

文章编号: 1007-2780(2013)03-0338-06

去润湿图案化制备 TIPS-并五苯有机薄膜晶体管

冯 翔^{1,2}, 林广庆¹, 张 俊¹, 李曼菲², 邱龙臻^{1*}

(1. 合肥工业大学 光电技术研究院 特种显示技术教育部重点实验室, 特种显示技术国家工程实验室,
现代显示技术省部共建国家重点实验室培育基地, 安徽 合肥 230009, E-mail: fengxiang1011@163.com;

2. 合肥工业大学 化学工程学院, 安徽 合肥 230009)

摘 要: 利用润湿/去润湿的方法配合旋涂工艺制备了图案化的 TIPS-并五苯有机半导体薄膜, 制备了顶接触有机薄膜晶体管 (OTFTs)。金相显微镜观察发现, 转速的选择对 TIPS-并五苯薄膜结晶形貌的影响较大。在 1 000~2 000 r/min 转速下制备的薄膜完整性好, 结晶区域较大; 而转速增加到 3 000 r/min 后, 难以获得完整的薄膜且晶粒尺寸变小。电学性能研究得到器件的输出曲线、转移曲线、开关电流比、阈值电压、场效应迁移率, 发现结晶形貌好的器件具有更好的电学性能。1 000 r/min 转速下制备 OTFT 器件最大场效应迁移率为 $5.16 \times 10^{-2} \text{ cm} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 电流开关比为 8×10^3 。

关 键 词: 有机薄膜晶体管; 去润湿图案化; 电性能

中图分类号: O753⁺.2 文献标识码: A DOI: 10.3788/YJYXS20132803.0338

Wetting/Dewetting Patterned TIPS-Pentacene
Organic Thin-Film TransistorFENG Xiang^{1,2}, LIN Guang-qing¹, ZHANG Jun¹, LI Man-fei², QIU Long-zhen^{1*}

(1. Key Lab of Special Display Technology, Ministry of Education, National Engineering Lab of Special Display Technology,
National Key Lab of Advanced Display Technology, Academy of Opto-Electronic Technology,

Hefei University, Hefei 230009, China, E-mail: fengxiang1011@163.com;

2. School of Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: Top-contact organic thin-film transistors array was prepared by selectively dewetting of 6,13-Bis(triisopropylsilyl)ethynyl pentacene (TIPS-Pentacene) solution. The optical microscope images showed that the morphology of TIPS-pentacene crystal was influenced by the rotation speed. The TIPS-pentacene thin-films prepared at 1 000~2 000 r/min had good connectivity and large crystal domains. As the rotation speed increased to 3 000 r/min, the patterned film became incomplete and the crystal domain size reduced. The output and transfer curve, on/off current ratio, threshold voltage and field-effect mobility of the device were obtained by electric measurements. The TIPS-pentacene OTFTs prepared at 1 000 r/min had a maximum field-effect mobility of up to $5.16 \times 10^{-2} \text{ cm} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ and an on/off current ratio of 8×10^3 .

Key words: organic thin film transistor; wetting/dewetting patterned; electrical properties

收稿日期: 2013-01-15; 修订日期: 2013-01-31

基金项目: “973”计划前沿专项(No. 2012CB723406); 国家自然科学基金(No. 51103034, No. 61107014)

作者简介: 冯翔(1985—), 男, 北京人, 硕士研究生, 主要从事有机薄膜晶体管器件的研究。

* 通信联系人, E-mail: lzhqiu@hfut.edu.cn

1 引 言

有机薄膜晶体管(OTFT)以其成本低、易加工、可柔性化等优点越来越受到人们的关注,在很多方面有着诱人的应用前景^[1-9]。近年来,OTFT的研究取得了很大的进步,其中有机薄膜晶体管驱动有机发光二极管器件尤为引人关注^[10]。但由于理论基础还不完善和实验工艺还不够成熟,器件走向大规模的工业化生产还有一定的距离,特别是基于溶液法制备的有机薄膜晶体管,其器件性能,工艺重复性还有待进一步提高。

在有源驱动的平板显示技术应用中,OTFT的有机半导体层必须经过图案化才可以应用到有源显示器的驱动电路中。否则就会造成漏电流过大,导致器件的开关比下降^[11]。

本实验采用三氯(1H,1H,2H,2H-十七氟癸烷基)硅烷这种偶联剂对硅片进行单分子层修饰,用二氯苯作为 TIPS-并五苯半导体的溶剂。利用基片上的润湿/去润湿区域来进行有机半导体溶液的图案化,用旋涂法快速制备半导体薄膜图案,比较了其在不同旋转速度下的成膜特点。并对不同转速下得到的有机薄膜晶体管器件的电性能进行了研究。

2 实 验

2.1 实验材料

TIPS-并五苯购于 TCI 公司,纯度大于 98 %;N 型掺 P 带有 300 nm SiO₂ 绝缘层的硅片购于合肥科晶公司;二氯苯购于 Aldrich 公司。

2.2 实验步骤

用 piranha 溶液(70% 浓硫酸和 30% 双氧水)在 75 °C 对硅片进行 50 min 的浸泡,然后用超纯水洗净,氮气吹干。最后在热台上高温加热使其彻底干燥。

依靠氩气的保护,在可抽真空的密封干燥罐器中加入待处理的洁净硅片、三氯(1H,1H,2H,2H-十七氟癸烷基)硅烷偶联剂 0.05 mL。使用真空泵为罐中提供 0.2~1 Pa 的真空环境,此时硅烷气化而与硅片充分接触。连续抽真空 2 h 后硅烷与硅片偶联结束,将处理好的硅片从罐器中取出,并马上放入无水乙醇中浸泡,用来溶解过量的硅烷,避免硅烷分子堆积在硅片表面,使得与硅片偶联的硅烷为单分子层结构。随后在无水乙醇

的环境下超声 5 min 使得单分子层排列平整,超声完毕后用氩气吹干,放在 150 °C 的热台上后烘 30 min 以致硅烷与硅片的偶联更为牢靠。从而得到整个表面都被硅烷单分子层修饰的硅片。

将氟化处理过的硅片盖上金属掩模板,在紫外臭氧清洗机中清洗 15 min。从而在硅片上得到图案化的单分子层。

将 TIPS-并五苯以 1.5% 的浓度溶解在二氯苯中,以 1 000,2 000,3 000 r/min 的速度旋涂,在基片的亲水区域(润湿区域)形成有机半导体薄膜,待溶液在室温下成膜后,放置到真空环境下过夜,使得溶剂完全挥发、薄膜完全固化。工艺的具体流程按照图 1 所示。

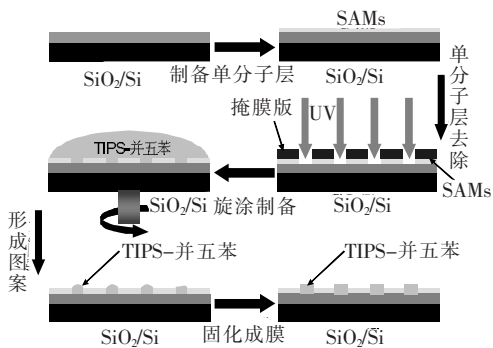


图 1 TIPS-并五苯图案化制备的工艺流程

Fig. 1 Schematic of the fabrication of TIPS-pentacene by wetting/dewetting method

薄膜晶体管采用底栅、顶接触源漏式结构。衬底为 N 型掺 P 带有 300 nm SiO₂ 绝缘层的硅片。蒸镀 100 nm 金作为源漏电极,器件的导电沟道长 100 μm,宽 750 μm。

2.3 测量与表征

器件的电学性能用 Keithley 4200 在室温条件下测量;半导体薄膜的表面形貌用 Leica DM2500M 金相显微镜进行观测;界面上的接触角用 Data Physics 接触角测量仪进行测量。

3 结果与讨论

3.1 接触角的测量与溶剂的选择

为了在硅片上研究一种溶剂在润湿区域与去润湿区域的接触角差异,使用接触角测量仪分别对氟化处理后随即进行紫外臭氧清洗的硅片和氟化处理后的硅片表面进行接触角的测量。

图 2 展示了硅片在氟化处理以后,4 种溶剂

在硅片表面上的接触角。可以看出经过氟化处理,溶剂在硅片上无法很好的铺展,接触角很大,这是由于“润湿”的羟基基团被取代为“去润湿”的烷基链。此时基片表面处于“去润湿”状态。超纯水、甲苯、二氯苯及氯苯在氟化处理后的硅片上的接触角分别为 121°、70°、79°、78°。

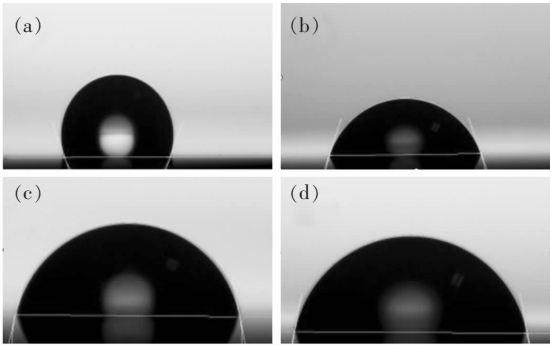


图 2 (a) 超纯水、(b) 甲苯、(c) 二氯苯、(d) 氯苯在氟化处理后的硅片表面的接触角。

Fig. 2 Contact angle of different liquid on SiO₂/Si substrate after treated with coupling agent: (a) water, (b) toluene, (c) 1,2-dichlorobenzene, (d) chlorobenzene.

图 3 展示了超纯水、甲苯、二氯苯及氯苯在氟化处理之后随即进行紫外臭氧清洗的硅片表面的接触角。可以看出各种溶剂在硅片表面铺展得非常好,接触角非常小,分别为 11°、13°、10°、11°。此时说明硅片表面“润湿”性非常好。有研究报道,当“去润湿”区域的接触角与“润湿”区域的接触角的差值大于 60°时,该溶剂制备的溶液就可以

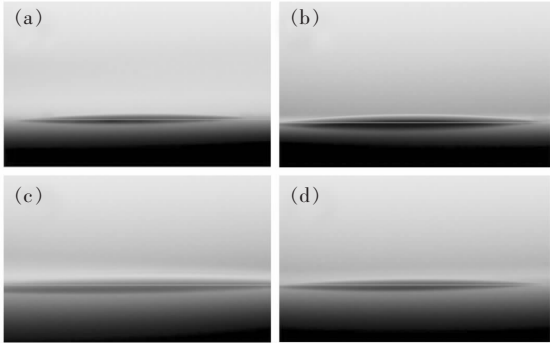


图 3 (a) 超纯水、(b) 甲苯、(c) 二氯苯、(d) 氯苯在氟化处理后立即进行紫外臭氧清洗的硅片表面的接触角。

Fig. 3 Contact angle of (a) water, (b) toluene, (c) 1,2-dichlorobenzene, (d) chlorobenzene on SiO₂/Si substrate after treated with coupling agent, then cleaned by UV-Ozone machine.

在润湿/去润湿修饰的基片上完成图案化^[12]。

通过对硅片表面氟化处理后和氟化处理以后立即用臭氧清洗过的硅片的接触角测量,可以肯定:将 TIPS-并五苯通过旋涂方法完成润湿/去润湿图案化的方案是可行的,在此选择二氯苯作为溶解 TIPS-并五苯的溶剂。

图 4 展示了 TIPS-并五苯的二氯苯溶液在紫外臭氧清洗前后的氟化处理的硅片表面上的接触角,可以更好地揭示溶液在基片上的铺展情况。可以看出,TIPS-并五苯溶液与纯溶剂的现象类似,都会出现“去润湿”和“润湿”现象。在紫外臭氧清洗之前,TIPS-并五苯的二氯苯溶液在氟化处理的硅片表面的接触角为 80°,如图 4 (a) 所示。紫外臭氧清洗之后,接触角只有 13°,如图 4 (b) 所示。

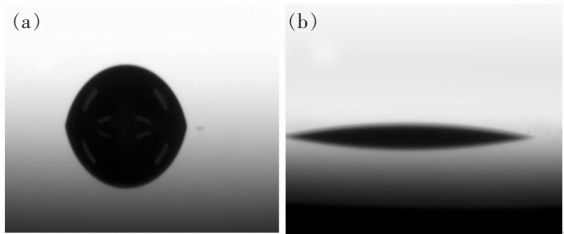


图 4 (a) TIPS-并五苯的二氯苯溶液在氟化处理后硅片表面的接触角;(b) TIPS-并五苯的二氯苯溶液在氟化处理后随即进行紫外臭氧清洗硅片上的接触角。

Fig. 4 (a) Contact angle of TIPS-Pentacene solution on SiO₂/Si substrate after treated with coupling agent. (b) Contact angle of TIPS-Pentacene solution on SiO₂/Si substrate after treated with coupling agent, then cleaned by UV-Ozone machine.

3.2 TIPS-并五苯薄膜的形貌

为了研究转速与器件性能的关系,将 TIPS-并五苯在 1 000,2 000,3 000 r/min 的转速下旋涂制备在硅片的润湿区域。待溶剂完全挥发后便得到了 TIPS-并五苯的薄膜,用金相显微镜对其形貌进行大致观察,图 5 为金相显微镜捕捉的 TIPS-并五苯薄膜的照片。

TIPS-并五苯结晶质量好坏、晶粒的尺寸大小、晶体的连续性、薄膜的厚度等都对电流的传输产生较大的影响,从而影响 OTFT 器件的电学性能。图 5 展示了 1 000,2 000,3 000 r/min 转速下得到的 TIPS-并五苯薄膜的形貌。可以看出,当

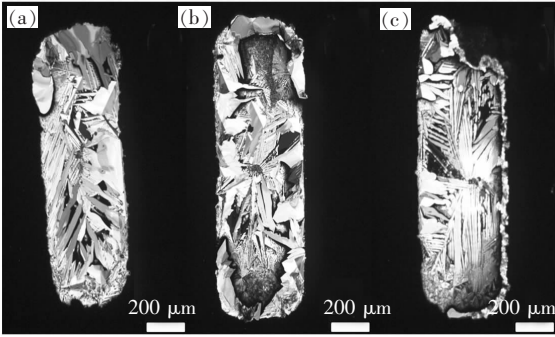


图 5 三种转速下 TIPS 并五苯薄膜形貌的光学显微镜图:(a) 1 000 r/min; (b) 2 000 r/min; (c) 3 000 r/min.

Fig. 5 Optical microscopy images of patterned TIPS-pentacene prepared at (a) 1 000 r/min, (b) 2 000 r/min, (c) 3 000 r/min.

转速从 1 000 r/min 逐渐加大到 3 000 r/min 时, TIPS-并五苯在“润湿”区域内的图案逐渐变得不完整,结晶区域逐渐变小,晶界的尺寸逐渐变大。当转速提高到 3 000 r/min 时,由于离心力增大,使得薄膜在润湿区域内出现不完整,并且结晶形态也没有 1 000、2 000 r/min 的条件下好。当转速处于 1 000 r/min 条件时,结晶较连续,大面积的晶粒较多,便有利于载流子的传输,从而此方法制备出的器件性能会比较好。

3.3 器件的电学性能

通过测量各种转速条件下制备的每一个薄膜晶体管的迁移率,每个器件的迁移率 μ 是通过饱和区 ($V_{DS} = -60\text{ V}$) 下 I_{DS} 对 V_{GS} 曲线的斜率得到^[13]:

$$I_{DS} = \frac{WC_i}{2L} \mu (V_{GS} - V_T)^2$$

其中 I_{DS} 为源漏电流, V_{GS} 为栅电压, V_T 为阈值电压, W 为沟道宽度, L 为沟道长度, 电容 $C_i = 10.8\text{ nF} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

图 6 展示了在 1 000 r/min 条件下一个优秀器件的输出曲线和转移曲线图。经过计算,此器件的场效应迁移率为 $5.16 \times 10^{-2}\text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 器件的开关比为 8×10^3 , 已经达到了实际应用的要求^[14]。

通过统计,比较 3 种工艺条件下所有器件的电学性能。图 7 展示了 3 种条件下器件的最大迁移率和基片上器件的良率比较。1 000 r/min 和 2 000 r/min 条件下制备的器件性能差异不太大,

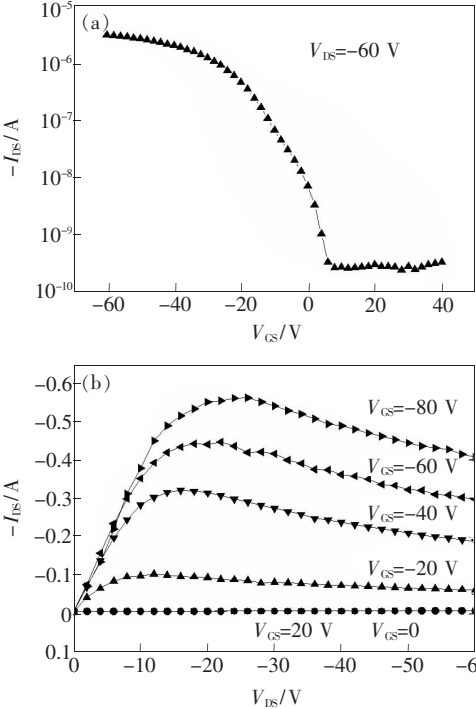


图 6 1 000 r/min 转速下制备的 OTFT 器件的电学性能: (a) 转移曲线图; (b) 输出曲线图.

Fig. 6 OTFT electronic performance prepared at 1 000 r/min. (a) Transfer characteristics, (b) Output characteristics. $W = 750\text{ }\mu\text{m}$, $L = 100\text{ }\mu\text{m}$.

所有器件中最大的迁移率分别为 $5.16 \times 10^{-2}\text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $5.03 \times 10^{-2}\text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 而 3 000 r/min 转速时,器件的最大迁移率仅为 $2.3 \times 10^{-2}\text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 远不如 1 000 r/min 和 2 000 r/min 的条件下制备的器件。同时在这 3 种条件下把器件的良率进行了统计,也出现了类似的状况:我们在 3 种条件下分别制备了 6×8 的 OTFT 阵列 (48 个器件), 1 000 r/min 条件下的良率与 2 000 r/min 条件下的良率差异不大,分别为 94 %、98 %, 3 000 r/min 条件下的良率远不如前两者,仅为 42 %。这是由于 TIPS-并五苯的分子排列很大程度上与溶剂的蒸发速度有关,较低的转速提供了较长的蒸发时间,促使 TIPS-并五苯分子缓慢地达到它们的平衡状态^[15]。选择二氯苯作为溶剂的另一原因是其沸点较高,在旋涂的过程中溶剂的蒸发速度较慢,所以更利于 TIPS-并五苯分子缓慢地达到它们的平衡状态。在 1 000 r/min 和 2 000 r/min 的条件下离心力较小,对成膜影响不大,在润湿区域内还有足够的溶液停留,溶剂的挥发速度能够提供充足的薄膜固

化时间,会形成很好的结晶结构和整齐分子排列。

随着转速的提高,离心力增大,当采用 3 000 r/min 的转速时,大量的溶液被甩出基片,因此会导致两个后果,第一,在润湿区域内形成的图案会不完整,形成不了连续的薄膜;第二,大量的溶液被甩出基片后,润湿区域内留下的溶液很少,使得溶剂的蒸发速度过快,提供不了充足的薄膜固化时间,还没有达到平稳状态就已经形成了薄膜,导致

了薄膜的结晶形态不佳,也就没有出色的器件性能。

4 结 论

通过氟化处理、紫外臭氧清洗、旋涂工艺成功制备了 TIPS-并五苯有机薄膜晶体管的图案化器件阵列。通过金相显微镜以及器件性能表征的研究结果可以看出,利用润湿/去润湿图案化方法配合旋涂工艺进行 TIPS-并五苯材料的图案化方法是可行的。各种转速下不同的薄膜器件性能是由薄膜的结晶形态差异决定的,而薄膜的结晶形态是由旋涂过程中产生的离心力和在润湿区域内溶液的溶剂挥发速度所共同决定的。在 1 000 r/min, 2 000 r/min 的转速下,配合二氯苯溶剂的高沸点特性,在基片的“润湿”区域可以得到结晶形貌较好、结晶面积较大的 TIPS-并五苯半导体薄膜,因此这种方法得到的 OTFT 场效应迁移率较高,器件性能较好。用此方法可以快速制备有机薄膜晶体管器件的阵列,为湿法制备有机半导体薄膜晶体管的工艺提供了良好的发展前景。

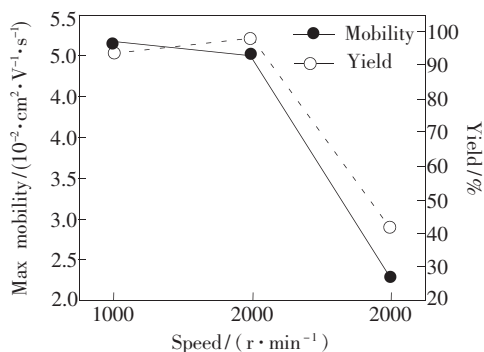


图 7 三种转速下器件的最大迁移率和良率

Fig. 7 Maximum field-effect mobility and yield of three conditions

参 考 文 献:

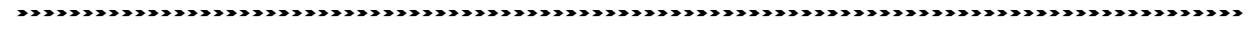
- [1] Crone B, Dodabalapur A, Lin Y Y, *et al.* Large-scale complementary integrated circuits based on organic transistors [J]. *Nature*, 2000, 403 (6769): 521-523.
- [2] Klauk H, Zschieschang U, Pflaum J, *et al.* Ultralow-power organic complementary circuits [J]. *Nature*, 2007, 445 (7129): 745-748.
- [3] Sekitani T, Noguchi Y, Hata K, *et al.* A rubberlike stretchable active matrix using elastic conductors [J]. *Science*, 2008, 321 (5895): 1468-1472.
- [4] DeLongchamp D M, Kline R J, Lin E K, *et al.* High carrier mobility polythiophene thin films: structure determination by experiment and theory [J]. *Adv. Mater.*, 2007, 19 (6): 833-837.
- [5] Yan H, Chen Z H, Zheng Y, *et al.* A high-mobility electron-transporting polymer for printed transistors [J]. *Nature*, 2009, 457 (7230): 679-686.
- [6] Cho J H, Lee J, Xia Y, *et al.* Printable ion-gel gate dielectrics for low-voltage polymer thin-film transistors on plastic [J]. *Nat. Mater.*, 2008, 7 (11): 900-906.
- [7] Tsao H N, Cho D M, Park I, *et al.* Ultrahigh mobility in polymer field-effect transistors by design [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133 (8): 2605-2612.
- [8] Sun X N, Di C A, Liu Y Q. Engineering of the dielectric-semiconductor interface in organic field-effect transistors [J]. *J. Mater. Chem.*, 2010, 20: 2599-2611.
- [9] Smith J, Hamilton R, McCulloch I, *et al.* Solution-processed organic transistors based on semiconducting blends [J]. *J. Mater. Chem.*, 2010, 20: 2562-2574.
- [10] 曹进, 委福祥, 张晓波, 等. 加入激子阻挡层增强白色有机发光器件效率 [J]. *光电子·激光*, 2005, 16 (10): 1171-1174.
- [11] Qiu L Z, Xu Q, Lee W H, *et al.* Organic thin-film transistors with a photo-patternable semiconducting polymer blend [J]. *J. Mater. Chem.*, 2011, 21: 15637-15642.

[12] Choo B K, Choi J S, Kim G, *et al.* Self-organized process for patterning of a thin-film transistor [J]. *J. Korean Phys. Soc.*, 2006, 48(6):1719-1722.

[13] Horowitz G. Organic field-effect transistors [J]. *Adv. Mate.*, 1998, 10(5):365-377.

[14] Kitamura M, Imada T, Arakawa Y. Organic light-emitting diodes driven by pentacene-based thin-film transistors [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, 83(16):3410-3412.

[15] Choi D, Ahn B, Kim S H, *et al.* High-performance triisopropylsilylethynyl pentacene transistors via spin coating with a crystallization-assisting layer [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2012, (4):117-122.



科技参考文献著录的规则

根据中华人民共和国国家标准“文后参考文献著录规则”(GB/T7714-2005),《液晶与显示》编辑部希望广大作者在向本刊投稿时注意参考文献的著录。

1. 文后参考文献书写格式

期刊:[序号]作者. 文献题名[文献类型标志]. 连续出版物题名:其他题名信息,年份,卷号(期号):起止页码[引用日期]. 获取和访问路径.

例:[1]凌志华. STN-LCD 技术的发展[J]. 液晶与显示,2002,17(4):233-242.

例:[2]李晓东,张庆红,叶瑾琳. 气候学研究的若干理论问题[J]. 北京大学学报:自然科学版,1999,35(1):101-106.

例:[3]邵喜斌,王丽娟,李梅. a-Si:H TFT 亚阈值区 SPICE 模型的研究[J/OL]. 液晶与显示,2005,20(4):267-272. [2005-10-18]. http://www.wanfangdata.com.cn/src/szhqk/wf_szhqk_browser.Asp.

专著:[序号]作者. 题名[文献类型标志]. 析出文献其他责任者//专著主要责任者. 专著题名:其他题名信息. 版本项(第 1 版略). 出版地:出版者,出版年:析出文献的页码[引用日期]. 获取和访问路径.

例:[4]周其凤,王新久. 液晶高分子[M]. 北京:科学出版社,1994:27-38.

例:[5]日本学术振兴会第 142 委员会. 液晶器件手册[M]. 黄锡珉,黄辉光,李之熔,译. 北京:航空工业出版社,1992.

例:[6]母国光. 白光光学信息处理及期彩色摄影术[M]//陈星旦. 光学与光学工程,北京:科学出版社,2005:62-72.

例:[7]赵耀东. 新时代的工业工程师[M/OL]. 台北:天下文化出版社,1998[1998-09-26]. <http://www.ie.nthu.edu.tw/inf/ie.newie.htm>(Big5).

例:[8]陈兵,徐寿颐. 新型烷基环己基炔类液晶的合成与性质[C]//2002 年中国平板显示会议论文集. 深圳:深圳天马微电子股份有限公司,2002:167-168.

例:[9]闫石. 液晶光控取向膜材料的研究[D]. 长春:中国科学院长春光学精密机械与物理研究所,2001.

例:[10]全国文献工作标准化技术委员会第七分委员会. GB/T5795-1986 中国标准书号[S]. 北京:中国标准出版社,1986.

专利:[序号]专利所有者. 专利题名:专利国别,专利号[文献类型标志]. 公告日期或公开日期[引用日期]. 获取和访问路径.

例:[11]吕永积,王群伟,邵佑军,等. 平板真空摄像器件:中国,ZL95241185. 7[P]. 1997-08-09.

(下转 P434)