

文章编号:1007-2780(2015)01-0057-07

基于不同自组装单层的酞菁氧钒薄膜晶体管

崔 宁,张 娟,李航宇,宋 德*
(长春理工大学 理学院,吉林 长春 130022)

摘要:研究了不同界面修饰层对酞菁氧钒(VOPc)薄膜晶体管性能的影响。通过 AFM 图谱分析不同界面修饰层上 VOPc 薄膜的生长行为,通过半导体参数测试仪测试分析不同界面上器件的电学特性。实验结果表明,十八烷基三氯硅烷(OTS-18)修饰后生长的 VOPc 薄膜,比正辛基三氯硅烷(OTS-8)和苯基三氯硅烷(PTS)修饰后的薄膜晶体尺寸更大、质量更优;基于 OTS-18 修饰的底栅顶接触型 VOPc 有机薄膜晶体管,在 4 种结构器件中具有最高的场效应迁移率($0.51\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$),相对于未修饰的器件迁移率提高了近 40 倍。较长的烷基链能够有效地隔绝 VOPc 分子和二氧化硅之间的相互作用,利于形成大晶粒尺寸、少缺陷的优质薄膜,获得高迁移率的 TFT 器件。绝缘层表面自组装单分子层的厚度对其上薄膜的生长行为和相应器件的性能影响极为明显,这一结论对有机半导体薄膜生长和器件制备具有指导意义。

关 键 词:自组装单分子层;薄膜形貌;酞菁氧钒;烷基链

中图分类号:TN386.2 **文献标识码:**A **doi:**10.3788/YJYXS20153001.0057

Vanadyl phthalocyanine thin film transistors based on different self-assembled monolayer

CUI Ning, ZHANG Juan, LI Hang-yu, SONG De*

(Faculty of Science, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China)

Abstract: The performance of vanadyl phthalocyanine (VOPc) thin film transistor with different modified surfaces is studied. The surface morphology of VOPc films on different modified surfaces were observed through atomic force microscopy (AFM) maps, and the electrical properties of VOPc OTFT were also observed through semiconductor parameter test instrument. The experimental results reveal that the VOPc film on octadecyltrichlorosilane(OTS-18) modified substrate has much larger crystal size and better film than those on octyltrichlorosilane(OTS-8) and phenyltrichlorosilane(PTS). The VOPc TFT with bottom-gate top-contact type on OTS-18 treated substrate has the highest mobility ($0.52\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$) in the four devices, which is 40 times relative to that on non modified. The interaction force between VOPc and SiO_2 can be effectively isolated by the length of alkyl chain, conducive to the formation of large grain size and less film quality defects, the high mobility of TFT device can be achieved. The thickness of the self-assembled monolayer on the insulating layer can significantly affect the growth of VOPc films and the performance of device. This conclusion could be supplied as

收稿日期:2014-06-06;修订日期:2014-06-19.
基金项目:高等学校博士学科点专项科研基金(No. 20112216120008)
* 通信联系人,E-mail: songde614@163.com

experiment and theory foundations for the fabrication of high-performance TFT and the growth of organic semiconductor thin film.

Key words: self-assembled monolayer; film morphology; VOPc; alkyl chain

1 引言

众所周知,有机薄膜晶体管(OTFT)由于自身材料的柔韧性和广泛性,能够满足电子工业低成本、大面积柔性的发展需求,在柔性显示器件制备等方面具有很大的应用前景^[1-2]。在过去的几十年里,有机薄膜晶体管的性能取得了极大的提高,有机材料的选择与器件性能的优化得到了人们广泛的关注。而高度有序的、无缺陷的有机半导体薄膜是制备高性能 OTFT 的必要条件^[3]。目前可采用界面修饰、控制蒸发条件、基底温度、退火或诱导层等方法获取高质量的有机半导体薄膜,从而提高器件载流子迁移率。而采用绝缘层修饰的方法来优化器件性能也得到了广泛的关注。例如应用聚苯乙烯/氯硅烷复合材料作为栅绝缘层的界面修饰层,相比于未修饰的二氧化硅表面提高了表面生长的并五苯晶体尺寸,减小晶粒间的界面,并成功制备出了高性能的并五苯薄膜晶体管^[4]。在绝缘层 SiO₂ 衬底上旋涂一层聚(4-乙烯基苯酚)(PVP)作为表面修饰层制备 TIPS 并五苯有机薄膜晶体管,能够有效地改善有机半导体薄膜的形貌^[5]。利用十八烷基三氯硅烷修饰二氧化硅表面制备超疏水涂层,能够有效地形成光滑、平整的 SiO₂-OTS 复合薄膜,具有良好的疏水性^[6],相应的器件性能得到很大提高。

有机半导体种类繁多,其中金属酞菁化合物是一种重要的 p-型有机小分子材料,具有良好的物理和化学稳定性^[7-8],目前被广泛应用于有机薄膜晶体管的研究中。酞菁氧钒(VOPc)属于轴向取代酞菁,是重要的有机光导材料,目前也被应用于有机薄膜晶体管研究当中,通过弱取向外延生长^[9-10]的 VOPc 有机薄膜晶体管性能可以达到非晶硅水平。

本文将研究 VOPc 有机半导体材料在不同修饰层材料上的生长行为,选取具有不同取代基团的有机硅烷试剂对 SiO₂ 绝缘层表面进行修饰,制备不同结构的自组装单分子层。在自组装单分子层上真空蒸镀 VOPc 薄膜,制备相应的 OTFT 器

件,分析不同修饰层对器件性能的影响。并通过分析 VOPc 薄膜表面形貌来寻找不同自组装单分子层对 VOPc 材料生长情况和相应 OTFT 器件性能影响的原因。

2 实验

本文采用带有 SiO₂ 绝缘层的重掺杂 n-型硅片(C_{ox}=9.87 nF/cm²)作为衬底,利用不同有机硅烷试剂^[11-13]对 SiO₂ 表面进行修饰,制备底栅顶接触型 VOPc OTFT。实验中选用的有机硅烷试剂包括十八烷基三氯硅烷(Octadecyltrichlorosilane,简称 OTS-18),正辛基三氯硅烷(Octyltrichlorosilane,简称 OTS-8)和苯基三氯硅烷(Phenyltrichlorosilane,简称 PTS)。自组装单分子层的制备过程可以看成是脱酸反应,即有机硅烷与 SiO₂ 发生反应,脱去 HCl 分子后形成带有烷基链的 Si-O-Si 结构体,附着在 SiO₂ 绝缘层表面,修饰结果如图 1 所示。

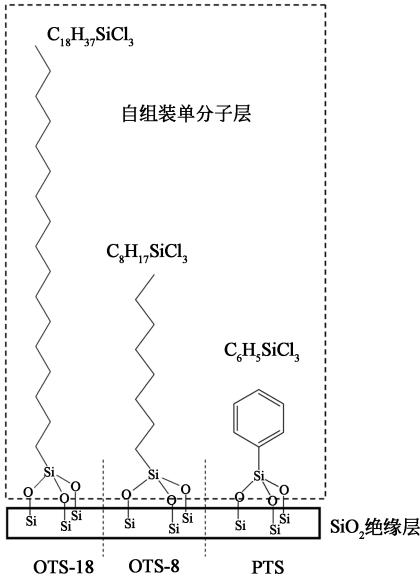


图 1 有机硅烷自组装单分子层的制备
Fig. 1 Preparation of various organosilane self-assembled monolayer

实验中所用有机硅烷试剂和 VOPc 样品均从 Synwit 科技公司购买。将 3 种有机硅烷试剂分

别溶于氯仿,配置成 2%浓度的修饰溶液,将清洗好的硅片浸泡其中制备不同结构的自组装单分子层。由于有机硅烷与水能够发生化学反应,因此实验中应避免水汽的干扰。修饰后的硅片依次经过丙酮、乙醇和去离子水清洗,用氮气吹干后放在干燥箱中干燥 30 min 后以备用。

酞菁氧钒薄膜的制备采用真空蒸镀法,制备的器件均为底栅顶接触型有机薄膜晶体管,具体结构如图 2 所示。真空室环境维持在 8×10^{-4} Pa 以下,经过二次提纯的 VOPc 作为有源层,以 0.2~0.4 nm/min 的速度蒸镀在 190 ℃ 的衬底上,沉积 25 nm,利用掩膜版形成金属 Ag 的源漏电极,其中沟道宽 $W = 2\,000\ \mu\text{m}$,沟道长 $L = 50\ \mu\text{m}$ 。

实验中器件的 I - V 特性参数采用 Agilent 公司的 4155c 半导体参数测试仪进行测试,薄膜形貌通过 AFM5100N 原子力显微镜进行扫描。测试环境均为室温大气环境。

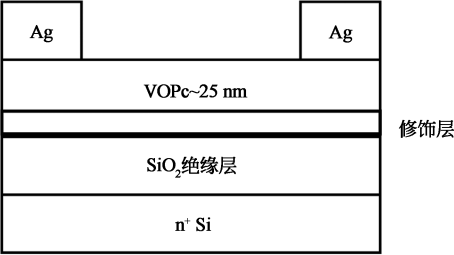


图 2 底栅顶接触型 VOPc OTFT

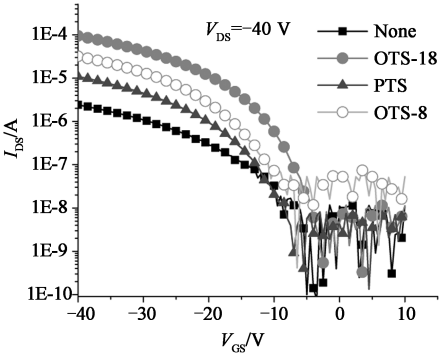
Fig. 2 Structure of VOPc OTFT with bottom-gate and top-contact

3 结果与讨论

3.1 电学性能参数

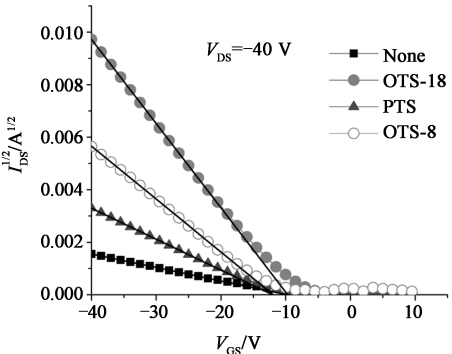
图 3(a)给出了在恒定源漏电压($V_{\text{DS}} = -40\text{ V}$)下,具有 4 种不同修饰层结构的器件转移曲线对比。可以明显看出,4 种结构器件具有近乎相同的关态电流,在相同的栅压下,基于 OTS-18 修饰 SiO_2 绝缘层的器件开态电流最高、开关比最大,开关比越大表示着器件对电流的调控能力越强。OTS-8 修饰效果次之,不修饰 SiO_2 绝缘层的器件开关比最小、性能最低,而 PTS 修饰器件的开态电流仅比不修饰的器件略高。图 3(b)给出了工作在 $V_{\text{DS}} = -40\text{ V}$ 下的 $|I_{\text{DS}}|$ 的平方根曲

线,从曲线的斜率 k 式(2)可以直观地反映出器件的性能,曲线斜率越大器件载流子迁移率越高。对比图 3(b)中 4 条曲线可以看出,OTS-18 修饰的 VOPc OTFT 场效应迁移率明显大于其它两种有机硅烷修饰的器件,不进行 SiO_2 绝缘层修饰的器件迁移率最低,而 PTS 修饰的器件场效应迁移率仅略高于不修饰的器件。



(a)工作在 $V_{\text{DS}} = -40\text{ V}$ 下的 $I_{\text{DS}} - V_{\text{GS}}$ 曲线

(a)Plots of I_{DS} vs V_{GS} at $V_{\text{DS}} = -40\text{ V}$



(b)工作在 $V_{\text{DS}} = -40\text{ V}$ 下的 $I_{\text{DS}}^{1/2} - V_{\text{GS}}$ 曲线

(b)Plots of $|I_{\text{DS}}|^{1/2}$ vs V_{GS} at $V_{\text{DS}} = -40\text{ V}$

图 3 基于不同修饰层的 VOPc OTFT 转移特性曲线

Fig. 3 Transfer characteristics of VOPc OTFT based on different modified layers

OTFT 的场效应迁移率可以根据饱和和区漏电流公式式(1),从转移曲线中提取:

$$I_{\text{DS}} = \frac{W}{2L} \mu C_i (V_{\text{GS}} - V_{\text{T}})^2. \tag{1}$$

$$\mu = \frac{I_{\text{DS}}}{(V_{\text{GS}} - V_{\text{T}})^2} / \left(\frac{W}{2L} C_i \right) = k^2 / \left(\frac{W}{2L} C_i \right). \tag{2}$$

这里的 k 为图 3(b)中曲线斜率, I_{DS} 为源漏电流, W 和 L 分别是沟道宽度和长度, μ 是场效应迁移率, C_i 是绝缘层单位面积电容(表面修饰层很薄,电容可以忽略,这里的 $C_i = 9.87\text{ nF/cm}^2$),

V_{GS} 是栅源电压, V_T 为阈值电压。 V_T 通过图 3 (b)中提取,即曲线斜率 k 所在直线与横坐标轴的交点,从图中可以看出几种不同修饰层器件的阈值电压较为近似(约为 -10 V)。通过图 3 的电学性能参数曲线以及式(2),可以得出几种不同修饰层 OTFTs 的载流子迁移率对比,如图 4 所示。

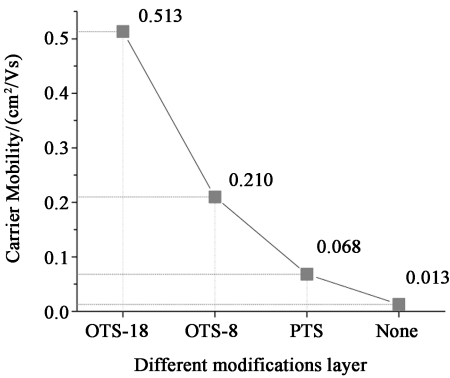
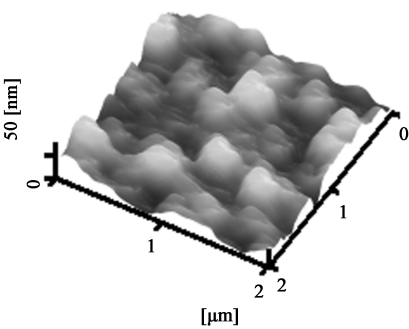


图 4 不同修饰层的 VOPc OTFT 载流子迁移率
Fig. 4 Carrier mobility of VOPc OTFT on the substrates with different treated methods

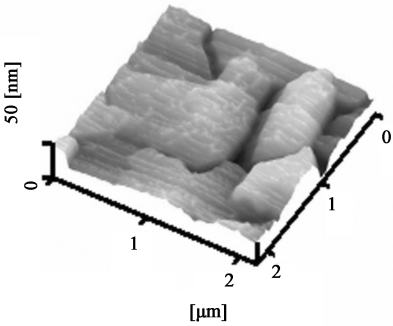
分析图 4 中的曲线数据可以看到:基于十八烷基三氯硅烷修饰 SiO_2 绝缘层的器件性能最高,相比于未修饰器件其载流子迁移率提升了近 40 倍;基于正辛基三氯硅烷修饰的器件迁移率相对次之,提升了约 16 倍;而 PTS 修饰的器件仅相对于未修饰器件迁移率提升了 5 倍。由此可以看出,利用有机硅烷修饰 SiO_2 绝缘层,从而得到的自组装单分子层能够提高 VOPc OTFT 的电学性能,达到优化器件的目的,其中以十八烷基三氯硅烷(OTS-18)的修饰效果最为突出。基于几种有机硅烷相似的分子结构和修饰机理,可以认为自组装单分子层中不同长度的烷基链在影响器件性能的差异中扮演着重要角色。为此,进一步研究自组装单分子层对其上生长的 VOPc 薄膜形貌的影响,以此来推测不同长度烷基链在优化器件中起到的作用。

3.2 VOPc 薄膜形貌研究

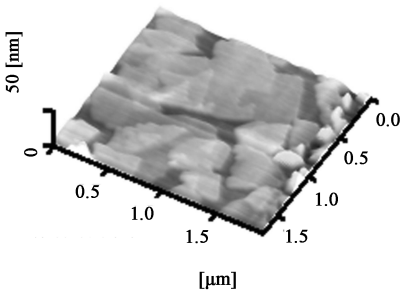
图 5 所示为 VOPc 薄膜在 SiO_2 绝缘层表面和 3 种修饰层表面的 AFM 形貌图。对比四幅图可以看出,不修饰 SiO_2 绝缘层的 VOPc 薄膜(图 5a),晶体尺寸最小,薄膜不够平整和连续,缺陷最多;OTS-18 修饰的 VOPc 薄膜(图 5b)晶体尺寸最大、界面缺陷较少,薄膜质量最好;OTS-8 修饰



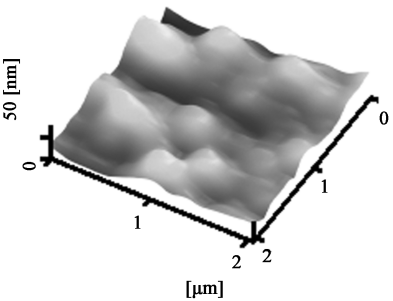
(a)不修饰的衬底
(a) Non-modified substrate



(b)OTS-18 修饰的衬底
(b)OTS-18 treated substrate



(c)OTS-8 修饰的衬底
(c)OTS-8 treated substrate



(d)PTS 修饰的衬底
(d)PTS treated substrate

图 5 不同修饰衬底上生长的 VOPc 薄膜形貌
Fig. 5 Morphology of VOPc films on different modified substrates

的 VOPc 薄膜(图 5c)晶体尺寸小于 OTS-18 修饰效果,但大于另外两种薄膜(图 5a 和 d)的晶体尺寸,薄膜形貌表面相对平整和连续;PTS 修饰的 VOPc 薄膜(图 5d)晶体尺寸相比于未修饰基底的薄膜晶体尺寸略大。在有机薄膜晶体管中较大的晶体尺寸和较少的晶粒间界能够提高有机薄膜的成膜质量,减少界面缺陷,对提高有机薄膜晶体管的载流子迁移能力具有重要作用;反之,由于较小的晶体尺寸所形成更多的晶粒间界,增加了陷阱数量,增强了对载流子的俘获能力,从而减小了载流子迁移率。

因此,OTS-18 和 OTS-8 修饰后得到的大尺寸晶体薄膜更有利于内部载流子的传输,迁移率相对较高;而另外两种薄膜(未修饰的和 PTS 修饰的)对载流子的俘获能力相对较强,载流子迁移率较低,进而验证了图 4 中不同修饰层结构器件载流子迁移率的差异。

有机薄膜晶体管的工作机理是:由于栅源电压的调制,在有源层内部靠近绝缘层表面的几个分子层内积累形成导电沟道,积累区内的载流子在源漏电压的驱动下形成输出电流。因此,这几个分子层内部有机半导体成膜质量的好坏直接影响器件的载流子迁移特性。针对 VOPc OTFT 来说,VOPc 作为轴向取代酞菁材料的一种,其主要是以小分子的形式堆积在绝缘层表面,小分子之间形成 π - π 键,这些 π - π 键构成共轭体系,而载流子在共轭通道中以跳跃形式传输形成电流^[14]。同时小分子在堆积过程中以扩散的形式形成晶体,晶体大小和晶粒间界决定着 VOPc 薄膜生长的好坏,大的晶体尺寸和少的晶粒间界更有利于载流子的传输。

通过上述 AFM 图谱和 VOPc 薄膜生长理论,并参考图 1 中由于单分子层内部烷基链的不同导致修饰层厚度的差异,可以形象地推测出 VOPc 分子在不同修饰层上的生长情况如图 6 所示。对比 OTS-18 修饰与未修饰的薄膜内分子聚集情况图 6(b)和(a):在未修饰的 SiO_2 表面,由于 VOPc 与 SiO_2 之间相互作用较大,VOPc 分子扩散程小,形成晶体尺寸较小;而 OTS-18 修饰表面由于长链烷基的存在,隔绝了 VOPc 分子与 SiO_2 之间的相互作用,且 VOPc 和十八烷基链的作用较小,导致相对分子扩散程增大,利于形成较大的晶体尺寸。

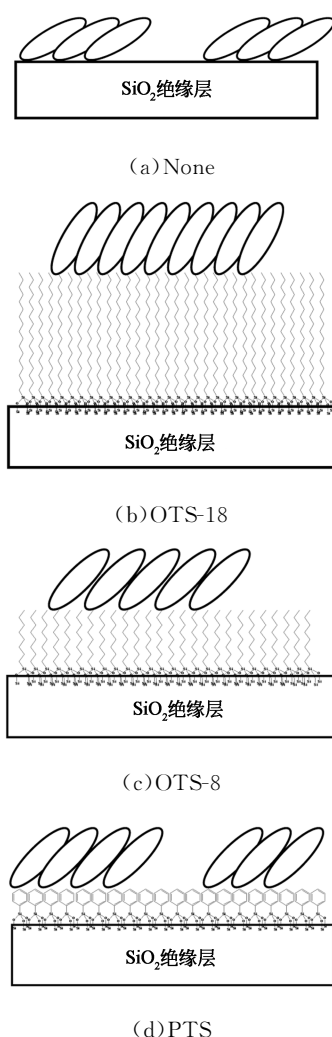


图 6 不同界面修饰层表面的薄膜生长示意图
Fig. 6 Schematic diagrams for the formation of film grown on the different treated substrates

相对于 OTS-18 的长链烷基,仅具有 8 个烷基的 OTS-8 短链基团所形成的自组装单分子层要比 OTS-18 形成的单分子层薄图 6(c)和(b),不能完全隔绝 VOPc 与 SiO_2 之间的相互作用,限制了分子的自由扩散,因此 VOPc 薄膜晶体尺寸小于 OTS-18 修饰后的晶体尺寸。

对比 PTS 修饰 SiO_2 表面和未修饰表面图 6(d)和(a)的 VOPc 薄膜形貌:苯环与 VOPc 相互作用小于 VOPc 与 SiO_2 的直接作用,相比于未修饰的 SiO_2 表面也能增加分子的扩散程,形成略大尺寸的 VOPc 薄膜晶体。但相比于 C 原子个数相近的 OTS-8 修饰效果,PTS 的单个苯环更短,使得 PTS 修饰表面 VOPc 与 SiO_2 之间的相互作用大于 OTS-8 修饰表面的相互作用,所形成

VOPc 薄膜晶体尺寸明显小于 OTS-8 修饰界面的晶体尺寸,从而说明了烷基链的长度影响 VOPc 分子的扩散以及 VOPc 薄膜的生长。

基于以上实验论述得出:3 种有机硅烷试剂中,十八烷基三氯硅烷修饰 SiO_2 绝缘层后形成的界面修饰层,最有利于 VOPc 薄膜的生长,形成最优质的薄膜形貌,同时能够得到最高的器件载流子迁移率。分析其原因认为:OTS-18 相比于其他两种修饰材料(OTS-8 和 PTS)形成了较厚的界面修饰层,能够最有效地隔绝 VOPc 分子与 SiO_2 绝缘层之间的相互作用,生长的 VOPc 薄膜缺陷较少、晶体尺寸较大;同时较厚的界面修饰层能够提高绝缘层的绝缘性,从而改善器件载流子的传输;而 VOPc 分子与分子之间较高的连续性和取向度,也能够促进载流子在其共轭通道内的传输,提高了 VOPc OTFT 器件的电学性能,从而达到优化有机薄膜晶体管性能的目的。

4 结 论

主要研究了不同有机硅烷修饰的 SiO_2 绝缘层对 VOPc OTFT 器件性能的影响,通过分析其不同修饰界面上的 VOPc 薄膜表面形貌和相应 OTFT 器件的电学特性曲线得出以下结论:利用有机硅烷试剂修饰 SiO_2 绝缘层后形成的单分子层有利于有机半导体薄膜的生长和有机半导体层内部载流子的传输,同时选用具有较长烷基链的有机硅烷能够形成较厚的界面修饰层,更好地隔绝了有机半导体层与绝缘层的直接接触,得到更优质的有机半导体薄膜和更高的器件载流子迁移率。绝缘层界面修饰层的厚度对有机半导体薄膜的生长行为和有机半导体层内部载流子的传输的影响极为明显,这一结论对有机半导体薄膜生长和器件制备具有指导意义。

参 考 文 献:

- [1] 冯魏良,黄培. 柔性显示衬底的研究及进展[J]. 液晶与显示, 2012, 27(5): 599-607.
Feng W L, Huang P. Advances in flexible displays substrates [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2012, 27(5): 599-607. (in Chinese)
- [2] Someya T, Sekitani T, Kato Y, *et al.* A large-area, flexible pressure sensor matrix with organic field-effect transistors for artificial skin applications [J]. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2004, 101: 9966-9970.
- [3] Yu X J, Xu J B, Cheung W Y, *et al.* Optimizing the growth of vanadyl-phthalocyanine thin films for high-mobility organic thin-film transistors [J]. *J. Appl. Phys.*, 2007, 102: 103711(1-6).
- [4] 林广庆,李鹏,王明晖,等. 表面修饰制备高性能薄膜晶体管[J]. 液晶与显示, 2013, 28(4): 490-494.
Lin G Q, Li P, Wang M H, *et al.* Preparation of high-performance organic thin-film transistor through surface modification [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2013, 28(4): 490-494. (in Chinese)
- [5] 熊贤凤,元森,林广庆,等. 基于聚(4-乙烯基苯酚)衬底修饰层喷墨打印的小分子有机半导体薄膜制备和表征[J]. 发光学报, 2014, 35(1): 105-112.
Xiong X F, Yuan M, Lin G Q, *et al.* Preparation and characterization of inkjet-printed small-molecule organic semiconductor thin films based on a surface modification layer of poly(4-vinylphenol) [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2014, 35(1): 105-112. (in Chinese)
- [6] Pyo K S, Song C K. The effects of simultaneous treatment of SiO_2 gate and Au electrode with octadecyltrichlorosilane and charge transfer molecules on characteristics of pentacene thin film transistors [J]. *Thin Solid Films*, 2005, 485(1): 230-234.
- [7] Bao Z, Lovinger A J, Dodabalapur A. Organic field-effect transistors with high mobility based on copper phthalocyanine [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, 69: 3066-3068.
- [8] Yan X J, Wang H, Yan D H. An investigation on air stability of copper phthalocyanine-based organic thin-film transistors and device encapsulation [J]. *Thin Solid Films*, 2006, 515: 2655-2658.
- [9] Wang H, Song D, Yang J, *et al.* High mobility vanadyl-phthalocyanine polycrystalline films for organic field-effect transistors [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 90: 253510(1-3).

- [10] 闫东航. 有机薄膜晶体管支撑平板显示技术进步[J]. 现代显示, 2007, 18(8): 15-17.
Yan D H. Progress of flat panel displays driven by organic thin film transistors [J]. *Advanced Display*, 2007, 18 (8): 15-17. (in Chinese)
- [11] Janssen D, Palma R D, Verlaak S, *et al.* Static solvent contact angle measurements, surface free energy and wettability determination of various self-assembled monolayers on silicon dioxide [J]. *Thin Solid Films*, 2006, 515: 1433-1438.
- [12] Tiwari S P, Knauer K A, Dindar A, *et al.* Performance comparison of pentacene organic field-effect transistors with SiO₂ modified with octyltrichlorosilane or octadecyltrichlorosilane [J]. *Org. Electron.*, 2012, 13: 18-22.
- [13] Kim S J, Ryu K, Chang S W. Solution-processed organic field-effect transistors patterned by self-assembled monolayers of octadecyltrichlorosilane and phenyltrichlorosilane [J]. *J. Mater. Sci.*, 2010, 45: 566-569.
- [14] Pan F, Tian H K, Yan D H. High performance vanadyl phthalocyanine thin-film transistors based on fluoro-benzene end-capped quaterthiophene as the inducing layer [J]. *Org. Electron.*, 2011 (12): 1358-1363.

作者简介:崔宁(1990—),男,吉林九台人,硕士研究生,主要从事有机薄膜晶体管器件的研究。E-mail:cn1990cn@126.com

宋德(1981—),男,吉林靖宇人,博士,讲师,主要从事光电器件和显示成像。E-mail:songde614@163.com