

文章编号:1007-2780(2015)03-0427-05

聚合物薄膜晶体管制备条件对其性能影响分析

谢应涛, 欧阳世宏, 王东平, 朱大龙, 许 鑫, 方汉铿^{*}
(1. 上海交通大学 电子工程系, 上海 200240;
2. TFT-LCD 关键材料及技术国家工程实验室, 上海 200240)

摘要: 基于溶液法制备稠合噻吩-吡咯并吡咯二酮聚合物薄膜晶体管, 比较不同制备环境下的薄膜晶体管的转移特征曲线。结果表明, 旋涂环境对聚合物薄膜晶体管的影响可以忽略, 但是退火环境对聚合物薄膜晶体管的影响至关重要, 从饱和迁移率角度来看, 在惰性环境下退火的器件的饱和迁移率是在空气中退火的器件的两倍多。无论退火温度是 100℃ 低温情况还是 190℃ 高温情况, 上述结论均适用。这一结果表明退火环境对器件的影响至关重要。

关键词: 聚合物; 有机薄膜晶体管; 场效应迁移率
中图分类号: TN321.5 **文献标识码:** A **doi:** 10.3788/YJYXS20153003.0427

Influence of fabrication process on performance of polymeric thin-film transistor

XIE Ying-tao, OUYANG Shi-hong, WANG Dong-ping, ZHU Da-long, XU Xin, FONG Hon-hang^{*}
(1. Department of Electronic Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China; 2. National Engineering Lab for TFT-LCD Key Materials and Technologies, Shanghai 200240, China)

Abstract: Based on soluble polymeric thin-film transistor, the characteristics of organic thin-film transistors (OTFTs) with various fabrication processing conditions were compared. The results demonstrated that the characteristic of OTFTs isn't almost influenced by spin-coating with air or N₂ atmosphere, yet it is seriously influenced by annealing with air or N₂ atmosphere. From the point of field-effect mobility, it demonstrated that the mobility of OTFT devices with annealing in N₂ atmosphere is more than two times as much as that with annealing in air, when the annealing temperature is the range from 100 °C to 190 °C.

Key words: polymer; organic thin-film transistor; field-effect mobility

1 引 言

有机薄膜晶体管 (Organic Thin-film Tran-

sistors, OTFTs)^[1-2] 因其工艺简单、成本低廉、易封装、以及可大面积批量生产等特点, 使其在有机半导体器件的研究领域受到国内外研究人员广泛的关注, 其应用领域包括: 智能卡、传感器、无线射

收稿日期: 2014-12-18; 修订日期: 2015-01-09.
基金项目: 教育部新老师基金项目 (No. 20110073120018)
^{*} 通信联系人, E-mail: hhfong@sjtu.edu.cn

频识别标签、平板显示、电子纸等^[3-6]。特别是聚合物有机薄膜晶体管可以通过更加价廉的溶液法工艺制备而成,近年来更是成为国内外诸多课题组的研究对象。通常有机半导体对空气较为敏感,呈现出空气中不稳定的特性,因此目前包括旋涂和退火等制备工艺均在惰性环境中进行。基于这一认知,目前几乎没有相关报道进行研究器件制备环境对其性能的影响。

为了充分地了解聚合物有机薄膜晶体管的制备环境对其性能的影响,本文以一种高性能的稠合噻吩-吡咯并吡咯二酮聚合物为例^[7],在空气和氮气的不同环境下旋涂和退火有源层制备薄膜晶体管,并通过对比其电学特性研究制备环境对器件特性的影响。结果表明在空气和氮气中旋涂的聚合物薄膜晶体管的特性几乎完全相同,但是在氮气环境下退火的器件的饱和迁移率是在空气中退火的器件的两倍多,并且这一结论在 100℃~190℃的退火温度均适用。这一结论为制备聚合物有机薄膜晶体管降低了门槛,也为进一步降低聚合物有机薄膜晶体管的制作成本提供了可能。

2 实 验

2.1 聚合物半导体溶液配制

本文的聚合物半导体材料由康宁公司提供的稠合噻吩-吡咯并吡咯二酮聚合物半导体(PTD-PPTFT4),分子结构如图 1 所示。以 5 mg/mL 的浓度溶于 1,2,4-三氯苯(Trichlorobenzene;TCB)有机溶剂,置于 120℃热板上加热搅拌 2 h 以便充分溶解。图 2 给出了有机薄膜晶体管的器件结构示意图,其中基板为 N 型重掺杂单晶硅硅片,由于其具有良好的导体特性,因此通常作为薄膜晶体管的栅电极。

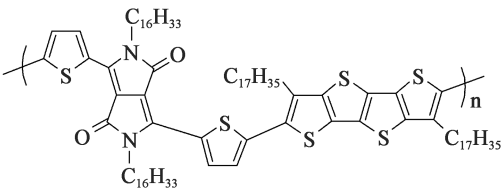


图 1 PTD-PPTFT4 的分子结构图
Fig.1 Molecular structure of PTD-PPTFT4

2.2 聚合物薄膜晶体管器件制作

本文采用底栅顶接触的 OTFT 结构(如图 2

所示),沟道的宽度为 $W=1\,000\,\mu\text{m}$,长度 L 为 50 μm 、100 μm 、150 μm 三种尺寸。其中衬底为 13 mm×13 mm 的 N 型重掺杂单晶硅硅片($n++\text{Si}<100>$)。硅片上带有热生长法形成的 200 nm 厚度二氧化硅层,作为栅绝缘层。第一步,清洗。硅片首先在 CMOS 级的丙酮与异丙醇进行各自 15 min 的超声清洗,以去除表面的有机杂质和较小的颗粒物,最后用氮气吹干。第二步,表面修饰。样品浸泡在辛基三氯硅烷(OTS-C8)和二甲苯混合溶液(体积比 1:100)中 1 h,使其对二氧化硅进行表面修饰。第三步,分别在空气和氮气中旋涂 PTD-PPTFT4 作为有源层,转速均为 1 000 r/min 旋转 60 s。第四步,将制备好的样品分别在空气和氮气中分别进行退火 20 min,退火温度在 100~190℃。最后在 5×10^{-6} torr(1 torr≈133 Pa)的真空下通过金属掩模板热蒸镀一层 40~50 nm 的金作为源漏极,金的蒸镀速率约为 0.03~0.1 nm/s。

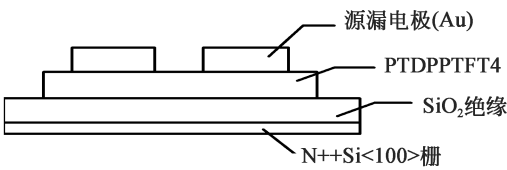


图 2 薄膜晶体管的器件结构图
Fig.2 Structure of organic thin film transistor

所有样品均在空气中采用 Keithley 4200SCS 半导体测试仪得到,通过转移特征曲线饱和区 $I_{\text{ds}}-V_{\text{gs}}$ 满足 $I_{\text{ds}}=\mu C_i \frac{W}{2L} (V_{\text{gs}}-V_{\text{th}})^2$,其中 C_i 是单位面积的绝缘层电容, W 是沟道宽度, L 是沟道长度,通过拟合计算可以得到迁移率等数据。

3 结果分析与讨论

通过上述实验过程,我们制备出了 4 种不同条件下的底栅顶接触 OTFT 器件,分别为:器件 A:空气中旋涂,氮气中退火;器件 B:空气中旋涂,空气中退火;器件 C:氮气中旋涂,空气中退火;器件 D:氮气中旋涂,氮气中退火。所有样品电学曲线均在空气中采用 Keithley 4200SCS 半导体测试仪测试得到。

3.1 旋涂环境对器件性能影响分析

首先研究旋涂环境对器件性能的影响,退火

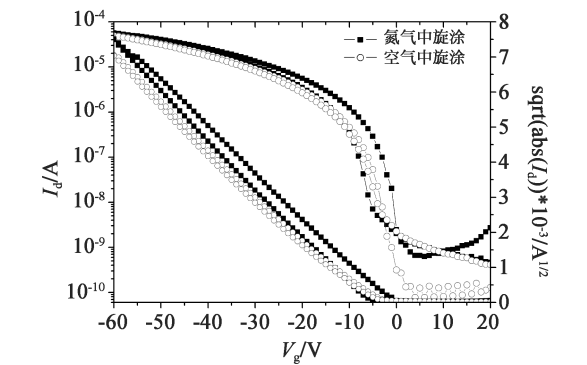
环境为空气情况下,旋涂环境分别为空气和氮气,器件 B 和器件 C 的转移特征曲线如图 3(a)所示。

从图中可以看出,在空气中旋涂的器件 B 相对于在氮气中旋涂的器件 C 尽管具有更小的迟滞和更低的关态电流,以及略小的开态电流,但是从迁移率来看,两种器件的饱和和迁移率几乎不变,如表 1 所示。

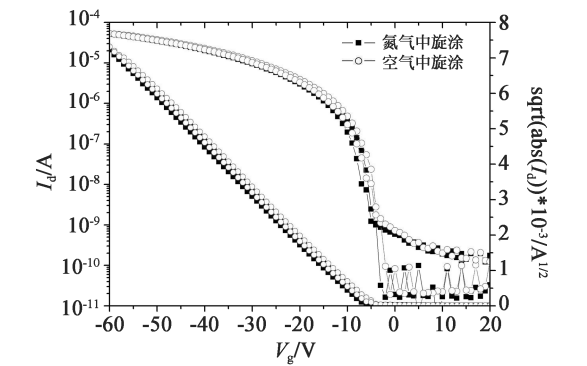
表 1 在空气中退火时不同旋涂环境下电学参数比较结果其中 $W/L=1\ 000/100\ \mu\text{m}$

Tab.1 Comparison of performances of devices B and C with $W/L=1\ 000/100\ \mu\text{m}$

器件	迁移率/ ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)	阈值电压/ V	开关比
B	0.22	-2.8	1.22×10^5
C	0.22	-8.6	6.39×10^5



(a)在空气中退火时,旋涂环境对器件的影响
(a) with device B and C



(b)在氮气中退火时旋涂环境对器件的影响
(b)with device A and D

图 3 相同退火环境下,不同旋涂环境下的器件转移特征曲线比较图

Fig.3 Comparison of transfer characteristics

同理,在氮气中退火,在空气和氮气中分别旋涂有源层。图 3(b)描述了在氮气中退火时,在空气中旋涂的器件 A 和在氮气中旋涂的器件 D 的转移特征曲线。从图中可以看出,两种器件的转移特征曲线 I_d-V_g 和 $\text{sqrt}(I_d)-V_g$ 两种曲线几乎完全重合。提取出来的电学参数如表 2,我们可以看出饱和迁移率,阈值电压和电流开关比几乎也是相等的。通过上述实验的比较,我们可以得出结论:在退火环境相同的情况下,旋涂环境对器件的性能影响较小,在氮气环境退火尤其如此。

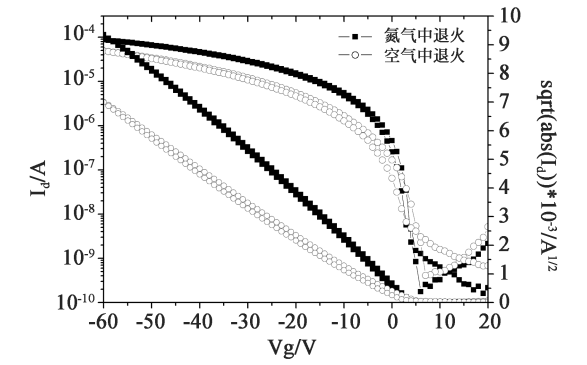
表 2 在氮气中退火时不同旋涂环境下电学参数比较结果其中 $W/L=1\ 000/150\ \mu\text{m}$

Tab.2 Comparison of performances of devices A and D with $W/L=1\ 000/150\ \mu\text{m}$

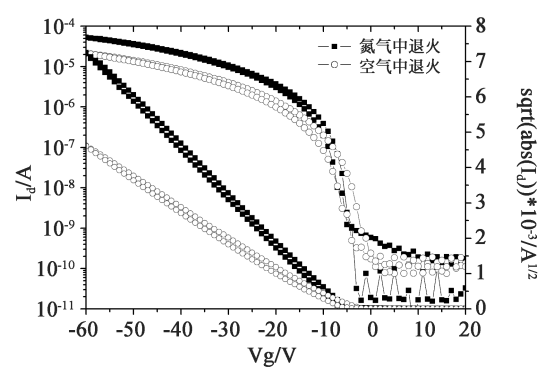
器件	迁移率/ ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)	阈值电压/ V	开关比
A	0.35	-6.7	2.19×10^7
D	0.35	-6.2	2.16×10^7

3.2 退火环境对器件性能影响分析

在旋涂环境相同的情况下,比较在空气中退火和在氮气中退火器件性能的变化。在空气中旋涂的情况下,在空气中退火的器件 B 和在氮气中退火的器件 A 的性能比较如图 4(a)所示。从图中,可以看出在空气中退火的器件 B 相对于在氮气中退火的器件 A,尽管关态电流和迟滞几乎相同,但是其开态电流大幅减少。从其提出出来的电学参数来看,如表 3 所示。在沟道长宽相同情况下,在氮气退火的器件 A 饱和迁移率为 $0.507\ \text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$,而在空气中退火的器件 B 饱和



(a)在空气中旋涂时,退火环境对器件的影响
(a)with device A and B



(b)在氮气中旋涂时,退火环境对器件的影响
(b)with device D and C

图 4 相同旋涂环境下,不同退火环境的器件转移特征曲线比较图

Fig. 4 Comparison of transfer characteristics

迁移率却为 $0.223\text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,其迁移率不到器件 A 的一半。因此可以说退火环境对器件的电学特性具有至关重要的影响。

表 3 在空气中旋涂时不同退火环境下电学参数比较结果其中 $W/L=1\ 000/150\ \mu\text{m}$

Tab.3 Comparison of performances of devices A and B with $W/L=1\ 000/150\ \mu\text{m}$

器件	迁移率/ ($\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$)	阈值电压/ V	开关比
A	0.51	3.9	5.48×10^5
B	0.22	0.71	1.21×10^5

同理,比较在氮气中旋涂,在空气中退火的器件 C 和在氮气中退火的器件 D,其对应的转移特征曲线如图 4(b)所示。从转移特征曲线可以看出,氮气中退火的器件 D 的开态电流远大于空气中退火的器件 C,其表现的现象与上述器件 B 与器件 A 对比类似,对应的电学参数如表 4 所示。在氮气中退火的器件 D 的饱和迁移率是空气中退火的器件 C 的饱和迁移率的两倍多。

因此,从上述对比结果来看,我们可以得到如下结论:在相同的旋涂环境下,在氮气环境退火的器件远远优于在空气中退火的器件。为了更好的说明上述结论,我们进一步对比了不同退火温度情况下的上述器件的平均饱和和迁移率,如图 5 所示。退火温度在 $100\sim 190\text{ }^\circ\text{C}$ 时,在相同旋涂环境下,氮气退火器件是空气退火器件的迁移率的两

表 4 在氮气中旋涂时不同退火环境下电学参数比较结果其中 $W/L=1\ 000/150\ \mu\text{m}$

Tab.4 comparison of performances of devices D and C with $W/L=1\ 000/150\ \mu\text{m}$

器件	迁移率/ ($\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$)	阈值电压/ V	开关比
D	0.35	-6.7	2.19×10^7
C	0.14	-7.8	2.85×10^5

倍多;在相同的退火条件下,空气旋涂和氮气旋涂的器件性能相当。这一结果更加充分地说明了先前的实验结论。

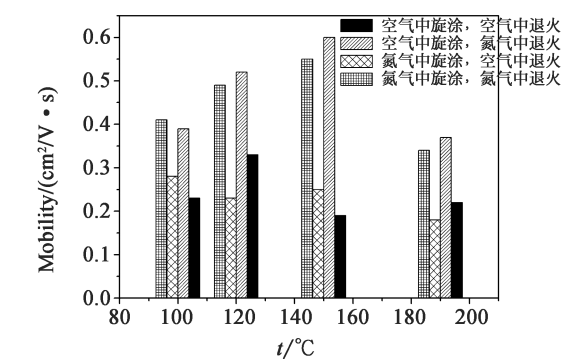


图 5 不同退火温度条件下,A,B,C,D 四种器件的饱和迁移率对比图

Fig.5 Comparison of mobilities of four devices with various annealing temperature

最后我们从接触电阻的角度分析上述器件的变化特性,进而更好地弄清楚在氮气中退火和在空气中退火,OTFT 器件接触电阻产生了何种变化。为了更好地说明接触效应,本文采用常用的传输线方法(TLM)计算接触电阻^[8]。对于空气中退火的非线性情况,我们采用了曲线拟合的方法进行计算输出特征曲线的线性区域斜率,将其视为总电阻。TLM 方法的基本理论在线性区域的总电阻可以表达为 $R_{on} = \frac{\partial V_{ds}}{\partial I_{ds}} \Big|_{V_g} = R_{ch} + R_c$,其中 R_{ch} 是沟道电阻(随着沟道长度的变化而变化), R_c 是有源层与金属电极之间的接触电阻,当沟道长度 L 趋于 0, R_{on} 等于 R_c 。基于上述的 TLM 理论,计算出不同 $V_g = -10\text{ V} \sim -60\text{ V}$ 情况下的接触电阻 R_c ,如图 6 所示。从图中可以清晰地看出,空气中退火的器件的接触电阻 R_c 远远大于在氮气环境退火的器件的 R_c ,无论是在高电

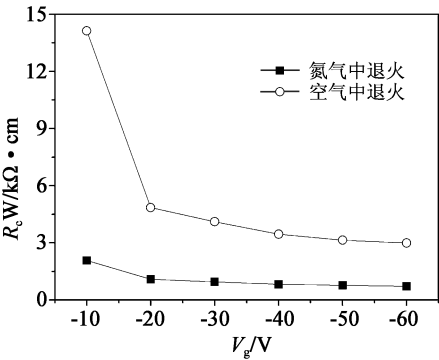


图 6 不同退火环境情况下的接触电阻图

Fig. 6 Comparison of contact resistance in N_2 and air annealing

压 $V_g = -60\text{ V}$ 的情况, 还是低电压 $V_g = -10\text{ V}$ 情况下。并且可以看出, 随着 V_g 电压降低, 空气中退火的器件的 R_c 增加更加明显, 特别是在第电压 $V_g = -10\text{ V}$ 时, 空气中退火器件的 R_c 急剧增

加。总的来说, 相对于氮气环境退火的器件, 空气中退火的器件的接触电阻急剧增加, 这个将导致金属与有源层之间载流子注入势垒增大, 进而降低了载流子的注入效率, 最终导致了器件性能的降低。

4 结 论

本文基于溶液法在不同环境下制备出四种聚合物薄膜晶体管, 通过比较其转移特征曲线和电学参数特性, 进而说明制备工艺中的旋涂和退火工艺对器件性能的影响程度。从实验结果可以看出, 在空气中旋涂的器件与氮气中旋涂的器件饱和迁移率几乎相等, 说明旋涂环境对器件的影响几乎可以忽略; 但是在空气中退火的器件只有氮气中退火器件的饱和迁移率的 1/2, 这一结果表明退火环境对器件的影响至关重要。

参 考 文 献:

[1] Hamadani B H, Gundlach D J, McCulloch I, *et al.* Undoped polythiophene field-effect transistors with mobility of $1\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 91: 243512(1-3).

[2] Wang S, Kappl M, Liebewirth I, *et al.* Organic field-effect transistors based on highly ordered single polymer fibers [J]. *Adv. Mater.*, 2012, 24: 417-420.

[3] Fujisaki Y, Nakajima Y, Takei T, *et al.* Flexible active-matrix organic light-emitting diode display using air-stable organic semiconductor of dinaphtho[2,3-b:2',3'-f]thieno[3,2-b]-thiophene [J]. *IEEE Tran. Elec. Dev.*, 2012 59: 3442-3449.

[4] Jang J. Displays develop a new flexibility [J]. *Mater. Today*, 2006, 9: 46-52.

[5] Steudel S, Myny K, Schols S, *et al.* Design and realization of a flexible QQVGA AMOLED display with organic TFTs [J]. *Org. Electron.*, 2012, 13: 1729-1735.

[6] Ryu G S, Kim J S, Jeong S H, *et al.* A printed OTFT-backplane for AMOLED display [J]. *Org. Electron.*, 2013, 14: 1218-1224.

[7] Matthews J R, Niu W, Tandia A, *et al.* Scalable synthesis of fused thiophene-diketopyrrolopyrrole semiconducting polymers processed from nonchlorinated solvents into high performance thin film transistors [J]. *Chem. Mater.*, 2013, 25: 782-789.

[8] Gundlach D J, Zhou L, Nichols J A, *et al.* An experimental study of contact effects in organic thin film transistors [J]. *J. Appl. Phys.*, 2006, 100: 024509(1-13).

作者简介: 谢应涛(1985—), 男, 四川达州人, 博士生, 主要从事有机薄膜晶体管研究。E-mail: xieyingtao@sjtu.edu.cn
方汉铿(1975—), 男, 中国香港人, 教授, 博士生导师, 主要从事机薄膜晶体管、有机发光二极管等研究。E-mail: hhfong@sjtu.edu.cn