

A Method for Growing Organic Semiconductor Crystals in Limited Area

Yamin Yu^{1,2*}, Xi Zhang²

¹School of Science, Beijing University of Posts and Telecommunications, Beijing

²Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Key Laboratory of Organic Solids, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing

Email: yuyamin01@163.com

Received: Jan. 17th, 2020; accepted: Feb. 3rd, 2020; published: Feb. 10th, 2020

Abstract

By seeding crystal nucleus in specific place via thermal evaporation in advance, organic semiconductor crystals could be controlled to deposit at corresponding place in the latter physical vapor transport process. Large arrays of organic semiconductor crystals are produced by using this method. By optimizing the density of crystal nucleus through thermal annealing or rinsing in solvent, arrays with desired crystal density on specific locations are realized. Field-effect transistors based on the obtained organic semiconductor crystals are fabricated with bottom-gate top-contact configuration using the method of transferring Au film. The devices show good performance with mobility of $1.48 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Keywords

Organic Semiconductor Crystal, Crystal Nucleus, Field-Effect Transistors

一种限域生长有机半导体晶体的方法

于亚民^{1,2*}, 张 茜²

¹北京邮电大学, 理学院, 北京

²中国科学院化学研究所, 有机固体研究室, 北京分子科学国家实验室, 北京

Email: yuyamin01@163.com

收稿日期: 2020年1月17日; 录用日期: 2020年2月3日; 发布日期: 2020年2月10日

摘 要

通过预先采用真空蒸镀法在特定位置植入晶核, 可以调控有机半导体晶体在后续物理气相传输过程中在

*通讯作者。

文章引用: 于亚民, 张茜. 一种限域生长有机半导体晶体的方法[J]. 纳米技术, 2020, 10(1): 1-6.

DOI: 10.12677/nat.2020.101001

特定位置生长。通过热处理和溶剂涮洗可以有效降低晶核的密度, 从而实现了大面积有机半导体晶体阵列的制备。基于所得到的有机半导体晶体, 用转移金膜的方法制备了底栅顶接触的有机场效应晶体管, 器件的迁移率为 $1.48 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。

关键词

有机半导体晶体, 晶核, 场效应晶体管

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

有机半导体单晶由于其分子堆积长程有序、无晶界、极低的缺陷密度等特点, 因而具有出色的电荷传输性能, 是构建高性能有机光电器件的理想选择[1] [2] [3]。而为了实现器件的集成和应用, 必须精确定位有机半导体晶体以形成特定的阵列或图案。对于无机半导体而言, 使用常规的光刻技术, 就能从无机半导体的大面积单晶薄膜中实现无机半导体单晶的图案化和阵列化[4]。然而常规的光刻技术不能直接应用于有机半导体。首先, 与无机半导体不同, 有机半导体晶体中的分子是通过弱的范德华力堆积在一起的, 因此难以实现有机单晶膜的大面积生产[5]。其次, 大多数有机材料在暴露于光刻工艺中所使用的有机溶剂, 高温或强紫外线中时不稳定[6] [7]。最后, 有机半导体晶体本身很脆弱, 也不适合传统的光刻技术。有鉴于此, 许多新的图案化技术被开发并用以精确地控制有机半导体晶体在特定位置生长, 从而产生特定的图案或阵列。通常, 这些图案化技术可分为三类: 基于自组装单分子层的图案化技术, 喷墨打印图案化技术和表面微结构辅助的图案化技术。基于自组装单分子层的图案化技术其核心思想是在基底上制备单分子层的图案或阵列, 形成特定的浸润性/非浸润性区域, 根据有机半导体在浸润性区域和非浸润性区域生长的差异实现有机半导体的图案化[8]。基于这种差异, 有机半导体晶体只生长在具有特定浸润性质的区域内, 从而形成图案化和阵列。喷墨打印图案化技术则是利用喷墨打印设备自身的功能在基底的选定区域内注入具有微升级体积和微米级直径的有机半导体溶液微滴, 从而选择性地在特定区域内沉积有机半导体晶体[9] [10]。表面微结构辅助的图案化技术其基本思想是表面微结构可以限定溶液的位置, 因此可以控制有机半导体晶体的生长位置[11] [12]。本文采用了一种新的方法来调控有机半导体晶体的生长, 得到了阵列化的有机半导体晶体。该方法是预先在基底的特定区域植入晶核, 然后采用物理气相传输法生长有机半导体晶体, 由于晶核的诱导作用, 有机半导体晶体只生长在植入晶核的特定区域, 从而得到阵列化的有机半导体晶体。植入晶核法有别于广泛使用的溶液法, 为使用物理气相传输法制备有机半导体晶体阵列提供了全新的思路。对于开发新的有机半导体图案化方法, 植入晶核法亦有着重要的借鉴意义。

2. 实验

2.1. 基底的清洗和修饰

所选用的基底为硅片, 其表面有一层 300 nm 厚的二氧化硅绝缘层, 底部是掺杂了的硅。硅片的清洗过程如下: 在烧杯中先注入双氧水再注入浓硫酸, 按 3:7 的体积比进行混合。将硅片浸入到该混合液中, 并水浴加热十分钟。之后再将硅片分别放入去离子水, 异丙醇中进行超声清洗, 时间各为 10 min, 用氮气吹干, 并用氧等离子体处理 5 min。之后是采用真空气相沉积法对硅片表面修饰一层十八烷基三氯硅烷(OTS)。

该过程如下：将盛放硅片的培养皿放入烘箱中并抽真空，以 90℃ 烘烤 90 min，用于除去硅片表面的水分。之后在培养皿中滴入 OTS，把温度设置为 120℃ 并保持 2 h。待烘箱冷却至室温后，将硅片分别放入正己烷，三氯甲烷，异丙醇中各超声清洗 10 min，用氮气吹干，最后就得到了表面修饰了 OTS 的硅片。

2.2. 光刻

将上述过程所得到的硅片以 6000 r/min 的转速旋涂上光刻胶 S1813 后，在 120℃ 条件下退火 2 min。然后，利用掩模板实施光刻，曝光时间 8 s。掩模板的透光区域是间隔为 50 μm 的正方形阵列，正方形的边长为 50 μm。之后将基底浸泡在显影液 MF-319 中 15 s，并用氮气吹干，最后就在硅片表面覆盖了一层光刻胶模板。

2.3. 植入晶核

实验所采用的是高性能的有机半导体材料 2,6-二苯基蒽(DPA) [13] [14]。利用有机蒸镀设备，在基底上蒸镀 2 nm 厚的 DPA，蒸镀速度为 0.1 Å/s，基底温度为 50℃。

2.4. 晶体的生长

晶体的生长采用物理气相传输法，所用的设备是管式炉。在生长晶体之前，先用胶带将基底表面的光刻胶模板剥离掉。实验时，先将盛放 DPA 粉末的石英舟放置在高温区(165℃)，通入流量为 50sccm 的高纯氩气，将基底放置在低温区(50℃~60℃)，保持 2 h，最后在基底上得到了 DPA 晶体。

2.5. 有机场效应晶体管的制备与表征

实验采用转移金膜的方法构筑底栅顶接触的有机场效应晶体管[15]。金膜的转移过程如下：首先利用铜网掩模在硅片上通过热蒸发的方式沉积 100 nm 厚的金膜。然后利用探针的针尖将金膜剥离并转移到晶体的两端作为源极和漏极。金膜的转移过程及器件的制备如图 1 所示。器件的测试使用的是半导体测试仪安捷伦 B1500。

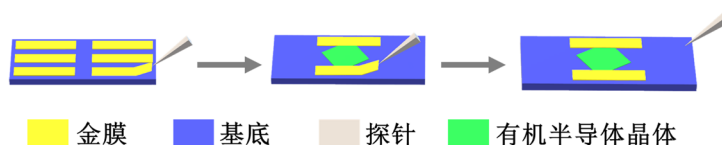


Figure 1. Schematic of the gold-film transferring process and the fabrication of the device
图 1. 金膜转移过程及器件制备的示意图

3. 结果与讨论

如图 2(a)所示，晶体只在特定的区域内生长，形成了阵列。这说明预先蒸镀的 2 nm 厚的 DPA 会诱导 DPA 分子在特定的区域内聚集生长，实现了对晶体生长位置的调控。图 2(b)所用的基底是未植入晶核的普通基底，可以看出在该基底上晶体的生长位置是随机的，这是因为在该基底上没有预先植入晶核，因而晶核的形成具有自发随机性，使得晶体的生长位置也是随机性的。两者对比可以说明植入晶核法调控晶体生长位置的可行性。

如图 2(a)所示，虽然实现了对晶体生长位置的调控，但所生成的晶体却是多晶，是由多个微纳晶组成的。这说明在相应位置所植入的晶核不止一个，由此可以预测当只有一个晶核时，在相应位置将会形成单晶。因此又做了一些尝试来减少晶核的数量。首先是热处理法，即在植入晶核之后，对基底进行热处理。图 3(a)，图 3(b)分别是 120℃ 处理 1 h 和 2 h 之后，再用物理气相传输法所生成的晶体。可以看出

热处理会明显改善所生成的晶体的质量, 在每个位置所生成的晶体数量为一至两个, 这说明热处理会有效减少每个位置的晶核数量。

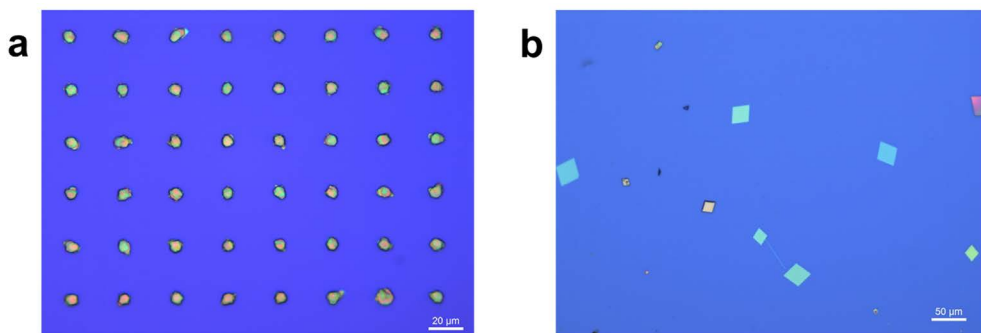


Figure 2. Crystal growth on different substrates by physical vapor transport technique. (a) The substrate with seeded nucleus; (b) The substrate without seeded nucleus

图 2. 使用物理气相传输法在不同基底上生长晶体。(a) 植入晶核的基底; (b) 未植入晶核的基底

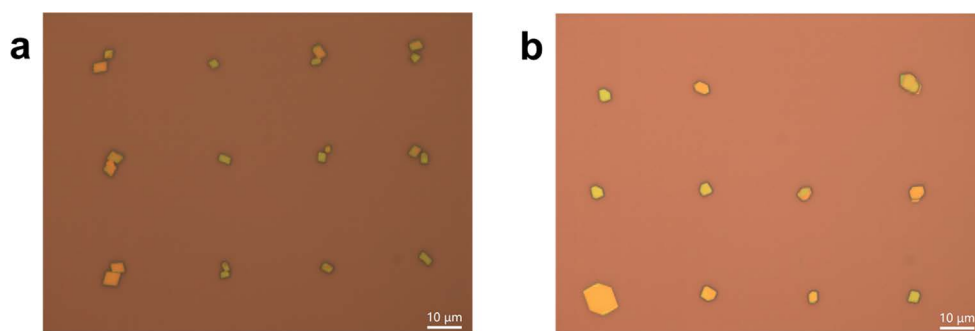


Figure 3. Crystal growth by physical vapor transport on nucleus-seeded substrates with different thermal treatment time. (a) One hour of thermal annealing; (b) Two hours of thermal annealing

图 3. 使用物理气相传输法在经不同时间热处理的植入晶核的基底上生长晶体。(a) 热处理 1 h; (b) 热处理 2 h

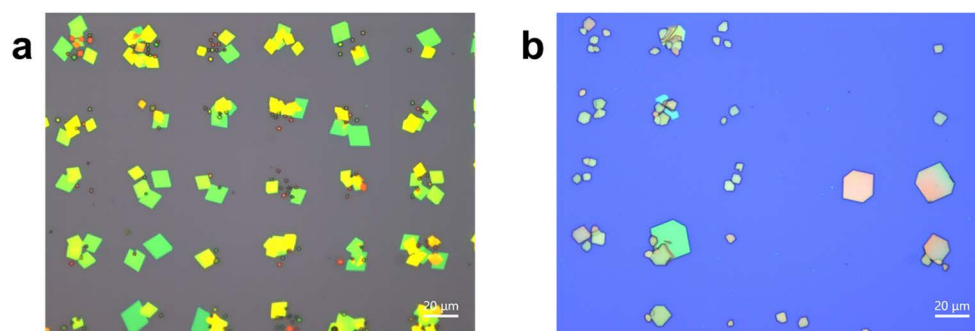


Figure 4. Crystal growth by physical vapor transport on nucleus-seeded substrates rinsed in isopropanol with different time. (a) 20 seconds of rinsing; (b) 40 seconds of rinsing

图 4. 使用物理气相传输法在经不同时间异丙醇涮洗的植入晶核的基底上生长晶体。(a) 涮洗 20 s; (b) 涮洗 40 s

除了热处理之外, 还考虑了在异丙醇中进行涮洗来减少晶核的数量。图 4(a), 图 4(b)分别是在异丙醇中涮洗 20 s, 40 s 后再用物理气相沉积法生长的晶体。可以看出在异丙醇中进行涮洗可以减少每个位置晶核的数目, 由于晶核数目的减少, 使得每个位置的晶核不再那么密集, 因此使得在每个位置生长的晶体是分离的, 而不是团聚在一起。如图 4(b)所示, 在一些位置并没有生长晶体, 这说明由于涮洗时间较长, 这些位置已无晶核, 完全被涮洗掉。

在实现了有机半导体晶体的阵列化生长之后, 又通过转移金膜的方法构筑了基于有机半导体晶体的底栅顶接触的有机场效应晶体管。图 5(a), 图 5(b)是器件的输出和转移曲线, 由饱和区的公式 $I_{DS} = \frac{\mu C_i W}{2L} (V_{GS} - V_T)^2$ 可以算出饱和区的迁移率为 $1.48 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。公式中的 I_{DS} , V_{GS} , V_T 分别是漏极电流, 栅电压, 和阈值电压。 C_i 是单位面积电容, 在本实验中基底二氧化硅层的厚度是 300 nm 为 10 nF cm^{-2} 。 W , L 分别是沟道的宽和长。器件的迁移率仅为 $1.48 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 阈值电压为 -0.03 V 。该阈值电压远低于文献中所报道的值, 说明器件在较低的栅电压下就能正常工作。从输出曲线可以看出, 存在明显的接触电阻, 这是因为晶体太厚, 接触电阻较大。

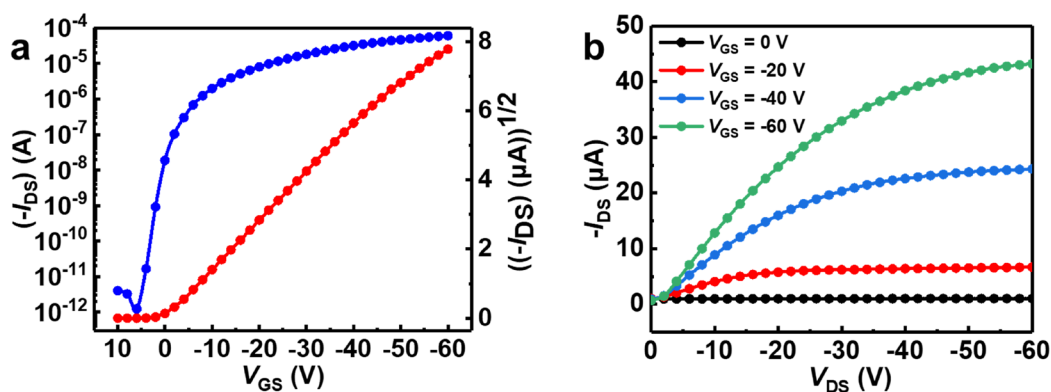


Figure 5. (a) Transfer characteristic of the device; (b) Output characteristic of the device
图 5. (a) 器件的转移曲线; (b) 器件的输出曲线

4. 结论

本文提出了一种限域生长有机半导体晶体的方法。通过预先在特定位置植入晶核, 再利用物理气相传输法可以得到有机半导体晶体的阵列, 实现了调控有机半导体晶体在特定位置生长。并证明了可以通过热处理或溶剂冲洗来控制特定位置处晶核的数目, 从而可以调控有机半导体晶体在特定位置生长的密度。基于该方法所得到的有机半导体晶体, 又构筑了底栅顶接触构型的有机场效应晶体管, 器件的迁移率可以达到 $1.48 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。

基金项目

这项工作得到了国家自然科学基金会(No.21805284)的支持。

参考文献

- [1] Reese, C. and Bao, Z. (2006) Organic Single Crystals: Tools for the Exploration of Charge Transport Phenomena in Organic Materials. *Journal of Materials Chemistry*, **16**, 329-333. <https://doi.org/10.1039/B509636G>
- [2] Tang, Q., Li, H., Song, Y., Xu, W., Hu, W., Jiang, L., Liu, Y., Wang, X. and Zhu, D. (2006) *In Situ* Patterning of Organic Single-Crystalline Nanoribbons on a SiO_2 Surface for the Fabrication of Various Architectures and High-Quality Transistors. *Advanced Materials*, **18**, 3010-3014. <https://doi.org/10.1002/adma.200600542>
- [3] Zhang, X., Dong, H. and Hu, W. (2018) Organic Semiconductor Single Crystals for Electronics and Photonics. *Advanced Materials*, **30**, Article ID: 1801048. <https://doi.org/10.1002/adma.201801048>
- [4] Galatsis, K., Wang, K.L., Ozkan, M., Ozkan, C.S., Huang, Y., Chang, J.P., Monbouquette, H.G., Chen, Y., Nealey, P. and Botros, Y. (2010) Patterning and Templating for Nanoelectronics. *Advanced Materials*, **22**, 769-778. <https://doi.org/10.1002/adma.200901689>
- [5] Kwon, S., Kim, J., Kim, G., Yu, K., Jo, Y.R., Kim, B.J., Kim, J., Kang, H., Park, B. and Lee, K. (2015) Organic Sin-

- gle-Crystal Semiconductor Films on a Millimeter Domain Scale. *Advanced Materials*, **27**, 6870-6877. <https://doi.org/10.1002/adma.201502980>
- [6] Deng, W., Zhang, X., Gong, C., Zhang, Q., Xing, Y., Wu, Y., Zhang, X. and Jie, J. (2014) Aligned Nanowire Arrays on Thin Flexible Substrates for Organic Transistors with High Bending Stability. *Journal of Materials Chemistry C*, **2**, 1314-1320. <https://doi.org/10.1039/C3TC31678E>
- [7] Yao, Y., Zhang, L., Leydecker, T. and Samori, P. (2018) Direct Photolithography on Molecular Crystals for High Performance Organic Optoelectronic Devices. *Journal of the American Chemical Society*, **140**, 6984-6990. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b03526>
- [8] Schmaltz, T., Sforazzini, G., Reichert, T. and Frauenrath, H. (2017) Self-Assembled Monolayers as Patterning Tool for Organic Electronic Devices. *Advanced Materials*, **29**, Article ID: 1605286. <https://doi.org/10.1002/adma.201605286>
- [9] Kim, Y.H., Yoo, B., Anthony, J.E. and Park, S.K. (2012) Controlled Deposition of a High-Performance Small-Molecule Organic Single-Crystal Transistor Array by Direct Ink-Jet Printing. *Advanced Materials*, **24**, 497-502. <https://doi.org/10.1002/adma.201103032>
- [10] Minemawari, H., Yamada, T., Matsui, H., Tsutsumi, J., Haas, S., Chiba, R., Kumai, R. and Hasegawa, T. (2011) Inkjet Printing of Single-Crystal Films. *Nature*, **475**, 364-367. <https://doi.org/10.1038/nature10313>
- [11] Deng, W., Zhang, X., Wang, L., Wang, J., Shang, Q., Zhang, X., Huang, L. and Jie, J. (2015) Wafer-Scale Precise Patterning of Organic Single-Crystal Nanowire Arrays via a Photolithography-Assisted Spin-Coating Method. *Advanced Materials*, **27**, 7305-7312. <https://doi.org/10.1002/adma.201503019>
- [12] Zhang, X., Mao, J., Deng, W., Xu, X., Huang, L., Zhang, X., Lee, S.T. and Jie, J. (2018) Precise Patterning of Laterally Stacked Organic Microbelt Heterojunction Arrays by Surface-Energy-Controlled Stepwise Crystallization for Ambipolar Organic Field-Effect Transistors. *Advanced Materials*, **30**, Article ID: 1800187. <https://doi.org/10.1002/adma.201800187>
- [13] Liu, J., Dong, H., Wang, Z., Ji, D., Cheng, C., Geng, H., Zhang, H., Zhen, Y., Jiang, L., Fu, H., Bo, Z., Chen, W., Shuai, Z. and Hu, W. (2015) Thin Film Field-Effect Transistors of 2,6-Diphenyl Anthracene (DPA). *Chemical Communications*, **51**, 11777-11779. <https://doi.org/10.1039/C4CC10348C>
- [14] Liu, J., Zhang, H., Dong, H., Meng, L., Jiang, L., Jiang, L., Wang, Y., Yu, J., Sun, Y., Hu, W. and Heeger, A.J. (2015) High Mobility Emissive Organic Semiconductor. *Nature Communications*, **6**, 10032. <https://doi.org/10.1038/ncomms10032>
- [15] Tan, L., Jiang, W., Jiang, L., Jiang, S., Wang, Z., Yan, S. and Hu, W. (2009) Single Crystalline Microribbons of Perylo[1,12-b,c,d]Selenophene for High Performance Transistors. *Applied Physics Letters*, **94**, Article ID: 153306. <https://doi.org/10.1063/1.3120769>