

文章编号:1007-2780(2016)02-0157-07

异质诱导生长的酞菁铜薄膜晶体管的研究

李亨利¹, 都 昊², 王丽娟*, 张玉婷², 李一平², 邹凤君¹, 宋贵才², 宋晓峰¹

(1. 长春工业大学 化学工程学院, 吉林 长春 130012;

2. 长春理工大学 理学院, 吉林 长春 130022)

摘要:因酞菁薄膜平面具有多电子共轭大 π 键结构, 本文采用异质诱导的方式对酞菁薄膜的生长特性进行了改善研究。采用高掺杂硅为栅极, 氧化硅为绝缘层, 生长 α -四噻吩或 p-六联苯薄膜为异质诱导层, 制备了酞菁铜有机薄膜晶体管。利用原子力显微镜研究薄膜生长特性, 并对比研究了 2 种诱导层对薄膜晶体管性能的影响。实验结果表明: α -四噻吩上生长的酞菁铜薄膜, 形貌呈片状, 而 p-六联苯上生长的酞菁铜薄膜, 形貌呈针状, 均与单层酞菁铜棒状形貌不同。同时, α -四噻吩与 p-六联苯薄膜上生长酞菁铜后, 两者晶体管电性能都有不同程度的提高, 均比单层酞菁铜提高了 1~2 个数量级, 表明 α -四噻吩或 p-六联苯对酞菁铜薄膜均有诱导效应, 可以获得高性能的有机薄膜晶体管。

关键词: α -四噻吩; p-六联苯薄膜; 酞菁铜; 有机薄膜晶体管; 诱导效应

中图分类号: TN321.5 **文献标识码:** A **doi:** 10.3788/YJYXS20163102.0157

Research of copper phthalocyanine thin film transistor by heterogeneous induced growth

LI Heng-li¹, DU Hao², WANG Li-juan^{1*}, ZHANG Yu-ting², LI Yi-ping²,
ZOU Feng-jun¹, SONG Gui-cai², SONG Xiao-feng¹(1. College of Chemical Engineering, Changchun University of Technology,
Changchun 130012, China;2. College of Science, Changchun University of Science and Technology,
Changchun 130022, China)

Abstract: The growth characteristics of phthalocyanine thin films were investigated by the method of heterogeneous induction due to planar electron conjugated bond structure of phthalocyanine thin film. Copper phthalocyanine organic thin film transistors were fabricated, which consist of high-doped silicon as the gate, the oxide silicon as the insulating layer, and the growth of α -tetrathienophene or parahexaphenyl thin film as heterogeneous layer. The growth characteristics of the films were studied by atomic force microscopy. And the effect of two kinds of inducing layers on the properties of thin film transistors was contrastively investigated. The experimental results showed that copper phthalocya-

收稿日期: 2015-05-16; **修订日期:** 2015-07-11.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (No. 21403016); 吉林省科技发展计划资助项目 (No. 20130102065JC; 20140203018GX)

Supported by National Natural Science Foundation of China (No. 21403016); Key Program for Science and Technology Development of Jilin Province of China (No. 20130102065JC; 20140203018GX)

* 通信联系人, E-mail: wlj15@163.com

nine thin films grown on α -tetrathiophene were lamella morphology, and the copper phthalocyanine thin films grown on para-hexaphenyl were needle morphology, and they were different from rod shape of monolayer copper phthalocyanine. At the same time, the electric properties of two transistors were improved by the growth of copper phthalocyanine on α -tetrathiophene or para-hexaphenyl films, which were one or two orders of magnitude higher than the monolayer copper phthalocyanine. It was confirmed that the α -tetrathiophene and para-hexaphenyl films had induction effect on copper phthalocyanine thin films, and organic thin film transistor with high performance could be obtained.

Key words: α -tetrathiophene; para-hexaphenyl; copper phthalocyanine; organic thin film transistor; induced effect

1 引言

有机薄膜晶体管由于具有柔性、廉价、成本低等优势,在平板显示、逻辑电路和传感器方面具有很好的应用前景^[1-2]。为提高有机薄膜晶体的性能,研究人员在有机半导体生长条件^[3]、增加表面修饰^[4]、诱导生长方式^[5]及降低接触电阻^[6]等方面进行了大量的研究。近年采用七联苯弱外延诱导生长红荧烯的有机薄膜晶体管,性能已经超过非晶硅薄膜晶体管^[7]。因此,在绝缘层与半导体之间加入异质诱导层,获得大尺寸、高质量的有机半导体薄膜是制作高性能薄膜晶体管的关键。p-六联苯(p-6P)作为诱导层,诱导自由酞菁薄膜取得了较好的效果^[8],而且 p-六联苯诱导的酞菁氧钒薄膜晶体管也展现了很好的电性能^[9]。 α -四噻吩(α -4T)作为诱导层,诱导生长红荧烯薄膜也展现出外延界面性质^[10]。但是不同的异质诱导层是否展现相同诱导习性,而有机薄膜晶体的性能与异质诱导层之间的关系仍然不清晰。

本文采用 p-6P 和 α -4T 作为异质诱导层材料,诱导生长酞菁铜有机薄膜,对比研究薄膜形貌及有机薄膜晶体的性质,发现有源层的生长形貌与诱导层性质息息相关,均与单层酞菁铜棒状形貌不同。 α -四噻吩上生长的酞菁铜薄膜,形貌呈片状,而 p-六联苯上生长的酞菁铜薄膜,形貌呈针状。两者晶体管电性能都有不同程度的提高,均比单层酞菁铜的迁移率提高了1~2个数量级,表明 α -四噻吩或 p-六联苯对酞菁铜薄膜均有诱导效应,可以获得高性能的有机薄膜晶体管。

2 实验

2.1 材料

α -四噻吩(α -4T)从东京化成工业株式会社购买, p-六联苯(p-6P)和酞菁铜(CuPc)均购买自美国阿拉丁公司。覆盖有 300 nm 二氧化硅(SiO_2)层的 n 型高掺杂硅片(电阻率为 $0.01 \sim 0.02 \Omega \cdot \text{cm}$)为衬底基板。

2.2 有机薄膜晶体管的制作与表征

衬底基板经过丙酮、乙醇、蒸馏水擦拭或冲洗干净后,用氮气吹干,放入烘箱中 30 min。首先,蒸镀 α -4T 或 p-6P 作为诱导层,衬底温度为 30°C 或 180°C ,以 0.05 nm/min 的速度在真空度 $10^{-4} \sim 10^{-5} \text{ Pa}$ 下蒸镀有机诱导薄膜。然后分别连续蒸镀 20 nm 的 CuPc 为有机半导体层。同时,20 nm 的 CuPc 直接蒸镀到 SiO_2 衬底基板上作为对比。有机半导体蒸镀完后直接快速转移到另一个真空室,用漏板蒸镀 40 nm 金为源漏电极,沟道宽度(W)和长度(L)分别为 5 000 和 200 μm 。绝缘层的单位电容为 $12 \text{ nF} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

薄膜的形貌表征采用日本精工株式会社的 SPA300HV 原子力显微镜(Seiko Instruments Industry, Co. Ltd. Japan.), SPI3800 控制器,扫描方式为敲击模式(Tapping Mode)。有机薄膜晶体管的电性能采用吉时利的 2636A 双通道 I-V 源测试仪器,在室温大气环境下测试。薄膜晶体管迁移率是从转移特性的饱和区提取的。

3 结果与讨论

3.1 α -4T 薄膜及 α -4T/CuPc 薄膜形貌及结构

α -4T 是一种低聚噻吩,为平面结构,因 5-元

杂环上硫原子的电子对能离域到 π -电子体系中, 具有了一定的载电子运输能力。因其可观的载电子运输性能, 在有机薄膜晶体管中具有很好的应用前景^[11]。 α -4T 在 SiO_2 衬底上能以片状生长、表面平整, 具备了作为诱导层的先决条件, 如图 1。(a)~(d) 衬底上生长不同厚度 α -4T 的 AFM 图, 随着厚度的增加, 薄膜形貌由团状转变为团状分形, 最后转变为片状分层。 α -4T 的生长高度分

别为 37 nm、70 nm、60 nm、70 nm。从图中可以看出当 α -4T 的生长高度未达到某一值时, α -4T 更倾向于纵向生长, 而达到这一高度后则更倾向于横向生长。在 5 nm α -4T 薄膜(图 1(b))上生长 20 nm CuPc 后, 其形貌呈分形形状(图 1(f)), 不同于单层 20 nm CuPc 薄膜(图 1(e))的棒状形貌, 表面 α -4T 对 CuPc 薄膜的生长有影响, 表现为诱导效应而不是两薄膜的简单堆积。

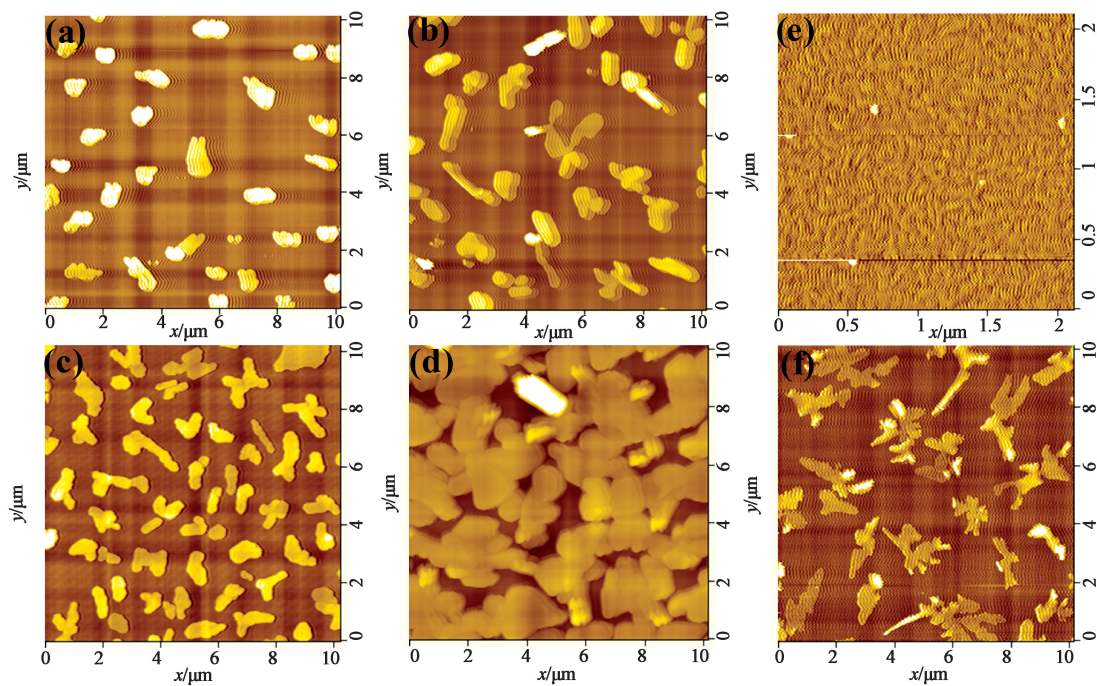


图 1 在 30 ℃ 的 Si/SiO₂ 衬底上真空沉积不同厚度的 α -4T 原子力形貌图(10 $\mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$): (a) 2 nm, (b) 5 nm, (c) 10 nm, (d) 40 nm。 (e) 在 30 ℃ 的 Si/SiO₂ 衬底上真空沉积 20 nm 厚度的 CuPc 薄膜的原子力形貌图(2 $\mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$)。 (f) 在 30 ℃ 的 Si/SiO₂ 衬底上连续沉积 5 nm α -4T 薄膜和 20 nm CuPc 薄膜的原子力形貌图(10 $\mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$)。

Fig. 1 AFM morphology of α -4T thin film with different vacuum deposited thickness at Si/SiO₂ substrate temperature of 30 ℃ (10 $\mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$): (a) 2 nm, (b) 5 nm, (c) 10 nm, (d) 40 nm. (e) AFM morphology of CuPc thin film with 20 nm vacuum deposited thickness at Si/SiO₂ substrate temperature of 30 ℃ (2 $\mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$). (f) AFM morphology of α -4T thin film(5 nm) and CuPc thin film(20 nm) depositing at Si/SiO₂ substrate temperature of 30 ℃ (10 $\mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$).

3.2 *p*-6P 薄膜及 *p*-6P/CuPc 薄膜形貌及结构

p-6P 由 6 个苯环组成, 能在 SiO₂ 的硅片衬底上层状生长, 为外延分子提供生长所需的平整表面且对硅片的亲和性较好, 如图 2(a)~(d)。*p*-6P 生长的高度分别为 3.6 nm、2.8 nm、3.3 nm、9.6 nm。*p*-6P 在 Si/SiO₂ 衬底上的生长高度基本上为 1~2 分子层, 2 nm 的 *p*-6P 表面粗糙度为 1.38 nm, 表明当 *p*-6P 铺满一层时表面较为平

整, 有利于 CuPc 薄膜的生长。不同厚度 *p*-6P 薄膜于衬底上生长, 在铺满一层 *p*-6P 范围内, *p*-6P 在衬底上由晶粒状向枝杈状转变, 最后转变为片状^[12]。

单层 CuPc 在衬底上的生长形貌, 如图 2(e), 呈棒状生长, 棒与棒之间的距离较小, 表现为分子间的紧密生长方式。当 *p*-6P 对 CuPc 薄膜进行诱导后形貌呈针状, 且部分区域发生了取向, 如图 2(f)。

对比 α -4T/CuPc 和 p -6P/CuPc 的形貌,如图 1(f)与图 2(f), α -4T 对 CuPc 的取向诱导方式不同于 p -6P。 α -4T 对 CuPc 的取向诱导生长,形貌更倾向于 α -4T 诱导层的片层形貌,而 p -6P 对 CuPc 的取向诱导生长,形貌则更倾向于无序的 CuPc 形貌。

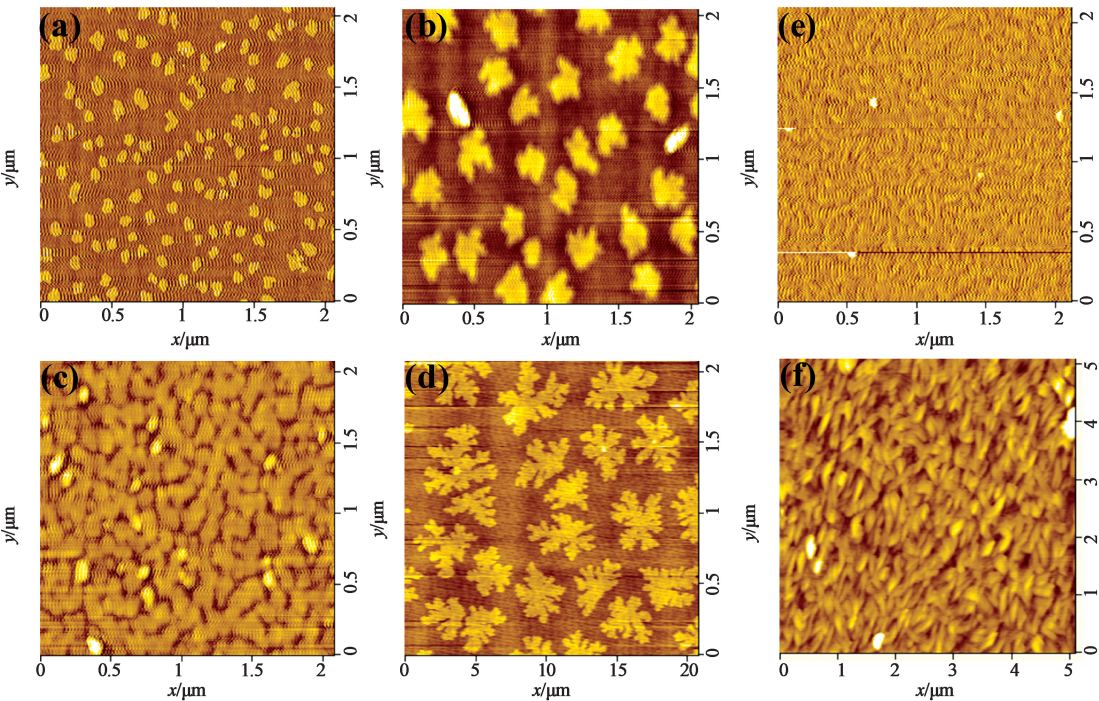


图 2 在 180 °C 的 Si/SiO₂ 衬底上真空沉积不同厚度 p -6P 的原子力形貌图:(a) 0.5 nm、(b) 1 nm、(c) 2 nm、(d) 5 nm。(e)在 180 °C 的 Si/SiO₂ 衬底上真空沉积 20 nm 厚度的 CuPc 薄膜的原子力形貌图。(f)在 180 °C 的 Si/SiO₂ 衬底上真空沉积 2 nm p -6P 薄膜和 20 nm CuPc 薄膜的原子力形貌图。

Fig. 2 AFM morphology of p -6P thin film with different vacuum deposited thickness at Si/SiO₂ substrate temperature of 180 °C : (a) 0.5 nm, (b) 1 nm, (c) 2 nm, (d) 5 nm. (e) AFM morphology of CuPc thin film with vacuum deposited thickness of 20 nm at Si/SiO₂ substrate temperature of 180 °C. (f) AFM morphology of 2 nm p -6P thin film and 20 nm CuPc thin film depositing at Si/SiO₂ substrate temperature of 180 °C.

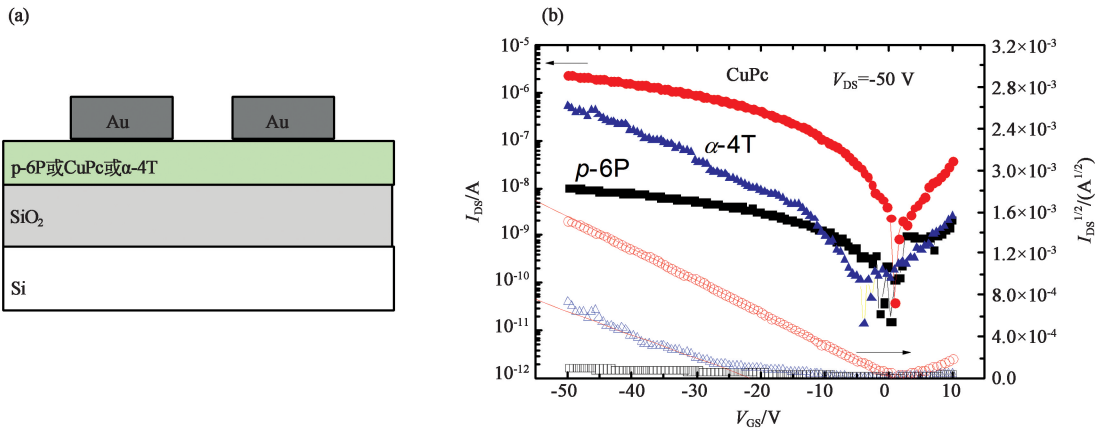


图 3 (a)单层 p -6P、CuPc、 α -4T 薄膜晶体管的器件结构图;(b) p -6P(2 nm)、CuPc(20 nm)、 α -4T(5 nm)薄膜晶体管的转移特性。

Fig. 3 (a) Device structure of monolayer p -6P, CuPc and α -4T thin film transistor. (b) Transfer characteristics of p -6P(2 nm), CuPc(20 nm), α -4T(5 nm) thin film transistor.

3.3 器件性能

单层薄膜的电性能对比,如图 3。单层 CuPc 薄膜的迁移率为 $6.16 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$,阈值为 0.86 V。 α -4T 薄膜本身具有一定的载流子运输能力,迁移率为 $3.36 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$,阈值为 -21.53 V 。 α -4T 薄膜电性能特性较单层 CuPc 薄膜差。单层 p -6P 薄膜主要作为诱导层本身的载流子迁移率很低,常常不考虑其电性能特性。

诱导生长的 p -6P(2 nm)/CuPc(20 nm)和 α -4T(5 nm)/CuPc(20 nm)有机薄膜晶体管的结构图和转移特性如图 4。性能参数如表 1。当在 α -4T 与 p -6P 薄膜上分别真空沉积 20 nm 的 CuPc 后,器件的性能明显提高,迁移率提高大约 1~2 个数量级,开关比提高。表明 α -4T 与 p -6P 促进

了单层 CuPc 薄膜作为半导体的有机薄膜晶体管的载流子运输能力,改善了 CuPc 薄膜的生长形貌,有利于导电。

α -4T/CuPc 具有更高的迁移率 $0.3 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$,要归因于 CuPc 在 α -4T 上形成类似与单层 α -4T 的片层薄膜,不同于 p -6P/CuPc 针状形貌。在 SiO_2 上生长的 α -4T 的不连续片畴薄膜,诱导了 CuPc 薄膜的生长,形成了异质结积累了可动的载流子,增强了载流子的传输,类似于在 SiO_2 上生长的不连续畴组成的 BP2T 薄膜与 F_{16}CuPc 异质结性质^[13]。但 α -4T/CuPc 和单层的阈值电压都偏高,可能是由于单层及诱导层的 α -4T 不连续的原因。

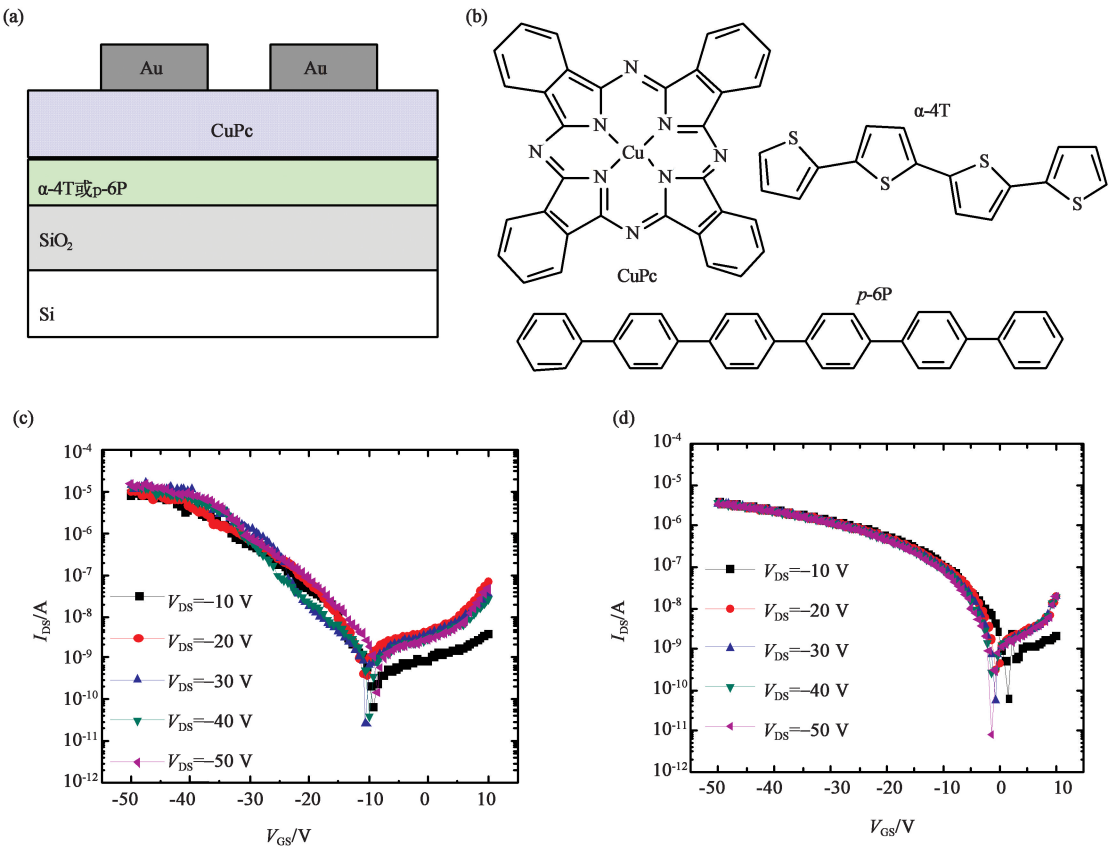


图 4 α -4T 与 p -6P 诱导的 CuPc 有机薄膜晶体管的性能。(a)器件结构图;(b)分子结构图;(c) α -4T(5 nm)/CuPc(20 nm)薄膜晶体管的转移特性;(d) p -6P(2 nm)/CuPc(20 nm)薄膜晶体管的转移特性。

Fig. 4 Performance of CuPc organic thin film transistor induced by α -4T and p -6P. (a) Device structure of α -4T/CuPc or p -6P/CuPc thin film transistor; (b) Molecular structure of α -4T, p -6P and CuPc; (c) and (d) are the transfer characteristic of α -4T(5 nm)/CuPc(20 nm) and p -6P(2 nm)/CuPc(20 nm) thin film transistor, respectively.

表 1 单层 OTFTs 和诱导生长的 CuPc OTFTs 的器件性能

Tab. 1 Device performance of OTFTs of single layer and induced growth of CuPc

器件	$\mu/(\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	V_{TH}/V	$I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$
单层 <i>p</i> -6P	2.03×10^{-5}	11.25	10^2
单层 α -4T	3.36×10^{-3}	-21.53	10^4
单层 CuPc	6.16×10^{-3}	0.86	10^5
<i>p</i> -6P/ CuPc	1.14×10^{-2}	-3.71	10^5
α -4T/ CuPc	3.03×10^{-1}	-25.60	10^5

4 结 论

在 Si/SiO₂ 衬底采用 α -4T、*p*-6P 薄膜分别诱导生长 CuPc 薄膜,制作了有机薄膜晶体管。薄膜

形貌和晶体管性能研究发现:在 α -4T 和 *p*-6P 上 CuPc 薄膜都形成了异质结,都能诱导 CuPc 薄膜的生长,但两者诱导下 CuPc 薄膜的生长方式有所不同,表现为 α -四噻吩上生长的酞菁铜薄膜,形貌呈片状,而 *p*-六联苯上生长的酞菁铜薄膜,形貌呈针状,均与单层酞菁铜棒状形貌不同。 α -4T、*p*-6P 对 CuPc 生长状态的改善在电性能测试上表现为电性能的提高,经 α -4T、*p*-6P 诱导下的 CuPc 的迁移率均比单层 CuPc 的迁移率高 2 个量级。片层状薄膜具有更高的迁移率。为诱导生长获得高性能的有机薄膜晶体管奠定了基础。

致谢:感谢国家自然科学基金(No. 21403016)和吉林省科技发展计划资助项目(No. 20130102065JC, No. 20140203018GX)。感谢中科院长春应用化学研究所在原子力测试方面给予的帮助。

参 考 文 献:

[1] BAEG K J, CAIRONI M, NOH Y Y. Toward printed integrated circuits based on unipolar or ambipolar polymer semiconductors [J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(31): 4210-4244.

[2] WANG M, LI J, ZHAO G Y, *et al.* High-performance organic field-effect transistors based on single and large-area aligned crystalline microribbons of 6, 13-dichloropentacene [J]. *Advanced Materials*, 2013, 25 (15): 2229-2233.

[3] LIU Q, LI Y, WANG X H, *et al.* Enhancing charge transport in copper phthalocyanine thin film by elevating pressure of deposition chamber [J]. *Organic Electronics*, 2014, 15(8): 1799-1804.

[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] WANG H B, SONG D, YANG J L, *et al.* High mobility vanadyl-phthalocyanine polycrystalline films for organic field-effect transistors [J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 90(25): 253510.

[6] 刘欢,余屯,丘禹,等. Tips-Pentacene OTFT 电极接触电阻的研究[J]. 液晶与显示,2013,28(2):210-214.

LIU H, YU T, QIU Y, *et al.* Contact resistance of electrodes in tips-pentacene OTFTs [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2013, 28(2): 210-214. (in Chinese)

[7] CHANG H, LI W L, TIAN H K, *et al.* High performance of rubrene thin film transistor by weak epitaxy growth method [J]. *Organic Electronics*, 2015, 20: 43-48.

[8] YANG J, WANG T, WANG H, *et al.* Weak epitaxy growth of metal-free phthalocyanine on *p*-sexiphenyl monolayer and double-layer films [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2008, 112(10): 3132-3137.

[9] WANG L J, LI Y P, SONG X F, *et al.* Improved interfacial and electrical properties of vanadyl-phthalocyanine metal-insulator-semiconductor devices with silicon nitride as gate insulator [J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 103 (24): 243302.

[10] RAIMONDO L, FUMAGALLI E, MORET M, *et al.* Epitaxial interfaces in rubrene thin film heterostructures [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(27): 13981-13988.

[11] SIEGRIST B T, KLOC C, LAUDISE R A, *et al.* Crystal growth, structure, and electronic band structure of α -4T polymorphs [J]. *Advanced Materials*, 1998, 10(5): 379-382.

[12] YANG J L, WANG T, WANG H B, *et al.* Ultrathin-film growth of para-sexiphenyl (I): submonolayer thin-film growth as a function of the substrate temperature [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2008, 112 (26): 7816-7820.

[13] 王海波, 闫东航. 结晶性有机半导体异质结器件[J]. 中国科学 B 辑: 化学, 2009, 39(1): 1-21.
WANG H B, YAN D H. Crystalline organic semiconductor heterojunction device[J]. *Science China*, 2009, 39 (1): 1-21. (in Chinese)

作者简介:李亨利(1992—),男,湖南永州人,研究生,主要从事有机薄膜材料与器件的研究工作。
王丽娟(1975—),女,黑龙江集贤人,博士后,副教授,从事有机薄膜晶体管、太阳能电池、新型显示技术等的工作。E-mail:wlj15 @163. com