

高分子有机场效应晶体管中退火引起的 自组织微观结构变化的研究*

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

1) (北京交通大学光电子技术研究所;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)

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5月23日收到修改稿)

为了进一步洞悉高分子薄膜自组织机理和高分子有机场效应晶体管(OFET)载流子迁移率之间的直接关联性,本工作采用先进的同步辐射掠入射X射线衍射(GIXRD)技术,研究了高分子OFET中高分子半导体高度区域规则的聚(3-己基噻吩)(RR-P3HT)工作层薄膜,由不同退火温度所导致的薄膜自组织微观结构的变化.GIXRD测试实验结果显示了,对于不同高分子薄膜制备方法(旋涂法及滴膜法)及不同溶液浓度(RR-P3HT溶液浓度为2.5 mg/ml及3.5 mg/ml)制备的RR-P3HT有机半导体工作层,在氮气气氛下,经过150℃热退火后,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,有利于载流子的传输.GIXRD测试实验结果也验证了,一个合适的退火处理,将更有利于这个自组织过程中“edge-on”的微晶粒薄片结构的形成,结果将导致高分子OFET中场效应迁移率的提高.

关键词: 高分子有机场效应晶体管,同步辐射掠入射X射线衍射,自组织,退火

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

1. 引言

OFET凭据低成本、低温加工特点,在廉价、大面积及柔性^[1-3]应用方面展现出了独特的吸引力,如低成本的逻辑器^[4,5]、无线射频识别标签(RFID tags)^[6,7]、智能卡及相关的显示产品等^[8-11].其中,可溶性高分子OFET^[12-14]凭据机械性能好,热稳定性高,可溶性好,液相成膜简单,以及适合于制备大面积器件等优点,成为OFET迈向打印式塑料集成电路芯片商业化的最佳候选者之一及科研的热点之一.

但是高分子OFET场效应迁移率一直比较低,难以满足后期集成电路中器件的基本工作频率.为了改变高分子OFET场效应迁移率非常低的局面^[15],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,从有机半导体工作层本身的分子排列与取向解决高分子OFET迁移率较低的问题^[16-19],研究工作中控制有机高分子工作层薄膜的微观组织结构显得尤为关键.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,并且薄膜厚度一般较薄(几十纳米左右及其以下),常规的X射线衍射技术已经不能得到有机高分子半导体薄膜微晶的结晶信息.

随着同步辐射(同步辐射是加速器中接近光速运动的电子在运动方向改变时所发射的电磁波,具有强度高,准直性好,能量范围广等优异特性,成为

* 国家自然科学基金(批准号:60978060,10974013,10804006,10774013),教育部博士点基金(批准号:20090009110027,20070004024),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),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),北京市科委(批准号:Z090803044009001),973项目(批准号:2010CB327705)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: slzhao@bjtu.edu.cn

一种研究物质结构和电子结构的高性能光源.) 这种强光源的出现及应用, 可以开始利用 X 射线在材料表面的全反射现象来研究材料的表面及薄层 (10—1000Å) 结构和成分分布信息. 当单色 X 射线束以小于材料全反射临界角的掠入射角入射到材料的表面时, X 射线在材料表面产生全反射现象, 此时材料内部的 X 射线电场只分布在表面下很浅的表层, 其指数衰减深度随入射角而改变, 范围从几十埃到几千埃. 于是, 只有表层中的原子参与 X 射线的相互作用, 这样大大抑制了一般方法存在的强的衬底信号. 利用这种 X 射线全反射技术, 之后逐步发展了同步辐射掠入射 X 射线衍射 (grazing incident X-ray diffraction, GIXRD)^[20-23]. 与常规的 X 射线衍射技术相比, GIXRD 更具众多优点: 由于入射的深度很浅, 可以避免或减小基底的影响; 由于小角度入射时的被照射面积很大, 可以产生更多的衍射信号; 由于入射深度与入射角相关, 通过调节 X 射线的掠入射角来调整 X 射线的穿透深度, 从而可以用来研究表面或表层下不同深度处的结晶信息^[24].

同时利用退火方法来完善高分子薄膜生长过程, 来提升高分子 OFET 器件性能所产生的有效性, 在一些研究中已经有了证实. 但之前的研究中, 更多的注意力主要集中于通过 OFET 器件性能结果来调整退火实验技术工艺的探讨和实验条件改性技术的研究中, 而对于退火改性手段所导致的有机半导体工作层微晶粒结构的变化很少涉及到, 并且非常不完整. 故工作中利用同步辐射掠入射 X 射线衍射技术表征所要研究的有机高分子半导体薄膜工作层的晶型、取向、结晶度等物理量, 探讨高分子

OFET 中由退火引起的有机高分子工作层薄膜微观结构的变化, 推测退火过程中这种自组织过程变化对高分子 OFET 场效应迁移率的影响. 从微观的分子排列机理去解释物理器件机制的改善, 为设计高迁移率的高分子 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的高度区域规则的聚(3-己基噻吩) (RR-P3HT), 材料特性及化学结构与文献[25]的“2. 实验 2.1. 器件的制作”中所叙材料一样.

2.1. 器件的制作

实验流程按图 1 所示的完成, 这里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 2 所示.

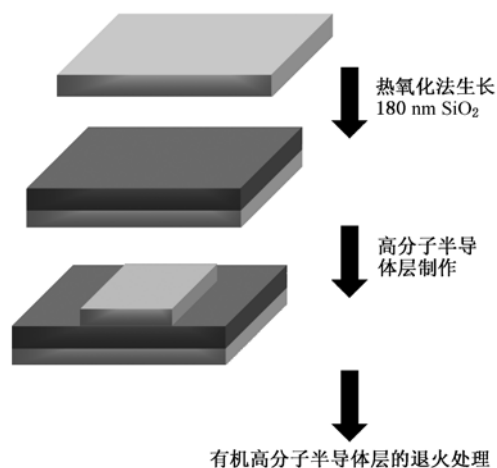


图 1 实验基本流程图

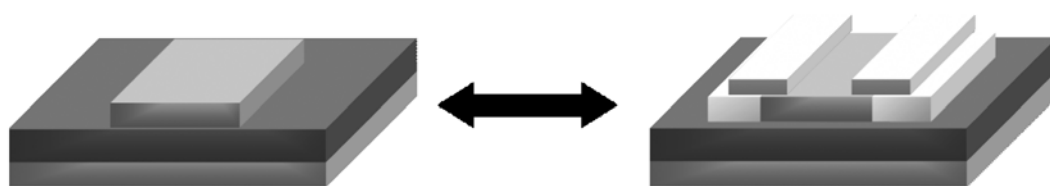


图 2 实验器件结构对应于底栅顶接触的 OFET 结构

具体实验步骤如下:

1) 清洗硅晶圆, 制备热二氧化硅栅绝缘层. 其方法与文献[25]的“2. 实验 2.1. 器件的制作”中所叙方法相同.

2) 有机高分子半导体层的制备. 为了研究不同

制膜方式引起的退火自组织微观结构变化规律性的有无区别问题, 工作中采用两种溶液浓度 (2.5 mg/ml 及 3.5 mg/ml) 及绝然不同的溶液沉积薄膜方法 (快速沉积的方法-旋涂法及慢速沉积的方法-滴膜法) 进行高分子工作层的制备.

采用氯仿作为溶剂配制 RR-P3HT 溶液, RR-P3HT 溶液浓度分别配制为 2.5 mg/ml 及 3.5 mg/ml. 首先采用旋涂法, 旋涂的速度为 2,000 r/min (RR-P3HT 溶液浓度分别为 2.5 mg/ml 及 3.5 mg/ml, 移液器剂量为 20 μ l, 持续时间为 60 s, 即可得到一批样品, 薄膜厚度分别大约为 40 nm 及 60 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, 移液器剂量为 20 μ l), 采用洁净有盖的培养皿盖住, 在真空状态下、室温放置至少 0.5 h, 溶剂缓慢挥发后, 又可得到一批样品, 薄膜厚度大约为 40—130 nm 之间.

2.2. 器件的测试

本工作中采用同步辐射装置 1W1A 光束线进行掠入射 X 射线衍射测试实验.

采用的同步辐射装置, 光束线性质, GIXRD 测量模式 (如图 3 所示) 及掠入射全反射的临界角计算, 与文献[25]的“2. 实验 2.2. 器件的测试”中所叙相同.

实验中, 样品全反射的临界角为 0.18°, 而 SiO₂ 全反射的临界角为 0.23°. 故对所有样品, 实验采用掠入射角度为 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.

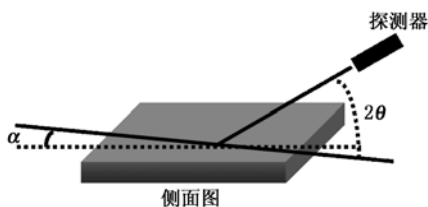


图 3 GIXRD 测量高角模式示意图

3. 结果与讨论

从图 4 中观察到, 在不同的退火温度条件下 (25 °C, 90 °C, 150 °C 和 240 °C) 处理的有机高分子 RR-P3HT 工作层薄膜, 都得到了 (100) 衍射峰 ($2\theta = 5.40^\circ, 2\theta = 5.40^\circ, 2\theta = 5.35^\circ, 2\theta = 5.35^\circ$; 对应的面间距分别为 $d = 16.35 \text{ \AA}, d = 16.35 \text{ \AA}, d = 16.51 \text{ \AA}$, 及 $d = 16.51 \text{ \AA}$.), (200) 衍射峰, (300) 衍射峰及 (010) 衍射峰. 这表明, 在实验中制作器件中, 其有机高分子 RR-P3HT 半导体工作层薄

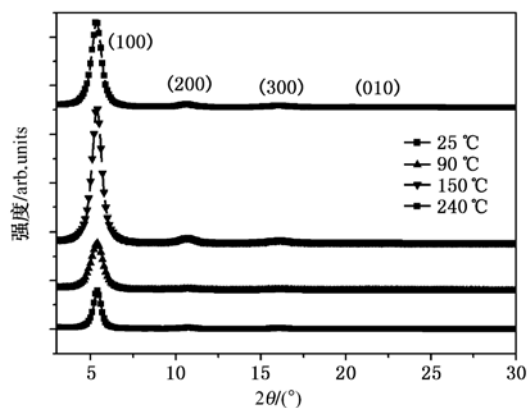


图 4 滴膜法制备, 氮气气氛下经过不同退火温度 (25 °C, 90 °C, 150 °C 和 240 °C) 处理 10 min 的有机高分子 RR-P3HT 薄膜 (制备 RR-P3HT 工作层时, 溶液浓度为 2.5 mg/ml) GIXRD 图谱 (面外模式, 掠入射角为 $\alpha = 0.30^\circ$)

膜都为二维取向的微晶粒薄片; 之前的研究表明^[17, 18, 26—29], (100) 衍射峰的出现代表着二维微晶粒结构, 其噻吩环面垂直于基底, 如图 5(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) 都可以进行传输, 在有机 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 5(b) 所示, 只有分子链内为主要传输途径, 在有机 OFET 中限制了载流子的传输.

并且从图 4 中看出, 随着退火温度的增加 (从 25 °C, 90 °C, 到 150 °C), 样品的 (100) 衍射峰强度也逐渐加强, 但退火温度增加到 240 °C 时, 样品的 GIXRD 图谱中的 (100) 衍射峰强度突然降低, 并未随着退火温度的增加而增加, 这可能是因为当退火温度增加到 240 °C 时, 已经超出 RR-P3HT 的熔点

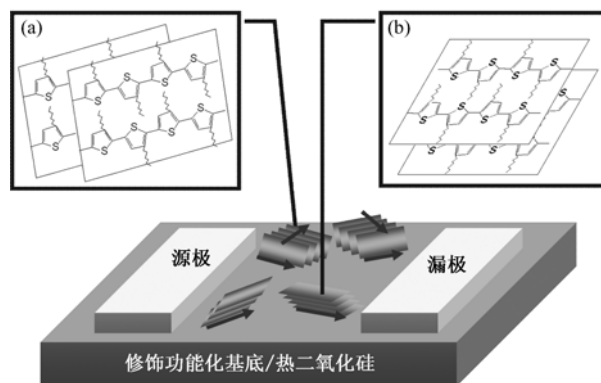


图 5 高分子 OFET 中 RR-P3HT 高分子薄膜的自组织形成过程中的微晶粒取向示意图 (a) 为“edge-on”微晶粒薄片结构; (b) 为“face-on”微晶粒薄片结构

(RR-P3HT $T_m = 238\text{ }^\circ\text{C}$), 此时 RR-P3HT 将发生热致变色现象^[30], 改变了分子链的性质, 使得高分子链扭曲和卷曲, 导致微晶粒结晶状况变得不太理想. 实验结果表明在氮气气氛中, 经过 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 热退

火后, 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, 大部分微晶粒结构如图 6 所示.

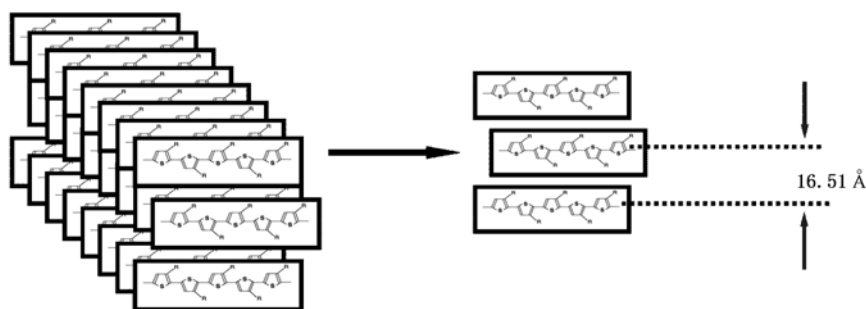


图 6 滴膜法制备, 经过 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 热退火后, 有机高分子 RR-P3HT 薄膜大部分微晶粒分子取向及排列示意图

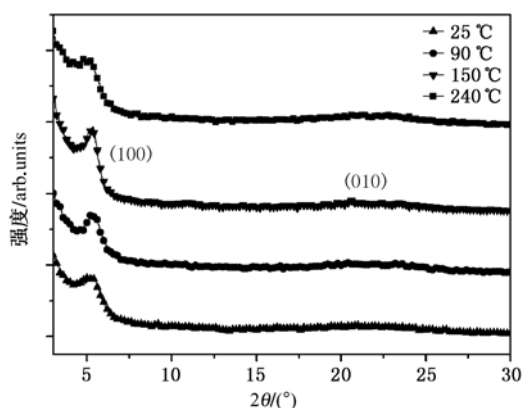


图 7 旋涂法制备, 氮气气氛下经过不同退火温度 ($25\text{ }^\circ\text{C}$, $90\text{ }^\circ\text{C}$, $150\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $240\text{ }^\circ\text{C}$) 处理 10 min 的有机高分子 RR-P3HT 薄膜 (制备 RR-P3HT 工作层时, 溶液浓度为 2.5 mg/ml) GIXRD 图谱 (面外模式, 掠入射角为 $\alpha = 0.30^\circ$)

图 7 为旋涂法制备, 氮气气氛下经过不同退火温度 ($25\text{ }^\circ\text{C}$, $90\text{ }^\circ\text{C}$, $150\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $240\text{ }^\circ\text{C}$) 处理 10 min 的有机高分子 RR-P3HT 薄膜 GIXRD 图谱 (面外模式, 掠入射角为 $\alpha = 0.30^\circ$). 从图中同样显示了, 随着退火温度的增加 (从 $25\text{ }^\circ\text{C}$, $90\text{ }^\circ\text{C}$, 到 $150\text{ }^\circ\text{C}$), 样品的 (100) 衍射峰强度也逐渐加强, 但退火温度增加到 $240\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 样品的 GIXRD 图谱中的 (100) 衍射峰强度突然降低, 而 (010) 衍射峰的变化趋势正好相反. 实验结果同样表明了, 在氮气气氛中, 经过 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 热退火后, 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 8 为旋涂法制备, 不同退火温度下处理的有机高分子 RR-P3HT 薄膜 GIXRD 图谱, 其中制备 RR-P3HT 工作层时, 溶液浓度为 3.5 mg/ml . 从图 8

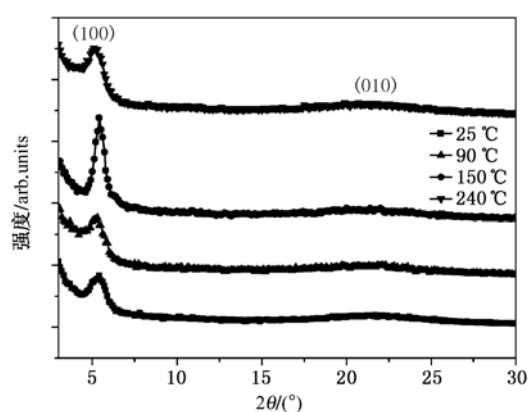


图 8 旋涂法制备, 氮气气氛下经过不同退火温度 ($25\text{ }^\circ\text{C}$, $90\text{ }^\circ\text{C}$, $150\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $240\text{ }^\circ\text{C}$) 处理 10 min 的有机高分子 RR-P3HT 薄膜 (制备 RR-P3HT 工作层时, 溶液浓度为 3.5 mg/ml) GIXRD 图谱 (面外模式, 掠入射角为 $\alpha = 0.30^\circ$)

中观察到, 在不同的退火温度条件下 ($25\text{ }^\circ\text{C}$, $90\text{ }^\circ\text{C}$, $150\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $240\text{ }^\circ\text{C}$) 处理的有机高分子 RR-P3HT 工作层薄膜, 都得到了 (100) 衍射峰 ($2\theta = 5.40^\circ$, $2\theta = 5.30^\circ$, $2\theta = 5.40^\circ$, $2\theta = 5.40^\circ$; 对应的面间距分别为 $d = 16.35\text{ \AA}$, $d = 16.35\text{ \AA}$, $d = 16.68\text{ \AA}$, 及 $d = 16.35\text{ \AA}$), 及 (010) 衍射峰.

并从图 8 中同样显示了浓度增大后, 随着退火温度的增加 (从 $25\text{ }^\circ\text{C}$, $90\text{ }^\circ\text{C}$, 到 $150\text{ }^\circ\text{C}$), 样品的 (100) 衍射峰强度也逐渐加强, 但退火温度增加到 $240\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 样品的 GIXRD 图谱中的 (100) 衍射峰强度突然降低, 而 (010) 衍射峰的变化趋势正好相反. 实验结果同样表明了, 在氮气气氛中, 经过 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 热退火后, 形成的微晶粒薄片结晶性及晶粒取向结构较好. 实验结果也表明了, 一个合适的退火处理, 将更有利于这个自组织过程中 “edge-on” 的微晶粒薄

片结构的形成,有望导致最后高分子 OFET 器件场效应迁移率的提升.

4. 结 论

GIXRD 测试实验结果显示了,对于不同高分子薄膜制备方法(旋涂法及滴膜法)及不同溶液浓度(RR-P3HT 溶液浓度为 2.5 mg/ml 及 3.5 mg/ml)制备的 RR-P3HT 有机半导体工作层,在氮气气氛下,

经过 150 °C 热退火后,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,这种二维共轭微晶粒薄片结构有利于载流子的传输. GIXRD 测试实验结果也验证了,一个合适的退火处理,将更有利于这个自组织过程中“edge-on”的微晶粒薄片结构的形成,有望导致最后高分子 OFET 器件场效应迁移率的提升.

- [1] Z Bao, J A Rogers, H E Katz 1999 *J. Mater. Chem.* **9** 1895
- [2] Drury C J, Mutsaers C M J, Hart C M, Matters M, Leeuw D M de 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 108
- [3] Kawase T, Shimoda T, Newsome C, Siringhaus H, Friend R H 2003 *Thin Solid Films* **438** 279
- [4] Kawase T, Siringhaus H, Friend R H, Shimoda T 2001 *Adv. Mater.* **13** 1601
- [5] Crone B K, Dodabalapur A, Sarpeshkar R, Filas R W, Lin Y Y, Bao Z, O'Neill J H, Li W, Katz H E 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 5125
- [6] Steudel S, Myny K, Arkhipov V, Deibel C, Vusser S de, Genoe J, Heremans P 2005 *Nat. Mater.* **8** 597
- [7] Gundlach D J 2007 *Nat. Mater.* **6** 173
- [8] Chabinye M L, Salleo A 2004 *Chem. Mater.* **16** 4509
- [9] Wisniew R 1998 *Nature (London)* **394** 225
- [10] 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
- [11] 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
- [12] Bao Z, Dodabalapur A, Lovinger A J 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 4108
- [13] Ong B S, Wu Y, Liu P, Gardner S 2004 *J. Am. Chem. Soc.* **126** 3378
- [14] Tian X Y, Xu Z, Zhao S L, Zhang F J, Xu X R, Yuan G C, Li J, Sun Q J 2010 *Chin. Phys. B* **19** 018103
- [15] Siringhaus H 2009 *Proceedings of the IEEE* **97** 1570
- [16] Yang H, LeFevre S W, Ryu C Y, Bao Z 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 172116
- [17] 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 (London)* **401** 685
- [18] Lan Y K, Huang C 2008 *J. Phys. Chem. B* **112** 14857
- [19] Kline R J, McGehee M D, Toney M F 2006 *Nature (London)* **5** 222
- [20] Jiang X M, Jia Q J, Zheng W L, Liu Peng, Xi D C, Jiang Z M, Wang X 2000 *High Energy Phys. And 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]
- [21] Cowley R A, Ryan T W 1987 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **20** 61
- [22] Gay J M, Stocker P, Rhemore F 1993 *J. Appl. Phys.* **73** 816
- [23] Fuoss P H, Liang K S, Eisenberger P, ed. R Z Bachrach 1989 *Plenum, New York*
- [24] 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]
- [25] Tian X Y, Zhao S L, Xu Z, Yao J F, Zhang F J, Jia Q J, Chen Y, Gong W, Fan X 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 027201 (in Chinese) [田雪雁、赵漫玲、徐征、姚江峰、张福俊、贾全杰、陈用、龚伟、樊星 2011 物理学报 **60** 027201]
- [26] 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
- [27] Loo Y 2007 *AIChE Journal* **53** 1066
- [28] Kline R J, McGehee M D, Toney M F, 2006 *Nature (London)* **5** 222
- [29] 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
- [30] Zen A, Pflaum J, Hirschmann S, Zhuang W, Jaiser F, Asawapirom U, Rabe R P, Scherf U, Neher D 2004 *Adv. Funct. Mater.* **14** 757

Study of crystalline structure change of annealing-induced self-organization in polymer field-effect transistors*

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

1) (*Institute of Optoelectronics Technology, Beijing Jiaotong University, Key Laboratory of Luminescence and Optical Information (Beijing Jiaotong University), Ministry of Education, 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 23 May 2010)

Abstract

With the aim of understanding the relationships between polymer self-organization and charge carrier mobility of polymer organic field-effect transistor (OFET), we investigate crystalline microstructure change of annealing-induced self-organization of regioregular poly(3-hexylthiophene) (RR-P3HT) active thin layer in polymer OFET by synchrotron radiation grazing incident X-ray diffraction (GIXRD). The crystalline microstructures of RR-P3HT thin film with different preparation methods (spin-coating and drop-casting) and different concentrations (2.5 mg/ml and 3.5 mg/ml) at various annealing temperatures are studied. These results present that, the crystalline structures of RR-P3HT active layers annealed at 150 °C are better and enhanced to charge transport, which tend to pack form the thiophene rings are perpendicular and the π - π interchain stacking parallel to the substrate. Furthermore, we find that an appropriate annealing temperature can facilitate the crystal structure of edge-on form, resulting in field-effect mobility enhancement of polymer OFET.

Keywords: polymer field-effect transistor, synchrotron radiation grazing incident X-ray diffraction, self-organization, annealing

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

* Project supported by the the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 60978060, 10974013, 10804006, 10774013), the Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education (Grant Nos. 20090009110027 and 20070004024), the Research Fund for the Youth Scholars of the Doctoral Program of Higher Education (Grant No. 20070004031), the Beijing NOVA Program (Grant No. 2007A024), the Beijing Municipal Natural Science Foundation (Grant No. 1102028), the National Natural Science Funds for Distinguished Young Scholar (Grant No. 60825407), the Beijing Municipal Science & Technology Commission (Grant No. Z090803044009001), the National Fundamental Research 973 Program of China (Grant No. 2010CB327705).

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