

文章编号: 1000-7032(2013)06-0782-05

溶液法制备有机薄膜晶体管的碳纳米管电极

王晓鸿¹, 胡大庆^{1,2}, 丁运生^{2*}, 邱龙臻^{1*}

(1. 特种显示技术教育部重点实验室 特种显示技术国家工程实验室

现代显示技术省部共建国家重点实验室培育基地 合肥工业大学光电技术研究院, 安徽 合肥 230009;

2. 合肥工业大学 化工学院, 安徽 合肥 230009)

摘要: 采用十二烷基磺酸钠(SDS)和聚(3,4-乙撑二氧噻吩)/聚苯乙烯磺酸盐(PEDOT/PSS)做分散剂制备了分散性能良好的多壁碳纳米管溶液,借助聚二甲硅氧烷(PDMS)在硅片表面形成亲水疏水区域,采用溶液法制备了图案化的碳纳米管薄膜电极。应用图案化碳纳米管电极制作聚(3-己基噻吩)有机薄膜晶体管,以SDS和PEDOT/PSS为分散剂获得的器件迁移率分别为 $0.01 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $0.0075 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,开关电流比均为 3×10^3 。

关键词: 多壁碳纳米管; 溶液法; 有机薄膜晶体管; 电极; 图案化

中图分类号: TN321.5

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fjxb20133406.0782

Solution Based Fabrication of Carbon Nanotube Electrode for Organic Thin Film Transistor

WANG Xiao-hong¹, HU Da-qing^{1,2}, DING Yun-sheng^{2*}, QIU Long-zhen^{1*}

(1. Key Laboratory of Special Display Technology, Ministry of Education, National Engineering Laboratory of Special Display Technology, National Key Laboratory of Advanced Display Technology,

Academy of Opto-electronic Technology, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;

2. School of Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

* Corresponding Author, E-mail: dingys1966@yahoo.com.cn; lzhiu@hfut.edu.cn

Abstract: Multi-walled carbon nanotube solution was prepared by using sodium dodecyl sulfonate (SDS) and poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polymerized with poly(styrenesulfonate) (PEDOT/PSS) as dispersers. Polydimethylsiloxane (PDMS) was used to make the silicon wafer hydrophilic or hydrophobic. Carbon nanotube thin film electrode can be made using drop-casting method on the patterned silicon wafer. The patterned electrode was used in the organic thin film transistors. The field-effect mobility of the devices using SDS and PEDOT/PSS as dispersers are $0.01 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ and $0.0075 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, respectively, both the $I_{\text{on}}:I_{\text{off}}$ ratio are 3×10^3 .

Key words: multi-walled carbon nanotube; solution based fabrication; organic thin film transistors (OTFT); electrode; pattern

收稿日期: 2013-02-28; 修订日期: 2013-04-24

基金项目: 国家自然科学基金(21174036, 51103034); 973计划前研专项(2012CB723406)资助项目

作者简介: 王晓鸿(1981-), 女, 山东潍坊人, 主要从事有机薄膜晶体管方面的研究。

E-mail: xhwang11@hfut.edu.cn

1 引言

碳纳米管具有高的导电率、良好的化学稳定性和热稳定性以及超强的机械性能^[1-2]。尽管碳纳米管本身非常容易团聚而造成应用上的困难,但通过近几年的大量研究,人们已经能够很好地将碳纳米管分散到溶液当中^[3-5]。目前,碳纳米管已经被应用到包括有机发光二极管(OLED)、有机薄膜晶体管(OTFT)、有机光伏(OPV)和染料敏化太阳能电池(DSSC)等领域^[6-9]。在有关薄膜晶体管的研究中,碳纳米管的网络结构经常被用作半导体层,而将碳纳米管作为电极材料则鲜有报道。

有机薄膜晶体管(OTFT)与传统的硅基晶体管相比,具有制备温度低和可以通过分子设计调控功能等很多优点,从上世纪80年代开始,一直是人们的研究热点^[9-12]。目前,OTFT大多采用真空蒸镀的方法制备金电极,该方法设备要求高、制作工艺苛刻并且成本也较高。而溶液方法具有成本低、操作简单、容易大面积制作的优点,在有机薄膜晶体管中有着广阔的应用前景。

本文采用溶液法制备了图案化的多壁碳纳米管电极。将十二烷基磺酸钠(SDS)和聚(3,4-乙撑二氧噻吩)/聚苯乙烯磺酸盐(PEDOT/PSS)两种分散剂分散的碳纳米管溶液沉积(Drop-casting)在十八烷基三氯硅烷(OTS)选择性处理过的硅片上得到电极,在该电极上旋涂聚3-己基噻吩(P3HT)溶液得到了OTFT器件,并研究了器件的电学性能。

2 实验

2.1 试剂与仪器

多壁羧基化碳纳米管(MWNT)购自先丰纳米公司(—COOH质量分数为3.38%);聚3-己基噻吩(P3HT)购自Rieke公司,重均分子量 $M_w = 40 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$;SU-8环氧光刻胶购自Microlithography Chemical公司;十二烷基磺酸钠(SDS)购自国药集团;聚(3,4-乙撑二氧噻吩)/聚苯乙烯磺酸盐(PEDOT/PSS)和十八烷基三氯硅烷(OTS)均购自Aldrich公司;聚二甲基硅氧烷(PDMS)及其固化剂184均购自美国道康宁公司。

2.2 实验过程

配制5 mg/mL的MWNT水溶液20 mL,然后

向其中分别加入0.2 g SDS和PEDOT:PSS,超声波分散3 h后得到MWNT分散液。

PDMS模板的制作过程如图1(a)所示。在洗净的硅片上以2 000 r/min转速旋涂SU-8光刻胶,干燥后,采用掩模板在紫外灯下曝光150 s。采用环己酮溶解掉未交联的SU-8,形成图案化的SU-8。将PDMS及固化剂充分搅拌后浇在该模板上,60 °C加热12 h。

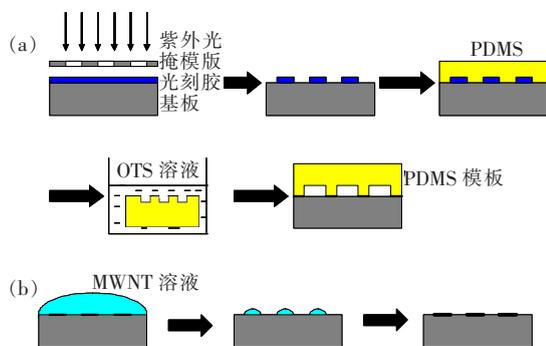


图1 (a) PDMS模板的制备示意图;(b)碳纳米管薄膜电极的制备。

Fig. 1 (a) Process for the fabrication of PDMS mask. (b) Fabrication process of carbon nanotube electrode.

图案化的OTFT S/D电极的制备如图1(b)所示。将所制备的PDMS模板置于OTS溶液中30 s后,压印到已经洗净的Si片(表面有300 nm SiO₂做绝缘层)上。将MWNT溶液滴在Si片上,干燥后,即形成了图案化的OTFT S/D电极。将5 mg/mL的P3HT溶液旋涂至Si片上作为半导体层,干燥后得到OTFT器件。

薄膜厚度采用Ambios XP-100表面轮廓仪测试,器件的电学性能采用Kiethley 4200半导体参数分析仪在室温条件下测量。采用Leica DM2500M型金相显微镜观察碳纳米管薄膜电极的形貌。

3 结果与讨论

3.1 多壁碳纳米管的分散、沉积及形貌

由于电极采用沉积法制备,因此如何制备均匀分散的MWNT溶液是一个关键的问题。本实验分别采用0.2 g SDS和0.2 g PEDOT/PSS作为分散剂分散2 mg/mL的MWNT水溶液,另外,以纯水作为溶剂配制MWNT溶液作为对比。超声3 h,静置24 h后的分散效果如图2(a)所示,可以清楚地看到,SDS和PEDOT/PSS都可以很好地分

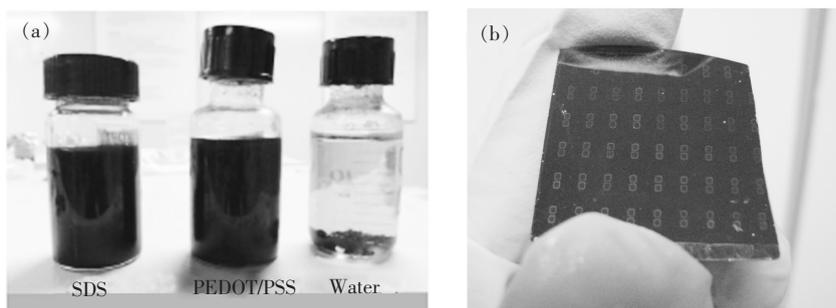


图2 (a) 碳纳米管在 SDS、PEDOT/PSS 和纯水中超声 3 h 后的照片;(b) PEDOT/PSS 分散得到的碳纳米管电极照片。
Fig. 2 (a) Photo of carbon nanotube dispersed in SDS, PEDOT/PSS and pure water after sonication 3 h. (b) Photo of carbon nanotube electrode dispersed by PEDOT/PSS.

散 MWNT 形成溶液,而纯水则效果很差。图2(b)为 PEDOT/PSS 分散得到的碳纳米管电极在 300 nm SiO₂ 上的照片,电极间的沟道宽度为 800 μm,长度为 120 μm。由照片可以清楚地看到,碳纳米管溶液能够在基片上形成良好的图案化电极。

控制 MWNT 溶液在 OTS 图案化处理的 Si 片表面上进行选择性沉积也是本实验的关键。如图 3(a)所示,当 MWNT 溶液浓度仅为 0.01 mg/mL

时,由于溶液中 MWNT 含量太低导致其无法均匀连续地分散到 Si 片。而当 MWNT 溶液浓度增大至 2 mg/mL 后,MWNT 无法及时向 Si 片表面的亲水区域扩散便已经沉积下来,仍然无法均匀连续地分散到 Si 片表面,如图 3(b)所示。向溶液中加入 SDS 和 PEDOT/PSS 后,由于 SDS 和 PEDOT/PSS 良好的分散效果,使得 MWNT 能够选择性地沉积到 Si 片表面的亲水区域,形成电极边界明显的 MWNT 电极区域,如图 3(c)和(d)所示。

3.2 薄膜晶体管的电学性能

将 5 mg/mL 的 P3HT 溶液旋涂在所制备的电极上得到底接触的薄膜晶体管器件。SDS/MWNT 制备的器件的沟道长度为 120 μm,宽度为 800 μm;PEDOT/PSS/MWNT 制备的器件的沟道长度为 170 μm,宽度为 760 μm。器件的平均迁移率 μ 通过饱和区下 $I_{DS}^{1/2}$ 对 V_{GS} 曲线的斜率得到^[13]:

$$I_{DS} = \frac{WC_i}{2L}\mu(V_{GS} - V_T)^2, \quad (1)$$

其中, I_{DS} 为源漏电流, V_{GS} 为栅电极电压, V_T 为阈值电压, W 为沟道宽度, L 为沟道长度,电容 $C_i = 10.8 \text{ nF} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

图 4 所示为 SDS/MWNT 和 PEDOT/PSS/MWNT 薄膜晶体管器件的转移特性曲线和输出曲线。由式(1)计算可以得到 SDS/MWNT 器件的阈值电压为 9.9 V,载流子迁移率为 $0.01 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,开关电流比为 3×10^3 ;PEDOT/PSS/MWNT 器件的阈值电压为 13.5 V,载流子迁移率为 $0.0075 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,开关电流比为 3×10^3 。相比而言,SDS 分散得到的碳纳米管薄膜电极的迁移率高于 PEDOT/PSS,这可能是由于 SDS 中长的烷基链更适合分散碳纳米管。膜厚仪测量

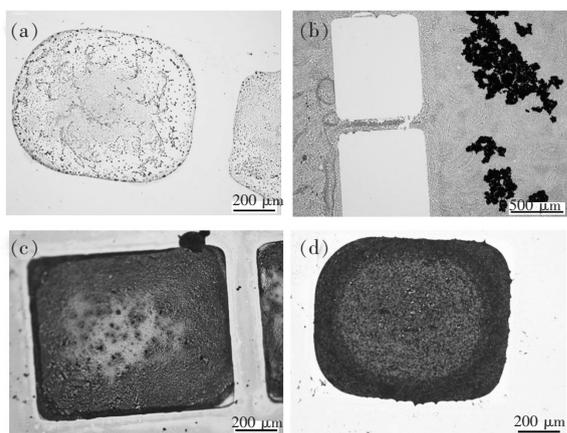


图3 不同浓度碳纳米管溶液得到的薄膜电极形貌图。(a)MWNT 溶液浓度为 0.01 mg/mL;(b)MWNT 溶液浓度为 2 mg/mL;(c)MWNT 溶液浓度为 2 mg/mL(加入 SDS);(d)MWNT 溶液浓度为 2 mg/mL(加入 PEDOT/PSS)。图(a)、(c)、(d)的比例尺均为 200 μm,图(b)的比例尺为 500 μm。

Fig. 3 Morphology of different carbon nanotube electrode. (a) The concentration of MWNT solution is 0.01 mg/mL. (b) The concentration of MWNT solution is 2 mg/mL. (c) The concentration of MWNT solution is 2 mg/mL with SDS. (d) The concentration of MWNT solution is 2 mg/mL with PEDOT/PSS. The scale bar in (a), (c), and (d) is 200 μm, but 500 μm in (b).

得到 SDS 分散得到的碳纳米管薄膜厚度约为 2 μm , 从 I - V 曲线测量得到碳纳米管薄膜的体电阻约为 50 Ω , 计算得到该碳纳米管薄膜电极的电导率平均值为 0.84 S/m。

通过该方法所制备的碳纳米管薄膜电极的

电导率和 OTFT 器件的性能相对较好, 但是薄膜的均匀性和致密性有待提高。如何通过调节碳纳米管及分散剂的种类和含量, 以及如何控制碳纳米管溶液的成膜过程, 从而制备图案化的高性能的碳纳米管器件需要通过下一步的研究

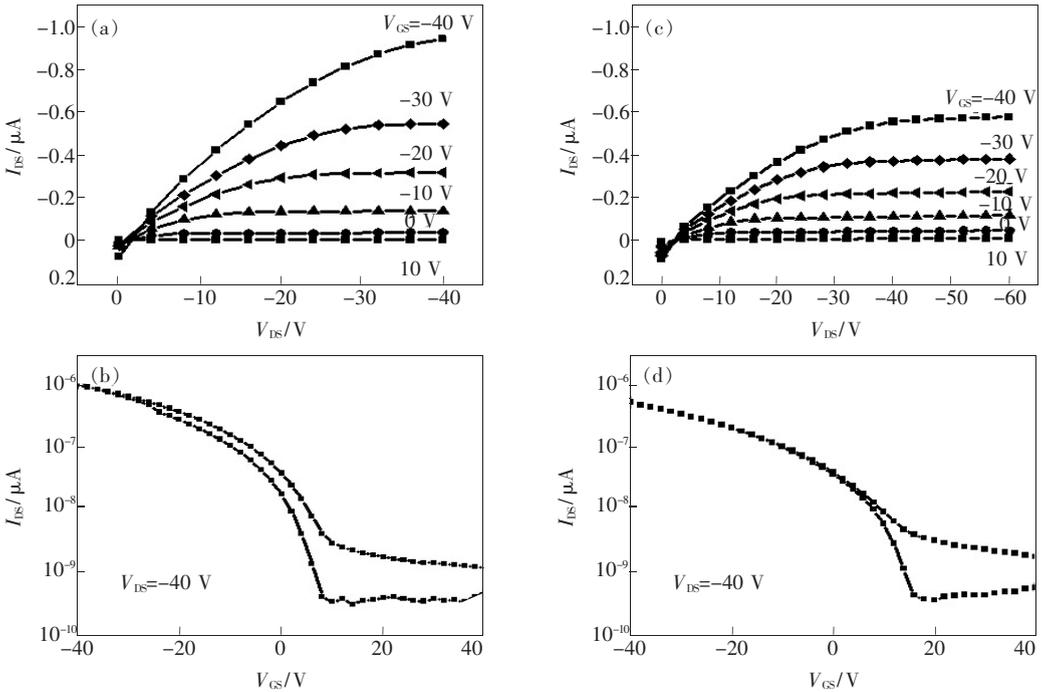


图4 薄膜晶体管器件的输出曲线和转移曲线。(a,b)SDS/MWNT;(c,d)PEDOT/PSS/MWNT。

Fig.4 Output and transfer characteristics of the OTFT. (a,b) SDS/MWNT. (c,d) PEDOT/PSS/MWNT.

来解决。

4 结 论

采用十二烷基磺酸钠(SDS)和聚乙撑二氧噻吩/聚苯乙烯磺酸盐(PEDOT/PSS)做分散剂分散碳纳米管溶液制备碳纳米管电极,是一种溶液法制备图案化电极的新方法。与蒸镀方法制备金电

极相比,该方法具有制备方法简单、成本低、可以大面积制作等优点。以碳纳米管为电极的有机薄膜晶体管表现出较好的器件性能,SDS和PEDOT/PSS分散得到的器件的迁移率分别为 0.01 $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 0.007 5 $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,开关电流比均为 3×10^3 ,阈值电压分别为 9.9 V和 13.5 V。

参 考 文 献:

[1] Ajayan P M, Ebbesen T W. Nanometre-size tubes of carbon [J]. *Reports on Progress in Physics*, 1997, 60(10): 1025-1062.

[2] Rao C N, Seshadri R, Govindaraj R A, et al. Fullerenes, nanotubes, onions and related carbon structures [J]. *Mater. Sci. & Eng. R: Reports*, 1995, R15(6):209-262.

[3] Chen Y, Haddon R C, Fang S, et al. Chemical attachment of organic functional groups to single-walled carbon nanotube material [J]. *J. Mater. Res.*, 1998, 13(9):2423-2431.

[4] Gottipati M K, Kalinina I, Bekyarova E, et al. Chemically functionalized water-soluble single-walled carbon nanotubes modulate morpho-functional characteristics of astrocytes [J]. *Nano Lett.*, 2012, 12(9):4742-4747.

- [5] PrevotEAU A, Soulie-Ziakovic C, Leibler L. Universally dispersible carbon nanotubes [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134(49):19961-19964.
- [6] Wang Z X, Zhang Z Y, Zhong H, *et al.* Carbon nanotube based multifunctional ambipolar transistors for AC applications [J]. *Adv. Func. Mater.*, 2013, 23(4):446-450.
- [7] Park S, Vosguerichian M, Bao Z A. A review of fabrication and applications of carbon nanotube film-based flexible electronics [J]. *Nanoscale*, 2013, 5(5):1727-1752.
- [8] Park Y D, Lim J A, Jang Y S, *et al.* Enhancement of the field-effect mobility of poly(3-hexylthiophene)/ functionalized carbon nanotube hybrid transistors [J]. *Org. Electron.*, 2008, 9(3):317-322.
- [9] Zhong S X, Li G S, Li Z H, *et al.* Experiment research on carbon nanotube field emission performance with flat grid structure [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2009, 30(1):119-122 (in Chinese).
- [10] Qiu L Z, Xu Q, Lee W H, *et al.* Organic thin-film transistors with a photo-patternable semiconducting polymer blend [J]. *J. Mater. Chem.*, 2011, 21(39):15637-15642.
- [11] Le Comber P G, Snell A J, Mackenzie K D, *et al.* Applications of a-Si field effect transistors in liquid crystal displays and in integrated logic circuits [J]. *Journal de Physique Colloque*, 1981, 42(C4):423-432.
- [12] Wang W, Shi J W, Guo S X, *et al.* All-organic thin-film field-effect transistors fabricated by fully-evaporation [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2007, 28(2):203-206 (in Chinese).
- [13] Wang X H, Qiu L Z. Organic thin film transistors based on blends of poly(3-hexylthiophene) and polycaprolactone [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2012, 33(8):857-862 (in Chinese).

《发光学报》成为美国《EI》收录源期刊

2010年3月25日,《发光学报》接到EI中国信息部通知:从2010年第1期起正式被《EI》(《工程索引》)收录为刊源。

EI作为世界领先的应用科学和工程学在线信息服务提供者,是全世界最早的工程文摘来源,一直致力于为科学界和工程技术人员提供最专业、最实用的在线数据、知识等信息服务和支持。《发光学报》被EI收录,对加强我国发光学研究领域及论文作者开展更广泛的国内外交流,提升我国技术人员学术声誉具有积极的促进作用。

《发光学报》由中国物理学会发光分会、中国科学院长春光学精密机械与物理研究所主办,徐叙琰院士和范希武研究员任名誉主编,申德振研究员担任主编。《发光学报》自1980年创刊以来,在业内专家的大力支持下,得到了健康、快速的发展。《发光学报》2011年度影响因子为1.762,已成为我国物理学领域有较大影响的学术刊物。

《发光学报》能够进入《EI》,是国际社会对工作在发光学科研领域里的我国科学工作者学术水平的认可,是对长春光机所主办期刊的认可。《发光学报》成为《EI》源期刊后,将获得更好的办刊平台,为将《发光学报》办成有特色的精品期刊创造了良好的条件。