/cm²。

步驟6. 顯影：顯影液 AD-10 顯影2 mins。

步驟7. 試片泡至 DI water 2 mins。

步驟8. 用氮氣槍吹乾。

3-2.7 蒸鍍金屬 (Fig.3-2 f)

以高真空熱蒸鍍機(Thermal coater)蒸鍍金屬厚度 Cr/Au：
5nm/50nm，蒸鍍速率為 Cr： $5\text{\AA}/\text{s}$ ，Au： $10\text{\AA}/\text{s}$ ，兩電極間通道寬/長：
500 μm /20 μm ，鍍率要快因鍍率慢容易鍍到氧化物而使得阻值提高。

3-2.8 掀離製程(Lift off) (Fig.3-2 g)

將鍍好電極的基板放入裝有丙酮溶劑的掀離製程專用玻璃杯泡
3-5 mins，然後將玻璃杯置入超音波震盪器震盪5 mins 把電極之外的
光阻去除，覆蓋在上面的金屬也會跟著掀離，之後將基板取出，放置
另一裝有異丙醇溶劑的玻璃杯，放置在超音波震盪器震盪5 mins，再
放至烤盤(Hot plate) 60°C 並加熱1 hr。

3-2.9 金表面處理 (Fig.3-2 h)

目的是讓金表面呈現疏水性，使得奈米線溶液滴在基板上時與金
表面產生排斥反應，溶液內的奈米線能較易分佈在通道中。將
1-octanethiol 97% 5滴滴入10 mL甲苯混和均勻放10 mins，再將基板放
入並維持20 mins，以甲苯及異丙醇沖洗，接著以滴管滴水來驗證表
面處理效果，再以甲苯及異丙醇沖洗並放置一晚。

3-2.10 滴落塗佈(drop-casting)矽奈米線溶液 (Fig.3-2 i)

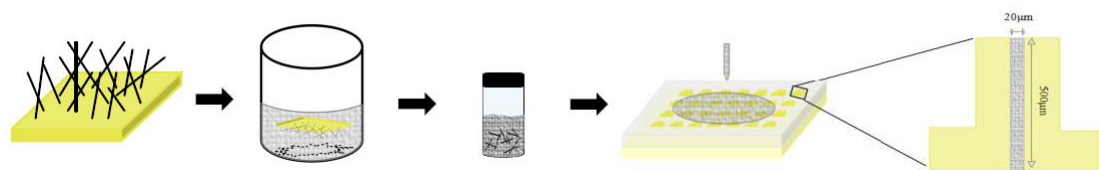


Fig.3-1 滴落塗佈流程

以一容器瓶裝入10 mL 異丙醇，將上面有奈米線的基板放入並震盪20 s，使奈米線脫落至溶液中，配成奈米線溶液。接著以Single channel pipette (PZ HTL S.A.) 吸取溶液滴至有電極通道的矽基板上，放置一段時間讓異丙醇揮發，用光學顯微鏡(OM)暗場來觀察源極跟汲極之間通道奈米線分布及數量，藉由對同一矽基板重複滴定來增加奈米線數量[54] [55]。

3-2.11 RIE處理 (Fig.3-2 j)

使用RIE反應式離子蝕刻系統藉由通入氧氣來清洗表面污漬，蝕刻功率為200 W，氣體使用O₂ 50 sccm，蝕刻時間1次為180 s 做3次。

3-2.12 HF處理 (Fig.3-2 j)

將基板泡入 HF(48%) : H₂O = 1 : 40 混和溶液50 s，其目的是去除Si NWs上接觸空氣長的氧化層，不可泡太久以免破壞下面SiO₂絕緣層。

3-2.13 絕緣層表面處理 (Fig.3-2 k)

將10 mL甲苯 與10 mg octadecyltrichlorosilane 90% 混和均勻放

20 mins，再將基板放入並維持12 hrs 於手套箱內，以甲苯及異丙醇沖洗，接著以滴管滴水來驗證表面處理效果(此時表面為疏水性，Contact angle =108°)，再以甲苯及異丙醇沖洗並加熱60°C烘烤1 hr。

3-2.14 沉積半導體層 (Fig.3-21)

在手套箱(Glove Box)內將位置規則性P3HT (Uni Region Bio-Tech)溶於二氯苯，配置濃度為18 mg/ml 以spin coating方式沉積在上述以自組裝層(Self-Assemble Monolayer)處理絕緣層之元件，其轉速第一階段為(500 rpm, 10 s)，第二階段為(1200 rpm, 60 s)。之後放置在手套箱內烤盤(Hot plate)上加熱到150°C維持5 mins，並做熱退火降至室溫，熱退火目的為利用熱量來消除電極跟半導體層界面晶格缺陷，讓有機層晶粒粒徑變大同時降低晶界，提高結晶性並使電荷傳輸受到的阻礙較少[56] [57]。

3-2.15 I-V特性量測

OTFT元件之電流-電壓曲線(I-V curve)測量，我使用的是Agilent 4155C半導體參數分析儀，藉由量測輸出電流 I_D 對Drain電壓 V_D (Gate電壓 V_G 為調變參數)以及輸出電流 I_D 對Gate電壓 V_G (Drain電壓 V_D 為調變參數)來觀察元件電性。

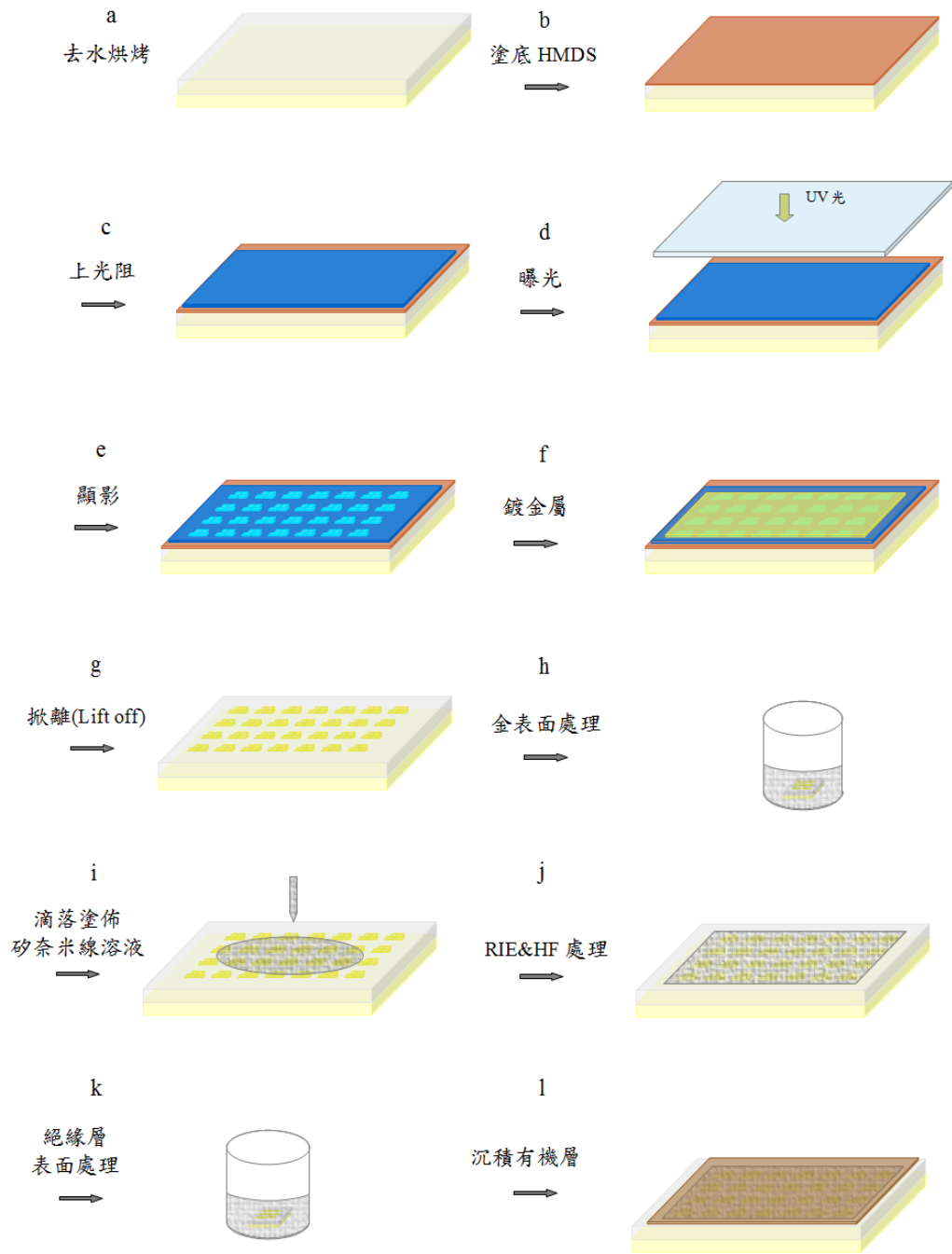


Fig.3-2 元件製作流程示意圖

3-3 實驗儀器

手套箱(Mbraun Glove Box)

充滿氮氣的手套箱可提供低水氧的環境(水,氧值皆 $<0.1\text{ppm}$),在箱內旋塗半導體層(P3HT)並以烤盤(Hot Plate)做熱退火。

接觸角量測儀(First ten angstroms FTA-1000B Contact Angle Meter)

當液體滴在固體表面上時,液滴與固體表面接觸點切線的夾角,就是所謂的接觸角。接觸角測量儀所測量的是自組裝分子表面的親水性與疏水性,將一滴水滴在欲測量的樣品表面,藉由測量水珠與樣品表面之間的接觸角,可得知自組裝分子在表面上的排列整齊度和末端官能基的資訊,因為這些都會影響接觸角的大小,親水性的表面接觸角小,疏水性的表面接觸角大。

X光薄膜繞射儀 (Rigaku D/MAX2500 X-Ray Thin-Film Diffractometer)

X光繞射儀是利用布拉格繞射原理,其波長範圍遠比可見光和紫外光短,藉此我們可以把晶格視為三度空間的光柵,用來鑑定有機半導體薄膜的內部分子排列。X光掠角薄膜繞射(Grazing incidence X-Ray Diffraction)實驗光源是採用銅鉀($\text{Cu } k\alpha$, $\lambda=1.54\text{\AA}$)進行測量,由 3° 至 30° 掃描。

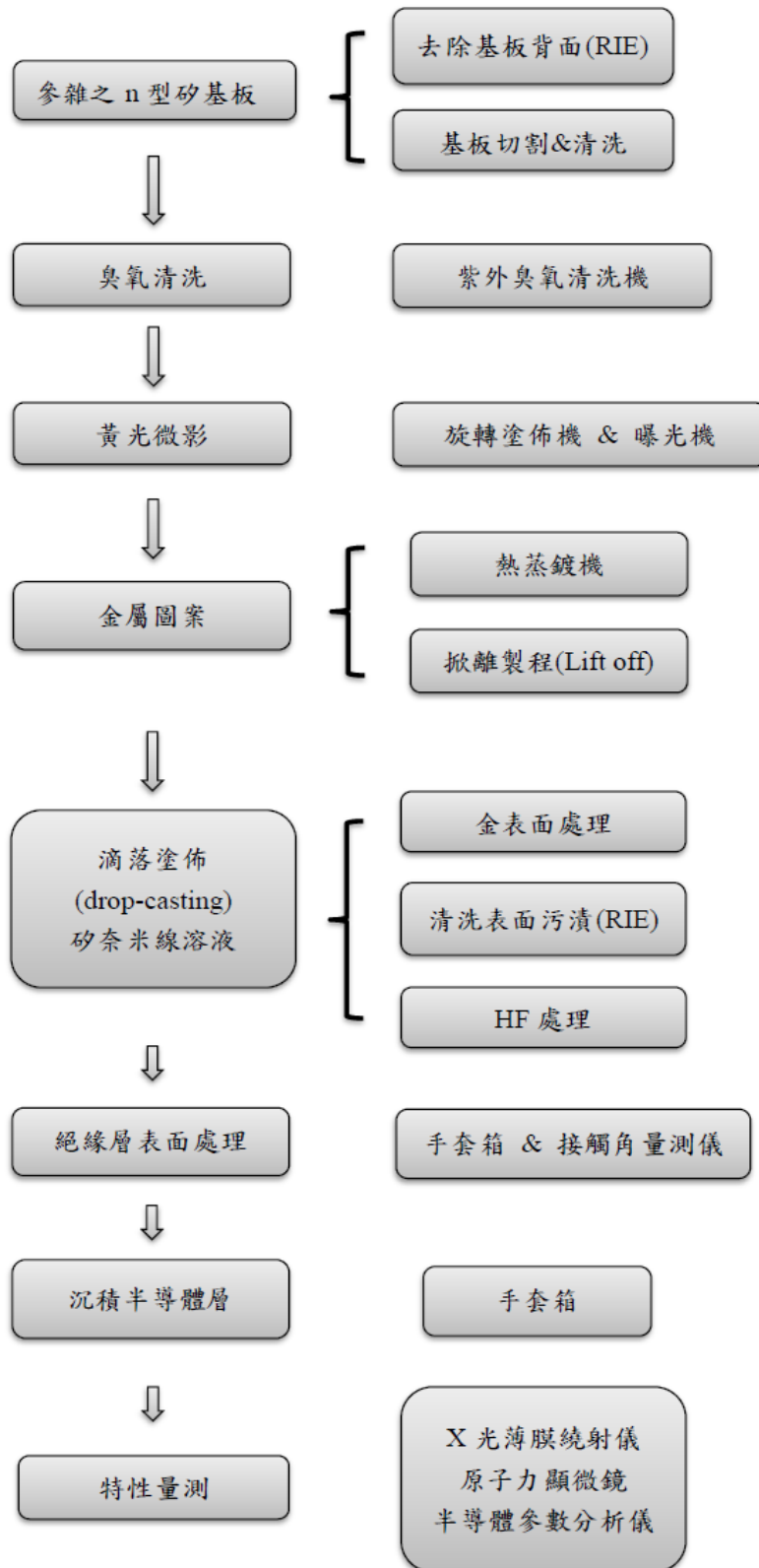
原子力顯微鏡(Bruker, Innova Atomic Force Microscope)

AFM 的探針是由針尖附在懸臂樑前端所組成，當探針尖端與樣品表面接觸時，由於懸臂樑的彈性係數與原子間的作用力常數相當，因此針尖原子與樣品表面原子的作用力便會使探針在垂直方向移動，即是樣品表面的高低起伏使探針作上下偏移，而藉著調整探針與樣品距離，便可在掃描過程中維持固定的原子力，此高度便可當成二維函數儲存起來為對應於樣品的表面起伏。

半導體參數分析儀(Agilent 4155C Semiconductor Parameter Analyzer)

利用 Agilent 4155C 半導體參數分析儀，二根探針分別接觸源極、汲極，另一端接探針平台對閘極做偏壓來進行 OTFT 汲極電流對汲極-源極電壓(I_D-V_{DS})與閘極-源極電壓(I_D-V_{GS})之電性量測。

Table 3-1 實驗製程步驟及使用儀器表



四、實驗結果與討論

本實驗有機薄膜電晶體是以摻雜之 n 型矽(100)基板來做為電晶體閘極，閘極介電層為二氧化矽，接著用黃光微影做出電極圖型，通道寬與長分別為 $500\mu\text{m}$ 與 $20\mu\text{m}$ ，接著以旋塗方式將有機材料 P3HT 於電極上方形成薄膜如 Fig.4-1 所示。以光學顯微鏡(OM)暗場可觀察通道奈米線的分布情形如 Fig.4-2 所示。

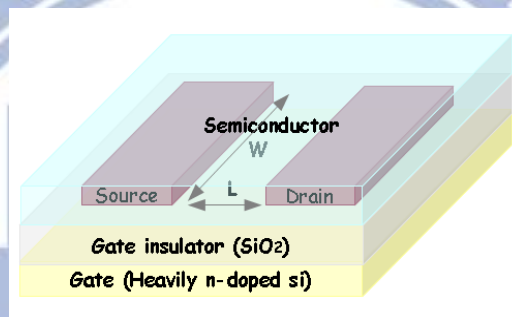


Fig.4-1 實驗元件結構圖

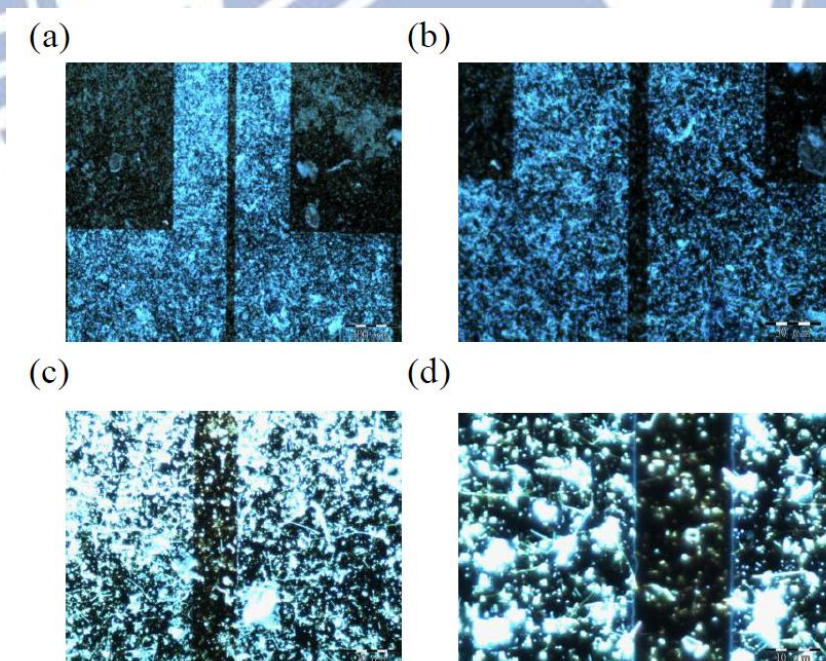


Fig.4-2 OM 暗場觀察奈米線的分布情形 Scale bar (a) $100\mu\text{m}$ (b) $50\mu\text{m}$ (c) $20\mu\text{m}$ (d) $10\mu\text{m}$

4-1 電性曲線

高導電性的奈米線可扮演著導電橋樑加速電荷傳輸，因此本實驗利用滴落塗佈(drop-casting)將奈米線置於通道中觀察對元件電性輸出曲線 $I_{DS}-V_{GS}$ 及 $I_{DS}-V_{DS}$ 的影響，其中 $I_{DS}-V_{GS}$ 曲線是閘極(V_{GS})從+20V掃到-40V，而 $I_{DS}-V_{DS}$ 曲線則是從0V到-40V，通道寬與長分別為 $500\mu\text{m}$ 與 $20\mu\text{m}$ 。Fig.4-3 為無奈米線即單純只有 P3HT 材料的輸出曲線，而 Fig.4-4 則是加入奈米線的輸出曲線，由這兩張圖可觀察到奈米線密度在 $N=0.4$ ($N/10\times 10\mu\text{m}^2$) 相較無奈米線汲極電流提升了數倍之多。

無奈米線之電性輸出曲線

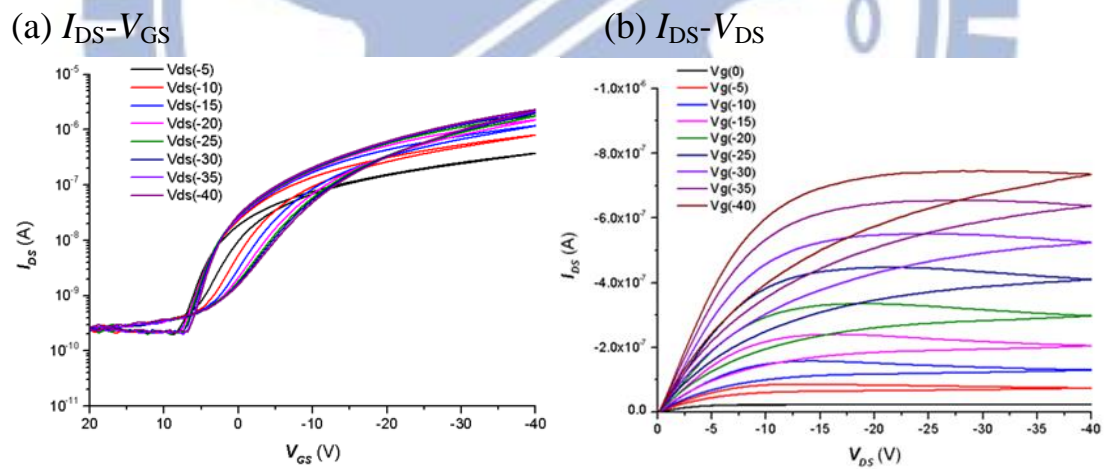


Fig.4-3 OTFT 元件在無奈米線 $N=0$ ($N/10\times 10\mu\text{m}^2$) 之電性輸出曲線

(a) $I_{DS}-V_{GS}$ (b) $I_{DS}-V_{DS}$, $W/L = 500\mu\text{m}/20\mu\text{m}$

奈米線密度為 $0.4/10 \times 10 \mu\text{m}^2$ 之電性輸出曲線

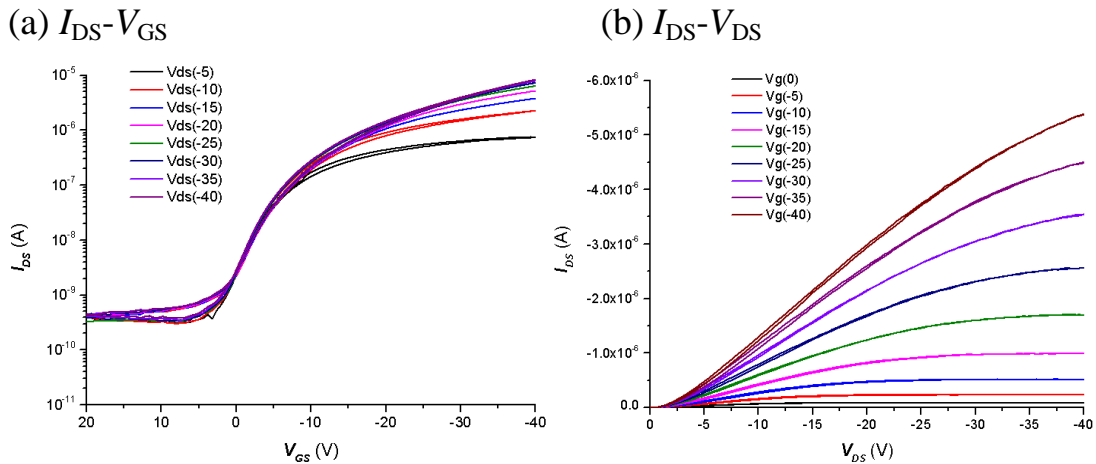


Fig.4-4 OTFT 元件在奈米線密度 $N=0.4$ ($N/10 \times 10 \mu\text{m}^2$) 之電性輸出曲線 (a) $I_{DS}-V_{GS}$ (b) $I_{DS}-V_{DS}$, $W/L=500 \mu\text{m}/20 \mu\text{m}$

除此之外，隨著奈米線密度增加，遲滯現象(Hysteresis)也獲得改善，如 Fig.4-5 及 Fig.4-6 所示，Fig.4-5 為比較無奈米線 $N=0$ 及 $N=0.4$ ($N/10 \times 10 \mu\text{m}^2$) 於 $V_{DS} = -40\text{V}$ 之 $I_{DS}-V_{GS}$ 曲線，無奈米線同電壓下的順反向電流最大相差了數倍，而 $N=0.4$ 則接近重疊，推測有兩個主要原因，其一為本實驗採用滴落塗佈將奈米線滴至基板後放置一段時間讓溶劑自然揮發，因振盪清洗會使奈米線脫落，所以過程並無清洗而導致通道內有許多顆粒附於其上，電荷在通道來回傳輸時易受阻礙，此時密度提高可以使電荷經由奈米線傳輸並減少顆粒阻礙。另外，高導電性奈米線可當作導電橋樑，相較無奈米線電荷傳輸快了許多且減少電荷捕捉(Trapping)的影響，因此同電壓來回方向的汲極電流較為接近，遲滯現象獲得改善。Fig.4-6 為奈米線密度 $N=0 \sim 0.4$ ($N/10 \times 10 \mu\text{m}^2$) 於 V_{DS}

= -40V 之 I_{DS} - V_{GS} 曲線，圖中實虛線分別為順反向電流，可看出隨著密度增加其順反向電流越接近。

無奈米線與密度為 $0.4/10 \times 10 \mu\text{m}^2$ 之電性轉換曲線 ($V_{DS} = -40\text{V}$)

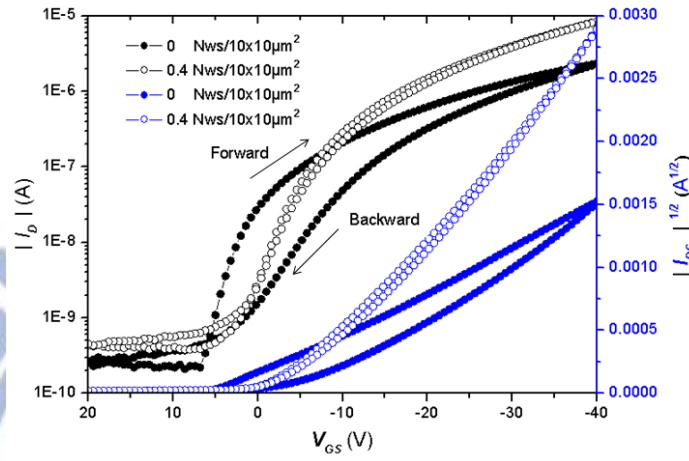


Fig.4-5 比較無奈米線與奈米線密度為 $N=0.4$ ($N/10 \times 10 \mu\text{m}^2$) 於 $V_{DS} = -40\text{V}$ 之電性轉換曲線變化， $W/L = 500 \mu\text{m}/20 \mu\text{m}$

不同奈米線密度之 I_{DS} - V_{GS} 電性曲線比較 ($V_{DS} = -40\text{V}$)

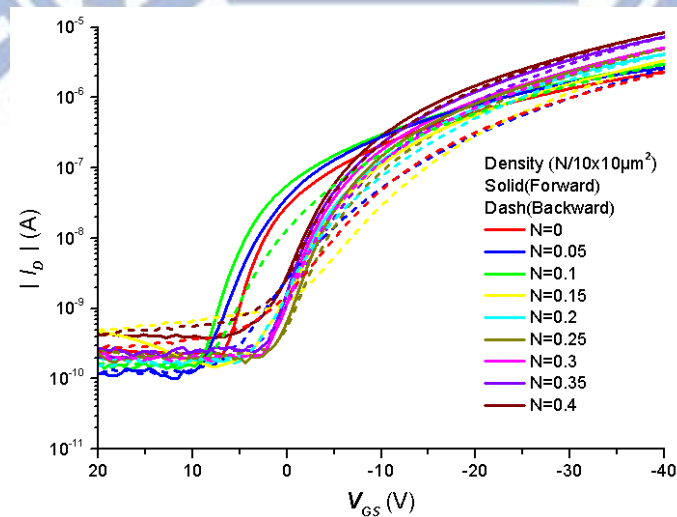


Fig.4-6 不同奈米線密度 ($N/10 \times 10 \mu\text{m}^2$) 於 $V_{DS} = -40\text{V}$ 之電性輸出曲線 I_{DS} - V_{GS} ， $W/L = 500 \mu\text{m}/20 \mu\text{m}$

4-2 載子移動率(μ)及電流開關比(I_{on}/I_{off})

載子移動率可經由 $\sqrt{I_D}-V_G$ 取線性回歸線斜率求得，電流開關比則是電晶體啟動與關閉時電流大小比值，這兩項是電晶體可否被應用於電子產品的重要依據。Fig.4-7 為不同奈米線密度之載子移動率與電流開關比關係圖，可知奈米線密度增加時，移動率明顯提升，密度 0.4 ($N/10 \times 10 \mu m^2$) 相較無奈米線移動率最大值約 6 倍，平均值(每個採用樣本數約 10~20 個)亦約為 6 倍，電流開關比則較不受密度增加影響。Fig.4-8 為不同奈米線密度操作於 $V_{DS} = -40V$ 之電流開關值，可以看出密度增加時， I_{on} 與 I_{off} 會同時提高，使得電流開關比都維持在同一個範圍內($10^4 \sim 10^5$)，沒有高低起伏的情形。

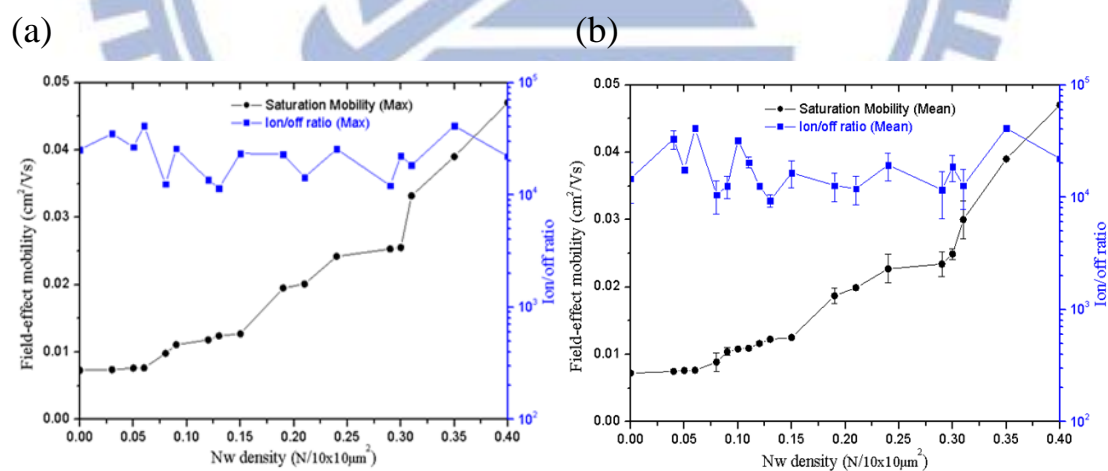


Fig.4-7 OTFT 元件在不同奈米線密度($N/10 \times 10 \mu m^2$)的載子移動率(μ)及電流開關比 I_{on}/I_{off} ，操作於 $V_{DS} = -40V$ (a)最大值 (b)平均值

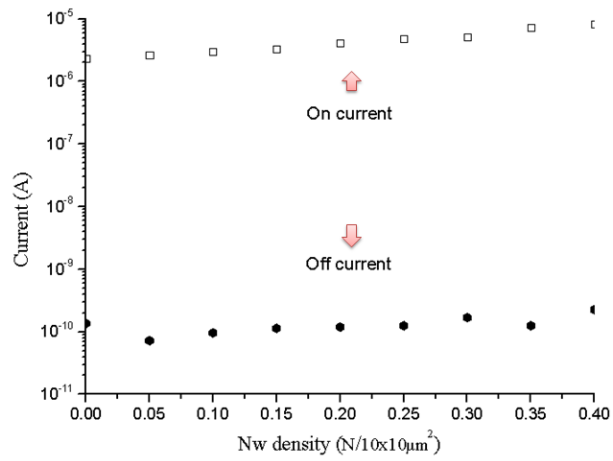


Fig.4-8 OTFT 元件在不同奈米線密度($N/10 \times 10 \mu\text{m}^2$)操作於 $V_{DS} = -40\text{V}$

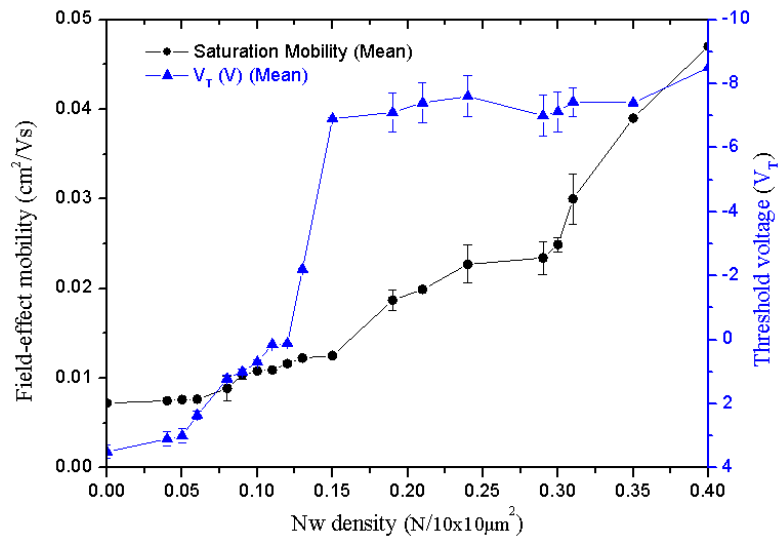
之電流開關值



4-3 臨界電壓(V_T)及次臨界斜率(S.S.)

臨界電壓(V_T)為啟動半導體之電荷通道所需施加在閘極上的最低電壓，可經由 $\sqrt{I_D}-V_G$ 取線性回歸線與 x 軸的截距求得，次臨界斜率則代表閘極對通道的控制能力，其值越小控制能力越好。由 Fig.4-9(a) 看出奈米線密度在 0.1 ($N/10 \times 10 \mu m^2$) 以下時臨界電壓 V_T 值為正，超過 0.1 後 V_T 值變成負，即當奈米線密度增加時， V_T 值會由正轉負， V_T 為負值其移動率相較正值時來的大，推測主要原因與奈米線減少電荷捕捉有關，當通道奈米線數目到達一定量時，電荷藉由奈米線傳輸其速率會比在有機分子鏈間跳躍傳遞快上許多，被捕捉的機率下降而形成 V_T 為負值且移動率較大的情形。Fig.4-9(b) 為不同密度下次臨界斜率對載子移動率關係圖，不同密度次臨界斜率值都落在 2~4 範圍間，無明顯高低起伏，因此可知奈米線的增加不太會影響次臨界斜率，而其值較高推測是受到通道中顆粒影響導致。Table 4-1 比較在不同奈米線密度下於 $V_{DS} = -40V$ 所量測之各個電性平均參數，其中移動率包含平均值與最大值。

(a)



(b)

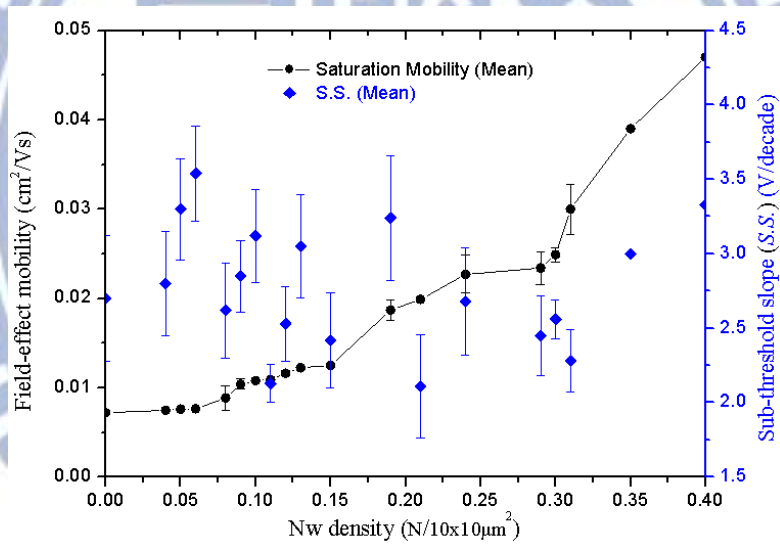


Fig.4-9 OTFT 元件在不同奈米線密度(N/10x10μm²)操作於 V_{DS} = -40V

之對應圖 (a) V_T (b) S.S.

Table 4-1 OTFT 元件在不同奈米線密度下所量測之各個電性平均

參數($V_{DS} = -40V$) , $W/L = 500\mu m/20\mu m$

NWs density ($N/10 \times 10 \mu m^2$)	Average Mobility (Max Mobility) (cm^2/Vs)	On/off Ratio	V_T (V)	S.S (V/decade)
N=0	$7.21 \times 10^{-3} (7.31 \times 10^{-3})$	1.46×10^4	3.5	2.7
N=0.05	$7.61 \times 10^{-3} (7.65 \times 10^{-3})$	1.75×10^4	3	3.3
N=0.1	$1.08 \times 10^{-2} (1.11 \times 10^{-2})$	3.21×10^4	0.7	3.12
N=0.15	$1.25 \times 10^{-2} (1.27 \times 10^{-2})$	1.65×10^4	-6.9	2.42
N=0.2	$1.91 \times 10^{-2} (1.95 \times 10^{-2})$	1.32×10^4	-7.2	2.23
N=0.25	$2.29 \times 10^{-2} (2.42 \times 10^{-2})$	1.95×10^4	-7.6	2.43
N=0.3	$2.49 \times 10^{-2} (2.55 \times 10^{-2})$	1.86×10^4	-7.1	2.56
N=0.4	$4.51 \times 10^{-2} (4.71 \times 10^{-2})$	3.17×10^4	-8.2	3.16



4-4 電晶體穩定性(Stability)

元件放置大氣環境幾天後，有機薄膜會因附含水及氧而造成缺陷並影響電荷傳輸，因此本實驗以不同量測時間來觀察電晶體的穩定性，如 Fig.4-10 和 Fig.4-11 所示，Fig.4-10 為奈米線密度 $N=0.3$ ($N/10 \times 10 \mu\text{m}^2$) 於不同時間之 $I_{\text{DS}}-V_{\text{GS}}$ 曲線，Fig.4-11 則是在 $N=0.3$ 及 $N=0$ ($N/10 \times 10 \mu\text{m}^2$) 載子移動率及電流開關比隨時間變化曲線圖，隨著時間增加，汲極電流跟移動率皆下降，同時因 Off current 逐漸提高，電流開關比也下降許多。

對於這個現象，我設法利用手套箱裡的烤盤(Hot plate)將試片加熱來改善，藉由手套箱低水氧環境以及烤盤將有機薄膜內水氣去除，量測數據結果(1700 hours)顯示此方法對移動率及電流開關比皆有改善，不過放置一段時間後(1900 hours)，兩著電性連同曲線皆變差，因此推論此方法只有暫時性的效果。另外由 Fig.4-11 觀察出有奈米線的元件電性($0.3 N/10 \times 10 \mu\text{m}^2$)衰減較只有 P3HT(無奈米線)來的慢，電性相對可維持較久的時間，比如經過 330 hours 之後，有奈米線的移動率掉了約 32%，而無奈米線則掉了約 74%，推測原因與電荷由奈米線傳輸相較無奈米線同時間下受到水氣影響較小有關，因此可知奈米線有助於改善電晶體的穩定性。Table 4-2 表示在奈米線密度 $0.3/10 \times 10 \mu\text{m}^2$ 時不同時間所量測之電性參數。

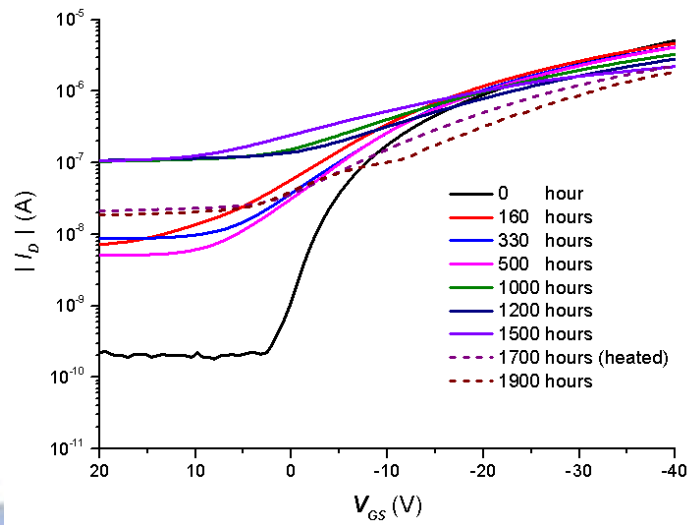


Fig.4-10 OTFT 元件在奈米線密度 $N=0.3$ ($N/10 \times 10 \mu\text{m}^2$) 不同時間之電性輸出曲線 $I_{DS}-V_{GS}$ ， $W/L=500 \mu\text{m}/20 \mu\text{m}$

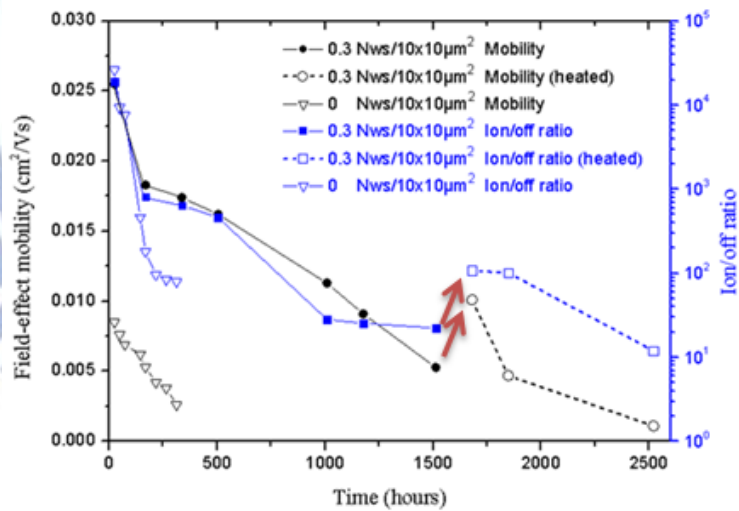


Fig.4-11 OTFT 元件在奈米線密度為 $N=0.3$ 及 $N=0$ ($N/10 \times 10 \mu\text{m}^2$) 時載子移動率 (μ) 及電流開關比 I_{on}/I_{off} 隨時間變化曲線圖

Table 4-2 OTFT 元件在奈米線密度為 $0.3/10 \times 10 \mu\text{m}^2$ 不同時間所量

測之電性參數($V_{DS} = -40\text{V}$)

Measure time	Mobility (cm^2/Vs)	On/off Ratio	V_T (V)	S.S (V/decade)
0 hour	2.55×10^{-2}	1.91×10^4	-6.81	2.85
About 160 hours	1.83×10^{-2}	8.12×10^2	-1.5	10.6
About 330 hours	1.74×10^{-2}	6.42×10^2	-0.5	12.6
About 500 hours	1.62×10^{-2}	4.57×10^2	-0.35	11.3
About 1000 hours	1.13×10^{-2}	2.82×10^1	2.1	22.7
About 1200 hours	0.91×10^{-2}	2.54×10^1	3.8	25.1
About 1500 hours	0.53×10^{-2}	2.23×10^1	15.6	31.2
About 1700 hours (heated)	1.01×10^{-2}	1.07×10^2	-2.75	15.8
About 1900 hours	0.47×10^{-2}	1.01×10^2	1.58	21.7



4-5 奈米線密度對 P3HT 薄膜結構排列與表面型態影響

為了探討奈米線的加入是否會對 P3HT 薄膜造成影響，我利用 XRD 及 AFM 兩項儀器對表面進行分析。P3HT 薄膜晶格排列可由 XRD 分析，由繞射圖 Fig.4-12 可看出每個密度(100)峰值的繞射角，當奈米線密度增加時，峰值強度會隨著提高，經由 4-1 到 4-3 式分析，密度於 $N=0.15\sim 0.35$ ($N/10\times 10\mu\text{m}^2$) 晶面間距及晶粒都有逐漸變小的趨勢，但由於變化幅度都很小，所以奈米線的多寡對薄膜產生的影響並不大，同時相對於無奈米線兩者亦相差不大，可知奈米線的加入並不太會改變 P3HT 薄膜晶格排列。另外，利用 AFM(Tapping-mode)來觀察 P3HT 薄膜表面如圖 Fig.4-13 所示，由於通道有奈米線的試片表面顆粒很多，因此只能模糊地看到奈米線，較難掃描出晶粒去做細部分析，如果要提高解析度，可能得將有機薄膜掀離來掃描薄膜背面。

Bragg equation: [58]

$$2d_{(hkl)} \sin \theta = n\lambda \quad (4-1)$$

$$d_{(hkl)} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad d: \text{立方結構之}(hkl)\text{結晶面間距} \quad (4-2)$$

Scherrer equation: [58]

$$FWHM(2\theta) = \frac{0.94\lambda}{D_{(hkl)} \cos \theta} \quad D_{(hkl)}: \text{晶粒大小} \quad (4-3)$$

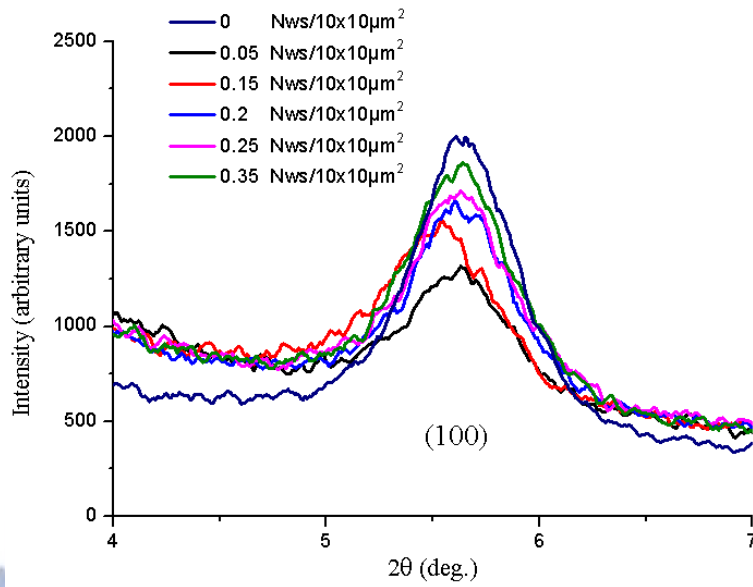


Fig.4-12 比較不同奈米線密度之 XRD 繞射圖譜

Table 4-3 不同奈米線密度之繞射參數

NWs density (N/10x10 μm^2)	2 θ (deg.)	Peak intensity (a.u.)	d-spacing (\AA)	FWHM (rad)	$D_{(hkl)}$ (nm)	Mobility (cm^2/Vs)
N=0	5.61	1998	15.73	0.0116	12.47	7.31×10^{-3}
N=0.05	5.63	1315	15.67	0.0121	11.97	7.65×10^{-3}
N=0.15	5.54	1560	15.93	0.0116	12.47	1.27×10^{-3}
N=0.2	5.61	1654	15.73	0.0117	12.39	1.95×10^{-3}
N=0.25	5.63	1711	15.67	0.0121	11.97	2.42×10^{-3}
N=0.35	5.64	1861	15.65	0.0122	11.88	3.91×10^{-3}

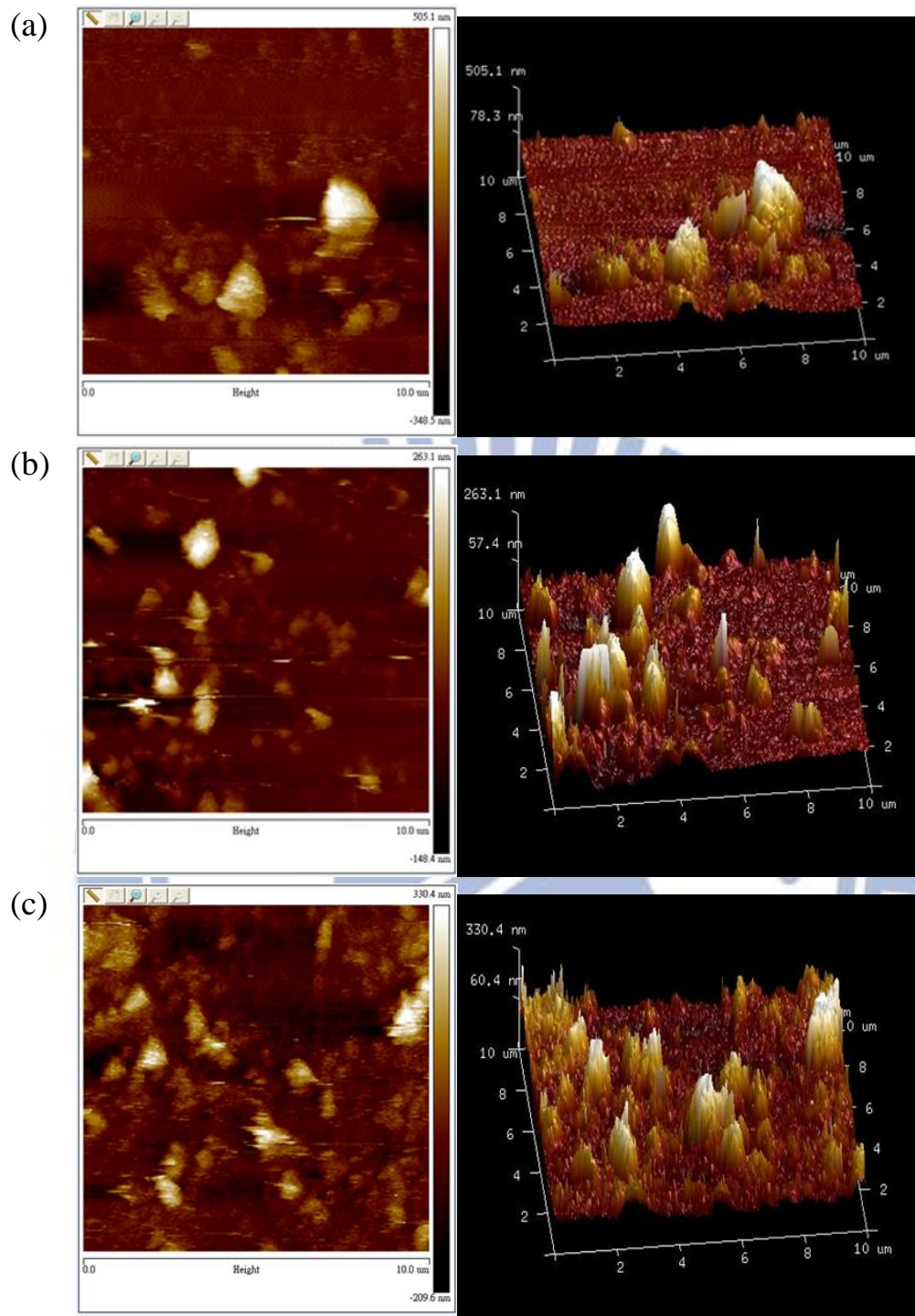


Fig.4-13 不同奈米線密度範圍中取平均值之 AFM 二維與三維圖
 (Scale: $10 \times 10 \mu\text{m}^2$) (a) $N = 0.03 \sim 0.1$ (b) $N = 0.11 \sim 0.15$ (c) $N = 0.19 \sim 0.25$

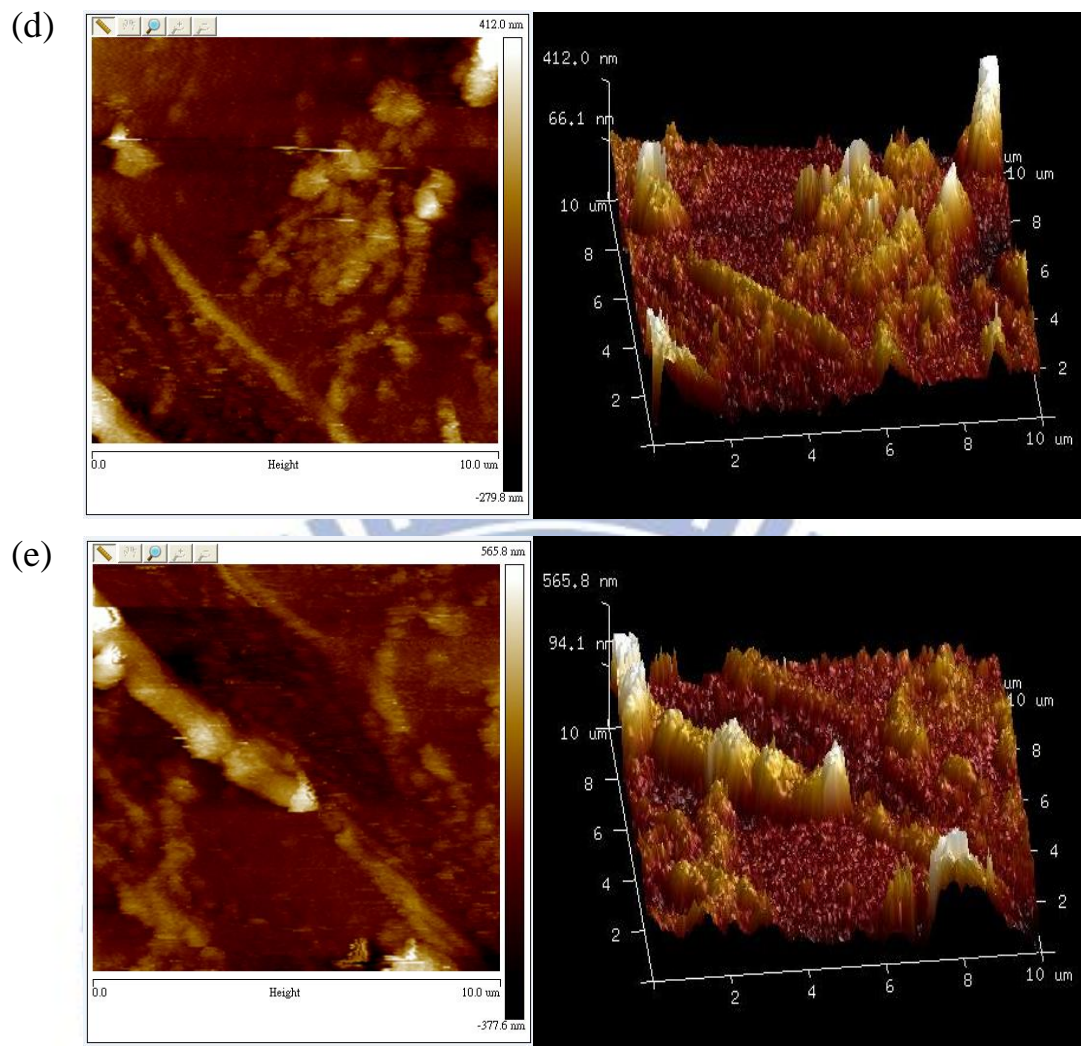


Fig.4-13 不同奈米線密度範圍中取平均值之AFM 二維與三維圖
 (Scale: $10 \times 10 \mu\text{m}^2$) (d) $N = 0.26 \sim 0.29$ (e) $N = 0.3 \sim 0.35$

五、結論與未來展望

本實驗利用滴落塗佈(drop-casting)方式將高導電性的奈米線置入通道內並觀察不同密度奈米線對有機薄膜電晶體電性的影響，實驗裡的有機材料以旋轉塗佈方式製作，符合製程簡易化與元件可撓化的研究趨勢。

由實驗結果可知，當奈米線密度增加時，汲極電流和移動率會跟著提高，而電流開關比和次臨界斜率會維持在一個範圍內。高導電性的奈米線改善了遲滯現象與電荷捕捉的影響，同時相對無奈米線元件電性較持久，可以提高元件的穩定性。另外，由 XRD 分析薄膜晶格排列得知晶面間距及晶粒變化幅度很小，可知奈米線的加入並不會影響 P3HT 薄膜晶格排列，因此在電晶體通道內加入奈米線對於電性的改善是很有幫助的。

有機電子產值逐年提高加上許多政府及企業越來越重視，可知這塊領域潛力無限，目前仍然有不少障礙需要被克服，未來希望能嘗試以其他自組裝層材料改善有機層與絕緣層介面，把遲滯效應與電荷捕捉的影響降到最低，同時設法提高通道內奈米線密度，提升電荷傳輸速率，希望在不久的未來能達到良好電性並應用於可撓式基板。

參考文獻

- [1] C. D. Dimitrakopoulos; P. R. L. Malenfant., “Organic Thin Film Transistors for Large Area Electronics”, *Adv. Mater.* **2002**, 14, 99.
- [2] Hagen Klauk, “Organic thin-film transistors”, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 2643-2666.
- [3] Yanming S.; Yunqi L.; Yongqiang M.; Chongan D.; Ying W.; Weiping W.; Gui Y.; Wenping H.; Daoben Z., “Organic thin-film transistors with high mobilities and low operating voltages based on 5,5'-bis-biphenyl-dithieno[3,2-b:2',3'-d] thiophene semiconductor and polymer gate dielectric”, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 88, 242113.
- [4] Facchetti, A.; Yoon, M.-H.; Marks, T. J., “Gate Dielectrics for Organic Field-Effect Transistors”, *Adv. Mater.* **2005**, 17, 1705-1725.
- [5] Zaumseil, J.; Sirringhaus, H., “Electron and Ambipolar Transport in Organic Field-Effect Transistors”, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 1296-1323.
- [6] Horowitz, G., “Organic Field-Effect Transistors”, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 365.
- [7] 江逸凡, “寡聚噻吩分子薄膜於不同基材表面的位向結構研究及其場效電晶體試製”, 國立中央大學, 碩士論文, 民國 95 年。
- [8] Anthony, J. E., “Functionalized Acenes and Heteroacenes for Organic Electronics”, *Chem. Rev.* **2006**, 106, 5028-5048.
- [9] Yoon, M. H.; Facchetti, A.; Stern, C. E.; Marks, T. J., “Fluorocarbon-Modified Organic Semiconductors: Molecular Architecture, Electronic, and Crystal Structure Tuning of Arene- versus Fluoroarene-Thiophene Oligomer Thin-Film Properties”, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 5792.
- [10] Ling, M. M.; Bao, Z., “Thin Film Deposition, Patterning, and Printing in Organic Thin Film Transistors”, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 4824-4840.

- [11] 柯賢文，表面與薄膜處理技術，全華科技圖書，台北市，民國 94 年。
- [12] 羅吉宗，薄膜技術與應用，全華科技圖書，台北市，民國 94 年。
- [13] 泓威科技真空蒸鍍設備技術原理，<http://hwtc.com.tw/product.html>
- [14] Tom Peeters; Bart van Remoortere, “Spin Coating Introduction” Benchtop Spin Coater, February 2012. <http://www.smartcoater.com/spin-coating-theory.html>
- [15] InkTec 微針點壓電噴墨技術簡介，<http://www.inktec.com.tw/support/>
- [16] Z. Bao; A. Dodabalapur; A. J. Lovinger., “Soluble and processable regioregular poly(3-hexylthiophene) for thin film field effect transistor applications with high mobility”, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, 69, 4108.
- [17] H. Sirringhaus; N. Tessler; R. H. Friend., “Integrated Optoelectronic Devices Based on Conjugated Polymers”, *Science* **1998**, 280, 1741.
- [18] J. H. Burroughes; C. A. Jones; R. H. Friend., “New semiconductor device physics in polymer diodes and transistors”, *Nature* **1988**, 335, 137.
- [19] A. Salleo; M. L. Chabinyc; M. S. Yang; R. A. Street., “Polymer thin-film transistors with chemically modified dielectric interfaces”, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 81, 4383.
- [20] M. L. Chabinyc; J.-P. Lu; R. A. Street; Y. L. Wu; P. Liu; B. S. Ong., “Short channel effects in regioregular poly(thiophene) thin film transistors”, *J. Appl. Phys.* **2004**, 96, 2063.
- [21] B. S. Ong; Y. L. Wu; P. Liu; S. Gardner., “High-Performance Semiconducting Polythiophenes for Organic Thin-Film Transistors”, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 3378.

- [22] M. Raja; G. C. R. Lloyd; N. Sedghi; W. Eccleston; R. Di Lucrezia; S.J. Higgins., “Conduction processes in conjugated, highly regio-regular, high molecular mass, poly(3-hexylthiophene) thin-film transistors”, *J. Appl. Phys.* **2002**, 92, 1441.
- [23] G. Wang; J. Swensen; D. Moses; A. J. Heeger., “Increased mobility from regioregular poly(3-hexylthiophene) field-effect transistors”, *J. Appl. Phys.* **2003**, 93, 6137.
- [24] D. H. Kim; Y. D. Park; Y. Jang; H. Yang; Y. H. Kim; J. I. Han; D. G. Moon; S. Park; T. Chang; M. Joo; C. Y. Ryu ; K. Cho., “Enhancement of Field-Effect Mobility Due to Surface-Mediated Molecular Ordering in Regioregular Polythiophene Thin Film Transistors”, *Adv. Fun. Mater.* **2005**, 15, 77.
- [25] H. Sirringhaus; P. J. Brown; R. H. Friend; M. M. Nielsen; K. Bechgaard; B. M. W. Langeveld-Voss; A. J. H. Spiering; R. A. J. Janssen; E. W. Meijer; P. Herwig ; D. M. de Leeuw., “Two-dimensional charge transport in self-organized, high-mobility conjugated polymers”, *Nature* **1999**, 401, 685.
- [26] R. J Kline; M. D. McGehee; E. N. Kadnikova; J. Liu; J. M. J. Frechet; M. F. Toney., “Dependence of Regioregular Poly(3-hexylthiophene) Film Morphology and Field-Effect Mobility on Molecular Weight”, *Macromolecules* **2005**, 38, 3312.
- [27] R. J. Kline; M. D. McGehee; E. N. Kadnikova; J. Liu; J. M. J. Frechet., “Controlling the Field-Effect Mobility of Regioregular Polythiophene by Changing the Molecular Weight”, *Adv. Mater.* **2003**, 15, 1519.
- [28] R. J. Kline; M. D. McGehee; M. F. Toney., “Highly oriented crystals at the buried interface in polythiophene thin-film transistors”, *Nature materials* **2006**, Vol. 5, 222.
- [29] Robert A. Street, “Thin-Film Transistors”, *Adv. Mater.* **2009**, 21, 2007-2022.
- [30] Michael L. Chabinyc; Michael F. Toney; R. Joseph Kline; Iain McCulloch; Martin Heeney, “X-ray Scattering Study of Thin Films of Poly(2,5-bis(3-alkylthiophen-2-yl)thieno[3,2-b]thiophene)”, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 3226-3237.
- [31] J. Sagiv., “Organized Monolayers by Adsorption”, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 92.
- [32] R. G. Nuzzo; D. L. Allara., “Adsorption of Bifunctional Organic Disulfides on Gold Surfaces”, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 4481.

- [33] A. Ulman, "Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers", *Chem. Rev.* **1996**, 96, 1533-1554.
- [34] Y. Ito; A. A. Virkar; S. Mannsfeld; J. H. Oh; M. Toney; J. Locklin; Z. Bao., "Crystalline Ultrasoother Self-Assembled Monolayers of Alkylsilanes for Organic Field-Effect Transistors", *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 9396-9404.
- [35] S. C. Lim; S. H. Kim; J. H. Lee; M. K. Kim; D. J. Kim; T. Zyung., "Surface-treatment effects on organic thin-film transistors", *Synth. Met.* **2005**, 148, 75.
- [36] K. S. Pyo; C. K. Song., "The effects of simultaneous treatment of SiO₂ gate and Au electrode with octadecyltrichlorosilane and charge transfer molecules on characteristics of pentacene thin film transistors", *Thin Solid Films* **2005**, 485, 230.
- [37] J. Veres; S. Ogier; G. Floyd; D. de. Leeuw., "Gate Insulators in Organic Field-Effect Transistors", *Chem. Mater.* **2004**, 16, 4543.
- [38] C. D. Dimitrakopoulos ; P. R. L. Malenfant., "Organic Thin Film Transistors for Large Area Electronics", *Adv. Mater.* **2002**, 14, 99.
- [39] Y. Xu; D. Wu; Y. H. Sun; Z. H. Li; B. Z. Dong; Z. H. Wu., "Comparative study on hydrophobic anti-reflective films from three kinds of methyl-modified silica sols", *J. Non-Cryst. Solids* **2005**, 351, 258.
- [40] Kok-Keong Lew; Ling Pan; Elizabeth C. Dickey; Joan M. Redwing, "Vapor-Liquid-Solid Growth of Silicon-Germanium Nanowires", *Adv. Mater.* **2003**, 15, No.24, 2073-2076.
- [41] Alfredo M. Morales; Charles M. Lieber, "A Laser Ablation Method for the Synthesis of Crystalline Semiconductor Nanowires", *Science* **1998**, 279, 208.
- [42] G. Chen; A. Shakouri., "Heat Transfer in Nanostructures for Solid-State Energy Conversion", *J. Heat Transf.* **2002**, 124, 242.
- [43] R. R. Navan; B. Panigrahy; M. Shojaei Baghini; D. Bahadur; V. Ramgopal Rao., "Mobility enhancement of solution-processed Poly(3-Hexylthiophene) based organic transistor using zinc oxide nanostructures", *Composites Part B* **2012**, 43, 1645-1648.
- [44] Y. D. Park; J. A. Lim; Y. Jang; M. Hwang; H. S. Lee; D. H. Lee; H.-J. Lee; J.-B. Baek; K. Cho., "Enhancement of the field-effect mobility of poly(3-hexylthiophene)/functionalized carbon nanotube hybrid transistors", *Org. Electron.* **2008**, 9, 317.

- [45] G.-W. Hsieh; Flora M. Li; P. Beecher; A. Nathan; Y. Wu; B. S. Ong; W. I. Milne., “High performance nanocomposite thin film transistors with bilayer carbon nanotube-polythiophene active channel by ink-jet printing”, *J. Appl. Phys.* **2009**, 106, 123706.
- [46] X. Z. Bo; N. G. Tassi; C. Y. Lee; M. S. Strano; C. Nuckolls; G. B. Blanchet., “Pentacene-carbon nanotubes: Semiconducting assemblies for thin-film transistor applications”, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 87, 203510.
- [47] H. E. Unalan; Y. Zhang; P. Hiralal; S. Dalal; D. Chu; G. Eda; K. B. K. Teo; M. Chhowalla; W. I. Milne; G. A. J. Amaratunga., “Zinc oxide nanowire networks for macroelectronic devices”, *Appl. Phys. Lett.* **2009**, 94, 163501.
- [48] X. Z. Bo; C. Y. Lee; M. S. Strano; M. Goldfinger; C. Nuckolls; G. B. Blanchet., “Carbon nanotubes-semiconductor networks for organic electronics: The pickup stick transistor”, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 86, 182102.
- [49] Cameron Derry; Yiliang Wu; Shiping Zhu; Jamal Deen, “Composite Semiconductor Material of Carbon and Poly[5,5'-bis(3-dodecyl-2-thienyl)-2,2'-bithiophene] for High-Performance Organic Thin-Film Transistors”, *J. Electro. Mater.* **2013**, Vol. 42, No. 12, 3481-3488.
- [50] Jian-Hao Chen; Chaun Jang; Shudong Xiao; Masa Ishigami; Michal S. Fuhrer, “Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO₂”, *Nature nanotechnology* **2008**, Vol. 3, 206-209.
- [51] Jia Huang; Daniel R. Hines; Byung Jun Jung; Merijntje S. Bronsgeest; Andrew Tunnell; Vince Ballarotto; Howard E. Katz; Michael S. Fuhrer; Ellen D. Williams; John Cumings, “Polymeric semiconductor/graphene hybrid field-effect transistors”, *Org. Electron.* **2011**, 12, 1471-1476.
- [52] Fukashi Matsumoto; Kazuyuki Moriwaki; Yuko Takao; Toshinobu Ohno, “Synthesis of thienyl analogues of PCBM and investigation of morphology of mixtures in P3HT”, *Beilstein Journal of Organic Chemistry* **2008**, 4, No. 33.

- [53] Y. Horii; M. Ikawa; K. Sakaguchi; M. Chikamatsu; Y. Yoshida; R. Azumi; H. Mogi; M. Kitagawa; H. Konishi; K. Yase., “Investigation of self-assembled monolayer treatment on SiO₂ gate insulator of poly(3-hexylthiophene) thin-film transistors”, *Thin Solid Films* **2009**, 518, 642-646.
- [54] K. Heo; E. Cho; J.-E. Yang; M.-H. Kim; M. Lee; B. Y. Lee; S. G. Kwon; M.-S. Lee; M.-H. Jo; H.-J. Choi; T. Hyeon; S. Hong., “Large-Scale Assembly of Silicon Nanowire Network-Based Devices Using Conventional Microfabrication Facilities”, *Nano Lett.* **2008**, Vol. 8, No.12, 4523-4527.
- [55] O. Assad; A. M. Leshansky; B. Wang; T. Stelzner; S. Christiansen, H. Haick., “Spray-Coating Route for Highly Aligned and Large-Scale Arrays of Nanowires”, *ACS Nano* **2012**, Vol. 6, No.6, 4702-4712.
- [56] Tian Xue-Yan; Xu Zheng; Zhao Su-Ling; Zhang Fu-Jun; Xu Xu-Rong; Yuan Guang-Cai; Li Jing; Sun Qin-Jun; Wang Ying, “Vacuum relaxation and annealing-induced enhancement of mobility of regioregular poly(3-hexylthiophene) field-effect transistors”, *Chinese Physics B.* **2009**, Vol. 18, No.11, 5078-5083.
- [57] Kaname Kanai; Takahiro Miyazaki; Hiroyuki Suzuki; Mina Inaba; Yukio Ouchi; Kazuhiko Seki, “Effect of annealing on the electronic structure of poly(3-hexylthiophene) thin film”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, 12, 273-282.
- [58] S. Grecu; M. Roggenbuck; A. Opitz; W. Brutting., “Differences of interface and bulk transport properties in polymer field-effect devices”, *Org. Electron.* **2006**, 7, 276-286.