

低栅极电压控制下带有 phenyltrimethoxysilane 单分子自组装层的有机薄膜晶体管场效应特性研究*

袁广才¹⁾²⁾ 徐 征¹⁾²⁾ 赵谏玲¹⁾²⁾ 张福俊¹⁾²⁾ 许 娜³⁾ 孙钦军¹⁾²⁾ 徐叙¹⁾²⁾

1) 北京交通大学光电子技术研究所, 北京 100044)

2) 北京交通大学发光与光信息技术教育部重点实验室, 北京 100044)

3) 北京交通大学理学院, 北京 100044)

(2008 年 11 月 6 日收到, 2008 年 12 月 8 日收到修改稿)

制作了底栅极顶接触有机薄膜晶体管器件, 60 nm 的 pentacene 被用作有源层, 120 nm 热生长的 SiO₂ 作为栅极绝缘层. 通过采用不同自组装修饰材料对器件的有源层与栅极绝缘层之间的界面进行修饰, 如 octadecyltrichlorosilane (OTS), phenyltrimethoxysilane (PhTMS) 来比较界面修饰层对器件性能的影响. 同时对带有 PhTMS 修饰层的 OTFTs 器件低栅极电压调制下的场效应行为及其载流子的传输机理进行研究. 结果得到, 当 $|V_{GS}| < 0.1$ V 时, 载流子在如此小的栅极电压调制下已经不能过多在半导体有源层与栅极绝缘层之间的界面处积聚, 使 OTFTs 器件的输出电流保持相对的平衡. 但是, 器件的调制栅压在 -0.001 V 时, 器件仍然有好的输出特性, 当 V_{DS} 为 -20 V 时, 器件的场效应迁移率为 3.22×10^{-3} cm²/Vs, 开关电流比为 1.43×10^2 , 阈值电压为 0.66 V.

关键词: 有机薄膜晶体管, 自组装单分子层, 场效应迁移率, 低栅极调制电压

PACC: 7340L, 7340T, 7360F, 7360L

1. 引 言

有机薄膜晶体管(OTFTs)之所以在最近的十几年里能够引起广泛的关注, 这主要源于它在柔性、大面积以及低成本电子器件上的潜在应用^[1-3]. 例如, 有机薄膜晶体管(OLED)、小型的电子标签以及射频气敏传感器等领域. 随着对 OTFTs 器件特性的研究, 其器件的场效应迁移率有较大幅度的改善, 而其特有的低温制备、大面积、廉价的优点, 将使它成为很好的现有非晶硅(a-Si TFT)及多晶硅薄膜晶体管(p-Si TFT)的替代产品^[4-6]. 近年来国际上有许多课题组就不同的有源层材料、绝缘层材料、电极材料以及不同的器件结构进行了广泛又有深度的研究. 对于 OTFTs 器件性能起决定性因素的主要有三个方面: 第一, 减少源漏电极与半导体有源层之间的电荷注入势垒; 第二, 半导体有源层与栅极绝缘层之间的

界面性质; 第三, 半导体有源层的成膜质量. 这三个方面直接影响到所制备 OTFTs 器件的性能. 对于半导体有源层与栅极绝缘层之间的界面, 主要采用自组装单分子层(SAM)来进行修饰, 文献报道广泛使用的材料有 octadecyltrichlorosilane (OTS), Hexamethyldisilazane (HMDS), 或者对栅极绝缘层的表面进行 O₂-plasma 处理^[7-9]. 通过这些处理过程, 使栅极绝缘层的表面具有不同的表面能, 从而来影响后续有机半导体有源层的沉积质量, 进而来影响器件的性能.

本文主要采用不同的修饰材料对栅极绝缘层与半导体层之间的界面进行修饰, 如 OTS, phenyltrimethoxysilane (PhTMS) 材料, 比较不同的 SAM 对器件的影响. 报道了采用 PhTMS SAM 的界面修饰层来改善 OTFTs 器件的性能, 并着重对低栅极电压调制下的 OTFTs 器件的场效应行为进行研究.

* 国家高技术研究发展计划(863)项目(批准号: 2006AA03Z0412)、国家自然科学基金(批准号: 10774013, 60576016)、北京交通大学优秀博士生科技创新基金(批准号: 48024)、教育部博士点基金(批准号: 20070004024)和博士点新教师基金(批准号: 20070004031)、北京市科技新星计划(批准号: 2007A024)、教育部留学回国科研启动基金和校基金(批准号: 2005SM057)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: zhengxu@bjtu.edu.cn or ygc219@126.com

2. 实 验

一个高掺杂的 p-Si 片被用作衬底, 在上面热生长一层 120 nm 厚的均匀的 SiO_2 薄膜. 在 OTFTs 器件中, 高掺杂的硅片被当作栅极, 而 SiO_2 薄膜被当作器件的栅极绝缘层. 整个 SiO_2/Si 基片被处理经过下列过程. 首先, 将基片放入浓硫酸和双氧水按体积比 3:1 的混合溶液中浸泡 45 min, 取出经去离子水处理 5 min, 而后再经丙酮和去离子水分别超声清洗 15 min, 最后经干燥的氮气吹干, 并且立即使用 OTS, PhTMS SAM 修饰材料分别溶于甲苯溶液中, 其体积比为 2.3%.

我们制作了底栅极顶接触的 OTFTs 器件. pentacene 被使用作为 OTFTs 器件的有源层. 通过掩模的方法, 使用热蒸发将 60 nm 厚的 pentacene 薄膜分别沉积到带有不同 SAM 修饰层的基片上. 整个过程的气压为 2×10^{-6} Pa, 沉积速度为 $0.6\text{--}0.8 \text{ \AA} \cdot \text{s}^{-1}$, 衬底温度为室温, 并且没有旋转; Pentacene 药品纯度为 99.9%, 没有经过任何的后续加工处理. 60 nm 源漏电极 (Au) 通过掩模的方法被沉积到 Pentacene 有源层之上, 带着一个 $64 \mu\text{m}$ 的沟道长度 (L) 和 $1000 \mu\text{m}$ 沟道宽度 (W). 源漏电极的掩模过程是在气压为 2×10^{-6} Pa 的真空环境下进行的.

在测试方面我们采用 Keithley 4200 I - V , C - V 测量仪对 OTFTs 器件的电学性质进行表征; 通过原子力显微镜 (AFM) 对衬底及有源层的生长状况进行表

征, 所有的测量结果都是在室温、暗室中进行的.

3. 结果与讨论

我们通过掩模的方法制作了带有不同 SAM 修饰层的顶接触的 OTFTs 器件, 其器件的立体结构以及 SAM 修饰层材料的化学结构, 如图 1 所示.

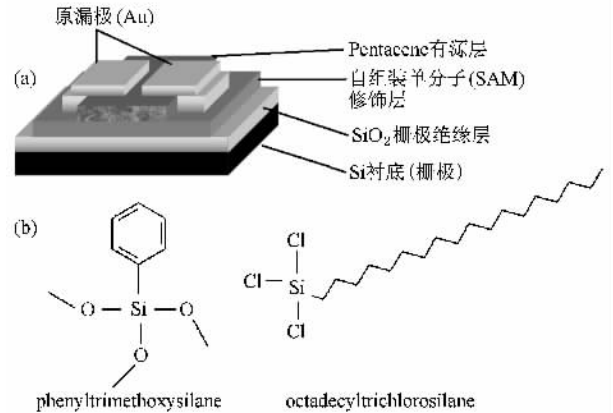
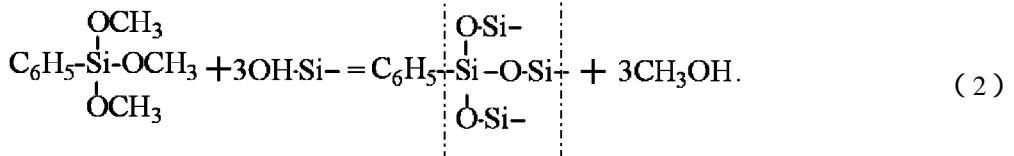
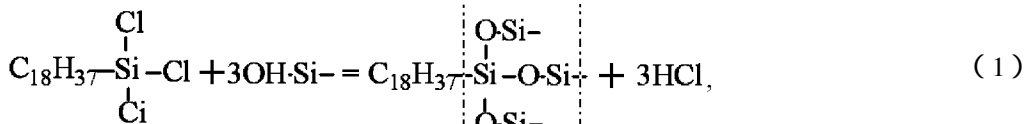


图 1 (a) 顶接触 OTFT 器件的立体结构示意图 (b) 自组装单分子 (SAM) 界面修饰层材料 OTS, $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{SiCl}_3$, PhTMS, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 的分子结构示意图

从图 1 中可以知道, 当我们将 OTS 和 PhTMS SAM 界面修饰层自组装到栅极绝缘层表面时, 其自组装修饰层的硅烷基团迅速与 SiO_2 绝缘层表面的 $[\text{—Si—OH}]$ 功能团发生强烈的化学作用, 其主要反应过程如下:



栅极绝缘层 SiO_2 由于抛光而导致表面的化学键受到破坏, 在表面的几个纳米的范围残留着一定的化学键能, 这样会使表面 $[\text{—Si—O—}]$ 键或者 $[\text{—O—Si—}]$ 键极易与外界环境中的 H_2O , O_2 发生化合反应, 使表面上的 $[\text{—Si—O—}]$ 键或者 $[\text{—O—Si—}]$

键以 $[\text{—Si—OH}]$ 键存在. 从界面的反应方程式 (1) 和 (2) 中的虚线部分可以知道, 当两种不同的 SAM 界面修饰层与栅极绝缘层的表面发生强烈的化学作用后, SAM 修饰层与栅极绝缘层之间都是以 $[\text{—O—Si—O—Si—}]$ 键的形式交连在一起的, 使界面形成

稳固的连接.这样,可以大大减少由于[—Si—OH]功能团而引起的表面缺陷态密度,降低表面陷阱对传导电荷的束缚,进而可以改善 OTFTs 器件的性能.我们对没有进行修饰以及带有 OTS,PhTMS SAM 界面修饰层栅极绝缘层 SiO₂的表面进行 AFM 测量,并得到三种不同的表面的粗糙度(RMS)分别是

0.35 nm,0.4 nm,0.3 nm.从实验数据可以得到,三种不同的栅极绝缘层的表面粗糙度分布在一个极小的范围内(0.3—0.5 nm),且互相之间相差很小,这样就可以排除 OTFTs 器件的性能的变化是由栅极绝缘层的表面粗糙度而引起的.

图2为在不同栅极绝缘层表面的热蒸发沉积生

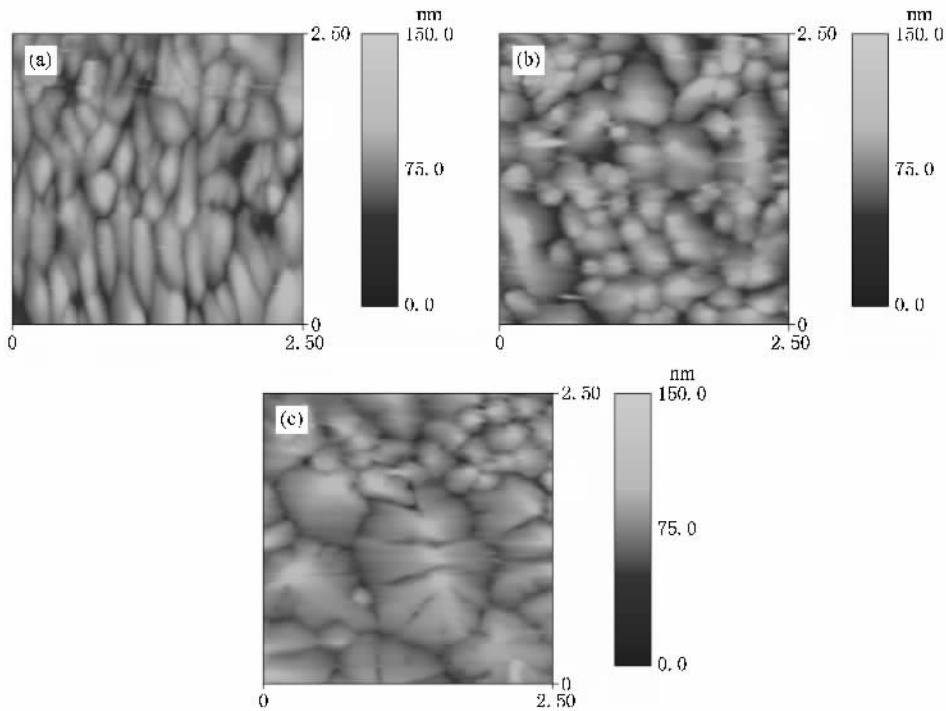


图2 不同衬底上 60 nm pentacene 薄膜的 AFM 图谱 (a) SiO₂/Si 衬底 (b) OTS/SiO₂/Si 衬底 (c) PhTMS/SiO₂/Si 衬底

长的 60 nm pentacene 薄膜的 AFM 图谱.从图中可以看出当使用 PhTMS SAM 界面修饰层后,pentacene 薄膜的晶粒尺寸明显比在 SiO₂/Si 和 OTS/SiO₂/Si 表面上生长的 pentacene 薄膜的晶粒尺寸大,其晶粒的直径大小约为 2.1 μm^[10-14].为了表征栅极绝缘层的介电性质,我们将三种不同的栅极绝缘层分别制成类三明治结构,上电极采用镁/银合金电极(Mg:Ag = 10:1),下电极采用高掺杂的 p 型硅片.使用 C-V 测量仪在 500 kHz 的频率下测得 SiO₂,OTS/SiO₂ 和 PhTMS/SiO₂ 栅极绝缘层单位面积电容分别是 10.82 nF/cm²,9.64 nF/cm² 和 8.57 nF/cm².我们采用的测试电极的面积为 4.98 × 10⁻² cm².

从 OTFTs 器件的输出和转移特性曲线中可以得

出,当我们所制备的 OTFTs 器件在一个较小的栅极电压调制下(V_{GS} 为 -2 V),器件仍有很好的饱和输出特性,器件的阈值电压都小于 1 V,分别为 -0.66 V(带有 PhTMS SAM)和 -0.64 V(带有 OTS SAM).从图 3(a)(b)可以看出,当器件在栅极电压 V_{GS} 为 -2 V 驱动电压 V_{DS} 为 -3 V 作用下,OTFTs 器件的饱和输出电流 I_{sat} 为 -4.8×10^{-10} A 和 -4.68×10^{-10} A.器件在 $V_{DS} = -20$ V 时,电流开关比(on/off)分别为 1.43×10^2 和 1.66×10^2 .而在带有没有修饰 SiO₂ 栅极绝缘的 OTFTs 器件 I_{sat} 和 on/off 分别为 -7.8×10^{-11} A 和 1.16×10^2 .从这实验结果可以得出,我们所制备的 PhTMS 修饰的 OTFTs 器件具有良好的低栅极电压小输出电流调制特性.

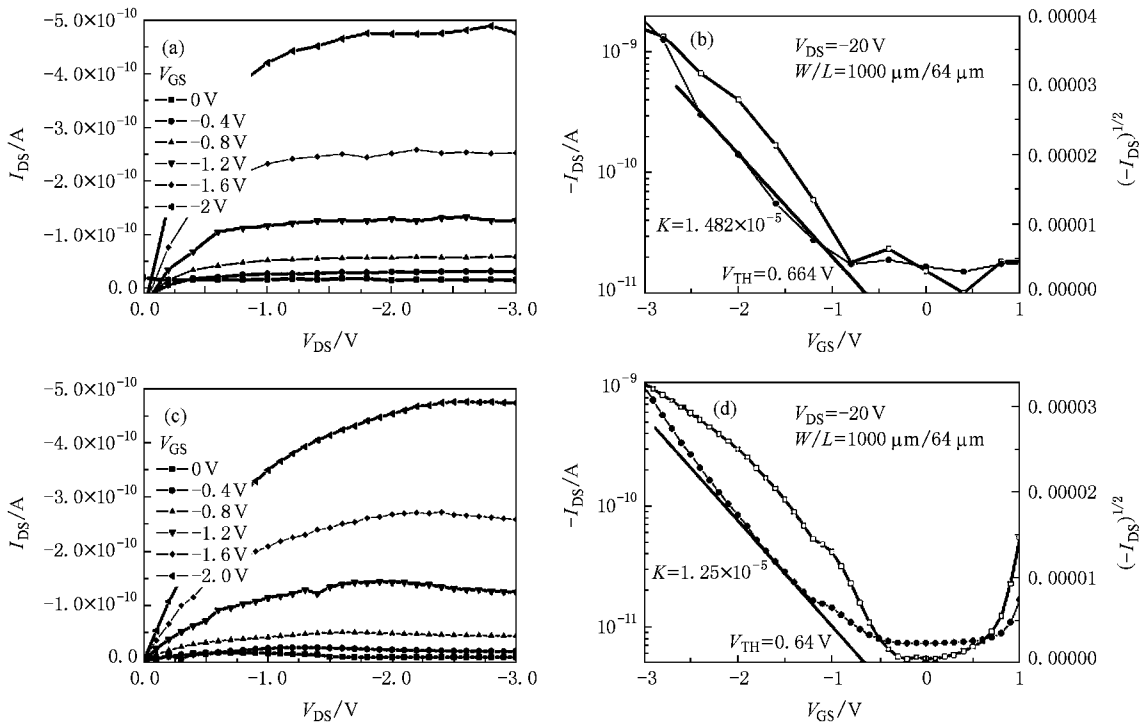


图3 带有不同界面修饰层的 OTFTs 器件的输出特性和转移特性曲线。(a)(b)为带有 PhTMS 界面修饰层 (c)(d)为带有 OTS 界面修饰层的 OTFTs 器件的电学性能

根据 OTFTs 器件在饱和区 $V_{DS} > (V_{GS} - V_{TH})$ 的工作特性,利用其饱和区的输出电流公式来计算 OTFTs 器件的场效应迁移率,其计算公式为

$$I_{DS} = \frac{WC_i}{2L} \mu_{EF} (V_{GS} - V_{TH})^2, \quad (3)$$

式中 I_{DS} 为器件的饱和输出电流, W , L 分别为器件导电沟道的宽度和长度, C_i 为栅极绝缘层的单位面积电容, μ_{EF} 为器件的场效应迁移率, V_{TH} 为器件的阈值电压^[15-18]。

从 OTFTs 器件在驱动电压 V_{DS} 为 -20 V 时的转移特性曲线我们可以知道,带有两种不同的界面修饰层材料 PhTMS, OTS 和未加修饰的 OTFTs 器件的阈值电压分别为 -0.66 V, -0.64 V 和 0.82 V。对 (3) 式求偏导,可以计算得到在低栅极电压驱动下 OTFTs 器件的场效应迁移率 μ_{EF} 分别为 3.22×10^{-3} cm^2/Vs , 2.04×10^{-3} cm^2/Vs 和 9.04×10^{-4} cm^2/Vs 。从计算结果我们可看出,当采用 PhTMS SAM 对栅极绝缘层进行修饰后,器件的场效应迁移率在如此小的栅极电压的情况下比使用 OTS 界面修饰层的器件提高了 1.5 倍。分析其机理主要有以下原因。一方面,如图 2 的 AFM 图谱所示,当采用 PhTMS 界面修饰层后 pentacene 成膜质量好,薄膜以台阶岛状分

布,晶粒直径尺寸约为 $2.1 \mu\text{m}$,相对于在 OTS/SiO₂ 以及没有进行任何修饰的 SiO₂ 绝缘层上生长的 pentacene 薄膜的晶粒尺寸要大很多(约为 $250-300$ nm)。这样就可以大大减少 OTFTs 器件沟道内电荷的陷阱缺陷,同时由于晶粒尺寸的增加也降低由于晶界而引起的载流子的散射效应,提高载流子在传导沟道内的运动速度,进而提高了器件的性能^[12,14]。另一方面,当我们采用 OTS 为界面修饰层时,硅烷基团与栅极绝缘层表面的 $[\text{—Si—OH}]$ 基团发生化合作用后,其与 SiO₂ 表面以 $[\text{—O—Si—O—Si—}]$ 键相结合,而修饰表面是以脂肪烷烃长链 $\text{—C}_{18}\text{H}_{37}$ 存在。当采用 PhTMS 界面修饰层后界面仍然以 $[\text{—O—Si—O—Si—}]$ 键结合,但是修饰表面是以芳香族的苯环 $\text{—C}_6\text{H}_5$ 存在。它与脂肪烷烃长链相比,首先可以与后续沉积的 pentacene 分子更好的结合(类似于籽晶),其更加有利于 pentacene 薄膜的结晶化。其次,由于 OTFTs 器件在工作状态下,器件的导电通道位于紧贴栅极绝缘层的界面处几个纳米的范围内,那么我们所采用的自组装单分子层(SAM)材料的长轴高度将直接影响到载流子在导电通道内的传输性能。从两种不同的修饰材料的组成我们可以看出,OTS 界面修饰层的十八烷基长链的长度

(约为 2.7 nm) 远远大于苯环的高度(约为 0.3 nm). 从以上两个方面可以很好地解释当采用 PhTMS 界面修饰层后, OTFTs 器件的性能得到进一步改善的缘故^[14, 19].

为了进一步验证所制备的带有 PhTMS 自组装界面修饰层 OTFTs 器件低栅极电压调制下场效应性能, 我们又分别对 OTFTs 器件进行了 V_{GS} 为 -1 V , -0.1 V , -0.01 V , -0.001 V 输出特性进行了测量, 如图 4 所示.

从图 4 中我们可以看出, 当 V_{GS} 为 -1 V 时器件

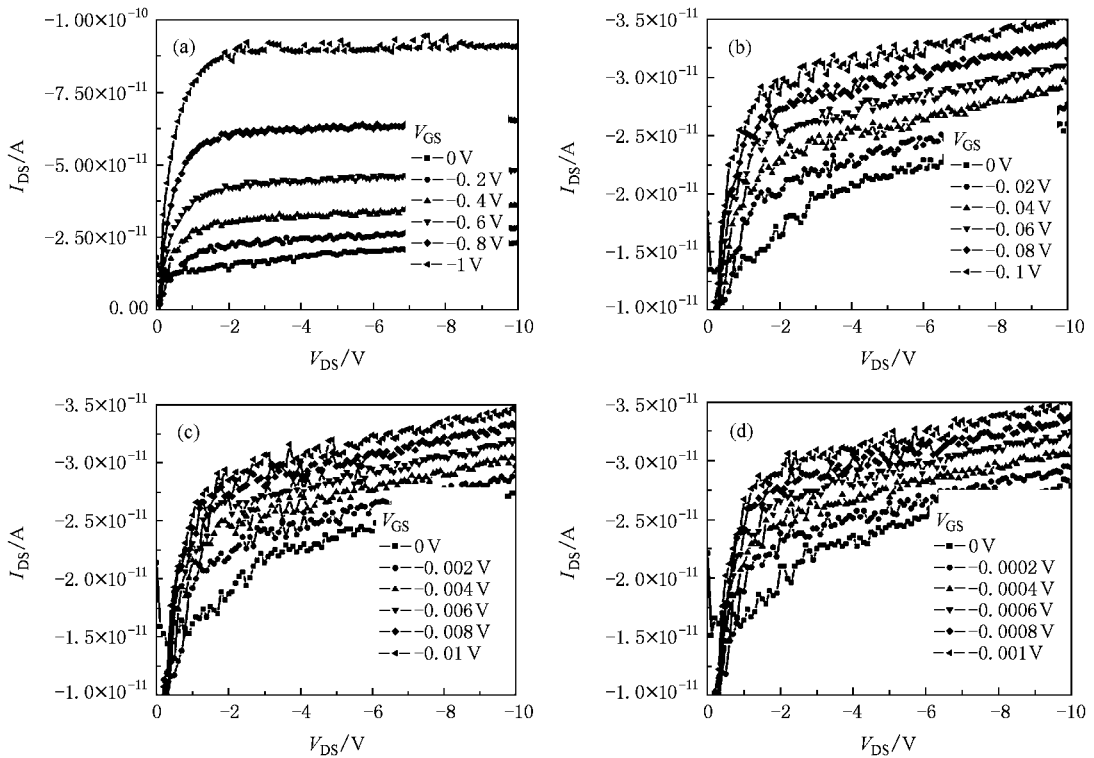


图 4 带有 PhTMS 界面修饰层 OTFTs 器件在不同栅极电压调制下的输出特性曲线 (a) V_{GS} 为 -1 V (b) V_{GS} 为 -0.1 V (c) V_{GS} 为 -0.01 V (d) V_{GS} 为 -0.001 V

4. 结 论

本文主要针对带有不同的界面修饰层的 SiO_2/Si 衬底上 pentacene 基 OTFTs 器件在低栅极电压调制下场效应行为进行了研究, 并得到, 当采用 PhTMS 界面修饰层后, 相对于采用 OTS 界面修饰层, pentacene 薄膜的晶粒尺寸增大, 并且单分子自组装层的厚度减小, 使 OTFTs 器件载流子的传输特性得

仍然有较好的饱和输出的特性, 如图 4(a) 所示. 而当器件的调制电压 V_{GS} 为 -0.1 V , -0.01 V 和 -0.001 V 时, OTFTs 器件的饱和输出特性有些减弱, 但仍然有较好的稳定性. 如图 4(b) (c) 和 (d) 所示, 当器件的栅极调制电压 V_{GS} 小到一定程度时, 其 V_{GS} 只起到连接通道的调制作用, 而对器件的输出电流没有帮助, 也就是说当 $|V_{GS}| < 0.1\text{ V}$ 时, 载流子在如此小的栅极电压调制下已经不能过多在半导体有源层与栅极绝缘层之间的界面处积聚, 从而对输出电流的增加没有帮助.

到了明显的改善. 带有 PhTMS 界面修饰层 OTFTs 器件在 V_{DS} 为 -20 V , 栅极电压 V_{GS} 扫描范围为 $1\text{—} -2\text{ V}$ 时, 迁移率由 $9.04 \times 10^{-4}\text{ cm}^2/\text{Vs}$ (未经处理的 SiO_2) $2.04 \times 10^{-3}\text{ cm}^2/\text{Vs}$ (带有 OTS 界面修饰层) 增加到 $3.22 \times 10^{-3}\text{ cm}^2/\text{Vs}$ (PhTMS 界面修饰层). 当 $|V_{GS}| < 0.1\text{ V}$ 时, 载流子在如此小的栅极电压调制下已经不能过多在半导体有源层与栅极绝缘层之间的界面处积聚, 使 OTFTs 器件的输出电流保持相对的平衡.

- [1] Yamaguchi K , Takamiya S , Minami M , Doge Y , Nishide Y , Osuga H , Uno K , Tanaka I 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 043302
- [2] Torsii L , Farinola G M , Marinelli F , Cristina Tanese M 2008 *Nature Mater.* **2169** 412
- [3] Chanwoo Yang , Jinhwan Yoon , Se Hyun Kim , Kipyoo Hong , Dae Sung Chung , Kyuyoung Heo 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 243305
- [4] Alves H , Molinari A S , Xie H X , Morpurgo A F 2008 *Nature Mater.* **2205** 574
- [5] Bana D , Han S , Lu Z H , Oogarah T , SpringThorpe A J , Liu H C 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 093108
- [6] Yuan G C , Xu Z , Zhao S L , Zhang F J 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 5911 (in Chinese) [袁广才、徐 征、赵谿玲、张福俊 2006 , 物理学报 **55** 6095]
- [7] Hulea I N , Fratini S , Xie H , Mulder C L , Iossad N N , Rastelli G , Ciuchi S , Morpurgo A F 2006 *Nature Materials* **5** 982
- [8] Stingelin Stutzmann Natalie , Smits Edsger , Wondergem Harry , Tanese Cristina , Blom Paul , Smith Paul , De Leeuw Dago 2005 *Nature Materials* , **4** 601
- [9] Yu W , Tullio T , Norbert K , Erica I , Alessia P , Petra R , Salvatore I 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 076601
- [10] Yuan G C , Xu Z , Zhao S L , Zhang F J 2008 *Chin. Phys. B* **17** 3822
- [11] Knipp D , Street R A , Volkel A R 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 3907
- [12] Norbert K , Antje V , Steffen D , Youichi S , Toshiyasu S 2007 *Adv. Mater* **19** 112
- [13] Yuan G C , Xu Z , Zhao S , Zhang F J 2008 *Chin. Phys. B* **17** 1887
- [14] Sang Y Y , Kwonwoo S , Chan E P 2005 *Adv. Funct. Mater.* **15** 1806
- [15] Gundlach D J , Zhou L , Nichols J A , and Jackson T N , Necliudov P V , Shur M S 2006 *J. Appl. Lett.* **100** 024509
- [16] Filho D A S , Kim E G , Bredas L L 2005 *Adv. Mater* **17** 1072
- [17] Vikram C S , Jana Z , Vitaly P , Etienne M , Robert L W , Takao S , Michael E G , John A R 2004 *Science* **303** 1644
- [18] Mathieu L , Andreas S , Wolfgang F 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 102103
- [19] Acton O , Ting G , Ma H , Ka J W , Yip H L , Tucker N M , Jen A K Y 2008 *Adv. Mater.* **20** 3697

Study of the characteristics of organic thin film transistors with phenyltrimethoxysilane buffer under low gate modulation voltage *

Yuan Guang-Cai^{1,2)} Xu Zheng^{1,2)†} Zhao Su-Ling^{1,2)} Zhang Fu-Jun^{1,2)} Xu Na³⁾ Sun Qin-Jun^{1,2)} Xu Xu-Rong^{1,2)}

¹ Institute of Optoelectronics Technology, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China)

² Key Laboratory of Luminescence and Optical Information (Beijing Jiaotong University), Ministry of Education, Beijing 100044, China)

³ School of Sciences, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China)

(Received 6 November 2008; revised manuscript received 8 December 2008)

Abstract

We have fabricated the top-contact organic thin film transistors (OTFTs) with a 60 nm thick pentacene films as active layer and a 120 nm thermal growth SiO₂ as gate insulator. Through using different self-assembled monolayers, such as octadecyltrichlorosilane (OTS) and phenyltrimethoxysilane (PhTMS), as a buffer between the organic semiconductor active layer and gate insulator, we studied the effect of different buffers on the performance of OTFTs device. At the same time, we also investigated the field-effect behavior and carrier transport mechanism of OTFTs device with PhTMS buffer under low gate modulation voltage. When $|V_{GS}| < 0.1$ V we found that under such low gate modulation voltage the carriers can no more accumulate at the interface between the organic semiconductor active layer and gate insulator, resulting in the output current I_{DS} of OTFTs device keeping balance. But the OTFT device still has good output characteristics, with the field-effect mobility (μ_{EF}) of 3.22×10^{-3} cm²/Vs, (on/off) current ratio of 1.43×10^2 , and threshold voltage (V_{TH}) of -0.66 V.

Keywords: organic thin-film transistor, self-assembled monolayer, field-effect mobility, low gate modulated voltage

PACC: 7340L, 7340T, 7360F, 7360L

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10774013 and 60576016), the National High Technology Development (863) Program (Grant No. 2006AA03Z0412), EDSTIFBJTU (Grant No. 48024), RFD (Grant Nos. 20070004024 and 20070004031), SRF for ROCS, SEM, the Beijing NOVA program (Grant No. 2007A024) and FBJTU (Grant No. 2005SM057).

† Corresponding author. E-mail: zhengxu@bjtu.edu.cn or ygc219@126.com