

前沿领域综述

基于栅绝缘层表面修饰的有机场效应晶体管 迁移率的研究进展*

石巍巍¹⁾²⁾ 李雯¹⁾ 仪明东^{1)†} 解令海¹⁾ 韦玮^{1)†} 黄维^{1)†}

1) (南京邮电大学信息材料与纳米技术研究院, 有机电子与信息显示国家重点实验室培育基地, 南京 210046)

2) (南京邮电大学信息材料与光电工程学院, 南京 210046)

(2012年3月5日收到; 2012年6月14日收到修改稿)

栅绝缘层的表面性质对有机场效应晶体管 (OFETs) 的半导体薄膜的形貌、晶粒生长的有序性和载流子的传输有着重大的影响. 研究表明, 通过改进栅绝缘层的表面性质, 可以有效提高有机场效应晶体管的迁移率. 本文综述了 OFETs 绝缘层表面的粗糙度和表面能对 OFETs 迁移率的影响, 重点探讨了栅绝缘层表面修饰常用的方法, 即自组装单层 (SAMs) 修饰和聚合物修饰与迁移率改进之间的研究进展. 最后, 展望了该研究方向未来可能的发展趋势.

关键词: 有机场效应晶体管, 场效应迁移率, 栅绝缘层, 表面修饰

PACS: 85.30.Tv, 81.05.Fb, 81.65.-b, 68.55.-a

1 引言

由于有机场效应晶体管 (OFETs) 在低成本、大面积加工、柔性、可打印电子器件领域的潜在应用和优势, 引起了科研人员的广泛关注, 使其得到了快速地发展^[1-4]. 尽管目前 OFETs 的综合性能已经取得了长足的进展, 甚至部分性能已经达到了无定形硅基晶体管的水平, 但是总体而言, OFETs 的性能与实用化要求相比, 仍然有一定的距离. 其中主要原因就是 OFETs 的迁移率偏低, 这一点也是制约其实用化的主要因素. 随着 OFETs 迁移率研究的进展, 栅绝缘层对于提高 OFETs 迁移率的重要性得到了充分的认识. 研究表明, 通过改进栅绝缘层的表面特性, 可以优化有机半导体薄膜

生长和形貌, 进而提高 OFETs 的迁移率. 因此, 栅绝缘层表面修饰成为提高 OFETs 迁移率的一种重要途径, 受到了各国科研工作者的高度重视, 成为当前 OFETs 领域的研究热点.

目前, 大部分 OFETs 采用底栅结构^[5-10]. 由于 OFETs 中载流子的传输被严格地限制在有机半导体层与栅绝缘层临近的导电沟道中 (约几个纳米薄层厚)^[11], 因此对于这种结构的 OFETs, 其栅绝缘层表面的特性直接影响了其上层的有机半导体薄膜的生长、形貌, 尤其对初始阶段形成的有机半导体层薄膜影响更大. 有机半导体薄膜的生长方式和形貌直接与 OFETs 的迁移率密切相关. 正是基于此, 大量的研究工作集中在 OFETs 的栅绝缘层表面改性上^[12-17], 通过化学和物理手段对其表面进行修饰, 减少界面缺陷, 改进器件迁移率. 本文首先

* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2009CB930600, 2012CB933301, 2012CB723402)、国家自然科学基金 (批准号: 61077070, 21144004, 60977023)、教育部博士点基金 (批准号: 20113223120003)、江苏省自然科学基金 (批准号: BK2011761, SBK201122680)、江苏省高校自然科学基金基础研究面上项目 (批准号: 11KJB510017)、南京邮电大学人才科研启动基金 (批准号: NY211022, NY210002, NY210030) 和江苏省高校优秀科技创新团队 (批准号: TJ209035).

† E-mail: iammdyi@njupt.edu.cn; iamwwei@njupt.edu.cn; iamwhuang@njupt.edu.cn

介绍了 OFETs 迁移率, 综述了影响迁移率的主要因素. 进一步探讨了栅绝缘层表面影响 OFETs 迁移率的两个主要参数, 并在此基础上, 介绍了绝缘层表面常用的修饰方法及其对 OFETs 迁移率的影响. 最后对 OFETs 栅绝缘层表面修饰技术和 OFETs 未来发展方向进行了展望.

2 有机场效应晶体管迁移率及其主要影响因素

2.1 有机场效应晶体管迁移率

有机场效应晶体管迁移率分为线性迁移率及饱和迁移率^[18,19], 对应的计算公式分别为

$$\mu = \frac{L}{WC_i D} g_m, \quad (1)$$

$$g_m = \left(\frac{\partial I_D}{\partial V_G} \right),$$

$$\mu = \frac{2L}{WC_i} \left(\frac{\partial(\sqrt{I_D})}{\partial V_G} \right)^2, \quad (2)$$

根据(2)式, 将 $\sqrt{I_D}$ - V_G 曲线的直线部分外延, 得到的斜率等于 $\partial(\sqrt{I_D})/\partial V_G$, 将沟道长度 L 、沟道宽度 W 及绝缘层电容 C_i 等参数代入(2)式即可得到 OFETs 饱和区迁移率. 上述公式计算得到的迁移率存在着一定的缺陷: 当 OFETs 工作模式处在饱和区时, 载流子密度会沿着导电沟道逐渐变小, 源电极处为最大值, 漏电极处会减小到接近零, 导致迁移率大小依赖于载流子密度, 因此 OFETs 迁移率在饱和区不是恒定值, 所得到的 OFETs 饱和迁移率只是一个平均值^[20]. 而 OFETs 工作模式处在线性区时, 其载流子密度几乎不产生变化, 由此看来, 线性迁移率似乎比饱和迁移率更有意义. 然而, 由(1)式看到, 跨导 g_m 对栅电压存在依赖性, 因此所得到的线性迁移率是依赖于栅电压的, 这就限制了线性迁移率只适用于对栅电压不敏感的 OFETs 中^[21]. 目前, 通常以饱和迁移率作为 OFETs 的迁移率.

2.2 影响有机场效应晶体管迁移率的主要因素

OFETs 的栅绝缘层、有机半导体层、源漏电极以及器件的制备工艺都会对其迁移率 μ 产生影响.

由于导电沟道位于有机半导体层接近于栅绝缘层表面的几个分子单层内, 因此栅绝缘层的表面能、粗糙度、陷阱密度等性质直接影响导电沟道的电学特性, 从而对 OFETs 的载流子迁移率产生很大影响. 另外, 在不同表面能的栅绝缘层上, 有机半导体的生长模式和形貌会不同, 从而导致迁移率发生改变. 栅绝缘层粗糙度同样会对有机半导体粒子边缘密度产生影响, 导致有机半导体产生不同的排列方式, 对 OFETs 载流子迁移率产生影响. 而栅绝缘层表面陷阱密度直接影响导电沟道中的电荷的传输, 降低栅绝缘层表面陷阱密度是获取高迁移率 OFETs 的常用手段之一.

由于 OFETs 中的电荷是从电极注入到有机半导体中, 金属/半导体之间的势垒会限制电荷的有效注入, 因此, 选择具有合适功函数的金属可降低势垒, 提高电荷注入能力, 进而提高器件的载流子迁移率. 比如在 p 型 OFETs 通常选用具有高功函数的金. 金属电极蒸镀过程中, 部分金属将渗透到半导体层中, 形成金属簇, 半导体与金属簇进一步形成偶极子, 降低金属功函数, 增大了金属电极与 p 型半导体 HOMO 能级间的势垒, 从一定程度上降低了 OFETs 的载流子迁移率^[22]. 对此, 通常采用的解决方法有: 1) 选择合适蒸镀速率, 减少金属渗透; 2) 引入缓冲层, 如 MoO₃, 降低势垒.

另外, OFETs 的制备和加工工艺同样会影响 OFETs 迁移率. 比如, 在有机小分子蒸镀过程中, 合适的衬底温度及蒸镀速率可改善有机半导体层的成膜质量, 提高 OFETs 的迁移率. 而在可溶液加工的聚合物薄膜制备过程中, 退火温度会对有机半导体层的形貌及有序性产生很大的影响. 所以在绝缘层、半导体层、源漏电极选定的情况下, 加工工艺的优化可进一步提高 OFETs 迁移率.

3 栅绝缘层表面影响 OFETs 迁移率的主要参数

OFETs 栅绝缘层表面的粗糙度和表面能是影响其载流子迁移率的两个主要要素, 我们将对这两个要素进行描述和总结.

表 1 汇总了表征栅绝缘层表面粗糙度和表面能等参数需要的测量工具和仪器设备, 可用表格中的仪器对薄膜的形貌、结构、成分等进行测量和分析.

表 1 常用表征设备及相应可获得参数列表

| 测量仪器 | 表征参数 |
|---------------------------------|-----------------------------------|
| 接触角测量仪/Contact angle goniometry | 接触角/表面能 |
| 椭偏仪/Ellipsometry | 薄膜厚度及折射率 |
| 原子力显微镜/AFM | 表面形貌/纳米结构/分子原子晶格 |
| X 射线衍射/XRD | 相信息/晶体取向分析/测量晶粒大小 |
| 掠入射 X 射线衍射/GIRD | 表层物相信息/晶体薄膜或晶体的表面信息/界面间距、取向及晶体对称性 |
| 二次离子质谱/SIMS | 局部区域有机成分分子结构 |
| X 射线光电子能谱/XPS | 元素的定性、定量分析/固体表面分析/化合物结构分析 |
| 傅里叶变换红外光谱/FT-IR | 分子的堆积方向/功能团的识别 |
| X 射线反射比/XRR | 剖面电子密度 |

3.1 栅绝缘层表面粗糙度

由于 OFETs 中载流子是在有机半导体/栅绝缘层界面附近传输的, 因此栅绝缘层的粗糙度必然对 OFETs 中载流子的传输具有一定的影响. 对于表面粗糙度高的栅绝缘层对迁移率的限制, Steudel 等^[23]提出了一种理论解释. 当表面粗糙度增大时, 会产生大量的山谷状凹槽, 部分空穴被限制在凹槽

中, 而源漏电极之间电场仅仅能使表面的电荷产生漂移, 并不能使电荷从山谷状凹槽中逸出. 另外, 在堆积模式下, 在栅电场作用时, 这些空穴类似于被陷阱俘获, 结果导致电荷在凹槽中堆积, 从而阻碍载流子的有效传输. 在以上两种作用机理下, 当栅绝缘层表面粗糙度从 0.17 nm 增大到 9.2 nm 时, 载流子迁移率从 $1.0 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 减小到 $0.02 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$.

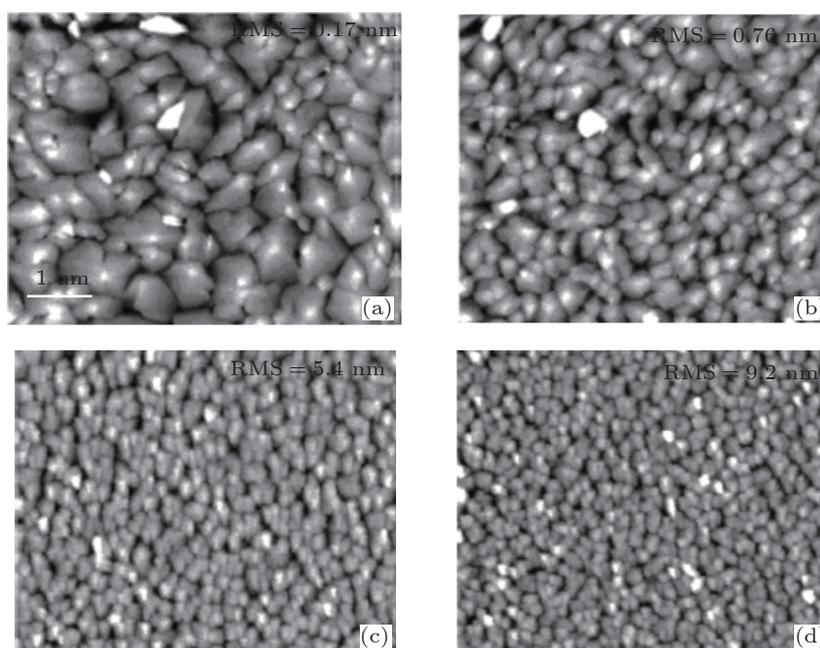


图 1 粗糙度为 (a) 0.17 nm; (b) 0.76 nm; (c) 5.4 nm; (d) 9.2 nm SiO_2 上并五苯形貌图^[23]

除了直接对 OFETs 载流子传输的影响外, 栅绝缘层表面粗糙度对有机半导体层形貌和微观结构的也有很大的影响. 可归纳为三个方面: 1) 增加了有机半导体晶粒排列的无序性; 2) 减小了有机半导体层粒子大小, 亦即增大粒子边缘密度; 3) 增加了有机半导体层孔洞和粒子间的不连续性.

Yang 等^[24]报道了栅绝缘层表面粗糙度对有机半导体层排列无序性的影响. 当栅绝缘层表面粗糙度从 9.2 nm 减小到 0.93 nm 时, 载流子迁移率从 $0.15 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 增大到 $0.40 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$. GIXD 结果表明, 栅绝缘层表面粗糙度较高时, 并五苯在粗糙的栅绝缘层表面上具有不重合排列方式, 从而形成了薄膜相和

体相两种薄膜结构. 体相的形成意味着更多分子倾斜, π 重叠减少, 因而增加了结构的不匹配性, 也就是提高了无序性, 限制了电荷的传输, 载流子迁移率下降. Steudel 等^[23] 认为栅绝缘层表面粗糙度能减小有机半导体层粒子大小. 当分子在粗糙的表面沉积时, 受到的阻碍力较大, 成核势垒降低, 因此形成的有机半导体的颗粒较小, 如图 1 所示. 由于有机半导体层粒子减小的同时会增大粒子边缘密度, 这样就不利于电荷的传输^[25], 因此迁移率也随之减小. 另外, Horowitz 等认为在表面粗糙度高的绝

缘层上生长的有机半导体粒子的连续性会降低, 甚至会在有机半导体层内部形成大量的孔洞, 同样会对有机半导体中电荷的有效传输产生不利影响^[14], 从而降低了 OFETs 载流子迁移率.

总体而言, 粗糙的栅绝缘层表面会对有机半导体层的形貌和微观结构带来很大影响, 导致有机半导体层无序堆积, 或者其自身作为电荷陷阱和传输势垒, 从而阻碍载流子注入和传输^[26,27], 最终降低了 OFETs 载流子迁移率; 而表面平滑的栅绝缘层表面则相对有利于提高 OFETs 的迁移率.

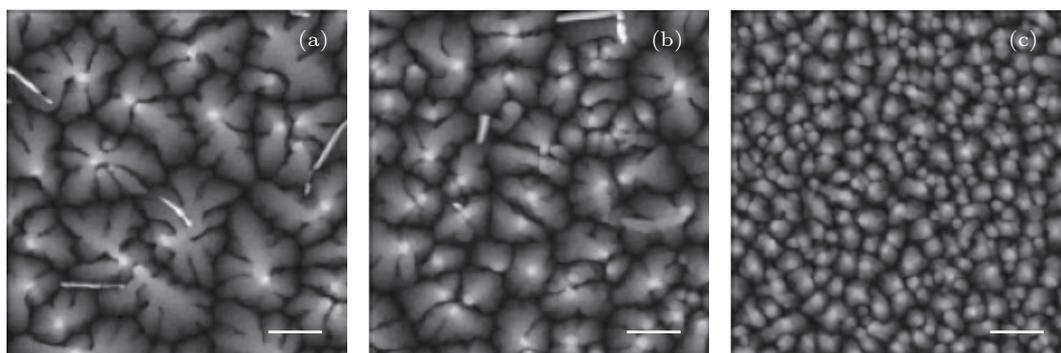


图 2 表面能为 (a) $48 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$; (b) $40 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$; (c) $30 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ 绝缘层上并五苯 AFM 形貌图^[30]

3.2 栅绝缘层表面能

与表面粗糙度不同, 栅绝缘层表面能和电荷传输之间并没有直接关联, 而是通过影响有机半导体层的形貌和分子生长方向, 进而改变 OFETs 的载流子迁移率^[28,29]. Yang 等^[30] 对栅绝缘层表面能与有机半导体层并五苯的生长模式间的关系进行了详细地研究. 如图 2 所示, 在表面能较高时, 并五苯以二维模式(层-层)生长, 形成的粒子大, 最初生长的数层出现大量的空洞, 不利于载流子的传输; 而表面能较低时, 以三维模式(岛)生长, 空洞被新的成核点填充, 并五苯粒子减小, 有序性提高, 小粒子间的互联增强. 所以, 半导体粒子的大小随着绝缘层表面能的增大而增大, 迁移率随着表面能的减小而增大, 如图 3 所示. 但 Virkar 等^[31] 提出了不同的观点, 并五苯在表面能较低的绝缘层上生长时是以二维模式(层-层)生长; 在表面能较高时以三维模式(岛)生长, 此时的粒子大小减小, 导致边缘密度增大, 迁移率随之降低. Horowitz^[32] 推导得到迁移率 μ 与半导体粒子大小关系的数学表达式 (3). 其中, q 为元电荷电量, L_G 为粒子大小, h 为普朗克常数, C_i 为绝缘层面电容, V_G 为栅极电压, L_{GB} 和 E_b

分别为势垒宽度和高度, m^* 为准自由电子的有效质量. 从 (3) 式可以得到, 迁移率 μ 与粒子大小 L_G 成正比关系. 但有机半导体中载流子以定域态跳跃方式传输, 跳跃概率由 (4) 式决定^[33], 其中 ν_{ph} 为声子频率, W 为态间密度, k 为波尔兹曼常数, T 为温度, R 为跳跃距离. 由 (4) 式得到, 粒子大小增大时, 导致 R 增大, 态间跳跃概率减小, 迁移率因此将减小. 虽然目前的理论尚未完善, 但可以得到如下的结论: 低表面能的绝缘层可提高半导体的成膜质量, 有利于载流子的传输, 提高 OFETs 的迁移率.

$$\mu = \frac{qL_G}{h} \sqrt{\frac{2q}{\pi C_i V_G}} \exp\left[-\frac{4\pi L_{GB}}{h} \sqrt{2m^* E_b}\right], \quad (3)$$

$$p = \nu_{ph} \exp\left(-2R - \frac{W}{kT}\right). \quad (4)$$

除了对半导体形貌的影响外, 表面能对有机半导体分子生长方向的影响也得到证实. 最近, Novak 等^[34] 以噻吩衍生物 DH4T 为半导体层制备 OFETs, 发现绝缘层表面从高表面能(亲水性)下降到 9 mN/m 时, 迁移率增大 8 倍. 表面能较低时, DH4T 分子垂直于衬底方向生长, 第一层半导体高度有序, 迁移率相应提高; 而在高表面能的衬底上, DH4T 分子平行于衬底方向生长, π - π 堆积减小, 而

且在界面处会形成大量的陷阱, 导致迁移率降低. Umeda 等 [35] 也进行了相关研究, 得到类似的结论.

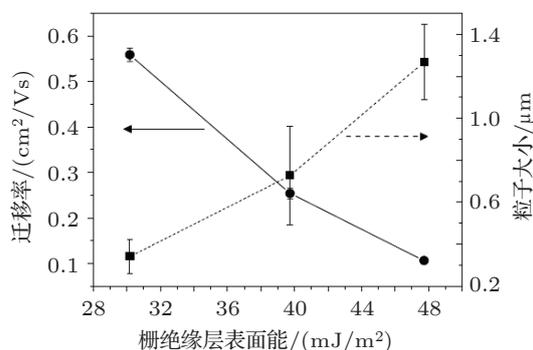


图3 并五苯-OFET 迁移率及并五苯粒子大小与绝缘层表面能的关系 [30]

尽管高表面能绝缘层对 OFETs 迁移率的负面影响被大多数人接受, 但是不少研究人员仍提出了不同的观点. Sun 等 [36] 用不同分子量的聚苯乙烯作绝缘缓冲层, 得到与前述报道完全相反的结论. 在表面能较低时, 并五苯粒子较小, 堆积紧密, 但得到的迁移率却比高表面能时低. 通过摩擦力均方根值 (RMSF) 分析, Sun 等认为是表面能的不均匀性导致低表面能绝缘层-OFETs 的迁移率降低. 表面能不均匀的界面会增大粒子边缘密度, 减小粒子大小, 扰乱半导体层分子排布, 以致降低迁移率. 另外, Gao 等 [37] 用聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 和聚苯乙烯 (PS) 两种具有不同表面能的聚合物按不同比例混合得到可控表面能的绝缘层, 发现绝缘层表面能和半导体 CuPc 越匹配, 得到的迁移率越高. 在这之

前, Chou 等 [38] 也提出了类似的观点.

综合上述工作, 得到绝缘层表面能和半导体层形貌及 OFETs 性能间的关系: 1) 低表面能可增强半导体粒子间的互联, 提高器件性能; 2) 表面能不均匀分布的界面会扰乱半导体层分子排布, 增大粒子边缘密度, 导致器件性能恶化; 3) 表面能的匹配能够使得绝缘层表面附近的半导体层更加有序, 改善器件性能. 尽管已提出几种可能的理论模型, 但是表面能对于 OFETs 的本质影响尚未完全清楚, 仍需要更深入的研究.

4 绝缘层表面修饰的方法

基于上述讨论, 对半导体层/绝缘层界面的合理优化可以提高 OFETs 的迁移率. 目前, 已经研究出多种物理或化学的界面处理方法, 其中常用的是自组装单层 (SAMs) 修饰和聚合物修饰, 这两种方法可有效提高 OFETs 的迁移率.

4.1 自组装单层修饰

自组装是基本结构单元 (纳米材料、分子等) 自发形成有序结构的一个过程. 常用的制备 SAMs 的方法有溶液浸泡法 [39,40]、旋涂法 [41,42]、浸渍法 [43] 和气相沉积法 [44]. Vuillaume 等 [45] 首次将 SAMs 超薄绝缘层用于无机场效应晶体管. 之后, OFETs 借以沿用并取得长足的发展, 如表 2 所示.

表2 基于不同衬底及 SAMs 的并五苯-OFETs 迁移率对比表; (*) 半导体为可溶液制备的 TIPS-Pentacene

| 参考文献 | 衬底 | SAMs | $\mu/\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ | 年份 |
|---------|--------------------------------|--------------------------|---|------|
| [46] | SiO ₂ | OTS | 0.4 | 1997 |
| [53] | SiO ₂ | OTS | 0.6 | 2002 |
| [47] | Al ₂ O ₃ | 1-Phosphonoctane | 2 | 2003 |
| [50] | SiO ₂ | HMDS | 0.2 | 2005 |
| [49] | SiO ₂ | HMDS | 0.5 | 2006 |
| | Al ₂ O ₃ | HMDS | 0.01 | 2006 |
| [48] | Al ₂ O ₃ | Eicosanoic acid | 5 | 2006 |
| [52] | SiO ₂ | ODTS/ordered | 0.58 | 2008 |
| [55] | Al ₂ O ₃ | n-alkyl Phosphonic acid | 0.7 | 2009 |
| [42] | SiO ₂ | OTMS | 3 | 2009 |
| [56] | HfO ₂ | n-alkyl phosphonic acid | 0.8-1.1 | 2010 |
| [9] | SiO ₂ | Designed phosphonic acid | 4.7 | 2010 |
| [62](*) | SiO ₂ | n-alkyl phosphonic acid | 0.02-0.11 | 2011 |

以 SAMs 修饰绝缘层后, 栅绝缘层表面粗糙度降低, 从而可提高 OFETs 迁移率. SAMs 对 OFETs 的影响表现之一是半导体的生长特性发生改变. 1997 年, Lin 等^[46] 在不同厚度的绝缘层上得到不同的并五苯 AFM 图像. 之后, Horowitz 等^[47] 以 Al/Al₂O₃ 作为衬底, 1- 膦酸辛烷 (1-phosphonooctane) 作为 SAMs, 平均迁移率从未采用 SAMs 修饰时的 1 cm²/V·s 增加到 2 cm²/V·s. 观察并五苯从 1 nm 到 7.5 nm 不同阶段的 AFM 图像, 发现初始阶段生长的并五苯接近单晶并五苯, 由于半导体层初始生长的数个单层是电荷传输的主要区域, 所以 OFET 的迁移率提高近一倍. 2006 年, Mottaghi 等^[48] 用二十烷酸 (Eicosanoic acid) 修饰 Al/Al₂O₃ 衬底, 观察到类似的现象, 迁移率达到 5 cm²/V·s. Koo 等^[49] 用六甲基二硅氮烷 (HMDS) 修饰 SiO₂, 改善并五苯层形貌, 迁移率从 0.03 cm²/V·s 增大到 0.18 cm²/V·s. 在 HMDS 沉积后进一步进行二次加热处理, 并五苯结晶度提高, OFETs 的迁移率再次增大到 0.49 cm²/V·s. 总之, SAMs 修饰后能够降低绝缘层表面粗糙度, 提高迁移率.

SAMs 修饰能够减小金属氧化物绝缘层的粗糙度, 提高 OFETs 迁移率, 但对于不同的 SAMs 修饰金属氧化物绝缘层, SAMs 间不同粗糙度对器件性能的影响与前述结论并不一致. Bao 和 Yang 等^[50] 用十八烷基三甲氧基硅烷 (ODMS)、HMDS 分别修饰 SiO₂, 得到的绝缘层表面粗糙度分别为 0.1 nm, 0.5 nm, 但相应的 OFETs 迁移率分别是 0.5 cm²/V·s, 3.4 cm²/V·s. 对并五苯的次单层进行形貌分析后发现, 在粗糙度较高的 HMDS-SAMs 表面, 并五苯类似于单晶生长; 在粗糙度低的 OTS-SAMs 表面, 并五苯以树状形式生长, 产生多晶型的并五苯. 尽管 OTS-SAMs 上生长的并五苯粒子较大, 树状岛间粒子边缘密度小, 但是由于树状结构的复杂性, 粒子内部也会产生树枝间粒子边缘, OTS-SAMs 修饰后总的粒子边缘密度增大, 迁移率下降. Bao 等得到如下结论: SAMs 修饰后 OFETs 的迁移率与 SAMs 间表面粗糙度并没有直接关系, 而第一层并五苯的晶体结构才是主要影响因素.

SAMs 除了可降低粗糙度外, 由于 SAMs 的链端基团的表面能低, 再加上 SAMs 的紧密有序堆积, 亦可降低绝缘层表面能. 选择不同的 SAMs, 可得到具有不同表面能的绝缘层. 如前所述, Umeda 等^[35]

用四种不同的 SAMs 得到具有不同表面能的绝缘层, 在表面能最低时, 得到的迁移率最高, 接近 0.8 cm²/V·s. Zan 等^[51] 以 ODMS 修饰 SiO₂ 后, 以不同的时间进行 UV 处理, 发现表面能较低时 (UV 处理时间短), 粗糙度基本保持不变, 并五苯粒子较小, 堆积紧密; 表面能较高时 (UV 处理时间长), 并五苯粒子较大, 有序性降低, 迁移率从 0.21 cm²/V·s 下降到 0.09 cm²/V·s.

SAMs 修饰可降低绝缘层表面粗糙度及表面能, 改变半导体层的生长模式, 提高其有序性. 除此之外, 半导体层的相态同样会受到半导体层/绝缘层界面的影响, 并可通过 SAMs 修饰得到改善. Lee 等^[52] 在不同温度的衬底上沉积得到有序和无序的正十八烷基三氯硅烷 (ODTS) 自组装单层, 而且各自的粗糙度及表面能相同. XRD 分析表明, 有序 SAMs 绝缘层上, 并五苯以准外延方式生长, 得到结晶度更高的半导体层, 如图 4 所示; 无序 SAMs 绝缘层上并五苯的体相比比例增大, 体相的存在会增加半导体层的无序性, 所以相应的迁移率从有序 ODTS-SAMs 修饰时的 0.58 cm²/V·s 减小到 0.27 cm²/V·s.

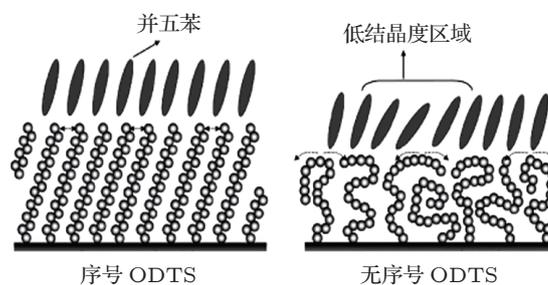


图 4 有序和无序 ODTS 衬底上并五苯生长模式示意图^[52]

SAMs 修饰绝缘层表面可提高 OFETs 的迁移率, 优化 SAMs 的制备工艺、选择合适的 SAMs 修饰层, 可进一步提高器件的性能. 制备 SAMs 的方法有溶液浸泡和气相沉积^[42-53]. SAMs 的沉积条件, 比如沉积速率、沉积温度、沉积压力, 直接关系到 SAMs 的成膜质量, 对半导体层的形貌、有序性有着很大的影响, 而且与具体的 SAMs 材料、半导体层材料有着密切的关系, 系统的优化可提高 OFETs 的迁移率. Shtein 等^[53] 对此进行了研究, 在未加 SAMs 修饰时, 衬底温度为 65 °C、压强为 10.5 Torr (1 Torr = 133.322 × 10² Pa)、沉积速率为 0.3 Å/s 时迁移率达到最高, 为 0.58 cm²/V·s; 而

采用 OTS-SAMs 修饰绝缘层后, 前述条件不再是最优, 衬底温度为 10 °C、压强为 0.25 Torr、沉积速率为 3.0 Å/s(或衬底温度为 40 °C、压强为 6.0 Torr、沉积速率为 1.0 Å/s) 时迁移率达到最高, 为 1.2 cm²/V·s. Ito 等^[42] 对制备 ODMS-SAMs 的溶剂及溶液浓度进行了深入研究, 发现选择介电常数在 3.4—5.6 间的溶剂和 2—3 mmol/L 浓度的溶液, 得到 SAMs 的表面非常光滑 (RMS = 0.1—0.2 nm), 最高迁移率达到 3.0 cm²/V·s.

SAMs 密度的差异亦会对 OFETs 的性能产生很大的影响. Bao 等^[31] 研究发现, 密度最高的 SAMs 有序性最高, 上层并五苯是以二维层-层模式生长, 结晶度提高, 对应的并五苯-OFETs 迁移率为 2.3 cm²/V·s. 基于此, 同一研究小组在接下来的工作中用 spin-casting 法制备 SAMs, 得到的绝缘层表面平滑, 堆积紧密, 并五苯同样以二维模式生长, OFETs 迁移率达到 2.8 cm²/V·s^[42]. SAMs 制备工艺的优化能够进一步降低表面粗糙度, 提高 OFETs 的迁移率.

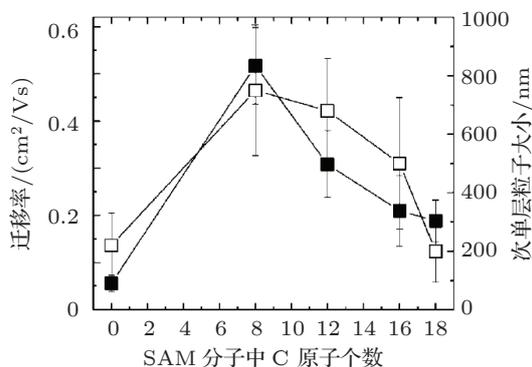


图5 并五苯-OFETs 迁移率(■)及粒子大小(□)与 SAMs 链长的关系^[54]

不同链长的 SAMs 对半导体层的形貌、结晶度有着显著的影响. Kim 等^[54] 以辛基三氯硅烷 (OTS), 十二烷基三氯硅烷 (DDTS), 十六烷基三氯硅烷 (HDTS) 和 ODTS 分别修饰 SiO₂ 绝缘层, 当 SAMs 链长减小时, 器件的迁移率增大, 如图 5 所示. 因为 SAMs 合适的链长同样可以改善并五苯半导体的结晶性及有序性, 所以迁移率得到进一步提高. Fukuda 等^[55] 做了类似的工作, 用不同链长的磷酸 SAMs 修饰 Al₂O₃ 绝缘层, 发现在碳原子数等于 14 时, SAMs 堆积最紧密, 表面最光滑 (RMS = 0.76 nm), 相应的迁移率最高, 达 0.7 cm²/V·s. 最近, Action 等^[56] 以 HfO₂ 为绝缘层, n- 甲基磷酸

为 SAMs, 在甲基链 C 原子数等于 10, 12, 14 时, 绝缘层有序性更高, 迁移率达到 0.8—1.1 cm²/V·s.

最近, 在前人研究的基础上, Schwartz 等^[9] 设计了四种磷酸 SAMs, 如图 6(a) 所示, 得到 OFETs 迁移率分别为 0.9 cm²/V·s, 2.4 cm²/V·s, 3.6 cm²/V·s, 4.7 cm²/V·s. 石英晶体微量天平 (QCM) 测量得到 2 号和 3 号物质紧密堆积, 如图 6(b) 所示, 并五苯沉积后与 SAMs 间形成 C—H 键, 有利于上层并五苯行成鱼骨型结构, 第一层并五苯几乎与衬底垂直, 但这仅仅是在二维平面上生长二维半导体层; 4 号 SAMs 分子间距的增大使得二维平面转变成三维晶格, 横向奈基团成为并五苯的成核点, 而且成核点间的距离 (0.7 nm) 约等于芳香 π 键的长度, π 堆积大大增强, 如图 6(c) 所示, 所以迁移率进一步提高.

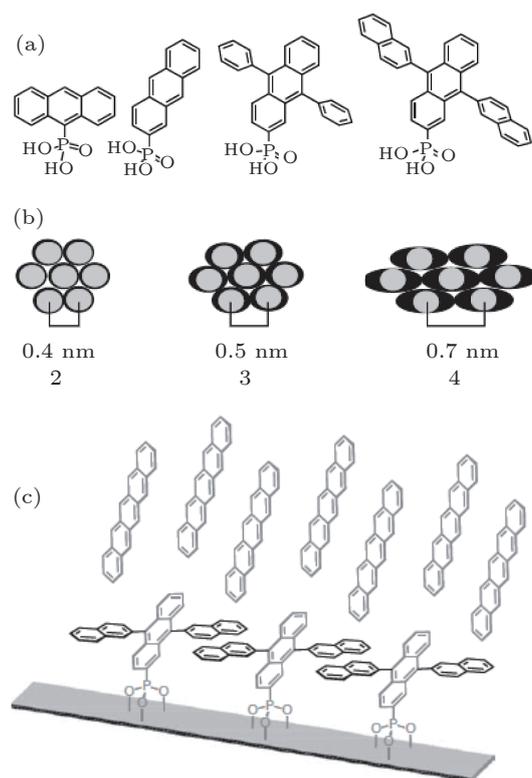


图6 (a) 设计的四种磷酸-SAMs 前体分子结构; (b) 二维单层分子的顶视图, 黑色椭圆代表 SAMs 的足印, 中心圆代表垂直方向的萘基团; (c) 衬底/4 号磷酸-SAM/并五苯空间侧视图, 磷酸萘基团相距约 0.7 nm, 并五苯在萘成核点堆积^[9]

并五苯的迁移率、开关比相对较高, 是 OFET 中最有潜力的 P 型有机半导体. 除并五苯外, 基于红荧烯、噻吩衍生物、二酰亚胺衍生物的 SAMs-OFETs 也得到深入研究并取得很大进展^[57—59].

Friend 等^[16]对界面陷阱与器件的性能进行了深入研究. ATR-FTIR 图推断得到, 界面处陷阱俘获电子, 产生 SiO^- 基团, 说明了 SiOH 表面产生电子陷阱. 用 n 型聚合物 F8BT 作半导体层制得 OFETs, 开始阶段 SAMs 修饰略微改善了迁移率, 但是一段时间后, 器件性能下降, 推断得到 SAMs 不能完全消除陷阱. 这不仅说明界面陷阱态的改善同样很重要, 而且说明 SAMs 同样可以用于 n 型 OFETs 中^[16-42,60,61]. 据报道, 以 C_{60} 作半导体层, OTS 修饰 SiO_2 表面得到的迁移率高达 $5.1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ^[42].

4.2 聚合物修饰

20 世纪 90 年代, 聚合物作为绝缘层材料首次被应用到 OFETs 中^[63]. 由于聚合物能够满足器件的柔性、可印刷、廉价等实际应用要求^[64], 而且能够很好的修饰 OFETs 的绝缘层表面, 所以成为一种理想的材料, 并得到很大的发展^[65]. 可供选用的聚合物种类繁多, 如图 7 所示. 选择合适的聚合物修饰层能够改善半导体层/绝缘层界面, 提高 OFETs 的性能^[1].

由于不同的聚合物绝缘层具有不同的物理或化学性质, 修饰无机绝缘层后得到的表面能不同, 因而对器件性能的影响也截然不同. Kim 等^[66]用聚(4-乙烯基-苯酚)(PVP)、聚(2-乙烯基萘)(PVN)、聚(4-甲基苯乙烯)(PMS)、聚乙烯醇(PVA)、PS 作比较, PVP 是亲水性的, 并五苯以岛模式生长, 形成的并五苯粒子较大 ($> 1.5\text{--}3.0 \mu\text{m}$); 而 PVN, PMS, PS, PVA 的表面能低, 以

层-层模式生长, 得到的并五苯粒子较小 ($< 0.5\text{--}1.0 \mu\text{m}$), 所以粒子边缘密度增大, 而且陷阱也会相应增多, 所以相对 PVP 而言, 迁移率从 $0.55 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 下降到 $0.01 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$. 在此基础上, Kajii 等^[67]发现 PVP 的表面能依旧较高, 他们以 F8 为缓冲层, 选用聚合物为半导体层, 得到的迁移率提高近 25 倍. 最近, Chou 等^[10]合成出一种光敏性的聚酰亚胺 PSPI, 其结构如图 8(a) 所示, PSPI 不仅可作为修饰剂, 同时可提供载流子. 通过改变 UV 的照射量, 可控制栅绝缘层的表面能、栅电容以及表面电荷. 在绝缘层的表面能与并五苯匹配时, 有利于并五苯初始生长阶段正交晶的形成, 得到的最高迁移率达 $7 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, 如图 8(b) 所示.

Fritz 等^[68]以表面平滑的 SiO_2 、粗糙的 SiO_2 、PS 覆盖粗糙的 SiO_2 分别作 OFETs 的绝缘层, 研究粗糙度对器件性能的影响. 粗糙的 SiO_2 上并五苯粒子减小, 结晶度降低, 陷阱增多, 所需要的传输激活能增大, 导致迁移率从表面平滑时的 $0.31 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 下降到 $0.02 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$. 旋涂 PS 修饰 SiO_2 后, 得到的并五苯粒子增大, 结晶度提高, 传输激活能下降, 尽管粗糙度与平滑 SiO_2 接近, 但迁移率提高到 $0.62 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$. 通常情况下平滑的绝缘层表面对提高 OFETs 迁移率更加有利, 但 Shin 等^[69]发现, 用 PMMA 修饰 Al_2O_3 绝缘层, $100\text{--}160 \text{ nm}$ 厚度的 PMMA 对应着 $1.51\text{--}0.45 \text{ nm}$ 的粗糙度, 在表面能及电容都不变的情况下, 迁移率也不随粗糙度变化. XRD 分析表明 PMMA 粗糙度增大后, 并没有降低并五苯的结晶度.

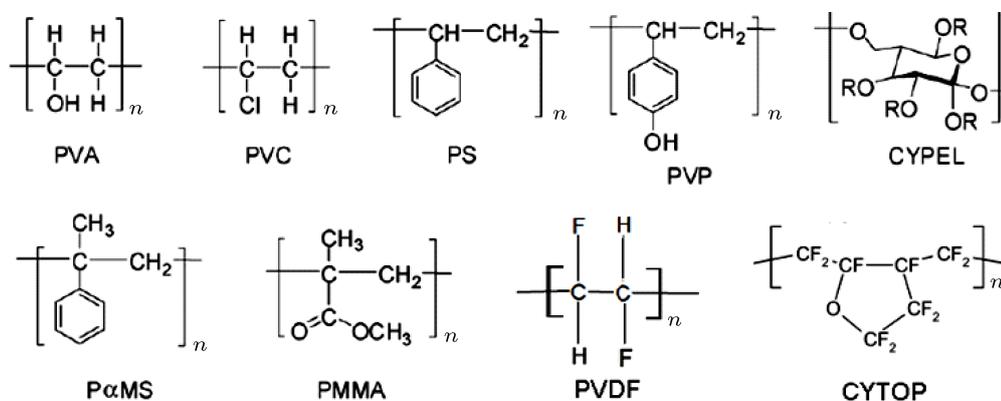


图 7 常用的聚合物绝缘层材料

与 SAMs 类似, 制备工艺及聚合物分子量的优化可进一步改善界面性质. 常用的制备聚合物绝缘层的方法是旋涂成膜. Wang 等 [70] 在不同温度下对经 PS 修饰的 SiO₂ 衬底进行退火处理. 在较高温度下 (120 °C) 处理时, 苯环的方向更加平坦, 上层并五苯的结晶性好, 粒子间的互联性增强, 迁移率提高至 4.0 cm²/V·s. Sun 等 [36] 分析了不同分子量的 PS 对器件性能的影响, 在分子量较小时, 表面能的不均匀性增强, 粒子边缘密度增大, 扰乱了半导体层分子排布, 以致迁移率降低. 分子量从 1.3 kDa 增大到 650 kDa, 尽管表面能增大, 但迁移率从 0.005 cm²/V·s 提高到 0.668 cm²/V·s, 如图 9 所示.

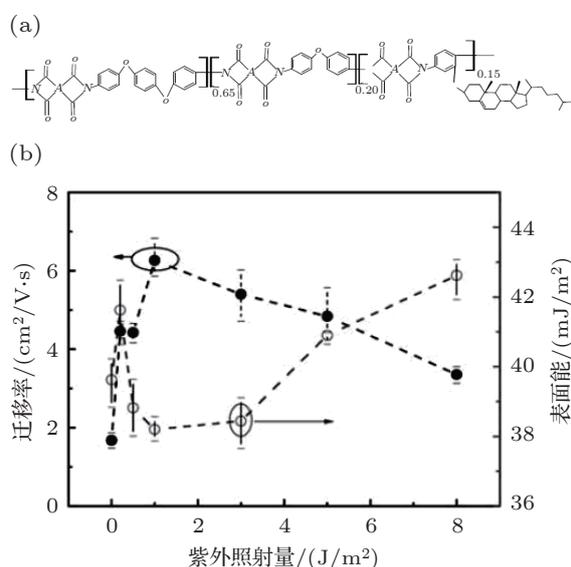


图 8 (a) 光敏聚酰亚胺 (PSPI) 的分子结构; (b) 表面能 (○)、迁移率 (●) 与紫外照射量的关系 [10]

由于聚合物对温度敏感, 那么在不同温度的聚合物修饰后的衬底上蒸镀有机半导体就势必会对器件性能产生影响. Kim 等 [71] 首次发现了表面黏弹性对 OFETs 性能的影响. 绝缘层表面玻璃化温度 ($T_g(s)$) 比体材料的玻璃化温度 T_g 低, 且对厚度不敏感, 是测量表面黏弹性的重要参数. 当衬底温度超过 $T_g(s)$ 时, 并五苯粒子减小. 而迁移率可由临界粒子大小分成变化明显的两部分: 当并五苯粒子大小超过 $\sim 0.8 \mu\text{m}$ 时, 迁移率较高 ($> 0.15 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$); 当并五苯粒子小于 $0.8 \mu\text{m}$ 时, 迁移率对粒子大小的变化非常敏感, 从 $0.1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 变化到 $10^{-7} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$. 同一研究小组进一步研究发现 [72], 在低 T_g 的衬底上蒸镀的并五苯, 随着衬底温度的升高, 粒子大小减小, 而且迁移率下降; 在

高 T_g 的衬底上的变化趋势截然不同, 随着衬底温度的升高, 粒子大小及迁移率几乎不变或略微增大.

上述讨论都是以“提高均匀性”为目的的. 最近, Sun 等 [73] 从“引入不均匀性”的角度, 以聚苯醚/聚苯乙烯 (PPO/PS) 混合物对绝缘层的表面进行优化. 只选用 PPO 修饰时, 并五苯粒子间形成两种空隙: 粒子间空隙及树枝间空隙, 迁移率只有 $0.6 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$. 而且控制并五苯的蒸镀速率及衬底温度, 并不能减少这两种空隙. 适当比例的 PPO/PS 可以调节 SiO₂ 绝缘层的粗糙度和表面能, 优化并五苯层形貌和结构. 研究发现, 在以 1 : 1 比例混合时, 上述两种空隙大大减少, 迁移率进一步提高到 $3.6 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$.

Veres 等 [74] 提出, 低介电常数的绝缘层有利于提高 OFETs 的迁移率, 但是降低阈值电压的一个切实可行的方法是利用高介电常数的材料作绝缘层, 为了平衡这个矛盾, 通常采用高介电常数、绝缘性能好的材料 (如薄金属氧化物) 作第一层绝缘层, 低介电常数的材料作第二层绝缘层. Lu 等 [75] 用 4.7 nm 厚的 TiO₂ 纳米粒子作绝缘层, 由于 TiO₂ 表面含大量的羟基, 粗糙度很高, 且极性很强, 再旋涂一层 21.1 nm 厚的 PS 后, 屏蔽了 TiO₂ 的高极性, 改善表面性能, 迁移率从 $0.001 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 提高到 $0.31 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, 同时保持低于 2 V 的工作电压. Hwang 等 [76] 作了类似的工作, 以 YO_x 为底层绝缘层, 旋涂一层交联 PVP 后, 表面能及粗糙度都降低, 迁移率提高到 $0.83 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$.

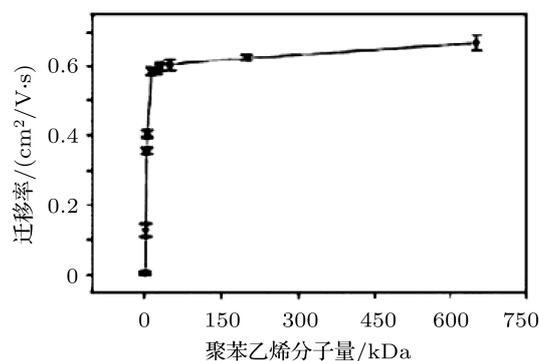


图 9 并五苯 -OFET 迁移率与聚苯乙烯 (PS) 分子量的关系 [70]

5 结论和展望

半导体层/绝缘层界面是电荷堆积传输之处, 因此不同性质的界面对 OFETs 性能有着重大影响. 绝

绝缘层的粗糙度、表面能等性质与半导体的生长模式、结晶度、有序性间有着密切的关系, 本文对此作了简要综述. 当然, 可能还有其他未知的因素尚未发现, 还需要作进一步研究.

通常, 自组装单层 (SAMs) 能够降低表面粗糙度及表面能, 从而提高 OFETs 迁移率. 不同终端功能团、不同链长及不同密度的 SAMs, 包括具体的制备工艺如溶液浓度、衬底温度、旋涂速率等, 同样能改变绝缘层的表面性质, 根据具体的半导体及实验条件, 选择最佳的 SAMs 及制备工艺可进一步提高 OFETs 的迁移率. 类似地, 聚合物同样能很好

地修饰绝缘层表面, 但与 SAMs 有一很大的不同: 聚合物的玻璃化温度较低, 因此在不同温度衬底上制备半导体时, 会对 OFETs 性能产生影响, 本文也对此进行了描述.

有机场效应晶体管发展至今, 已经取得了很大的进展, 在有源矩阵显示 [77,78]、图 10(b) 电子标签 [15-17]、(c) 柔性电路 [79,80]、(d) 传感器 [81,82]、(e) 电子纸 [83-84]、(f) 柔性存储 [85,86] 等方面已实现初步应用, 如图 10 所示. 相信随着科技的发展和研究人员的不懈努力, 会解决面临的难题, 有机场效应晶体管会得到更大的发展及应用.

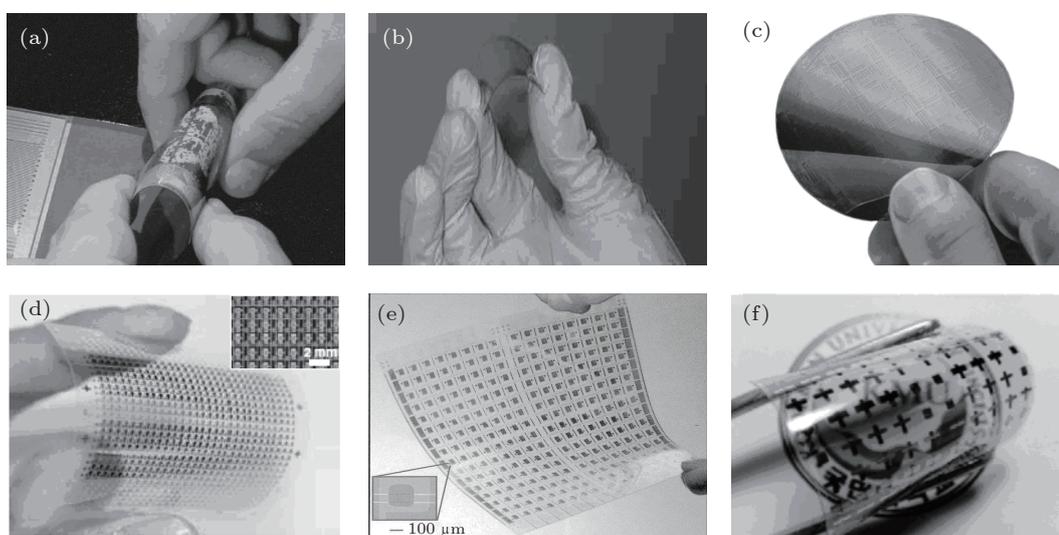


图 10 有机场效应晶体管应用 (a) 有源矩阵驱动电路 [77]; (b) 电子标签 [15]; (c) 柔性电路 [80]; (d) 传感器 [81]; (e) 电子纸 [83]; (f) 柔性存储 [85]

- [1] Veres J, Ogier S, Lloyd G, de Leeuw D 2004 *Chem. Mater.* **16** 4543
- [2] Novak M, Ebel A, Meyer-Friedrichsen T, Jeda A, Vieweg B F, Yang G A, Voitchovsky K, Stellacci F, Spiecker E, Hirsch A, Halik M 2011 *Nano Lett.* **11** 156
- [3] Savage R C, Mativetsky J M, Orgiu E, Palma M, Gbabode G, Geerts Y H, Samori P 2011 *J. Mater. Chem.* **21** 206
- [4] Yoon M H, Kim C, Facchetti A, Marks T J 2006 *J. Am. Chem. Soc.* **128** 12851
- [5] Shekar B C, Lee J Y, Rhee S W 2004 *Korean J. Chem. Eng.* **21** 267
- [6] Chung Y Y, Verploegen E, Vailionis A, Sun Y, Nishi Y, Murmann B, Bao Z A 2011 *Nano Lett.* **11** 1161
- [7] Katsuta S, Miyagi D, Yamada H, Okujima T, Mori S, Nakayama K, Uno H 2011 *Org. Lett.* **13** 1454
- [8] Kim S H, Hong K, Jang M, Jang J, Anthony J E, Yang H, Park C E 2010 *Adv. Mater.* **22** 4809
- [9] Liao K C, Ismail A G, Kreplak L, Schwartz J, Hill I G 2010 *Adv. Mater.* **22** 3081
- [10] Chou W Y, Kuo C W, Chang C W, Yeh B L, Chang M H 2010 *J. Mater. Chem.* **20** 5474
- [11] Liu Y Y, Song C L, Zeng W J, Zhou K G, Shi Z F, Ma C B, Yang F, Zhang H L, Gong X 2010 *J. Am. Chem. Soc.* **132** 16349
- [12] DiBenedetto S A, Facchetti A, Ratner M A, Marks T J 2009 *Adv. Mater.* **21** 1407
- [13] Facchetti A, Yoon M H, Marks T J 2005 *Adv. Mater.* **17** 1705
- [14] Horowitz G 2010 *Org. Electron.* **223** 113
- [15] Dodabalapur A 2006 *Mater. Today.* **9** 24
- [16] Chua L L, Zaumseil J, Chang J F, Ou E C W, Ho P K H, Sirringhaus H, Friend R H 2005 *Nature* **434** 194
- [17] Di C A, Liu Y Q, Yu G, Zhu D B 2009 *Accounts. Chem. Res.* **42** 1573
- [18] Shea P B, Kanicki J, Ono N 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 014503
- [19] Liu J, Hennek J W, Buchholz D B, Ha Y G, Xie S J, Dravid V P,

- Chang R P H, Facchetti A, Marks T J 2011 *Adv. Mater.* **23** 992
- [20] Possanner S K, Zojer K, Pacher P, Zojer E, Schuerrer F 2009 *Adv. Funct. Mater.* **19** 958
- [21] Vissenberg M C J M Matters M 1998 *Phys. Rev. B* **57** 12964
- [22] Watkins N J, Yan L, Gao Y L 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 4384
- [23] Steudel S, De Vusser S, De Jonge S, Janssen D, Verlaak S, Genoe J, Heremans P 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 4400
- [24] Yang H, Yang C, Kim S H, Jang M, Park C E 2010 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2** 391
- [25] Jo P S, Sung J, Park C, Kim E, Ryu D Y, Pyo S, Kim H C, Hong J M 2008 *Adv. Funct. Mater.* **18** 1202
- [26] Chua L L, Ho P K H, Siringhaus H, Friend R H 2004 *Adv. Mater.* **16** 1609
- [27] Chabinyz M L, Lujan R, Endicott F, Toney M F, McCulloch I, Heeney M 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 233508
- [28] Miskiewicz P, Kotarba S, Jung J, Marszalek T, Mas-Torrent M, Gomar-Nadal E, Amabilino D B, Rovira C, Veciana J, Maniukiewicz W, Ulanski J 2008 *J. Appl. Phys.* **104** 054509
- [29] Yang H C, Kim S H, Yang L, Yang S Y, Park C E 2007 *Adv. Mater.* **19** 2868
- [30] Yang S Y, Shin K, Park C E 2005 *Adv. Funct. Mater.* **15** 1806
- [31] Virkar A, Mannsfeld S, Oh J H, Toney M F, Tan Y H, Liu G Y, Scott J C, Miller R, Bao Z 2009 *Adv. Funct. Mater.* **19** 1962
- [32] Horowitz G 2003 *Synthetic Met.* **138** 101
- [33] Horowitz G 1998 *Adv. Mater.* **10** 365
- [34] Novak M, Schmaltz T, Faber H, Halik M 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 093302
- [35] Umeda T, Kumaki D, Tokito S 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 024516
- [36] Sun X N, Liu Y Q, Di C A, Wen Y G, Guo Y L, Zhang L, Zhao Y, Yu G 2011 *Adv. Mater.* **23** 1009
- [37] Gao J, Asadi K, Xu J B, An J 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 093302
- [38] Chou W Y, Kuo C W, Cheng H L, Chen Y R, Tang F C, Yang F Y, Shu D Y, Liao C C 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 112126
- [39] Ismail A G Hill I G 2011 *Org. Electron.* **12** 1033
- [40] Islam M M, Pola S, Tao Y T 2011 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **3** 2136
- [41] Nie H-Y 2010 *Anal. Chem.* **82** 3371
- [42] Ito Y, Virkar A A, Mannsfeld S, Oh J H, Toney M, Locklin J, Bao Z A 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 9396
- [43] Singh K A, Nelson T L, Belot J A, Young T M, Dhumal N R, Kowalewski T, McCullough R D, Nachimuthu P, Thevuthasan S, Porter L M 2011 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **3** 2973
- [44] Wang Y L Lieberman M 2003 *Langmuir* **19** 1159
- [45] Fontaine P, Goguenheim D, Deresmes D, Vuillaume D, Garet M, Rondelez F 1993 *Appl. Phys. Lett.* **62** 2256
- [46] Lin Y Y, Gundlach D J, Nelson S F, Jackson T N 1997 *IEEE T. Electron. Dev.* **44** 1325
- [47] Kelley T W, Boardman L D, Dunbar T D, Muires D V, Pellerite M J, Smith T Y P 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 5877
- [48] Mottaghi M Horowitz G 2006 *Org. Electron.* **7** 528
- [49] Koo J B, Kim S H, Lee J H, Ku C H, Lim S C, Zyung T 2006 *Synthetic Met.* **156** 99
- [50] Yang H C, Shin T J, Ling M M, Cho K, Ryu C Y, Bao Z N 2005 *J. Am. Chem. Soc.* **127** 11542
- [51] Zan H W Chou C W 2009 *Jpn. J. Appl. Phys.* **48** 031501
- [52] Lee H S, Kim D H, Cho J H, Hwang M, Jang Y, Cho K 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 10556
- [53] Shtein M, Mapel J, Benziger J B, Forrest S R 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 268
- [54] Kim D H, Lee H S, Yang H C, Yang L, Cho K 2008 *Adv. Funct. Mater.* **18** 1363
- [55] Fukuda K, Hamamoto T, Yokota T, Sekitani T, Zschieschang U, Klauk H, Someya T 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 203301
- [56] Action B O, Ting G G, Shamberger P J, Ohuchi F S, Ma H, Jen A K Y 2010 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2** 511
- [57] Takeya J, Nishikawa T, Takenobu T, Kobayashi S, Iwasa Y, Mitani T, Goldmann C, Krellner C, Batlogg B 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 5078
- [58] Park Y M, Daniel J, Heeney M, Salleo A 2011 *Adv. Mater.* **23** 974
- [59] Jung B J, Lee K, Sun J, Andreou A G, Katz H E 2010 *Adv. Funct. Mater.* **20** 2930
- [60] Kumaki D, Ando S, Shimono S, Yamashita Y, Umeda T, Tokito S 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 053506
- [61] Weitz R T, Amsharov K, Zschieschang U, Villas E B, Goswami D K, Burghard M, Dosch H, Jansen M, Kern K, Klauk H 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 4637
- [62] Acton O, Hutchins D, Arnadottir L, Weidner T, Cernetic N, Ting G G, Kim T W, Castner D G, Ma H, Jen A K Y 2011 *Adv. Mater.* **23** 1899
- [63] Peng X Z, Horowitz G, Fichou D, Garnier F 1990 *Appl. Phys. Lett.* **57** 2013
- [64] Martinelli N G, Savini M, Muccioli L, Olivier Y, Castet F, Zannoni C, Beljonne D, Cornil J 2009 *Adv. Funct. Mater.* **19** 3254
- [65] Sun X N, Di C A, Liu Y Q 2010 *J. Mater. Chem.* **20** 2599
- [66] Kim C, Facchetti A, Marks T J 2007 *Adv. Mater.* **19** 2561
- [67] Kajii H, Ie Y, Nitani M, Hirose Y, Aso Y, Ohmori Y 2010 *Org. Electron.* **11** 1886
- [68] Fritz S E, Kelley T W, Frisbie C D 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 10574
- [69] Shin K, Yang C W, Yang S Y, Jeon H Y, Park C E 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 072109
- [70] Wang Y, Acton O, Ting G, Weidner T, Shamberger P J, Ma H, Ohuchi F S, Castner D G, Jen A K Y 2010 *Org. Electron.* **11** 1066
- [71] Kim C, Facchetti A, Marks T J 2007 *Science* **318** 76
- [72] Kim S H, Jang M, Yang H, Park C E 2010 *J. Mater. Chem.* **20** 5612
- [73] Sun X, Zhang L, Di C-a, Wen Y, Guo Y, Zhao Y, Yu G, Liu Y 2011 *Adv. Mater.* **1**
- [74] Veres J, Ogier S D, Leeming S W, Cupertino D C, Khaffaf S M 2003 *Adv. Funct. Mater.* **13** 199
- [75] Lu Y X, Lee W H, Lee H S, Jang Y, Cho K 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 113303
- [76] Hwang D K, Kim C S, Choi J M, Lee K, Park J H, Kim E, Baik H K, Kim J H, Im S 2006 *Adv. Mater.* **18** 2299
- [77] Gelinck G H, Huitema H E A, Van Veenendaal E, Cantatore E, Schrijnemakers L, Van der Putten J, Geuns T C T, Beenhakkers M, Giesbers J B, Huisman B H, Meijer E J, Benito E M, Touwslager F J, Marsman A W, Van Rens B J E, De Leeuw D M 2004 *Nat. Mater.* **3** 106
- [78] McCarthy M A, Liu B, Donoghue E P, Kravchenko I, Kim D Y, So F, Rinzler A G 2011 *Science* **332** 570
- [79] Uno M, Nakayama K, Soeda J, Hirose Y, Miwa K, Uemura T, Nakao A, Takimiya K, Takeya J 2011 *Adv. Mater.* **23** 3051
- [80] Voss D 2000 *Nature* **407** 442

- [81] Sekitani T, Yokota T, Zschieschang U, Klauk H, Bauer S, Takeuchi K, Takamiya M, Sakurai T, Someya T 2009 *Science* **326** 1516
- [82] Dutta S, Lewis S D, Dodabalapur A 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 213504
- [83] Rogers J A, Bao Z, Baldwin K, Dodabalapur A, Crone B, Raju V R, Kuck V, Katz H, Amundson K, Ewing J, Drzaic P 2001 *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **98** 4835
- [84] Tobjörk Dösterbacka R 2011 *Adv. Mater.* **23** 1961
- [85] Kim S J Lee J S 2010 *Nano Lett.* **10** 2884
- [86] Leong W L, Mathews N, Tan B, Vaidyanathan S, Dotz F, Mhaisalkar S 2011 *J. Mater. Chem.* **21** 5203

Comprehensive Survey for the Frontier Disciplines

Progress of the improved mobilities of organic field-effect transistors based on dielectric surface modification*

Shi Wei-Wei¹⁾²⁾ Li-Wen¹⁾ Yi Ming-Dong^{1)†} Xie Ling-Hai¹⁾
Wei-Wei^{1)†} Huang Wei^{1)†}

1) (Key Laboratory for Organic Electronics & Information Displays and Institute of Advanced Materials, Nanjing 210046, China)

2) (Institute of Optoelectronics Engineering, Nanjing University of Posts and Telecommunications, Nanjing 210046, China)

(Received 5 March 2012; revised manuscript received 14 June 2012)

Abstract

The surface property of the dielectric has a significant influence on growth, morphology, order of the organic semiconductor, and charge carrier transport. The relevant research shows that the mobility of organic field-effect transistor could be effectively improved via ameliorating the surface property of the dielectric. The purpose of this review is to introduce the main factors, including the roughness and the surface energy of dielectric, which exert a tremendous influence on the field effect mobility of OFET, and chiefly describe the progress of the two common methods used for the dielectric modification, viz., the self-assembled monolayer modification and the polymer modification. Finally, the novel applications at present are summarized in this review and some perspectives on the research trend are proposed.

Keywords: organic field-effect transistors, field-effect mobility, insulating layer, surface modification

PACS: 85.30.Tv, 81.05.Fb, 81.65.-b, 68.55.-a

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grants Nos. 2009CB930600, 2012CB933301, 2012CB723402), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61077070, 21144004, 60977023), the Key Project of Chinese Ministry of Education, China (Grant No. 20113223120003), the NSF of Jiangsu Province, China (Grants Nos. BK2011761, SBK201122680), the NSF of the Education Committee of Jiangsu Province, China (Grant No. 11KJB510017), NJUPT (Grants Nos. NY211022, NY210002, NY210030), and the Creative Research Group of Jiangsu College Council (Grant No TJ209035).

† E-mail: iammdyi@njupt.edu.cn; iamwwei@njupt.edu.cn; iamwhuang@njupt.edu.cn