

文章编号:1007-2780(2014)05-0681-05

双层复合有机栅绝缘膜漏电机理的研究

景亚霓*, 王 乐

(江南大学 物联网工程学院, 江苏 无锡 214122)

摘要:本文研究了利用旋涂法在硅衬底上制备的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)和三氟乙烯-偏氟乙烯的共聚物(P(VDF-TrFE))双层复合绝缘膜的漏电机理,采用这种膜的 MIS 器件的单位面积电容为 32 nF/cm^2 。电流-电压测试结果显示在不同的电压范围内其漏电曲线出现转折点,反映了这种膜在不同的电场下有不同的漏电机制。对实验结果拟合分析表明,在 $0 \sim 1 \text{ V}$ 电压范围内,其漏电主要是 Poole-Frenkel 机制控制;在 $1 \sim 25 \text{ V}$ 电压范围内,主要是以肖特基发射电流为主;而在 $35 \sim 40 \text{ V}$ 的电压范围内,绝缘膜漏电流是空间电荷限制电流。

关 键 词: OTFT; 双层栅绝缘膜; 漏电机制

中图分类号: TM215.92 **文献标识码:** A **doi:** 10.3788/YJYXS20142905.0681

Leakage mechanism of organic double layer gate insulating film

JING Ya-ni*, WANG Le

(School of the Internet of Things, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: The leakage current mechanism of poly(methyl-methacrylate) and poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) double layer structure insulator film, which was fabricated by spin-coat process on silicon and provided a capacitance approaching 32 nF/cm^2 , was investigated in the paper. The experiment result shows that there are two turning points on the leakage current-voltage curve. The result implies that the film leakage mechanism is different under different electric field intensity. Fitting analysis of the experiment results shows that leakage current of the insulating film is mainly caused by Poole-Frenkel effect in voltage range of $0 \sim 1 \text{ V}$, and in voltage range of $1 \sim 25 \text{ V}$, it was affected by Schottky emission. The leakage current is mainly controlled by space charge limit current in voltage range of $25 \sim 40 \text{ V}$.

Key words: OTFT; double layer gate insulator film; leakage current mechanism

1 引 言

近年来,有机薄膜晶体管(OTFT)、有机电致

发光器件(OLED)等有机电子器件结构以及相关材料制备、工艺等研究取得了很大的进展^[1-2]。我国研究者在 OLED 的材料合成和器件结构的改良等方面也进行了深入的研究^[3-4]。由于溶液工

收稿日期:2014-03-11;修订日期:2014-04-12.

基金项目:国家自然科学基金项目(No. 60776056)

* 通信联系人, E-mail: jing2501@jiangnan.edu.cn

艺制备 OTFT 具有低成本、适用于大面积器件的开发等特点,受到了研究者的关注。溶液加工制备 OTFT 器件的栅绝缘膜,如 PMMA、PVP、PS、P(VDF-TrFE)等^[6],是实现全溶液法制备 OTFT 的重要工艺之一。为了进一步提高栅绝缘膜单位面积电容以及降低漏电流,广泛使用有机复合材料来制备栅介质膜^[6-8]。然而,相较于传统无机绝缘膜材料二氧化硅等,有机聚合物材料种类繁多、分子结构复杂,其导电机理一直缺乏相应的数学模型。

在本文中,我们使用 PMMA 及 P(VDF-TrFE) 2 种绝缘膜材料制备了双层复合栅介质膜,通过调节工艺温度及退火时间,得到了单位面积电容较大、漏电流较小的介质膜材料。通过观察电流-电压特性曲线,发现有若干转折点,这一现象揭示了这种双层介质膜漏电流是在不同的电场强度下由不同的漏电机理控制的。

2 实验方法

实验中使用溶液旋涂和喷墨印刷的方法制备了 MIS 结构的器件样品。使用单面抛光的 P 型硅衬底;购于 Aldrich 公司的 PMMA 分子量为 996 K,以氯仿为溶剂配制 10 mg/mL 的溶液;P(VDF-TrFE)购于昆山海斯公司,以碳酸二乙酯为溶剂配制 30 mg/mL;银作为顶部金属电极。器件结构如图 1 所示,测试器件制备流程如下:

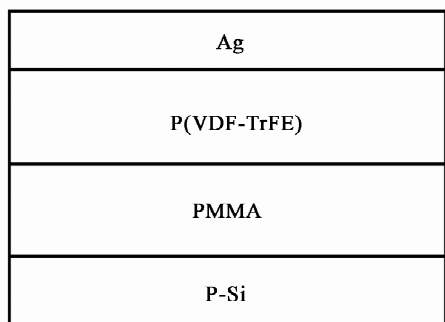


图 1 复合绝缘膜测试器件结构图

Fig. 1 Structure of composite insulator film

(1) 首先将硅衬底分别放入丙酮、酒精、去离子水中进行超声波清洗,除去衬底表面沾污等。

(2) 利用旋涂法制备 PMMA 薄膜,旋涂的速

度和时间为 6 000 r/min 和 40 s。旋涂后在 120 °C 真空烘箱中退火 30 min。

(3) 随后在 PMMA 薄膜表面旋涂制备 P(VDF-TrFE) 薄膜,旋涂的速度和时间 800 r/min 和 40 s。旋涂后放入真空烘箱中退火处理。

(4) 以银浆作为功能墨水利用喷墨打印工艺制备银电极并在 120 °C 温度下使银浆还原成银。

3 结果与讨论

利用制备的测试器件,对 PMMA/P(VDF-TrFE) 双层膜的电学特性进行测量和分析,测试是在常温大气环境中完成,使用 Aglient 4155C 半导体参数分析仪、4294A 阻抗分析仪以及椭圆偏振测厚仪分别测量了其电流-电压特性、电容特性和膜厚。电容-电压测量结果显示其单位面积电容为 32 nF/cm²,在 0~40 V 电压范围内,电流-电压特性如图 2 所示。我们知道,OTFT 的主要问题之一是工作电压太高,利用高介电、低漏电机材料制备大单位面积电容的栅是降低 OTFT 工作电压的有效途径。

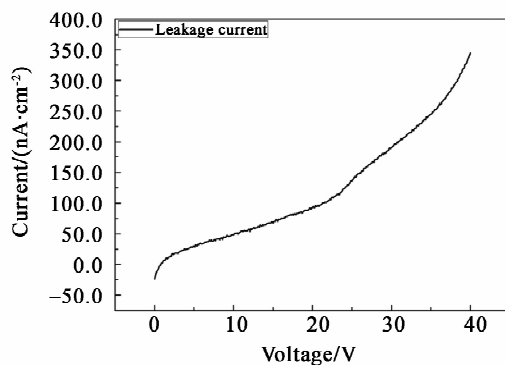


图 2 绝缘膜电流-电压特性曲线

Fig. 2 I-V characteristic of the insulator film

由图 2 可以看出随着电压的增加膜的漏电流也在变大,值得注意的是漏电流-电压特性有明显的转折点,这反映了在不同的电压范围内漏电机理的不同。一般而言,介质膜的漏电主要有以下 3 个机制:

3.1 普尔-弗朗克(Poole-Frenkel)机制

P-F 效应是半导体和介质中陷阱载流子在电场作用下的热发射。由于施加电场,介质或半导

体中的库伦陷阱势垒高度的一边降低形成非对称势阱,从而增加了载流子逃逸出陷阱的几率,产生了漏电流^[9-10]。

P-F 效应所产生的漏电流可由式(1)表示:

$$J_{PF} = \frac{q n_o \mu V}{d} \exp \left[-\frac{q}{kT} \left(\phi_B - \sqrt{\frac{qV}{\pi d \epsilon}} \right) \right], \quad (1)$$

其中: V 为电压大小, n_o 为陷阱密度, ϵ 为绝缘膜介电系数, d 为绝缘膜厚度, k 为玻尔兹曼常数, T 为温度, μ 为载流子迁移率, ϕ_B 为陷阱能级与电子传导带之间的势垒。

如果介质膜中存在一定量的陷阱,由于 P-F 效应将导致漏电发生。若电场强度较低,对式(1)可以进行简化,即:

$$\phi_B - \sqrt{\frac{qV}{\pi d \epsilon}} \approx \phi_B.$$

因此,式(1)简化成如下的式(2):

$$J_{PF} = \frac{q n_o \mu V}{d} \exp \left(-\frac{q \phi_B}{kT} \right). \quad (2)$$

由此可以看出,在低电场强度下,P-F 效应控制的介质膜漏电流 J_{PF} 的大小与电极所加的电压呈线性关系。

3.2 里查森-肖特基(Richardson-Schottky) 机制

里查森-肖特基发射是热电子发射机制^[10]。由于金属电极费米能级与介质传导带之间有能量差,形成了阻止载流子注入的势垒。在电场作用下,有效势垒高度降低,能量超过势垒高度的电子就能够注入到介质中,形成了界面势垒限制的电流传输,其电流的大小主要取决于界面的势垒高度和施加的电压,由式(3)表示:

$$\begin{cases} J = AT^2 \exp \left(-\frac{\phi_B}{k_B T} \right) \exp \left[\left(\frac{q^3 V}{4 \pi \epsilon_o \epsilon_r d} \right)^{\frac{1}{2}} / k_B T \right] \\ A = \frac{4 \pi q n k_B^2}{h^3} = 120 \text{ A}/(\text{cm}^2 \cdot \text{K}) \end{cases}, \quad (3)$$

其中: ϕ_B 为界面的势垒高度, A 为里查森常数, V 为电极所施加的电压。

在里查森-肖特基热发射注入模式下, $\ln(J)$ 与 $V^{1/2}$ 呈线性关系。

3.3 空间电荷限制电流机制

空间电荷限制电流也是介质和半导体材料中常见的一种载流子传输机制。在电场作用下,由界面处注入大量的载流子在阴极附近形成积累,当载流子浓度超过体内热平衡载流子浓度时,将

产生空间电荷限制传导,空间电荷限制层的出现阻碍了载流子在膜内的迁移。这种电流大小也与介质膜的性质有关,如载流子的迁移率等^[11]。

假设在膜内无自由载流子及缺陷态的存在,则膜内电场强度满足如下形式的泊松方程:

$$\frac{dE(x)}{dx} = \frac{qn(x)}{\epsilon},$$

电流密度为:

$$J = qu(E)n(x)E(x),$$

结合以上两式可以得到:

$$E \frac{dE}{dx} = \frac{J}{\epsilon \mu}.$$

在稳定状态下,电流密度 J 为常数。设 $E(0)=0$ 为边界条件,并对上式积分可以得到 Mott-Gurney 公式(4):

$$J = \frac{9}{8} \epsilon_r \epsilon_o \mu \frac{V^2}{L^3}, \quad (4)$$

其中: μ 为载流子的迁移率, V 为电极所加电压, L 为介质层的厚度。

当膜内存在陷阱态时,陷阱对空间电荷限制电流的影响可通过式(5)修正:

$$J = \frac{9}{8} \theta \epsilon_r \epsilon_o \mu \frac{V^2}{L^3}, \quad (5)$$

其中: θ 是自由载流子与被陷阱捕获的载流子数之比。如果陷阱密度较高,由于 P-F 效应将导致电流-电压关系偏离式(5)预计的结果。然而,当注入的载流子密度远大于陷阱密度时,仍然可用式(4)描述,即在大电流下进入无陷阱模式。总之,不管膜内是否存在陷阱,在大注入下其电流密度 J 与 V^2 呈线性关系。

我们根据上述的 3 个模型对漏电流进行了拟合与分析。由图 2 可以看出,漏电流在 1 V、25 V 附近分别出现转折点。

在 0~1 V 电压范围内,拟合结果如图 3 所示,其电流与电压呈线性关系,与低电场强度下 P-F 效应的预测吻合。这表明在低电场强度下,这种双层介质膜的漏电主要是由膜中的陷阱引起。

在 1~25 V 的电压范围内,拟合的 $\ln(J)$ 与 $V^{1/2}$ 之间的关系曲线如图 4 所示, $\ln(J)$ 与 $V^{1/2}$ 呈线性关系,与里查森-肖特基发射模型一致,表明在中等强度电场范围内膜的漏电来自热电子发射。

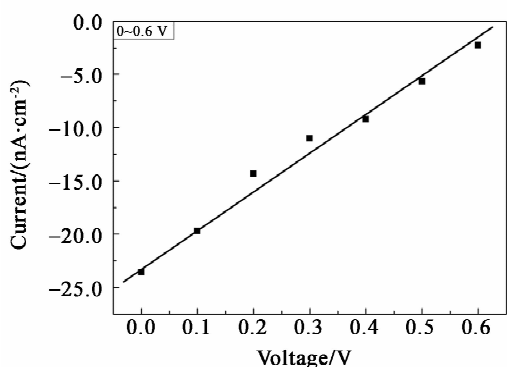


图 3 普尔-弗朗克效应拟合结果 (0~1 V)

Fig. 3 Fitting curve of leakage current in 0~1 V (P-F effect)

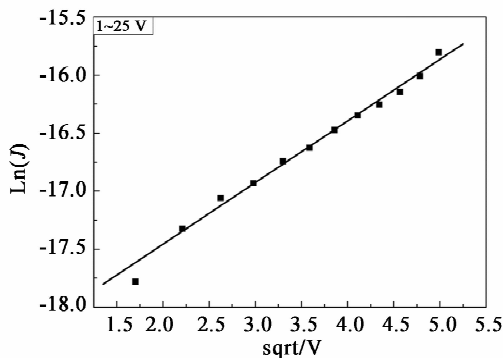


图 4 肖特基发射模型拟合结果 (1~25 V)

Fig. 4 Fitting curve of leakage current in 1~25 V (Schottky emission)

最后在 25~40 V 的电压范围内,拟合了 J 与 V^2 之间的关系如图 5 所示,这个结果显示出在较强电场下漏电主要由空间电荷限制电流控制。

综上所述,制备的 PMMA/P(VDF-TrFE) 双层复合介质膜的漏电流在不同的电场强度下,利用 P-F 效应、里查森-肖特基发射以及空间电荷限制电流模型可以较好地描述和解释。需要强调的

是 P-F 效应仅仅在较低电场下占主要地位,显示了膜中的陷阱密度在可以接受的范围内。

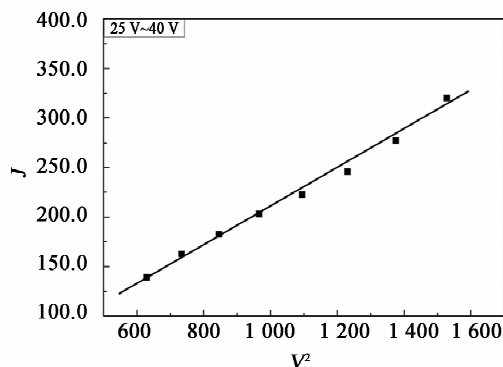


图 5 空间电荷限制电流模型拟合结果 (25~40 V)

Fig. 5 Fitting curve of leakage current in 25~40 V (SCLC model)

4 结 论

对于 Si-PMMA-P(VDF-TrFE)-Ag 结构的双层有机绝缘膜,随着所加电压的增加,在电流-电压曲线上出现若干个的转折点。通过对每个电压范围内的漏电流数据拟合分析,表明在不同的电压范围内膜的漏电由不同的载流子传导机制控制。当电压在 0~1 V 范围内变化时,漏电流的大小主要是受到绝缘膜中陷阱的影响,此时漏电流与电压近似成线性关系,与低电场强度下 P-F 模型一致。随着电压的增加,在 1~25 V 电压范围内,漏电流取决于电极材料与介质膜形成的接触势垒的高度,与肖特基发射模型预测的电流与 $V^{1/2}$ 为线性关系相符合。当电压增大到 25~40 V 范围内时,漏电流主要取决于空间电荷限制电流,其大小与 V^2 成线性关系。

参 考 文 献:

- [1] Brijesh K, Brajesh K K, Yuvraj S N, et al. Organic thin film transistors: structures, models, materials, fabrication, and applications: a review [J]. *Polymer Reviews*, 2014, 54:33-111.
- [2] Hisahiro S, Junji K. Recent progress in phosphorescent organic light-emitting devices [J]. *Eur. J. Org. Chem.*, 2013, 34:7653-7663.
- [3] Liu Z P, Li X, Jiang J, et al. Synthesis, crystal structure and spectroscopic properties of 2,7-bis(3-cyanophenyl)-9,9-diethyl-fluorene [J]. *Chinese J. Luminescence*, 2013, 34(5):579-584.

- [4] 逢摇辉,曹建华,隋摇岩,等.含噻二唑聚芴类白光聚合物的合成与发光性能研究[J].发光学报,2013,34(12):1567-1571.
Pang Y H, Cao J H, Sui Y Y, *et al.* Synthesis and luminescent properties of polyfluorene containing thiadiazole as white light-emitting polymer [J]. *Chinese J. Luminescence*, 2013, 34(12): 1567-1571. (in Chinese)
- [5] Antonio F, Myung-Han Y, Tobin J M. Gate dielectrics for organic field-effect transistors [J]. *Advanced Materials*, 2005, 17: 1705-1725.
- [6] Rocio P O, Antonio F, Tobin J M. High-k organic, inorganic, and hybrid dielectrics for low-voltage organic field-effect transistors [J]. *Chem. Rev.*, 2010(110): 205-239.
- [7] 刘向,白钰,陈玲,等.具有双绝缘层的有机薄膜晶体管[J].光电子·激光,2008,19(5):577-580.
Liu X, Bai Y, Chen L, *et al.* Organic thin film transistors with double insulator layers [J]. *Journal of Optoelectronics · Laser*, 2008, 19(5): 577-580. (in Chinese)
- [8] Jing-Wen W, Qun-Dong S, Chang-Zheng Y, *et al.* High dielectric constant composite of P(VDF-TrFE) with grafted copper phthalocyanine oligomer [J]. *Macromolecules*, 2004, 37(6): 2294-2298.
- [9] David L C, Alessandro T. Modelling charge transport in organic semiconductors: from quantum dynamic to soft matter [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2008, 10(39): 5941-5952.
- [10] Jombert A S, Coleman K S, Wood D, *et al.* Poole-Frenkel conduction in single wall carbon nanotube composite films built up by electrostatic layer-by-layer deposition [J]. *J. Appl. Phys.*, 2008, 104(9): 094503-1-094503-7.
- [11] 吴世康,汪鹏飞.有机电子学概论[M].北京:化学工业出版社,2010:117-134.
Wu S K, Wang P F. *Introduction to Organic Electronics* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010: 117-134. (in Chinese)

作者简介:景亚霓(1961—),女,陕西西安人,讲师,主要从事有机器件测试等方面的研究。E-mail: jing2501@jiangnan.edu.cn