

高分子有机场效应晶体管中半导体薄膜 结晶行为及微观结构变化的研究*

田雪雁¹⁾ 赵谏玲^{1)†} 徐征¹⁾ 姚江峰²⁾ 张福俊¹⁾ 贾全杰³⁾ 陈雨³⁾ 樊星¹⁾ 龚伟¹⁾

1) (北京交通大学光电子技术研究所发光与光信息技术教育部重点实验室, 北京 100044)

2) (北京北旭电子玻璃有限公司, 北京 100016)

3) (中国科学院高能物理研究所, 北京 100049)

(2010年4月4日收到; 2010年6月24日收到修改稿)

为了探索高分子有机场效应晶体管 (OFET) 中高分子自组织机理与电荷传输的关联性, 采用同步辐射掠入射 X 射线衍射技术研究了高分子 OFET 中以高度区域规则的聚(3-己基噻吩) (RR-P3HT) 为代表的半导体层的结晶行为及微观结构组织变化, 及其引起的高分子半导体电荷传输机理. 研究发现, 采用自组装单分子层 (SAMs) 技术进行界面修饰, 可以完善绝缘层与 RR-P3HT 半导体层之间的界面效果. SAMs 的形成改善了界面, 可以有效地控制上层 RR-P3HT 半导体层的结晶性及微观结构, 使较多的噻吩环面垂直于衬底、得到 π - π 堆积方向平行于衬底的二维微晶薄片结构, 这种微观结构有效地形成了二维共轭电荷传输通道, 完善了在 RR-P3HT 工作层生长过程中的自组织机理; 并且对于 RR-P3HT 半导体工作层来说, 慢速生长过程比快速生长过程更有利于有效的二维共轭微晶薄片生长, 更能完善 RR-P3HT 工作层生长过程中的自组织机理.

关键词: 高度区域规则的聚(3-己基噻吩)有机场效应晶体管, 同步辐射掠入射 X 射线衍射, 自组织机理, 微观结构

PACS: 72.20. Fr, 72.20. Jv, 72.80. Le

1. 引言

目前在有机场效应晶体管 (OFET) ^[1-3] 的研究领域内, 对绝缘层与有机层之间进行界面修饰, 绝缘层上形成自组装单层膜 (self-assembled monolayers, SAMs) 和多层薄膜的研究, 成为提高 OFET 场效应电学性能及改善 OFET 器件性能的主要手段^[3-6]. 工艺上通常利用浸泡或热蒸发方式让栅绝缘层上形成烷基氯硅烷、烷氧基硅烷 SAMs. 借用这种表面处理, 可以使表面自由能降低, 减少表面粗糙度, 减少有源层与绝缘层之间的缺陷, 使得有机分子能在绝缘层上排列得很好, 进一步提高迁移率, 降低工作电压及漏电流. 这种自组装修饰手

段同时也成为改善高分子 OFET 性能的热点技术. 在 OFET 研究领域中, 通过化学修饰改善界面性能也是一种提供高分子 OFET 性能的有效途径. 但是对于这些化学修饰手段所导致的有机半导体工作层微晶粒结构的变化, 在已有的文献中很少涉及或不完整.

为了提高高分子 OFET 器件性能^[7], 突破之前高分子薄膜中微观结构受非晶区域的控制, 最大化地加大分子链内与分子链间 π - π 堆积方向平行于衬底的排列方式, 完善高分子薄膜自组织过程, 从有机半导体工作层本身的分子排列与取向来解决高分子 OFET 器件性能较低的问题^[8-11], 有机半导体工作层微晶粒结构的变化研究, 从分子内部排列机理去解释物理器件机理的改善, 为设计高性能的

* 国家自然科学基金 (批准号: 60978060, 10974013, 10804006, 10774013)、高等学校博士学科点专项科研基金 (批准号: 20090009110027, 20070004024)、高等学校博士学科点专项科研基金 (新教师基金课题) (批准号: 20070004031)、北京市科技新星计划 (批准号: 2007A024)、北京市自然科学基金 (批准号: 1102028)、国家杰出青年科学基金 (批准号: 60825407) 和国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2010CB327705) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: slzhao@bjtu.edu.cn

高分子 OFET 器件提供理论依据显得尤为关键,而这也正是高分子 OFET 的研究焦点及难点.

由于有机材料的结晶、取向及缺陷程度(由结晶状况导致的)受很多因素的影响,尤其是高分子 OFET 中的半导体薄膜结晶性特别弱,基本上处于非晶状态,只有少量区域存在类似多晶微晶粒薄片状态,所以需要俘获这种结晶信号较弱、薄膜厚度较薄(几十纳米左右及其以下)的有机高分子半导体薄膜的微观结构变化,常规的 X 射线衍射技术已经不能满足. 我们利用掠入射 X 射线衍射(GIXRD)技术^[12-15]表征所要研究的有机高分子半导体材料 RR-P3HT(高度区域规则的聚(3-己基噻吩))薄膜工作层的结晶行为(晶型、取向、结晶度等物理量),探讨 RR-P3HT 半导体薄膜的微观结构组织过程及变化,以及这些行为对 RR-P3HT 自组织过程的影响及其引起 RR-P3HT 半导体电荷传输机理. 这种探索工作为解决当前高分子 OFET 的理论机理研究提供了一条新思路. 工作中采用分子自组装技术完善绝缘层与有机半导体层之间界面的改性效果,使用两种不同方式的溶液沉积薄膜(快速生长方法-旋涂法和慢速生长方法-滴膜法),研究了界面修饰与不同液相制膜方法所导致的有机高分子半导体薄膜微观自组织的变化及其引起的二维电荷传输机理,为设计高性能的高分子 OFET 的器件提供了理论依据.

2. 实验

本工作的有机高分子半导体工作层材料选取重分子量的及高头对尾(HT)比重的 RR-P3HT,购

自美国 Sigma-Aldrich 公司. 化学结构如图 1 所示,分子式为 $(C_{10}H_{18}S)_n$. 熔点(T_m)为 238 °C, 平均分子量 M_n 约 $64000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, 头对尾的立体规则度超过 98.5%. RR-P3HT 具有可溶性较好、机械性能好、热稳定性高及较佳的电学性能等优点.

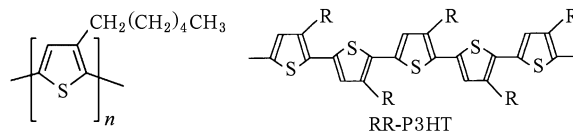


图 1 RR-P3HT 的化学结构

2.1. 器件的制作

实验流程见图 2, 所制备的器件直接对应于底栅顶接触的高分子 OFET 器件结构, 如图 3 所示.

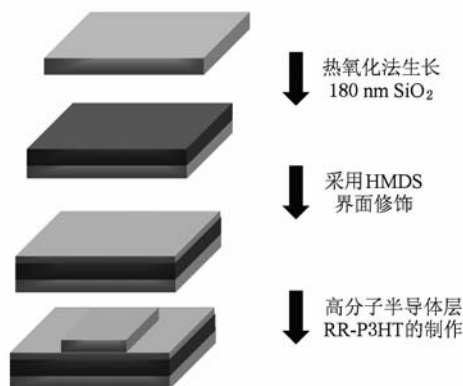


图 2 实验基本流程图

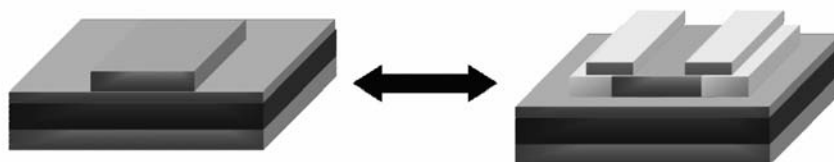


图 3 实验器件结构对应于底栅顶接触的 OFET 结构

具体实验步骤如下:

步骤 1 清洗硅晶圆, 制备热二氧化硅栅绝缘层. 首先将高掺杂的 p-硅片 Si (100) ($5-10 \Omega\cdot\text{cm}$, 厚度为 $510 \mu\text{m} \pm 10 \mu\text{m}$), 按以下步骤进行清洗: 首先采用 DHF ($\text{HF} + \text{H}_2\text{O}$) 清洗技术去除晶圆片的金属杂质; 然后采用标准清洗 (RCA 清洗) 方法: 标准清洗 1 (SC-1 , $\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$) 及标准清洗 2 (SC-2 , $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$), 去除晶圆片表面的

有机和无机残留物. 每个具体步骤大约持续 15—30 min, 并且随后都采用去离子水冲洗杂质, 采用氮气吹干.

将硅晶圆按上述步骤清洗后, 紧接着采用热氧化法(干氧化法)制备了 180 nm 的 SiO_2 栅绝缘层. 具体步骤为, 高温炉升温等待时, 往管内通氮气进行清洗并将其温度设置在约 800 °C, 在继续通氮气的情况下, 将石英舟慢慢推入至反应室以防止温度

变化引起硅片翘曲变形. 当硅片进入反应室后, 以 10—20 °C/min 的速度升高炉温, 达到工艺处理所需温度后, 在氮气流下保持 10 min 以稳定其温度, 之后通入干氧气或含氯气的混合气体并停止通氮气. 在氧气流动的过程中, 氧化膜生长 7 h, 达到规定的厚度 180 nm, 停止供氧. 并在工艺设定温度下通氮气约 30 min 对硅片进行氧化后退火处理, 最后慢慢降温至室温, 取出石英舟和晶片.

步骤 2 SAMs 修饰层的制备及发生的化学反应 修饰材料采用六甲基二硅胺烷 (hexamethyldisilazane, HMDS), 分子式为 $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHSi}(\text{CH}_3)_3$, 购自美国 Sigma-Aldrich 公司. 在制备好的热氧化的 180 nm SiO_2 上进行绝缘层表面修饰. 采用旋涂的方法直接得到 HMDS 界面修饰层, HMDS

的浓度为 100%, 旋涂的速度为 5000 r/min, 持续时间为 60 s, 然后把制备好的样品放入 60 °C 的真空烘箱内处理 26 h, 形成 HMDS SAMs, 其介电常数为 2.27, 厚度约为 2 nm. 为了研究修饰层对高分子微晶结构的影响, 制作了一批没有进行过修饰的样品, 以做比较.

工作中采用 HMDS 进行界面的化学修饰. 界面修饰前后, 在 SiO_2 薄膜与空气界面上发生了两种化学反应^[16], 图 4 为 HMDS 对热氧化的 SiO_2 界面修饰前后的化学变化过程示意图. 在修饰前, 因为热氧化的 SiO_2 具有明显的亲水性, 通常情况下会与空气中的水发生吸附反应, 在其表面形成了甲硅醇基团 $\equiv\text{SiOH}$, 即

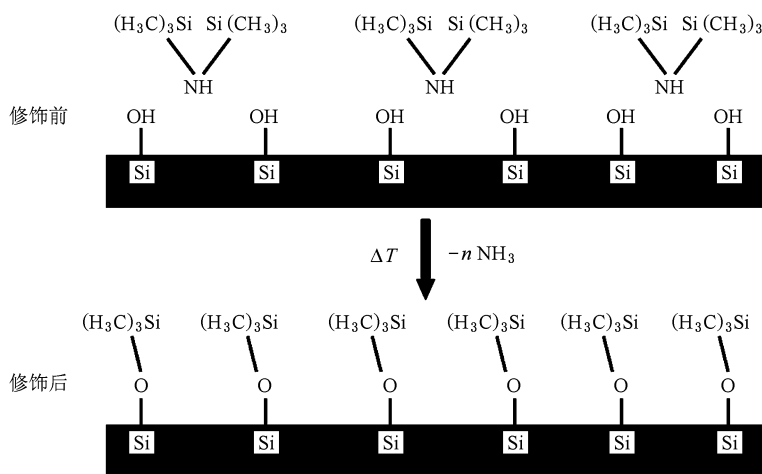
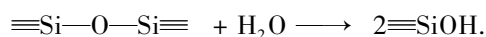
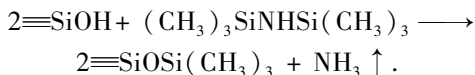


图 4 HMDS 界面修饰前后 SiO_2 绝缘层与有机半导体层界面化学变化过程

而采用 HMDS 修饰界面后, 其与存在于热氧化的 SiO_2 表面亲水性的甲硅醇 $\equiv\text{SiOH}$ 发生化学反应, 即



修饰界面过程实质上是利用 HMDS 中甲基基团 ($-\text{CH}_3$) 取代 SiO_2 表面层甲硅醇中的羟基基团 ($-\text{OH}$), 形成近似单分子网状结构的非极性疏水层. 这是一个从亲水性变为疏水性的过程, 而表面能相应地是从高到低的变化过程^[17,18], 这种变化将可能对后期 RR-P3HT 有机半导体工作层的生长造成极大的影响.

步骤 3 有机高分子 RR-P3HT 半导体层的制备 绝缘层表面修饰后, 为了研究不同制膜方式对自组织微观结构的变化, 我们采用两种不同的溶液

沉积薄膜方式制备了 RR-P3HT 工作层: 快速生长的方法——旋涂法 (spin-coating method) 及慢速生长的方法——滴膜法 (drop-casting method), 制备方法如图 5 所示.

采用氯仿为溶剂配制 RR-P3HT 溶液, RR-P3HT 溶液浓度为 2.5 mg/mL. 首先采用旋涂法, 旋涂的速度为 2000 r/min (RR-P3HT 溶液浓度为 2.5 mg/mL, 移液器剂量为 20 μL , 持续时间为 60 s, 即可得到一批旋涂法样品, 薄膜厚度大约为 40 nm; 然后再采用滴膜法制备高分子 RR-P3HT 工作层, 把均速滴好的薄膜 (RR-P3HT 溶液浓度为 2.5 mg/mL, 剂量为 20 μL), 置于洁净有盖的培养皿中, 真空、室温放置至少 0.5 h, 待溶剂缓慢挥发后, 又可得到一批滴膜法样品, 薄膜厚度大约为 40—130 nm 之间.

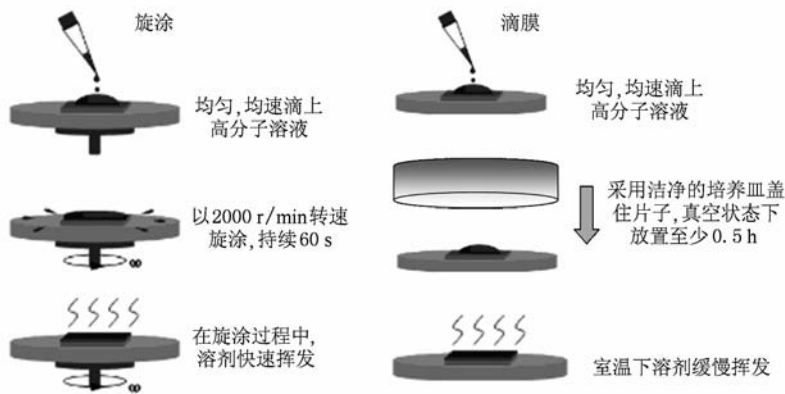


图5 快速沉积方法(旋涂法)及慢速沉积方法(滴膜法)的制备过程

2.2. 器件的测试

GIXRD 测试工作在中国科学院高能物理研究所北京正负电子对撞机国家实验室漫散射站的北京同步辐射装置 1 W1 A 光束线进行. 使用 Si(220) 晶体, 选择 1.54 Å 的单色光, 完成同步辐射光的单色化和水平聚焦功能. 实验采用面外模式, 也称高角模式进行测量, 探测器在垂直于样品表面的平面内转动, 在大角区 2θ 位于 3° — 30° 之间进行扫描得到薄膜中的面外结构信息. 根据公式 $\alpha_c = \sqrt{2\delta} = \lambda \sqrt{\frac{r_c \rho}{\pi}}$ (临界角 α_c 与 X 射线波长及介质的电子密度有关^[19]) 计算, 实验样品全反射的临界角为 0.18° , 而 SiO_2 全反射的临界角为 0.23° , 故对于所有样品实验所采用的掠入射角度为 0.3° ($\alpha = 0.3^\circ$), 稍微大于临界角 ($\alpha_c = 0.18^\circ$) 保证测到薄膜内部信息, 并且尽量获得靠近沟道层的信号, 如图 6 所示. 并采用不同掠入射角: $\alpha = 0.23^\circ, 0.30^\circ, 0.50^\circ$, 对样品不同深度的有机高分子薄膜结晶状况进行研究.

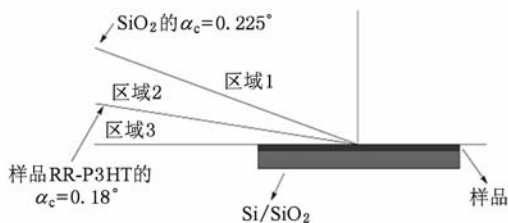


图6 通常理论上的掠入射 SiO_2 及 RR-P3HT 全反射的临界角

3. 结果与讨论

图 7 为在 HMDS 修饰界面及无修饰界面上旋涂法制备的有机高分子 RR-P3HT 薄膜的 GIXRD 图

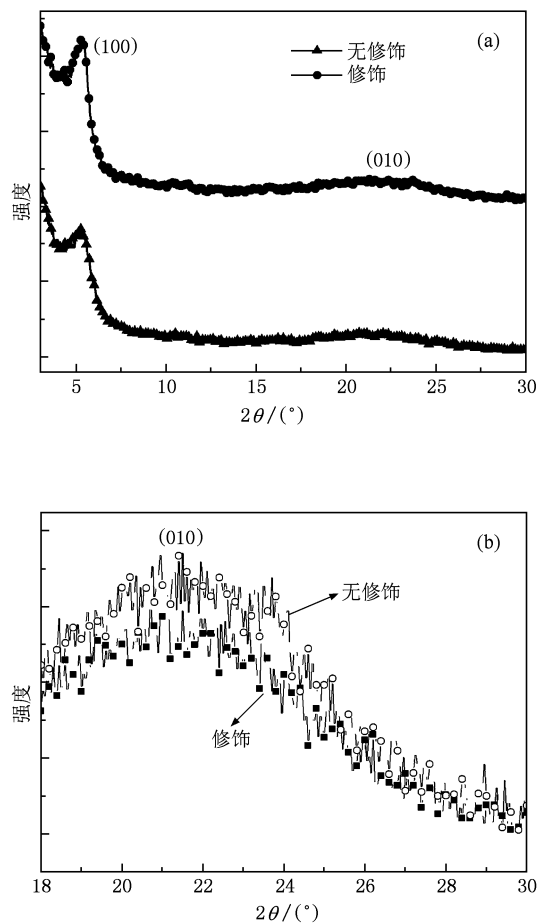


图7 RR-P3HT 薄膜的 GIXRD 图谱 (a) 于 HMDS 修饰界面及无修饰界面上旋涂法制备的有机高分子 RR-P3HT 薄膜的 GIXRD 图谱, (b) 2θ 在 18° — 30° 之间的 (010) 衍射峰的 GIXRD 比较图谱 (面外模式测量, 掠入射角为 $\alpha = 0.30^\circ$)

谱. 测量采用面外模式, 掠入射角设定为 $\alpha = 0.30^\circ$. 由图 7 可知, 无论绝缘层是否经过 HMDS 修饰, 在上面制备的 RR-P3HT 薄膜都得到了 (100) 衍射峰 ($2\theta = 5.30^\circ$ 和 $2\theta = 5.25^\circ$) 及 (010) (都为 2θ

= 22°) 衍射峰. 这表明实验里所制作的器件, 其有机高分子 RR-P3HT 半导体工作层薄膜都为二维取向的微晶粒薄片; 从已有的研究表明^[9, 10, 20-23], (100) 衍射峰的出现代表着二维微晶粒结构, 其噻吩环面垂直于衬底, 如图 8(a) 所示, 其分子链内与分子链间(形成的 π - π 堆积方向平行于衬底)都可

以传输电荷, 在 RR-P3HT OFET 中有利于载流子的传输; 而(010) 衍射峰则说明, 相对于基底来说, 其噻吩环面平行于基底, 分子链间形成的 π - π 堆积方向垂直于衬底, 如图 8(b) 所示, 只有分子链内为主要传输途径, 在 RR-P3HT OFET 中限制了载流子的传输.

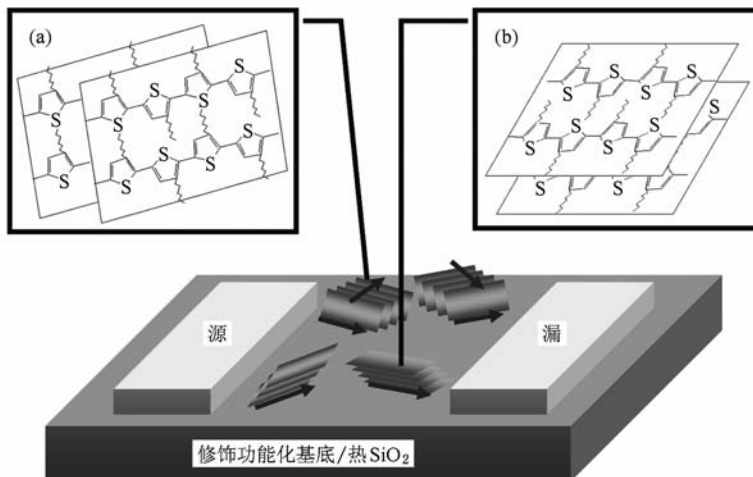


图8 高分子 OFET 中 RR-P3HT 高分子薄膜的自组织形成过程中的微晶粒取向示意图 (a) 噻吩环面垂直于衬底, (b) 噻吩环面平行于衬底

从图 7(a) 中可以看出, 在热氧化的 SiO₂ 上, 采用 HMDS 进行表面修饰后的样品较未修饰的样品的(100) 衍射峰较强, 并且衍射峰比较尖锐; 而从图 7(b) 可以清楚地看到, 采用 HMDS 进行表面修饰后的样品较未修饰的样品的(010) 衍射峰变弱. 说明采用 HMDS 进行绝缘层界面修饰后, 由于形成 SAMs, 旋涂法制备的 RR-P3HT 有机半导体薄膜较未修饰的样品, 形成的噻吩环面垂直于基底、 π - π 堆积方向平行于衬底二维微晶粒薄片结构较多, 微晶粒薄片的晶粒结构较好.

图 9 为经 HMDS 修饰界面及无修饰界面上滴膜法制备的有机高分子 RR-P3HT 薄膜 GIXRD 图谱 (测量采用面外模式, 掠入射角设定为 $\alpha = 0.30^\circ$). 从图 9 中可以观察到, 无论是绝缘层通过 HMDS 修饰还是未修饰的 RR-P3HT 薄膜, 都得到了(100) 衍射峰($2\theta = 5.40^\circ$), (200) 衍射峰($2\theta = 10.75^\circ$), (300) 衍射峰($2\theta = 16.2^\circ$) 及(010) 衍射峰($2\theta = 22^\circ$); 对应的面间距分别为 $d = 16.35, 8.22, 5.46, 4.03 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$) ($d = \lambda/2\sin\theta$).

从图 9 中可以看出, 在热氧化的 SiO₂ 上, 采用 HMDS 进行表面修饰后的样品的(100) 衍射峰比未

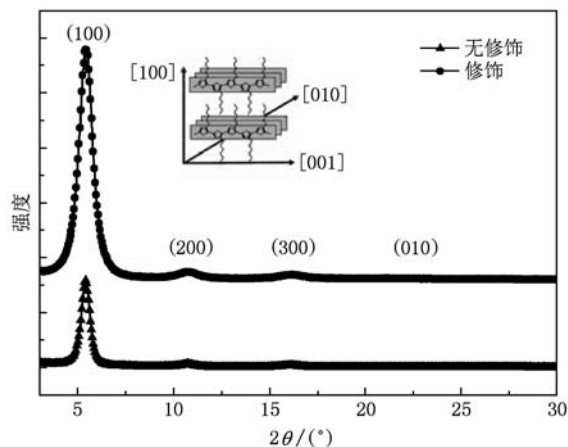


图 9 滴膜法制备的有机高分子 RR-P3HT 薄膜的 GIXRD 图谱 面外模式测量, 掠入射角为 $\alpha = 0.30^\circ$, 溶液浓度为 2.5 mg/mL

修饰的样品的(100) 衍射峰强好几倍; 说明采用 HMDS 进行绝缘层界面修饰后, 由于形成 SAMs, 滴膜法制备的 RR-P3HT 有机半导体薄膜与未修饰的样品比较, 形成的噻吩环面垂直于基底、 π - π 堆积方向平行于衬底二维微晶粒薄片结构较多, 微晶粒薄片的晶粒结构较好.

通过以上 GIXRD 测试,验证了采用 HMDS 对 SiO₂ 绝缘层进行界面修饰后,可以诱导 RR-P3HT 半导体薄膜二维微晶粒薄片结构向期望情况进行取向生长(如图 10 所示),可以有效地控制 SiO₂ 上

层 RR-P3HT 有机半导体工作层薄膜的结晶性及微晶结构,完善高分子 RR-P3HT 工作层生长过程中的自组织机理.这些工作为提高 RR-P3HT OFET 器件性能提供了一种重要的途径.

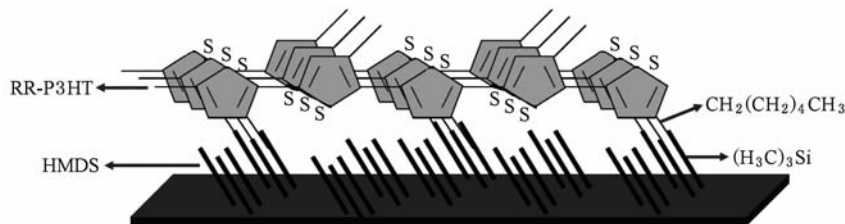


图 10 界面修饰后 RR-P3HT 有机半导体薄膜生长示意图

为了进一步研究修饰后有机高分子 RR-P3HT 薄膜的内部晶粒结构情况,采用不同掠入射角($\alpha = 0.23^\circ, 0.30^\circ, 0.50^\circ$)测试了有机高分子 RR-P3HT 薄膜不同深度的微晶粒结晶情况.当 X 射线的掠入射角大于介质材料的全反射的临界角($\alpha > \alpha_c$)时, L

$$= \frac{\sin \alpha}{2\mu}$$

穿透深度取决于样品的线吸收系数 $\mu^{[24]}$,

从公式中可以推测出,当掠入射角很小时,在一定的线吸收系数下,入射深度正比于掠入射角,故随掠入射角的增大测试到的薄膜深度依次增加.图 11 为采用不同掠入射角($\alpha = 0.23^\circ, 0.30^\circ, 0.50^\circ$)对在修饰界面上的采用滴膜法制备的有机高分子 RR-P3HT 薄膜测试的 GIXRD 图谱.在实验中于绝缘层修饰界面上,滴膜法制备的有机高分子 RR-P3HT 薄膜厚度较厚,大约在 40—130 nm 之间;图 11 中显示出,随着掠入射角($\alpha = 0.23^\circ, 0.30^\circ, 0.50^\circ$)的增大,即随着深度的加大,获得的(100)衍射峰($2\theta = 5.40^\circ$)信号逐渐增强.这是因为经过修饰界面后,形成了良好的界面修饰层——HMDS SAMs,这种分子排列规整的有机单分子层,为高分子 RR-P3HT 半导体薄膜层的生长提供了良好的界面,所以接近修饰层的高分子 RR-P3HT 薄膜下层的微晶粒生长比较顺利,比上层依次堆积生长的微晶粒薄片结晶状况要好.并且不同深度的薄膜结晶(100)衍射峰峰位没有变化,其对应的晶面间距一致, $d = 16.35 \text{ \AA}$.说明薄膜内部微晶薄片的自组装形成过程较完善,获得了排列较为一致的 RR-P3HT 高分子薄膜结构^[25],如图 12 所示.

根据上述实验结果分析,在修饰界面上,滴膜法制备的有机高分子 RR-P3HT 薄膜越是靠近 RR-P3HT 薄膜下层,也就是修饰层上方,薄膜微晶粒薄

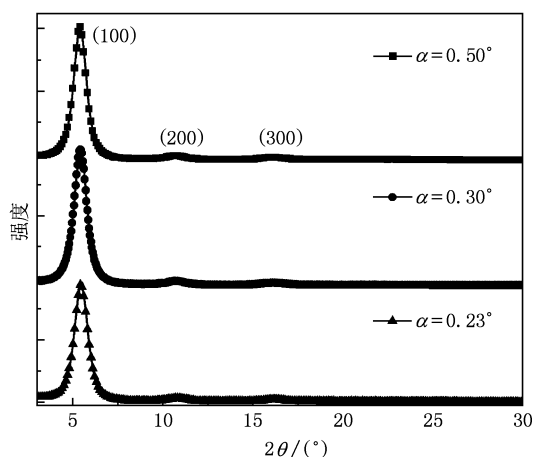


图 11 修饰界面上滴膜法制备的有机高分子 RR-P3HT 薄膜的 GIXRD 图谱 掠入射角 $\alpha = 0.23^\circ, 0.30^\circ, 0.50^\circ$

片结构越理想.故可以初步推测,处于修饰层之上、半导体薄膜下部的沟道内生长的微晶粒取向应该良好,排列也可能较为理想(沟道为绝缘层与有机高分子半导体层界面层处,有机高分子半导体层内 5 nm, 1—2 分子层范围内)^[5].

为了研究不同高分子液相制膜方式引起的自组织微观结构的变化,我们采用了快速生长法——旋涂法及慢速生长法——滴膜法制备 RR-P3HT 工作层.图 13 为于无修饰界面上旋涂法及滴膜法分别制备的有机高分子 RR-P3HT 薄膜 GIXRD 图谱(面外模式,掠入射角为 $\alpha = 0.30^\circ$).从图 13 中可以看出,在热氧化的 SiO₂ 上,滴膜法制备的样品的(100)衍射峰比旋涂法制备样品的(100)衍射峰明显强好多倍;而从图 13 的内插图中可以清楚地看到滴膜法制备的样品的(010)衍射峰比旋涂法制备的样品的(010)衍射峰弱;并且滴膜法制备的样品中(200)衍

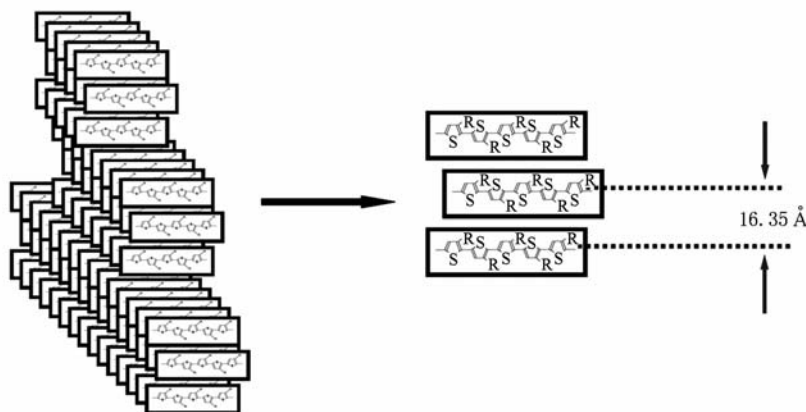


图 12 修饰界面上滴膜法制备的有机高分子 RR-P3HT 薄膜内部微晶粒薄片的排列示意图

射峰和(300)衍射峰也较强.

图 13 表明采用滴膜法制备的 RR-P3HT 有机半导体薄膜较旋涂法制备的样品形成的噻吩环面垂直于衬底,有利于载流子传输的二维共轭薄片结构较多,即如图 14 中“edge-on”^[10, 26]的微晶粒薄片结构比重较大,这些薄片相对于基底来说,其噻吩环面垂直于衬底,分子链内与分子链间都可以传输电荷;而如图 14 中“face-on”的微晶粒薄片结构比重较少,它们相对于基底来说,其噻吩环面平行于基底,分子链间形成的 π - π 堆积方向垂直于衬底,只有分子链内为主要电荷传输途径;故从 GIXRD 图谱分析结果可以推测,从高分子 RR-P3HT 的生长过程中自组织引起的结晶性结构来说,采用慢速生长滴膜法制备的 RR-P3HT 薄膜,比采用快速生长薄膜旋涂法更容易得到更多更好的二维共轭微晶粒薄片结构,形成更好的二维共轭电荷传输通道,更能完善高分子 RR-P3HT 工作层生长过程中的自组织机理.

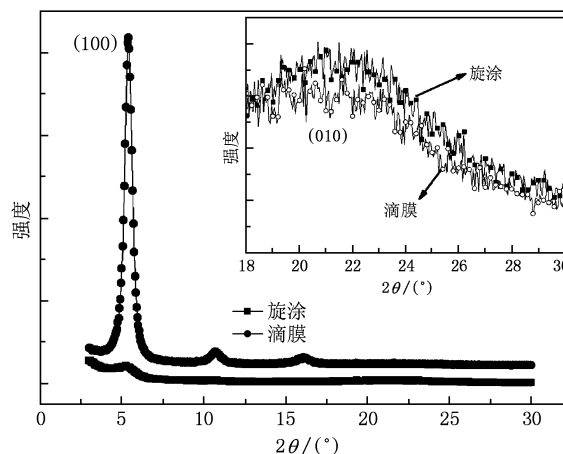


图 13 无修饰界面上旋涂法及滴膜法分别制备的有机高分子 RR-P3HT 薄膜 GIXRD 图谱 内插图为 2θ 在 18° — 30° 之间的 (010) 衍射峰的 GIXRD 比较图谱 (面外模式, 掠入射角为 $\alpha = 0.30^\circ$)

4. 结 论

利用同步辐射 GIXRD 技术,研究了 RR-P3HT OFET 中 RR-P3HT 工作层薄膜结晶行为及微观结构的变化,验证了以下三个方面的问题.

1) 从上层 RR-P3HT 有机半导体工作层薄膜的微观结构变化验证了分子自组装技术可以有效地改善绝缘层与有机半导体层之间的界面. GIXRD 测试结果表明采用 HMDS 进行绝缘层界面修饰后,滴膜法或者旋涂法制备的 RR-P3HT 有机半导体薄膜较未修饰的样品形成的噻吩环面垂直于基底, π - π 堆积方向平行于衬底二维微晶粒薄片结构较多,微

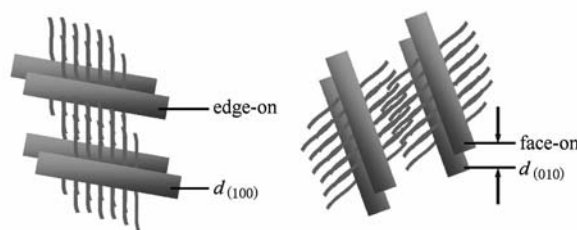


图 14 RR-P3HT 高分子薄膜的自组织形成过程中的微晶粒结构取向示意图谱

晶粒薄片的晶粒结构较好,形成了有效的二维共轭电荷传输通道. 实验结果表明通过合理的绝缘层与高分子有机工作层之间的界面修饰,这种 SAMs 的形成改善了界面,可以有效地控制上层 RR-P3HT 有机半导体工作层薄膜的结晶性及微观结构,完善了

在分子 RR-P3HT 工作层生长过程中的自组织机理.

2) 采用不同掠入射角 ($\alpha = 0.23^\circ, 0.30^\circ, 0.50^\circ$) 测试有机高分子 RR-P3HT 薄膜不同深度的微晶粒结晶情况. 实验结果表明, 经过修饰界面后, 形成了良好的界面修饰层, 这种分子排列规整的 HMDS SAMs, 为高分子半导体薄膜层的生长提供了良好的界面, 所以接近修饰层的 RR-P3HT 薄膜下层的微晶粒生长比较顺利, 比上层依次堆积生长的微

晶粒薄片结晶状况要好. 并且初步推测样品中处于修饰层之上、半导体薄膜下部的沟道层及其附近生长的微晶粒取向应该良好, 排列可能也较为理想.

3) 实验结果表明对于有机高分子半导体薄膜来说, 慢速生长过程(滴膜法)比快速生长过程(旋涂法)更有利于二维共轭微晶粒薄片结构薄膜的生长, 更容易得到有效的二维共轭电荷传输通道, 完善高分子 RR-P3HT 工作层生长过程中的自组织机理.

- [1] Yuan G C, Xu Z, Zhao S L, Zhang F J, Huang J Z, Huang J Y, Tian X Y, Xu X R 2008 *Chin. Phys. B* **17** 3822
- [2] Yuan G C, Xu Z, Zhao S L, Zhang F J, Jiang W W, Song D D, Zhu H N, Li S Y, Huang J Y, Huang H, Xu X R 2008 *Chin. Phys. B* **17** 1887
- [3] Tian X Y, Xu Z, Zhao S L, Zhang F J, Xu X R, Yuan G C, Li J, Sun Q J 2008 *Chin. Phys. B* **19** 018103
- [4] Killampalli A S, Engstrom J R 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 143125
- [5] DiBenedetto S A, Facchetti A, Ratner M A, Marks T J 2009 *Adv. Mater.* **21** 1407
- [6] Possanner S K, Zojer K, Pacher P, Zojer E, Schürerer F 2009 *Adv. Funct. Mater.* **19** 958
- [7] Siringhaus H 2009 *Proceedings of the IEEE* **97** 1570
- [8] Bao Z, Dodabalapur A, Lovinger A J 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 4108
- [9] Siringhaus H, Brown P J, Friend R H, Nielsen M M, Bechgaard K, Langeveld-Voss B M W, Spiering A J H, Janssen R A J, Meijer E W, Herwig P, de Leeuw D M 1999 *Nature* **401** 685
- [10] Lan Y K, Huang C 2008 *J. Phys. Chem. B* **112** 14857
- [11] Ong B S, Wu Y, Liu P, Gardner S 2004 *J. Am. Chem. Soc.* **126** 3378
- [12] Jiang X M, Jia Q J, Zheng W L, Liu P, Xi D C, Jiang Z M, Wang X 2000 *High Energy Phys. Nucl. Phys.* **24** 424 (in Chinese) [姜晓明、贾全杰、郑文莉、刘鹏、洗鼎昌、蒋最敏、王迅 2000 高能物理与核物理 **24** 424]
- [13] Cowley R A, Ryan T W 1987 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **20** 61
- [14] Gay J M, Stocker P, Rhemore F 1993 *J. Appl. Phys.* **73** 816
- [15] Fuoss P H, Liang K S, Eisenberger P 1989 *Synchrotron Radiation Research: Advances in Surface Science* (New York: Plenum Press)
- [16] Xia Z F, Qiu X L, Zhu J Q, Zhang Z W 2002 *Piezoelectrics and Acoustooptics* **24** 208 (in Chinese) [夏钟福、邱勋林、朱伽倩、张治文 2002 压电与声光 **24** 208]
- [17] McCulloch I, Heeney M, Bailey C, Genevicius K, Macdonald I, Shkunov M, Sparrowe D, Wagnger R, Zhang W, Chabinyc M L, Kline R J, McGehee M D, Toney M F 2006 *Nature Materials* **5** 328
- [18] Oss C J V, Giese Jr R F, Good R J 1990 *Langmuir* **6** 1711
- [19] Zhang J D, Mo Z S 2009 *University Chem.* **24** 1 (in Chinese) [张吉东、莫志深 2009 大学化学 **24** 1]
- [20] Kim D H, Park Y D, Jang Y, Yang H, Kim Y H, Han J I, Moon D G, Park S, Chang T, Chang C, Joo M, Ryu C Y 2005 *Adv. Funct. Mater.* **15** 77
- [21] Loo Y 2007 *AIChE Journal* **53** 1066
- [22] Kline R J, McGehee M D, Toney M F 2006 *Nature Materials* **5** 222
- [23] Chang J F, Sun B, Breiby D W, Nielsen M M, Sölling T I, Giles M, McCulloch I, Siringhaus H 2004 *Chem. Mater.* **16** 4772
- [24] Sun B, Kang C Y, Li R P, Liu Z L, Tang J, Xu P S, Pan G Q 2009 *Nucl. Tech.* **32** 492 (in Chinese) [孙柏、康朝阳、李锐鹏、刘忠良、唐军、徐彭寿、潘国强 2009 核技术 **32** 492]
- [25] Verilhac J M, Blevennec G L, Djurado D, Rieutord F, Chouiki M, Travers J P, Pron A 2006 *Synth. Met.* **156** 815
- [26] Yang H, LeFevre S W, Ryu C Y, Bao Z 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 172116

Crystallization and microstructure change of semiconductor active thin layer in polymer organic field-effect transistors*

Tian Xue-Yan¹⁾ Zhao Su-Ling^{1)†} Xu Zheng¹⁾ Yao Jiang-Feng²⁾
Zhang Fu-Jun¹⁾ Jia Quan-Jie³⁾ Chen Yu³⁾ Fan Xing¹⁾ Gong Wei¹⁾

1) (Key Laboratory of Luminescence and Optical Information of Ministry of Education, Institute of Optoelectronics Technology, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China)

2) (Beijing Asahi Glass Electronics Co., Ltd., Beijing 100016, China)

3) (Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

(Received 4 April 2010; revised manuscript received 24 June 2010)

Abstract

The crystallization and microstructure change of self-organization and the related conduction mechanisms of polymer semiconductor active thin layer in polymer organic field-effect transistors (OFET) are investigated by synchrotron radiation grazing incident X-ray diffraction (GIXRD) for understanding the relationships between polymer self-organization and charge carry. The change of the crystalline microstructure of RR-P3HT clarifies the effect of SAMs for improving the interface between the insulator layer and the organic semiconductor layer. The self-organization of RR-P3HT modified by SAMs improves the crystallization to pack form the thiophene rings along the perpendicular direction of substrate and results in that the π - π interchains are stacked to parallel the substrate. The two-dimensional charge transport is improved. Furthermore, we find that two-dimensional, conjugated, and self-organized crystalline lamellae are easier to gain with slow grown film than with fast grown film.

Keywords: regioregular poly(3-hexylthiophene) organic field-effect transistors, synchrotron radiation grazing incident X-ray diffraction, self-organization, microstructure

PACS: 72.20.Fr, 72.20.Jv, 72.80.Le

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 60978060, 10974013, 10804006, 10774013), the Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (Grant Nos. 200990009110027, 20070004024), the Research Fund for the Youth Scholars of the Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (Grant No. 20070004031), the New Star of Science and Technology Program of Beijing, China (Grant No. 2007A024), the Beijing Municipal Natural Science Foundation of China (Grant No. 1102028), the National Science Fund for Distinguished Young Scholars of China (Grant No. 60825407), and the National Basic Research Program of China (Grant No. 2010CB327705).

† Corresponding author. E-mail: slzhao@bjtu.edu.cn