

The Influence of the Inducement Layer on WEG OTFT

Fei Hong*, Li Tan, Qifeng Zhu, Changjiang Xiang, Xiaodong Guo, Jianfeng Shen

New Display Technology Research Center, Shanghai Advanced Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Shanghai
Email: hongf@casail.com

Received: Jul. 27th, 2012; revised: Aug. 18th, 2012; accepted: Sep. 1st, 2012

Abstract: OTFTs (Organic Thin Film Transistor) were prepared by the method of WEG (Weak Epitaxy Growth). The effect of the growth morphology of p-6P at different substrate temperature and the relationship between WEG-OTFTs device performance and the morphology of p-6P inducement layer, were investigated. Furthermore, OTFTs device performance depending on the thickness of p-6P inducement layer was disclosed. We found that as the p-6P thickness rose up continuously, the WEG-OTFTs mobility increased at first then decreased, and increased again and then decreased at last. The maximum field effect mobility we obtained was $1.03 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ at the conditions of p-6P layer thickness of 2 nm and the substrate temperature of 180°C .

Keywords: Organic Thin Film Transistor; Weak Epitaxy Growth; p-6P; Phthalocyanines

诱导层成膜对弱外延 OTFT 的影响

洪飞*, 谭莉, 朱棋锋, 向长江, 郭晓东, 申剑锋

上海中科高等研究院新型显示技术研究中心, 上海
Email: hongf@casail.com

收稿日期: 2012年7月27日; 修回日期: 2012年8月18日; 录用日期: 2012年9月1日

摘要: 采用弱外延生长(Weak Epitaxy Growth, WEG)的方法制备 OTFTs, 研究了不同衬底温度对诱导层 p-6P 生长形貌的影响, 以及 WEG-OTFTs 器件特性与诱导层形貌的关系。另外, 还研究了诱导层 p-6P 的厚度变化对 WEG-OTFTs 场效应迁移率的影响。研究发现随着 p-6P 厚度增加 WEG-OTFTs 的场效应迁移率是一个先上升后下降然后再上升再下降的过程。我们在诱导层 p-6P 的厚度 2 nm, 衬底温度 180°C 时得到了最大的 OTFTs 场效应迁移率 $1.03 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 。

关键词: 有机薄膜晶体管; 弱外延生长; p-6P; 酞菁化合物

1. 引言

由于 OTFTs 在柔性显示、智能卡、传感器和射频识别卡等领域的潜在应用价值^[1-4], 在过去的 10 多年里 OTFTs 经历了快速的发展。到目前为止已经有很多有机材料制备的 TFTs 的迁移率超过了非晶硅薄膜晶体管的水平^[5]。但是 OTFTs 一直没有得到应用, 其中一个最主要的原因就是有机半导体的化学和热稳定性比较差, 在溶液加工的过程中其电学特性会受到很

大的破坏^[6]。因此, 对高稳定性的有机半导体材料的研究将会加速 OTFTs 应用的步伐。在所有的有机材料中, 金属酞菁化合物为有着良好的化学稳定性和热稳定性, 将是 OTFTs 有源层的极佳的候选材料^[7]。遗憾的是酞菁化合物的载流子的迁移率相对于目前比较热门的并五苯材料(迁移率可达到 $5\sim 8 \text{ cm}^2/\text{Vs}$)^[8]来说太低了, 报道的酞菁化合物的迁移率仅能达到 $0.02 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ^[7]。采用分子模板生长方式制备的酞菁铜(CuPc) OTFT 器件迁移率可以达到 $0.12 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ^[9]。而酞菁铜单晶晶体管的迁移率也只能达到 $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ^[10]。如此低

*通讯作者。

的迁移率水平大大限制了酞菁化合物薄膜晶体管的应用。对于多晶态的薄膜来说其迁移率低的主要原因是酞菁分子晶体的杂乱分布,导致薄膜存在大量的缺陷和晶界,使得载流子的传输速率下降。2006年,中科院应化所闫东航研究组采用弱外延(weak epitaxy growth, WEG)的生长方法有效的提高了酞菁化合物的迁移率^[11],将酞菁化合物生长于 p-6P (para-sexiphenyl and 2, 20; 70, 200-terphenanthrenyl)之上,在诱导层 p-6P 的帮助下可实现多晶态的酞菁化合物分子排列有序的生长,得到了较高的场效应迁移率^[11-13]。

弱外延生长方法是在较高的衬底温度下,热蒸发生长方式先沉积一层较薄的 p-6P 作为诱导层,然后再沉积一层较厚的有机半导体充当 OTFT 的有源层,有机分子在 p-6P 上可以有序的排列成多晶态。这种有机分子在诱导层 p-6P 上有序生长的方法被称为弱外延生长(WEG)方法。WEG 方法可有效的降低多晶态薄膜的晶界和陷阱,从而提高了有机薄膜的载流子输运能力。而 WEG 方法制备的多晶态的有机半导体薄膜的有序度和诱导层 p-6P 的形态有很大的关联,进而影响 OTFTs 的场效应迁移率高低。而关于诱导层 p-6P 的形态和厚度对 WEG-OTFTs 器件特性的影响的报道相对较少。本文我们研究了衬底温度对 p-6P 生长形貌的影响,以及 WEG-OTFTs 的迁移率对于诱导层 p-6P 厚度的依赖性。

2. 实验部分

试验中 WEG-OTFTs 采用顶电极结构,如图 1 所示。OTFT 构建在玻璃基板上,通过溅射 Mo 金属形成栅电极(Gate),采用 PECVD 方法形成 300 nm 厚的 SiN_x膜作为栅绝缘层。为了改善有机半导体与绝缘层接触的界面特性^[14,15],我们将 BCBO 旋涂于 SiN_x之上,作为聚合物绝缘层,整体绝缘层电容 9 nF/cm²。有机材料 p-6P 利用文献报道的方法合成^[16],VOPc 通过商业途径购买。p-6P 和 VOPc 均采用热蒸发的方式依次沉积于 BCBO 绝缘层上。最后采用漏掩膜版的方式热蒸发蒸镀 Au 40 nm 充当 OTFTs 的源漏电极,沟道宽长比为 2000 μm:100 μm。器件 IV 性能采用 Agilent 公司的半导体测试仪 B1500A 测试,原子力图像(AFM)通过 SPI400 获得。电学特性的测试均在室温大气环境下进行的。

3. 结果与讨论

图 2 给出了不同衬底温度下制备的 WEG-OTFTs (p-6P 2 nm, VOPc 30 nm)的转移特性曲线,衬底温度分别为 160℃、180℃和 200℃。图 2(a)为 log|ID|与栅源电压的对应关系曲线,图 2(b)为|ID|的平方根与栅源电压的对应关系曲线。可以看出衬底温度 180℃时 OTFTs 器件的开关电流比($I_{on/off}$)是最优的,达到 10⁷量级。而相对来说衬底温度 160℃制备的 OTFT 的 $I_{on/off}$ = 10⁵,衬底温度 200℃制备的 OTFT 的 $I_{on/off}$ = 10⁶。从图 2(b)|ID|的平方根与栅源电压 V_g 的对应关系曲线,可提取 OTFTs 的阈值电压。衬底温度 180℃和 160℃制备的 OTFTs 其 V_t = -13 V,明显小于衬底温度 200℃制备的 OTFTs 阈值电压(-20 V)。OTFTs 的场效应迁移率可以从转移特性曲线的饱和区提取,使用以下公式^[17,18]:

$$ID = \frac{WC_i\mu}{2L}(V_g - V_t)^2 \quad (1)$$

这里 W 和 L 分别是沟道宽度和长度, C_i 是栅绝缘层的电容, μ 是场效应迁移率, V_g 是栅源电压, V_t 是阈值电压。

衬底温度 160℃, 180℃和 200℃制备的 WEG-OTFTs 器件迁移率分别为: 0.75 cm²/Vs, 1.03 cm²/Vs 和 0.51 cm²/Vs。最高的迁移率是在衬底温度 180℃条件下获得的。从以上结果可知衬底温度 180℃时制备的 OTFTs 的器件特性是最好的。我们认为 WEG-OTFTs 的器件性能对衬底温度的依赖性主要是和诱导层的生长形貌有关。

图 3 给出了不同衬底温度下 p-6P 和 VOPc 的 AFM 形貌。衬底温度 200℃时诱导层 p-6P 生长的较为分散,岛与岛之间距离较远(如图 2(c)),而其上生长的 VOPc

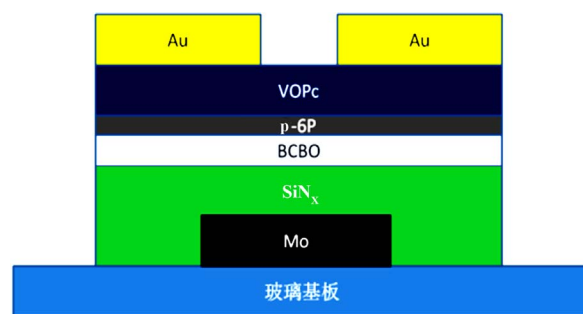


Figure 1. Structure of WEG-OTFT
图 1. WEG-OTFT 器件结构图

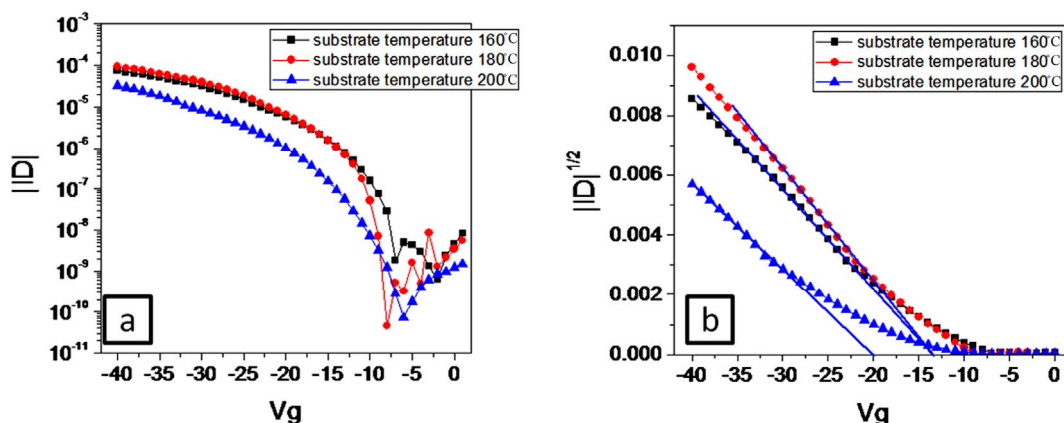


Figure 2. Transfer characteristic of WEG-OTFTs with substrate temperature 160°C, 180°C, 200°C: (a) $\log|D|$ - V_g curve; (b) $\text{Sqrt}|D|$ - V_g curve

图 2. 衬底温度 160°C, 180°C 和 200°C 条件下制备的 WEG-OTFTs (p-6P 厚 2 nm) 的转移特性曲线: (a) $\log|D|$ 与栅源电压 V_g 的对应关系曲线; (b) $|D|$ 的平方根与栅源电压 V_g 的对应关系曲线

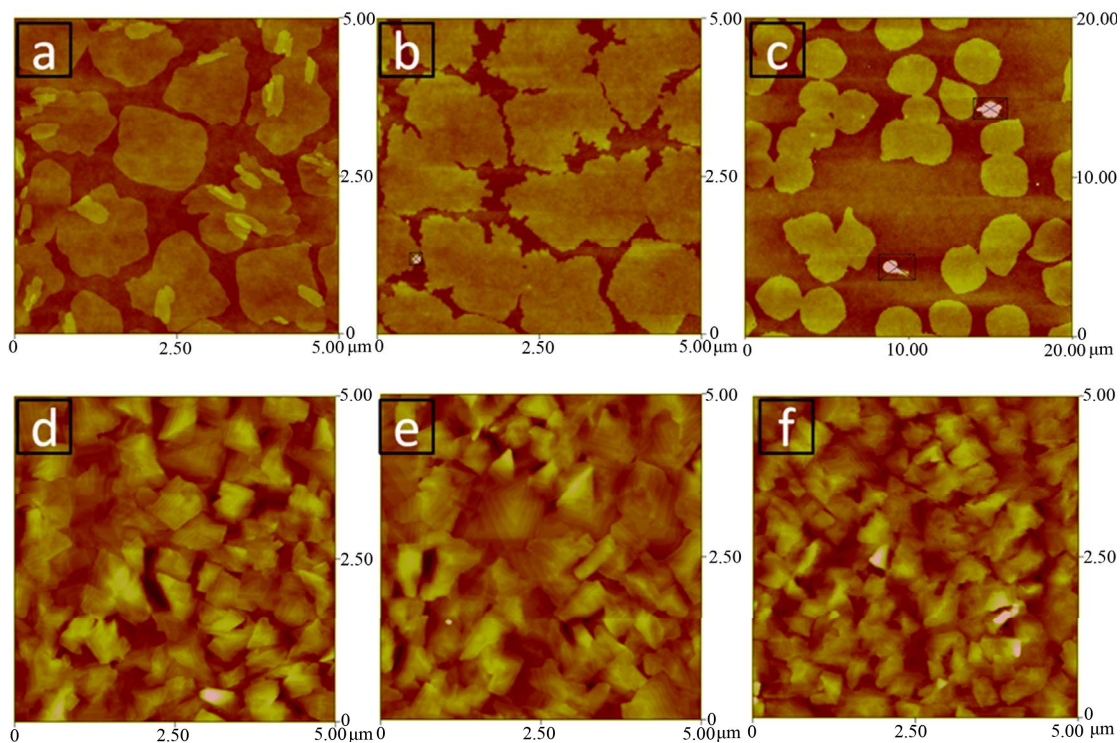


Figure 3. AFM morphology: (a) 2 nm p-6P on BCBO substrate temperature 160°C; (b) 2 nm p-6P on BCBO substrate temperature 180°C; (c) 2 nm p-6P on BCBO substrate temperature 200°C; (d)-(f) AFM of VOPc on (a)-(c), respectively

图 3. AFM 图像: (a) 衬底温度 160°C 条件下 2 nm 厚的 p-6P 生长在 BCBO 上; (b) 衬底温度 180°C 条件下 2 nm 厚的 p-6P 生长在 BCBO 上; (c) 衬底温度 200°C 条件下 2 nm 厚的 p-6P 生长在 BCBO 上; (d)-(f) 分别是 30 nm 的 VOPc 沉积在 (a)-(c) 之上的 VOPc 的 AFM 形貌图

只有在 p-6P 岛上才能呈现有序的弱外延生长^[11], 在没有诱导层诱导的区域 VOPc 薄膜生长则会比较杂乱, 整体薄膜的均方根粗糙度高达 8 nm(图 2(f)), 这样就会导致 VOPc 半导体层电荷陷阱较多, 栅绝缘层界面所积累的电荷大部分会被陷阱捕获, 从而导致了阈值电压偏高, 开态电流较低, 迁移率也会较低。相

比来看 160°C 和 180°C 衬底温度生长的 p-6P 单畴尺寸较大, 岛与岛之间间隔较小, 这样 VOPc 可得到较大面积的有序生长, 这样有源层的电荷陷阱较少, 其阈值电压也会较低。所以在 p-6P 单畴尺寸较大的情况下对应的 OTFTs 器件的迁移率也是较高的。180°C 条件下 p-6P 单畴尺寸是最大的, 弱外延生长的 VOPc 薄膜

的均方根粗糙度仅有 3 nm 是三个条件中最好的, 即薄膜的有序度最高, 电荷陷阱最少。而 160°C 衬底温度条件次之, 这也与迁移率计算值较吻合。

可见衬底温度对诱导层 p-6P 的形貌起到了很大的影响, 进而对 WEG-OTFTs 器件特性起到了决定性的作用。另外, 我们研究发现控制诱导层 p-6P 的厚度也很关键, 诱导层 p-6P 厚度不同也会对 WEG-OTFTs 器件特性产生很大的影响。表 1 给出了不同厚度的 p-6P 对应 WEG-OTFTs 器件的迁移率水平, 器件结构如图 1, 衬底温度 180°C。

如图 4 所示, 根据诱导层 p-6P 厚度的不同 WEG-OTFTs 器件的迁移率变化可划分为 4 个阶段: 第一阶段 p-6P 厚度从 0 增加到 2 nm, WEG-OTFTs 的迁移率随着 p-6P 厚度的增加而迅速提升; 第二阶段从 2 nm 到 4 nm, 迁移率随厚度的增加而下降; 第三阶段, 4 nm 到 5 nm, 迁移率略有上升; 第四阶段, 当厚度大于 5 nm 时器件的迁移率随厚度的增加而快速降低。

我们认为 WEG-OTFTs 迁移率随 p-6P 厚度的变化也是诱导层 p-6P 的形貌决定的。第一阶段随着厚度的增加 p-6P 单畴尺寸会逐渐增加, 其上层的 VOPc 生长在诱导层 p-6P 上的面积也会增大, 有机薄膜的有序度会随着 p-6P 厚度的增加而提高, 当 p-6P 厚度 2 nm 时达到最佳效果, 岛与岛之间的间隔最小(如图 5(b)), 并在 p-6P 厚度 2 nm 时得到了最高的迁移率。第二阶段 p-6P 分子的第一层达到连续(图 5(c)), 我们知道 TFT 载流子传输发生在靠近绝缘层的几个纳米内范围, 所以这时候 p-6P 不只是承担诱导层的作用, 同时也会承担载流子传输的功能, 但是 p-6P 本身迁移率较低仅能达到 $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, p-6P 厚度越大则高迁移率的

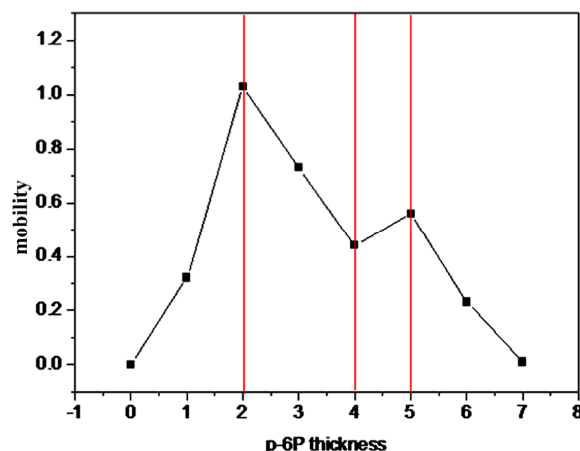


Figure 4. Relationship of WEG-OTFT mobility and p-6P thickness
图 4. WEG-OTFTs 迁移率与 p-6P 厚度的关系曲线

VOPc 层距离绝缘层越远, 则 p-6P/VOPc 整体的迁移率水平也就会越低。但是在第三阶段迁移率又会会有一个回升, 从 AFM 形貌来看, 如图 5(d), (e) 当 p-6P 厚度达到 5 nm 时 p-6P 第二层单畴尺寸较大, 其直径为 8~10 μm 明显大于 4 nm 时单畴尺寸。从前面的叙述我们知道诱导层的单畴尺寸越大 VOPc 的弱外延效果越好, 对应的 WEG-OTFTs 的迁移率也就会越高。但是到第四阶段再继续增加 p-6P 的厚度, 就会导致 p-6P 较多的承担载流子传输的功用, 而高有序的 VOPc 薄膜传输载流子的占比越来越小, 那么 WEG-OTFTs 器件迁移率也就越来越低。总之, p-6P 厚度 2 nm 为 WEG-OTFTs 最佳的诱导层厚度。

4. 结论

我们研究了 WEG-OTFTs 诱导层生长的形貌对 OTFTs 器件特性的影响。分别采用衬底温度 160°C, 180°C 和 200°C 制备了 WEG-OTFTs, 并借助 AFM 形貌来解释。结果显示衬底温度 180°C 时诱导层 p-6P 的单畴尺寸最大并且岛与岛之间间距较小, 得到了最大的 OTFTs 场效应迁移率 $1.03 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 和较小的阈值电压 -13 V。另外, 本文还研究了诱导层 p-6P 的厚度变化对 WEG-OTFTs 场效应迁移率的影响。研究发现随着 p-6P 厚度的增加 OTFTs 的迁移率的变化趋势会经历四个阶段, 其中最佳的器件特性为诱导层 p-6P 的厚度 2 nm。结合衬底温度和厚度的变化, WEG-OTFTs 诱导层 p-6P 制备的最佳条件为厚度 2 nm, 衬底温度 180°C。

Table 1. p-6P thickness and WEG-OTFTs mobility
表 1. p-6P 不同厚度对应的 WEG-OTFTs 的迁移率

p-6P thickness (nm)	Mobility (cm ² /Vs)
0	0.0009
1	0.32
2	1.03
3	0.73
4	0.44
5	0.56
6	0.23
7	0.01

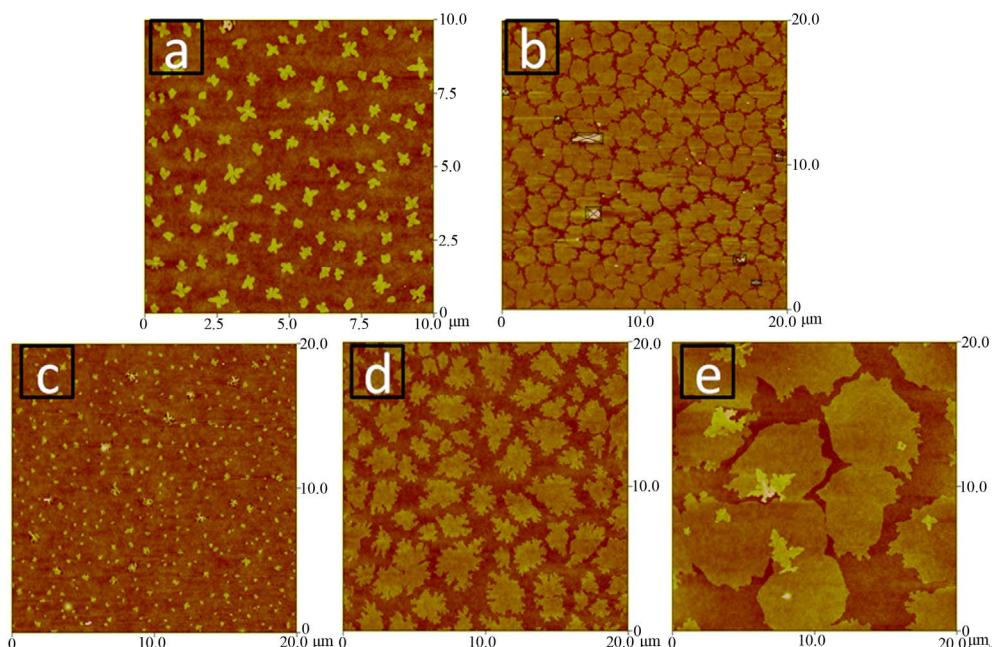


Figure 5. AFM morphology of p-6P with substrate temperature 180°C: (a) 1 nm p-6P on BCBO; (b) 2 nm p-6P on BCBO; (c) 3 nm p-6P on BCBO; (d) 4 nm p-6P on BCBO; (e) 5 nm p-6P on BCBO
 图 5. 衬底温度 180°C 是不同厚度 p-6P 的 AFM 形貌: (a) 1 nm 的 p-6P 沉积在 BCBO 上; (b) 2 nm 的 p-6P 沉积在 BCBO 上; (c) 3 nm 的 p-6P 沉积在 BCBO 上; (d) 4 nm 的 p-6P 沉积在 BCBO 上; (e) 5 nm 的 p-6P 沉积在 BCBO 上

5. 致谢

感谢上海市科委科研基金(No.10dz1100300)对本课题的资助。

参考文献 (References)

- [1] T. D. Anthopoulos, D. M. de Leeuw, E. Cantatore, et al. Organic complementary-like inverters employing methanofullerene-based ambipolar field-effect transistors. *Applied Physics Letters*, 2004, 85(18): 4205-4207.
- [2] J. Zaumseil, R. H. Friend and H. Sirringhaus. Spatial control of the recombination zone in an ambipolar light-emitting organic transistor. *Nature Materials*, 2006, 6(1): 69-74.
- [3] B. Crone, A. Dodabalapur, Y. Y. Lin, R. W. Filas, et al. Large-scale complementary integrated circuits based on organic transistors. *Nature*, 2000, 403(6769): 521-523.
- [4] T. Someya, T. Sekitani, S. Iba, Y. Kato, et al. A large-area, flexible pressure sensor matrix with organic field-effect transistors for artificial skin applications. *Proceedings of the National Academy of Sciences USA*, 2004, 101(27): 9966-9970.
- [5] K. Takimiya, Y. Kunugi, Y. Kouda, et al. 2,7-diphenyl[1] benzo-selenopheno[3,2-b][1] benzoselenophene as a stable organic semiconductor for a high-performance field-effect transistor. *Journal of American Chemical Society*, 2006, 9: 3044-3050.
- [6] K. Yamada, J. Takeya, K. Shigeto, K. Tsukagoshi, Y. Aoyagi and Y. Iwasa. Charge transport of copper phthalocyanine single-crystal field-effect transistors stable above 100°C. *Applied Physics Letters*, 2006, 88(12): Article ID: 122110.
- [7] Z. Bao, A. J. Lovinger and A. Dodabalapur. Organic field-effect transistors with high mobility based on copper phthalocyanine. *Applied Physics Letters*, 1996, 20(11): 3066-3068.
- [8] T. W. Kelly, D. V. Muyres, P. F. Baude, T. P. Smith and T. D. Jones. High performance organic thin film transistors. *Materials Research Society Symposium Proceeding*, 2003: 169-179.
- [9] F. Hong, X. Guo and J. Wang. Preparation of highly oriented copper phthalocyanine film by molecular templating effects for organic field-effect transistor. *Organic Electronics*, 2009, 10(6): 1097-1101.
- [10] R. Zeis, T. Siegrist and C. Kloc. Single-crystal field-effect transistors based on copper phthalocyanine. *Applied Physics Letters*, 2005, 86(2): Article ID: 022103.
- [11] H. B. Wang, F. Zhu, J. L. Yang, Y. H. Geng and D. H. Yan. Weak epitaxy growth affording high-mobility thin films of disk-like organic semiconductors. *Advances Materials*, 2008, 19(16): 2168-2171.
- [12] H. B. Wang, X. J. Wang, H. C. Huang and D. H. Yan. Isotype heterojunction between organic crystalline semiconductors. *Applied Physics Letters*, 2008, 93(10): Article ID: 103307.
- [13] H. B. Wang, X. J. Wang, B. Yu, Y. H. Geng and D. H. Yan. p-p isotype organic heterojunction and ambipolar field-effect transistors. *Applied Physics Letters*, 2008, 93(11): Article ID: 113303.
- [14] C. H. Li, F. Pan and D. H. Yan. Very low hysteresis organic thin-film transistors. *Semiconductor Science and Technology*, 2009, 24(8): Article ID: 085009.
- [15] X. Liu, Y. Bai, Z.-L. Zhang, et al. Organic thin film transistors with double insulator layers. *Journal of Optoelectronics·Laser (光电子·激光)*, 2008, 5: 577-580. (in Chinese)
- [16] F. Garnier, G. Horowitz, X. Z. Peng and D. Fichou. Structural basis for high carrier mobility in conjugated oligomers. *Synthetic Metals*, 1991, 2: 163-171.
- [17] G. Horowitz. Organic field-effect transistors. *Advanced Materials*, 1998, 5: 365-377.
- [18] G. Horowitz, R. Hajlaoui, D. Fichou and A. E. Kassmi. Gate voltage dependent mobility of oligothiophene field-effect transistors. *Journal of Applied Physics*, 1999, 85(6): 3202-3206.