

The Research of OTFTs Based on Weak Epitaxy Growth*

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: Aug. 16th, 2012; revised: Aug. 24th, 2012; accepted: Sep. 10th, 2012

Abstract: OTFTs were prepared by the method of WEG (Weak Epitaxy Growth). The results showed that substrate temperature strongly affected the growth morphology of p-6P inducement layer, and the relationship between WEG-OTFTs device characteristics and the morphology of p-6P inducement layer. 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 cm²/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

基于弱外延生长的有机薄膜晶体管的研究*

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8月16日; 修回日期: 2012年8月24日; 录用日期: 2012年9月10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 度时得到了最大的 OTFTs 场效应迁移率 1.03 cm²/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 经历的快速的发展。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, 金属酞菁化合物因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 5~8 cm²/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 cm²/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 cm²/Vs^[9]。而酞菁铜

*资助信息: 上海市科委科研基金: No. 10dz1100300。

[#]通讯作者。

单晶晶体管的迁移率也只能达到 $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ^[10]。如此低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

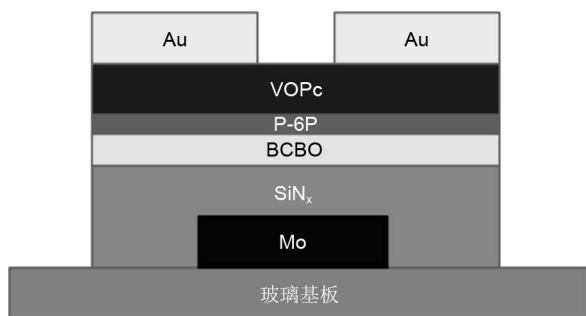


Figure 1. Structure of WEG-OTFT
图 1. WEG-OTFT 器件结构图

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 $9 \text{ nF}/\text{cm}^2$ 。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 $2000 \mu\text{m}/100 \mu\text{m}$ 。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(a)、(b)、(c)分别是衬底温度 160 度、180 度、200 度条件下在绝缘层 BCBO 上生长 2 nm p-6P 的 AFM 形貌, 很明显一系列岛状的 p-6P 分子呈现在我们眼前。从图 2(a)和(b)对比来看, 同样厚度的 p-6P 在衬底温度 160 度时呈现出 3 个分子层结构, 而 180 度衬底温度 p-6P 只有一个分子层, (b)图的单畴直径约 $1.5\sim 2 \mu\text{m}$, 明显大于(a)图的 $1\sim 1.5 \mu\text{m}$, 这说明当衬底温度偏低的时候第一层 p-6P 很难融合成大尺寸的单畴, 就会出现第二和第三个分子层。如果继续提高衬底温度致 200 度, 则会导致 p-6P 孤岛较为分散, 很多区域没有 p-6P 存在如图 2(c)所示。p-6P 成膜较为分散的原因主要是衬底温度过高导致 BCBO 表面活性较大, 致使较多的 p-6P 分子在接触到 BCBO 的瞬间又会被弹射回去, 而不能沉积到基板上, 有机分子很难融合成面积较大的岛状。

图 2(d)、(e)、(f)分别是 30 nm 的 VOPc 沉积在(a)、(b)、(c)之上的 AFM 形貌图。其均方根粗糙度分别为 4 nm(图 2(d)), 3 nm(图 2(e)), 8 nm(图 2(f))。可以看出在衬底温度 180 度上生长 p-6P 2 nm 后再沉积 30 nm 的 VOPc 得到的有机膜质量是最好的。

我们再来看一下分别采用衬底温度 160 度、180 度和 200 度生长 2 nm 的 p-6P 和 30 nm 的 VOPc 作为半导体层制备的 OTFTs 的电学性能, 如图 3(a) $\log|ID|$ 与栅源电压的对应关系曲线, 图 3(b) $|ID|$ 的平方根与栅源电压的对应关系曲线。测试时漏源电压 V_D 固定 -40 V , 栅源电压 V_g 从 0 V 扫描到 -40 V , 典型的 P 沟道 TFT 特性曲线如图 3(a)所示, 可以看出衬底温度 180 度时 OTFTs 的开态电流(I_{on})最大(10^{-4})且关态电流

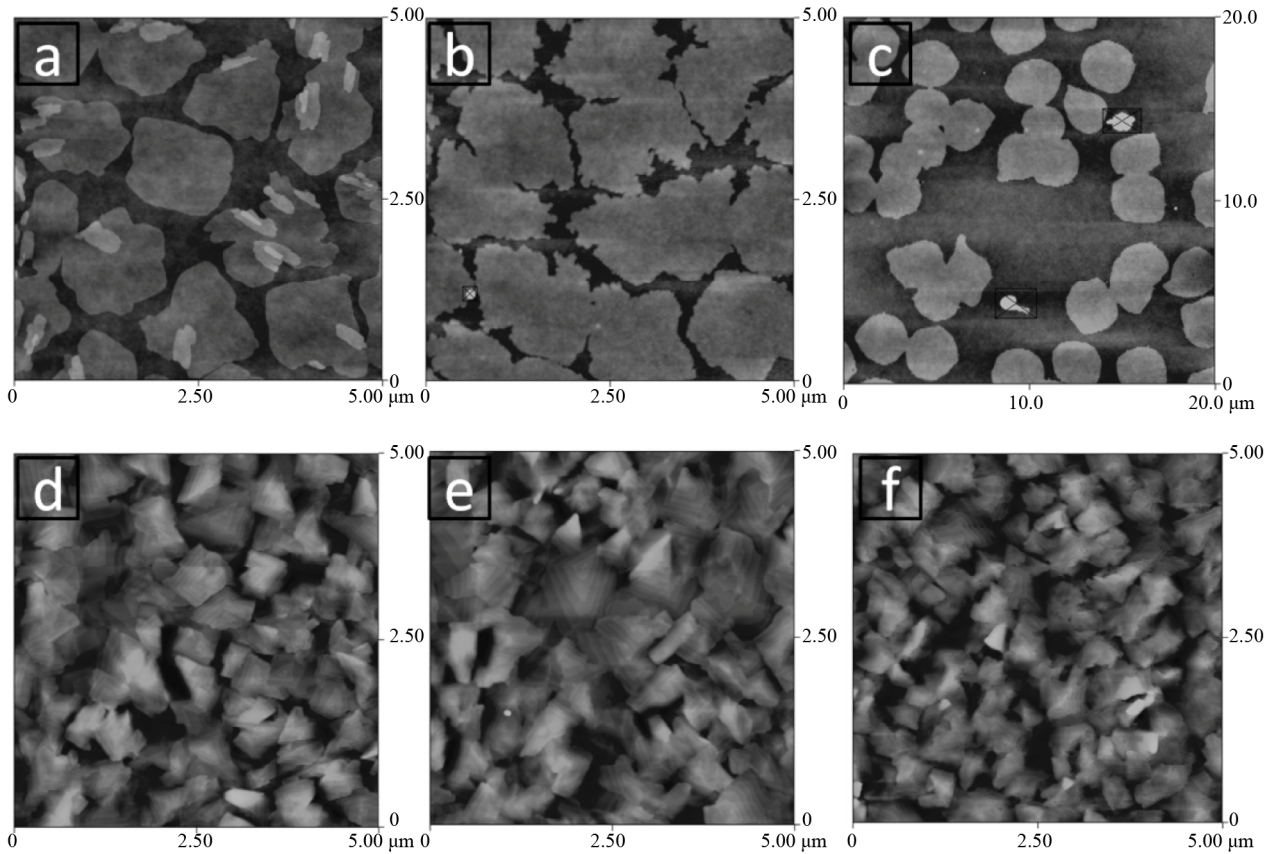


Figure 2. AFM morphology, (a) 2 nm p-6p on BCBO substrate temperature 160°C; (b) 2 nm p-6p on BCBO substrate temperature 180°C; (c) 2 nm p-6p on BCBO substrate temperature 200°C; (d), (e), (f) AFM of VOPc on (a), (b), (c), respectively
 图 2. AFM 图像, (a) 衬底温度 160 度条件下 2 nm 厚的 p-6P 生长在 BCBO 上; (b) 衬底温度 180 度条件下 2 nm 厚的 p-6P 生长在 BCBO 上; (c) 衬底温度 200 度条件下 2 nm 厚的 p-6P 生长在 BCBO 上; (d)、(e)、(f) 分别是 30 nm 的 VOPc 沉积在(a)、(b)、(c)之上的 VOPc 的 AFM 形貌图

(I_{off})最小(10^{-11}), 器件的开关电流比($I_{on/off}$)也是最大的, 达到 10^7 量级。而相对来说衬底温度 160 度制备的 OTFT 的 $I_{on/off} = 10^5$, 衬底温度 200 度制备的 OTFT 的 $I_{on/off} = 10^6$ 。从图 3(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 度制备的 OTFTs 其 $V_t = -13$ V, 而衬底温度 200 度制备的 OTFTs 阈值电压 V_t 高达 -20 V。这个可以用 AFM 形貌来解释, 衬底温度 200 度时诱导层 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 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, 栅绝缘层界面上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。相比来看 160 度和 180 度衬底温度生长的 p-6P

单畴岛与岛之间间隔较小, 可得到较大面积的弱外延生长的有序 VOPc, 薄膜的均方根粗糙度也较低, 电荷陷阱较少, 阈值电压也较低。

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]:

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

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 度, 180 度和 200 度制备的 WEG-OTFTs 器件迁移率分别为: $0.75 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $1.03 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 和 $0.51 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 。最高的迁移率是在衬底温度 180 度条件下获得的, 其迁移率数值比 160 度衬底温度制备的 OTFT 高了 0.28。而 200 度条件下制备的 OTFT 迁移率只有 $0.51 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, 相比之下小了很多。我们再来看

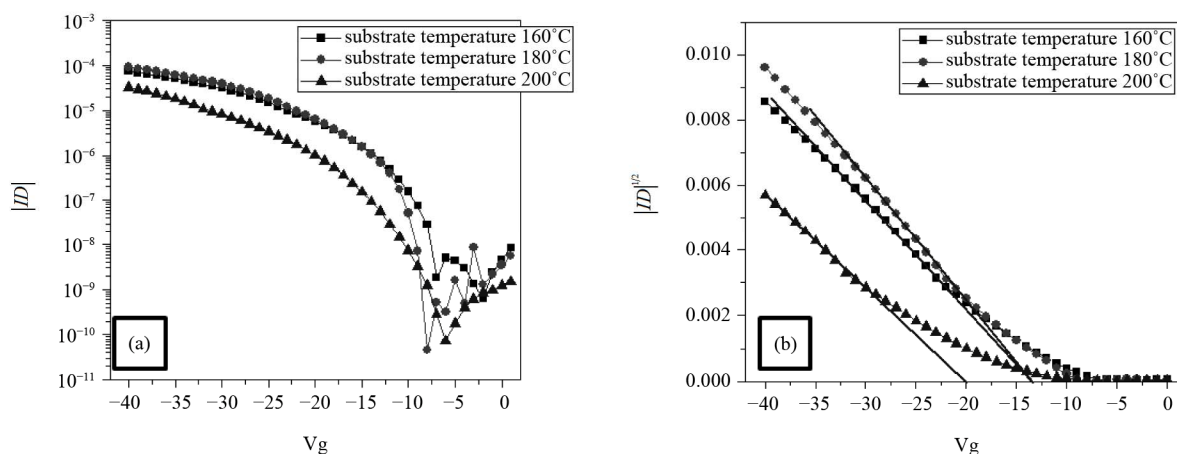


Figure 3. Transfer characteristic of WEG-OTFTs with substrate temperature 160°C, 180°C, 200°C, (a) $\log_{10} I_D - V_g$ curve; (b) $\text{Sqrt} |I_D| - V_g$ curve
 图 3. 衬底温度 160 度, 180 度和 200 度条件下制备的 WEG-OTFTs (p-6P 厚 2 nm) 的转移特性曲线, (a) $\log_{10} I_D$ 与栅源电压 V_g 的对应关系曲线; (b) $|I_D|$ 的平方根与栅源电压 V_g 的对应关系曲线

一下 3 个不同温度条件下诱导层 p-6P 的形貌(图 2), 很明显在第一层单畴尺寸较大的情况下(图 2(b))对应的 OTFTs 器件的迁移率也是较高的。说明第一层单畴尺寸越大且岛与岛之间的间隔越小, 越有利于 VOPc 薄膜的有序生长, 180 度条件下弱外延生长的 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 度衬底温度条件次之, 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。但是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。

图 4(a-e)所示是衬底温度 180 度时不同厚度的 p-6P 生长在 BCBO 上的 AFM 形貌。1 nm 的 p-6P 生长在 BCBO 时, 分子与分子之间间距较大且尺寸较小(图 4(a)), p-6P 生长 2 nm 时第一层分子形貌为接近连续的岛状, 岛与岛之间的间隔较小(图 4(b))。3 nm 时第一层分子已不再呈现出岛状, 而是全部融合达到连续, 且第二层分子已开始生长(图 4(c))。厚度增加到 4 nm 时第二层分子开始汇聚成岛装, 但岛与岛之间的间隔稍大(图 4(d))。继续增加厚度, 达到 5 nm 时 p-6P 第二层分子会融合成更大的岛, 单畴直径可以达到 8~10 μm (图 4(d))。

接着我们再来分析衬底温度 180 度条件下, 不同厚度的 p-6P 为诱导层, 弱外延生长 30 nm VOPc 制备

的 OTFTs 器件, 器件结构如图 1, 参数提取结果如表 1 所示。

如图 5 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。

我们研究发现 WEG-OTFTs 迁移率随 p-6P 厚度的变化主要是诱导层 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 4(b)), 并在 p-6P 厚度 2 nm 时得到了最高的 WEG-OTFT 的迁移率。第二阶段 p-6P 分子的第一层达到连续, 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责任, 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 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有一个回升, 这一阶段可以从 AFM 形貌来解释。如图 4(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(图 4(d))。从前面的叙述我们知道诱导层的单畴尺寸越大

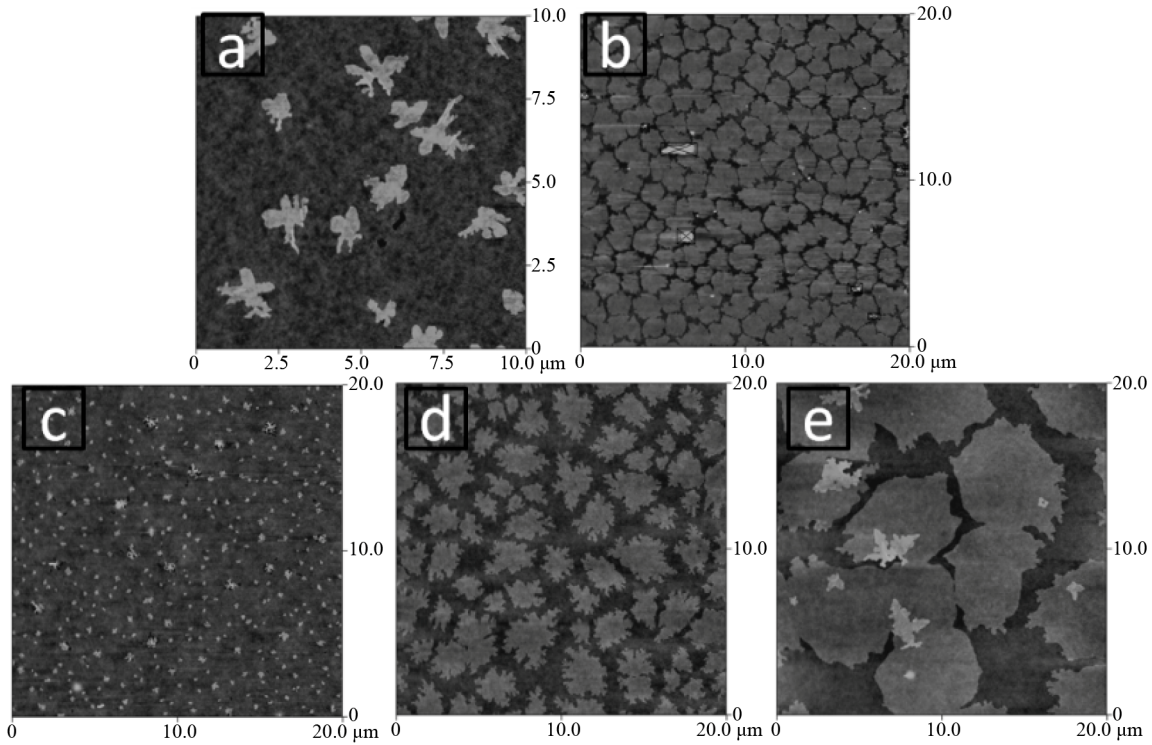


Figure 4. AFM morphology of p-6P with substrate temperature 180°C, (a) 1 nm p-6p on BCBO; (b) 2 nm p-6p on BCBO; (c) 3 nm p-6p on BCBO; (d) 4 nm p-6p on BCBO; (e) 5 nm p-6p on BCBO
 图 4. 衬底温度 180 度是不同厚度 p-6P 的 AFM 形貌, (a) 1 nm 的 p-6P 沉积在 BCBO 上; (b) 2 nm 的 p-6P 沉积在 BCBO 上; (c) 3 nm 的 p-6P 沉积在 BCBO 上;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

Table1. 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

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。

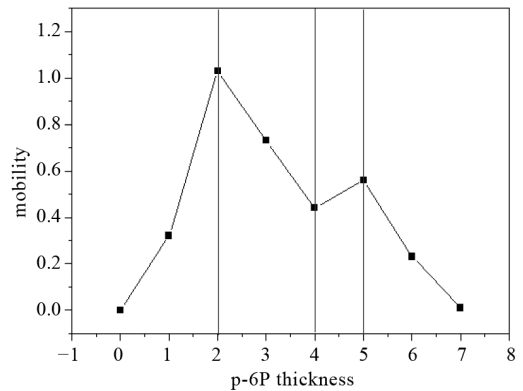


Figure 5. Relationship of WEG-OTFT mobility and p-6P thickness
 图 5. WEG-OTFTs 迁移率与 p-6P 厚度的关系曲线

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 度, 180 度和 200 度制备了 WEG-OTFTs, 并借助 AFM 形貌来解释。结果显示衬底温度 180 度时诱导层 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 cm²/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 度。

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, 5(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 the American Chemical Society*, 2006, 128(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, 69(20): 3066-3068.
- [8] T. W. Kelly, D. V. Muires, P. F. Baude, T. P. Smith and T. D. Jones. High performance organic thin film transistors. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 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. *Advanced 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*, 2008, 5: 577-580.
- [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, 10(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.