

文章编号:1007-2780(2013)04-0490-05

表面修饰制备高性能薄膜晶体管

林广庆^{1,3}, 李 鹏^{1,2}, 王明晖^{1,3}, 冯 翔^{1,2},
张 俊^{1,3}, 熊贤风^{1,3}, 邱龙臻^{1*}, 吕国强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, E-mail: lin8228180@126.com;
2. 合肥工业大学 化学工程学院, 安徽 合肥 230009; 3. 合肥工业大学 仪器科学与光电工程学院, 安徽 合肥 230009)

摘 要: 应用聚苯乙烯/氯硅烷复合材料作为栅绝缘层的界面修饰层制备了高性能的并五苯场效应晶体管。原子力显微镜观察发现, 界面修饰对并五苯半导体薄膜的生长形貌产生了很大影响。在空白二氧化硅上沉积的并五苯晶粒尺寸都小于 150 nm, 而在修饰过后二氧化硅的表面生长的并五苯晶粒尺寸多在 200~400 nm。大的晶粒尺寸能够减小晶粒间的界面, 从而有效提高电学性能。表面改性的并五苯场效应晶体管的关态电流约为 10^{-10} A, 电流的开关比超过 10^6 , 最大场效应迁移率可达 $1.23 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 而未处理的晶体管的场效应迁移率仅有 $0.0118 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

关 键 词: 有机薄膜晶体管; 二氧化硅表面修饰; 电性能

中图分类号: TN321+.52 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3788/YJYXS20132804.0490

Preparation of High-Performance Organic Thin-Film Transistor Through Surface Modification

LIN Guang-qing^{1,3}, LI Peng^{1,2}, WANG Ming-hui^{1,3}, FENG Xiang^{1,2},
ZHANG Jun^{1,3}, XIONG Xian-feng^{1,3}, QIU Long-zhen^{1*}, LV Guo-qiang¹

- (1. Key Lab of Special Display Technology, Ministry of Education, National Engineering Lab of Special Display Technology, National Key Lab of Advanced Display Technology, Academy of Opto-Electronic Technology, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China, E-mail: lin8228180@126.com;
2. School of Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;
3. School of Instrument Science and Opto-electronics Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: High-performance pentacene organic thin film Transistor (OTFT) with interface modification layer of polystyrene/chlorosilane composite material was developed. The AFM images show that the growth morphology of pentacene semiconductor film was affected by interface modification. The pentacene grains grown on modified SiO_2 substrates with dimensions in the range of 200~400 nm are larger than those grown on bare SiO_2 substrates which have sizes less than 150 nm. Large particle size can reduce intergranular interface so as to improve the electrical performance. The output and transfer curve, on/off current ratio, threshold voltage and field-effect mobility of the device were obtained by electric measurements. The transfer curve showed an on/off current ratio exceeding 10^6 with the off-current of about 10^{-10} A. The device with interface modification has a maximum field-effect mobility

收稿日期: 2013-03-06; 修订日期: 2013-04-05

基金项目: “973”计划前研专项 (No. 2012CB723406); 国家自然科学基金 (No. 21174036, 51103034); 教育部博士点基金 (No. 20100111120006)

作者简介: 林广庆(1988—), 男, 山东烟台人, 硕士研究生, 主要从事有机薄膜晶体管器件的研究。

* 通信联系人, E-mail: lzqiu@ustc.edu

of up to $1.23 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, compared to the $0.0118 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ of OTFT on bare SiO_2 substrate.

Key words: organic thin film transistor; surface modification; electrical properties

1 引言

近年来,由于有机薄膜晶体管(OTFT)因具有可低温加工,成本低,质量轻,并且具有很好的光电性能,适于制作柔性显示器件等优点,在平板显示中有非常大的前景^[1-12],从而越来越受到科研工作者的重视。自从1987年第一个有机薄膜晶体管诞生以来^[13],无论对绝缘层、半导体材料、电极材料的研究,还是对器件结构的改良,OTFT的性能都取得了长足的发展。在影响OTFT性能诸多因素当中,绝缘层与有源层之间的界面对整个有机薄膜晶体管的性能有至关重要的影响。绝缘层与有源层之间的界面影响着半导体薄膜的生长,导致薄膜的微观结构发生变化,最终影响有机薄膜晶体管的性能。在制备OTFT器件的过程中,选用不同的界面修饰层时,相同有源层的OTFT器件可以得到不同的迁移率。本文采用了一种聚苯乙烯(PS)与氯硅烷的复合材料来修饰栅绝缘层表面,改变了其表面特性,最后真空蒸镀并五苯^[14-16]制成顶接触的OTFT器件。发现表面修饰能明显提高并五苯薄膜晶粒尺寸,最终达到提高OTFT器件性能的目的。

2 实验

2.1 实验试剂与仪器

并五苯购于TCI公司,纯度大于98%;N型掺P带有300 nm SiO_2 绝缘层的硅片购于合肥科晶公司;PS($M_w = 140 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、甲苯(经过蒸馏提纯)、氯硅烷、浓硫酸、双氧水(购于何处),器件的电性能采用Keithley 4200室温条件下测量,薄膜的表面形貌采用原子力显微镜(Digital Instruments Multimode)观察。

2.2 实验过程

将硅片浸泡在piranha溶液(体积分数为70%浓硫酸和30%双氧水)中在90℃加热30 min,然后用超纯水洗净,氮气吹干。最后在热台上加热使硅片表面干燥。

硅片表面修饰液的配制,先以甲苯作为溶剂,

PS和氯硅烷作为溶质,分别配制5 mg/mL的溶液10 mL,1:1进行混合,振荡均匀。以3 500 r/min的转速在 SiO_2 上,旋涂一层PS和氯硅烷混合溶液,时间45 s,120℃热台上烘干,得到一层15 nm的膜。

应用表面修饰和空白硅片制备底栅顶接触结构并五苯薄膜晶体管器件。首先在 4.0×10^{-4} Pa的真空条件下,以2 nm/min的速度进行沉积60 nm的并五苯作为半导体层。然后在金属掩膜板遮盖下蒸镀65 nm的金作为源、漏电极。沟道长度为135 μm ,沟道宽度770 μm ,如图1所示。然后用Keithley 4200半导体参数测试系统测试器件的电学性能;用原子力显微镜(AFM)分别表征了修饰后 SiO_2 形貌和蒸镀并五苯的表面形貌。

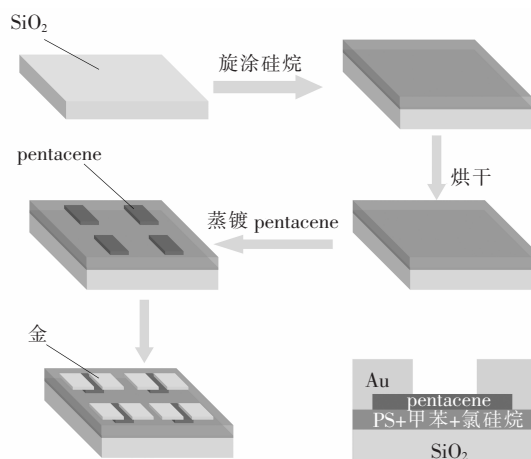


图1 PS/氯硅烷修饰OTFT栅绝缘层表面的工艺流程
Fig. 1 Schematic illustration of the modification of the OTFT gate dielectric with PS/chlorosilane

3 结果与讨论

3.1 接触角与表面能

表1为硅片表面修饰前后的接触角和表面能的数据。没有任何处理的 SiO_2 表面水的接触角是15.8°,二碘甲烷的接触角是39.5°,表面能74.41; PS/氯硅烷修饰过的面水的接触角是104°,二碘甲烷的接触角是48.5°,表面能39.53。根据文献报道^[17],基底的表面能越小,生长的并五苯晶粒

表 1 空白 SiO₂ 和经 PS/氯硅烷修饰的 SiO₂ 基片上的接触角,表面能

Table 1 Contact Angle, surface energy of the bare SiO₂ and the PS/chlorosilane modified SiO₂ substrate

	空白硅片	经过 PS 氯硅烷修饰
H ₂ O 的接触角	15.8°±0.8°	104°±1°
CH ₂ I ₂ 的接触角	39.5°±0.4°	48.5°±0.5°
表面能	74.41	39.53

越大,有利于获得高性能的晶体管器件。

图 2 为原子力观察到的表面修饰前后的硅片表面形貌。从图可以看出空白硅片表面均方根粗糙度为 2.609 nm,而经过旋涂 PS/氯硅烷修饰层硅片表面均方根粗糙度为 2.047 nm,粗糙度的改变影响并五苯的成膜质量。表面修饰最终影响半导体层的形成,对器件电学性能起着决定性作用。

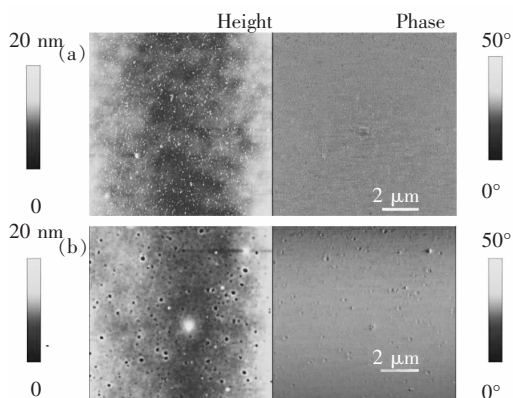


图 2 不同衬底表面的 AFM 照片。(a)空白硅片,(b)经 PS/氯硅烷修饰的硅片。

Fig. 2 AFM images of the different substrate surfaces. (a) bare SiO₂; (b) PS/chlorosilane modified SiO₂ substrate.

3.2 并五苯薄膜形貌

在顶接触的器件中,沟道与电极中间的有机半导体的形貌对沟道间电荷传输有至关重要的影响,均一连续的半导体层有助于电荷传输,因此半导体层的生长形貌,决定了器件的最终性能。如图 3(a)和(b)分别为空白硅片和经过旋涂 PS/氯硅烷修饰层硅片上生长的并五苯薄膜的原子力照片。由原子力图可以得出,绝缘层表面经过修饰后,并五苯的生长发生了变化,在空白二氧化硅上沉积的并五苯晶粒尺寸都小于 150 nm,而在修饰

过后二氧化硅的表面生长的并五苯晶粒尺寸多在 200~400 nm。

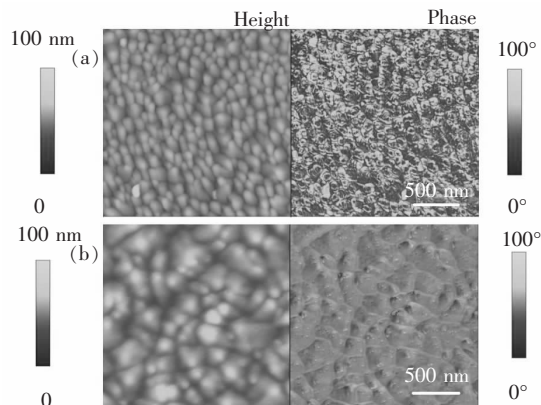


图 3 不同衬底表面生长的并五苯薄膜的 AFM 照片。(a)空白硅片。(b)经 PS/氯硅烷修饰的硅片。

Fig. 3 AFM images of pentacene film on different substrate surfaces. (a) bare SiO₂ substrate. (b) PS/chlorosilane modified SiO₂ substrate.

3.3 OTFT 器件电学性能

图 4 为基于没有任何处理的 SiO₂ 为绝缘层的 OTFT 器件和用 PS/氯硅烷修饰过的 SiO₂ 为绝缘层的 OTFT 器件的电学特性,其中(a)、(c)为转移特性曲线,(b)、(d)为输出特性曲线。对比发现经过 PS/氯硅烷修饰过的 SiO₂ 为绝缘层的 OTFT 器件比没有任何处理的 SiO₂ 为绝缘层的 OTFT 器件的电学性能好。

在栅压一定的条件下,SiO₂ 表面经过修饰的器件输出曲线中,可以看到明显的线性区和饱和区,栅电压对源漏电流的调控也很明显。这种器件的转移特性曲线中,电流的开关比可以超过 10⁶,最高场效应迁移率可达 1.23 cm² · V⁻¹ · s⁻¹,平均迁移率为 0.85 cm² · V⁻¹ · s⁻¹(由 21 个器件中 18 个有效工作器件的测量值推算得出)。每个器件的迁移率 μ 是通过饱和区($V_{DS} = -60$ V)下 I_{DS} 对 V_{GS} 曲线的斜率得到^[18]:

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

其中 I_{DS} 为漏电流, W 为导电沟道宽度, L 为导电沟道长度, C_i 介电层的单位面积的电容, μ 为场效应迁移率, V_G 为栅电压, V_T 为阈值电。

相比较 SiO₂ 表面没有经过任何处理的顶接触的并五苯 OTFTS,其他制作器件的步骤完全一样。SiO₂ 的表面没有经过任何处理的 OTFTS

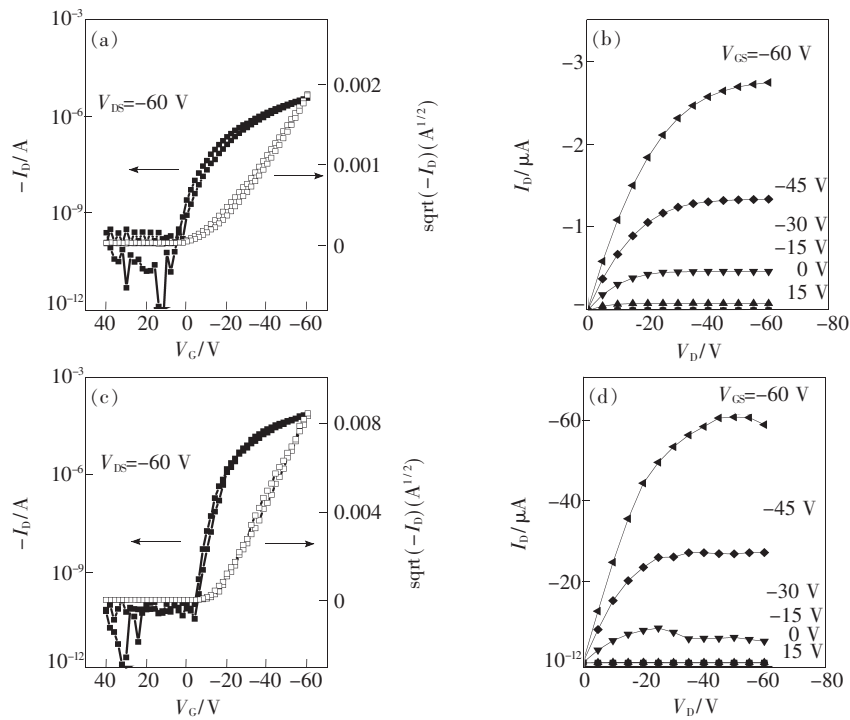


图 4 在空白 SiO₂ 基板上(a,b)和经过修饰的 SiO₂ 基板上(c,d),蒸镀并五苯的 OTFT 器件的转移特性(a,c)和输出曲线(b,d).其中,转移曲线中 V_{DS} = -60 V,(a)、(c)图中实点为 -I_{DS},虚点线为数据拟合曲线。沟道宽度 W = 770 μm,长度 L = 135 μm.

Fig. 4 Electrical properties of pentacene OTFT on bare (a, b) and modified (c, d) SiO₂ substrate. (a, c) transfer characteristics; (b, d) Output characteristics. W = 770 μm, L = 135 μm.

的场效应迁移率是 0.011 8 cm² · V⁻¹ · s⁻¹,这个数值远低于 SiO₂ 的表面经过 PS/氯硅烷混合溶剂修饰的 OTFTS 的场效应迁移率。

4 结 论

通过对 SiO₂ 表面进行修饰,制备了高性能的 OTFT。通过实验结果可以得出,经过 PS/氯硅烷修饰后,得到了一种表面能相对较低的新的栅绝

缘层,优化了并五苯薄膜的生长界面,使并五苯分子容易形成大晶粒,并增强了晶粒之间的连续性。因此,用此种方法得到的器件性能要比 SiO₂ 表面没有经过任何修饰的器件载流子迁移率提高了 10 倍,漏电流降低了一个数量级。为有机晶体管方面提供了新的可供选择的修饰层,也为制备有机薄膜晶体管提供了良好的发展前景。

参 考 文 献:

[1] Crone B, Dodabalapur A, Lin Y Y, *et al.* Large-scale complementary integrated circuits based on organic transistors [J]. *Nature*, 2000, 403 (6769):521-523.
 [2] Klauk H, Zschieschang U, Pflaum J, *et al.* Ultralow-power organic complementary circuits [J]. *Nature*, 2007, 445 (7129):745-748.
 [3] Sekitani T, Noguchi Y, Hata K, *et al.* A rubberlike stretchable active matrix using elastic conductors [J]. *Science*, 2008, 321 (5895):1468-1472.
 [4] DeLongchamp D M, Kline R J, Lin E K, *et al.* High carrier mobility polythiophene thin films: structure determination by experiment and theory [J]. *Adv. Mater.*, 2007, 19 (6):833-837.
 [5] Yan H, Chen Z H, Zheng Y, *et al.* A high-mobility electron-transporting polymer for printed transistors [J]. *Nature*, 2009, 457 (7230):679-686.

- [6] Cho J H, Lee J, Xia Y, *et al.* Printable ion-gel gate dielectrics for low-voltage polymer thin-film transistors on plastic [J]. *Nat. Mater.*, 2008, 7 (11):900-906.
- [7] Tsao H N, Cho D M, Park I, *et al.* Ultrahigh mobility in polymer field-effect transistors by design [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133 (8):2605-2612.
- [8] Sun X N, Di C A, Liu Y Q. Engineering of the dielectric-semiconductor interface in organic field-effect transistors [J]. *J. Mater. Chem.*, 2010, 20: 2599-2611.
- [9] Smith J, Hamilton R, McCulloch I, *et al.* Solution-processed organic transistors based on semiconducting blends [J]. *J. Mater. Chem.*, 2010, 20: 2562-2574.
- [10] 汪梅林,张其国,郑永亮,等. 有机薄膜晶体管阵列面向电子纸像素设计 [J]. *液晶与显示*, 2012,27(1):38-42.
- [11] 陈世琴,陈梦婕,邱龙臻. 石墨烯电极有机薄膜晶体管研究 [J]. *液晶与显示*, 2012,27(5):595-598.
- [12] 冯魏良,黄培. 柔性显示衬底的研究及进展 [J]. *液晶与显示*, 2012,27(5):599-607.
- [13] Lin Y Y, Gundlach D J, Nelson S F, *et al.* Stacked pentacene layer organic thin-film transistors with improved characteristics [J]. *IEEE Electron Device Letters*, 1997, 19(12): 606-608.
- [14] Klauk Hagen, Halik Marcus, Zschieschang Ute, *et al.* High mobility polymer gate dielectric pentacene thin film transistors [J]. *J. Appl. Phys.*, 2002, 92(9): 5259-5263.
- [15] Yusaku Kato, Shingo Iba, Ryohei Teramoto, *et al.* High mobility of pentacene field-effect transistors with polyimide gate dielectric layers [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 84(19): 3789-3791.
- [16] Yoneya N, Noda M, Hirai N, *et al.* Reduction of contact resistance in pentacene thin-film transistors by direct carrier injection into a few-molecular-layer channel [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004,85(20):4663-4665.
- [17] Yang S Y, Shin K, Park C E. The effect of gate-dielectric surface energy on pentacene morphology and organic field-effect transistor characteristics [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2005, 15(11):1806-1814.
- [18] Choi D, Ahn B, Kim S H, *et al.* High-performance triisopropylsilylethynyl pentacene transistors via spin coating with a crystallization-assisting layer [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2012, 4(1):117-122.

《液晶与显示》关于作者署名的通告

针对目前论文署名比较随便,论文作者要求增减合著者或改变排名顺序的情况时有发生,本刊编辑部特提请文章作者注意:论文署名是一件十分严肃的事情。在论文上署名的作者应为参与论文撰写或对论文所涉及的研究工作有贡献的人,所有署名作者均应对文章内容负责。凡合著的文章,投稿前应仔细斟酌,考虑周全,并征得所有合作者的同意,同时应写明联系人。署名及排序在投稿后确实需要改变时,应由联系人向编辑部出示有关合著者同意并签名(盖章)的函件。否则,编辑部有权拒绝其要求。

《液晶与显示》编辑部