

**ЭФФЕКТИВНОСТЬ РАБОТЫ ОРГАНИЧЕСКОГО
ТОНКОПЛЕНОЧНОГО ТРАНЗИСТОРА НА ОСНОВЕ
ПЕНТАЦЕНА С САМООРГАНИЗУЮЩИМСЯ
МОНОСЛОЕВЫМ ИНТЕРФЕЙСОМ
ОКТАДЕЦИЛТРИХЛОРСИЛАНА**

А. БАБАДЖАНЫАН^{1*}, Б. МИНАСЯН¹, А. МОВСИСЯН¹,
Б. ФРИДМАН², К. ЛИИ³

¹Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

²Эма Хьюстонский государственный университет, Хантсвилл, Техас, США

³Университет Соганг, Сеул, Корея

*e-mail: barsen@ysu.am

(Поступила в редакцию 30 марта 2021 г.)

В статье обсуждается работа пентаценового органического тонкопленочного транзистора (ОТТ), в котором подложка состоит из самоорганизующихся монослоев (СМ), образованного из октадецилтрихлорсилана (ОТС) на затворном изоляторе. При смене подложки с гидрофильной на гидрофобную дефекты межфазной границы сводятся к минимуму. ОТС СМ исследовался для двух образцов ОТС с плотностью 0.5% и 1.0% по массе в пересчете на раствор хлороформа. Для исследования роста и распределения ОТС-а был измерен угол контакта с водой. Органическая тонкопленочная топография и морфология измерены с помощью сканирующего электронного микроскопа и атомно-силового микроскопа. ОТТ с 0.5% ОТС имеет более высокую подвижность и коэффициент включения/выключения, чем ОТТ с 1.0% ОТС, но имеет повышенное пороговое напряжение. В то же время гистерезис при комнатной температуре практически исчез из-за обработки СМ ОТС.

1. Введение

Октадецилтрихлорсилан (ОТС) с химической формулой $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{SiCl}_3$ представляет собой металлоорганическое соединение, которое может быть использовано для образования тонких самоорганизующихся монослойных (СМ) пленок на подложке SiO_2 . ОТС легко воспламеняется и реагирует с водой; оно также чувствительно к воздуху. ОТС амфифильная молекула, состоящая из длинноцепочечной алкильной группы ($\text{C}_{18}\text{H}_{37}$) и полярной головной группы (SiCl_3), которая образует СМ в различных окислительных субстратах. Известно, что остаточные количества воды, присутствующие либо на поверхности подложки, либо в растворе осаждения, могут гидролизовать группы $-\text{Si}-\text{Cl}$ до групп

–Si–OH, которые затем подвергаются конденсации с поверхностью. Поверхностно–активные Si–O головные группы–это молекулы связи ОТС с субстратом SiO₂ в результате хемосорбции. Алкильная цепь наклоняется под углом 8–10° и образует монослой высотой 22–25 Å.

Среди наиболее популярных органических полупроводников пентацен широко изучается для изготовления р-канальных органических тонкопленочных транзисторов (ОТТ) как благодаря своей стабильности, так и высокой дрейфовой подвижности [1]. Были проведены исследования по улучшению электрических свойств ОТТ, но стабильность для практической работы устройства остается проблемой. Стабильность устройства, несмотря на внутренние и внешние факторы, является обязательным требованием для пользователя. Гистерезис – самая большая проблема в работе ОТТ при использовании изолятора в качестве затвора. Несколько исследовательских групп исследовали гистерезисную или вызванную напряжением смещения нестабильность пентаценового ОТТ с SiO₂ и полимерными диэлектрическими пленками затвора [2–4]. Однако происхождение ненадежного поведения, обнаруженного в двух типах ОТТ, до сих пор не ясно, хотя гистерезис, наблюдаемый в ОТТ с SiO₂, вероятно, связан с захваченными электронами на границе раздела пентацен/диэлектрик [10]. Предполагается, что гистерезис в работе пентаценового ОТТ на SiO₂ без СМ существует благодаря длительному времени жизни глубоких центров рекомбинации [5–7]. Некоторые эксплуатационные параметры пентаценового ОТТ улучшаются за счет использования самоорганизующегося материала, например, между диэлектриком затвора SiO₂ и активным слоем пентацена [8–11]. Однако причины этих улучшений до сих пор не выяснены.

В данной работе мы изучили эффективность работы пентаценового ОТТ с интерфейсом изолятора затвора ОТС/SiO₂. Во-первых, мы сосредоточились на электрических характеристиках ОТТ на основе пентацена, используя ОТС в качестве слоя изолятора затвора. Во-вторых, мы наблюдали морфологию и кристалличность тонких пленок пентацена с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) и атомно-силового микроскопа (АСМ).

2. Эксперимент

Первой стадией получения монослоев ОТС с 0.5% по массе была использована 75 мкл ОТС на 150 мл хлороформа. Затем раствор подвергался ультразвуковой очистке в течение 20 мин. Одна сторона подложки SiO₂, покрытая высоколегированным р-кремниевым слоем, выдерживалась в этом растворе в течение 2 часов. После извлечения из раствора образец покрывался хлороформом для химического соединения и затвердевал при 100°C в течение 10 мин для завершения изготовления ОТС СМ. Для приготовления ОТС СМ с 1.0% по массе, 150 мкл ОТС растворялся в 150 мл хлороформе и повторялись все предыдущие процедуры.

На рис. 1а показано гидрофильное свойство поверхности SiO_2 , где капля воды наклоняется под углом 22° к плоской поверхности SiO_2 . Для проверки гидрофобных свойств ОТС СМ мы измерили угол контакта воды с поверхностью этого монослоя. Угол контакта воды 98° (рис. 1(б)) и 94° (рис. 1(с)) был измерен на ОТС с 0.5% и 10% по массе соответственно, что доказывает их гидрофобность.

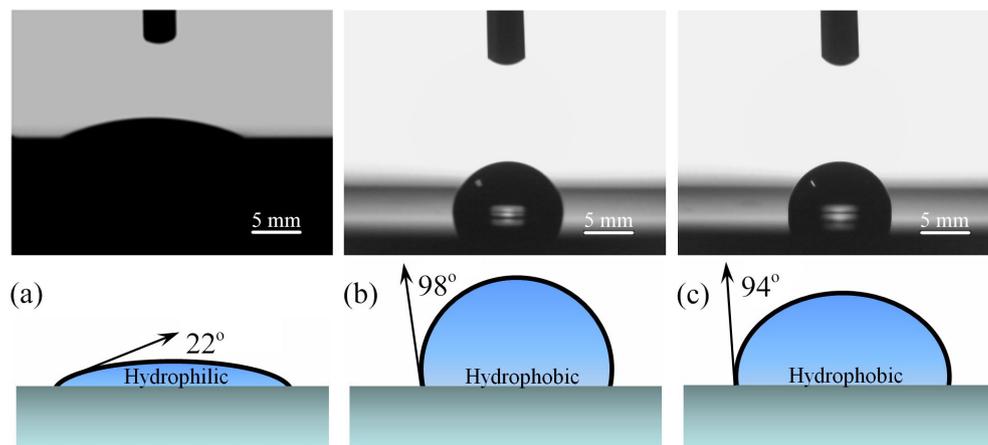


Рис.1. Оптическое и схематическое изображения капли воды на поверхности (а) SiO_2 (гидрофильный с углом контакта воды 22°), ОТС СМ с (б) 0.5% по массе (гидрофобный с углом контакта воды 98°) и (с) 1.0% по массе (гидрофобный с углом контакта воды 94°).

Верхний контактный пентаценовый ОТТ был изготовлен методом термического испарения при вакууме около 5×10^{-6} Торр. Пентациновая пленка шириной 50 нм осаждалась на ОТС СМ со скоростью примерно $0.1 \text{ \AA}/\text{с}$. После осаждения тонкой пленки пентацена слой Au толщиной 100 нм осаждался через металлическую маску с помощью термического испарителя. Длина канала и ширина изготовленного ОТТ составляли 50 мкм и 1.1 мм соответственно.

Электрические измерения характеристик прибора проводились с помощью источника-измерителя тока Keithley 2400-SCS при комнатной температуре (КТ). Структура, морфология и кристалличность тонких пленок пентацена, нанесенных на пустую подложку SiO_2 и ОТС СМ, были сравнительно исследованы с помощью СЭМ и АСМ.

3. Результаты и обсуждение

На рис.2 показана морфология поверхности тонких пленок пентацена, выращенных на слое SiO_2 (а), (d) без ОТС СМ, (б), (е) с ОТС СМ 0.5% по массе и (с), (f) с ОТС СМ 1.0% по массе, полученных методом СЭМ. На СЭМ изображениях пентацена выращенного на SiO_2 без ОТС СМ, имеются крупные ветвящиеся структуры без однородности, а поверхность имеет холмы. С другой стороны, тон-

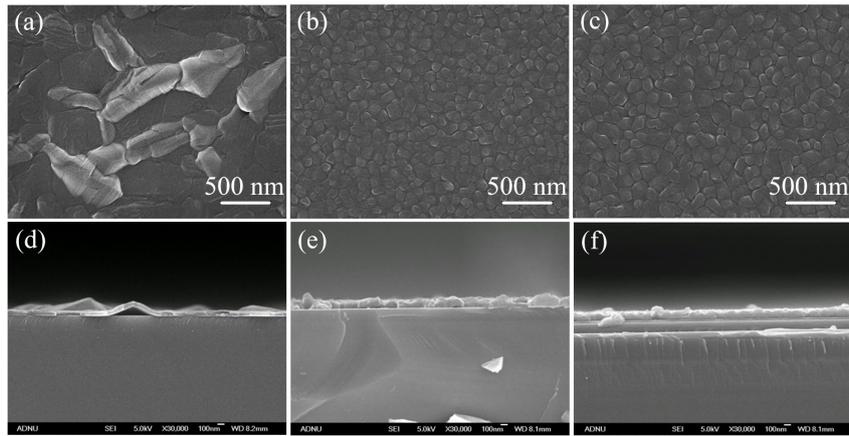


Рис.2. Поверхностное СЭМ изображение тонких пленок пентацена, выращенных на SiO_2 (a) без ОТС СМ и с ОТС СМ (b) 0.5% по массе, (c) 1.0% по массе. Поперечное сечение СЭМ изображения тонких пленок пентацена, выращенных на SiO_2 (d) без ОТС СМ и ОТС СМ с (e) 0.5% по массе, (f) 1.0% по массе.

кие пленки пентацена выращенные на ОТС СМ, состоят из таких же плотно упакованных зерен и имеют более плоскую поверхность по сравнению с пленкой пентацена, выращенной на слое SiO_2 . Размер зерен тонкой пленки пентацена выращенной на ОТС СМ с 1.0% по массе, немного больше, чем у выращенных на ОТС СМ с 0.5% по массе. Шероховатость диэлектрика оказывает отчетливое влияние на морфологию и структурные свойства, тогда как пленки на гладком термооксиде в целом высокоупорядочены и не зависят от условий осаждения [12].

На рис.3 показаны изображения АСМ тонких пленок пентацена, выращенных на слое SiO_2 (a) без ОТС СМ, (b) с ОТС SAM 0.5% по массе и (c) с ОТС СМ 1.0% по массе. Топология тонкой пленки, выращенной на SiO_2 без ОТС СМ, не является регулярной, шероховатость больше, чем шероховатость тонких пленок, нанесенных на ОТС СМ. Зерна тонких пленок пентацена на ОТС СМ расположены регулярно и плотно упакованы. Шероховатость тонкой пленки пентацена, нанесенной на ОТС СМ 0.5% по массе наименьшая.

На рис. 4 сравниваются вольт-амперные ($I-V$) выходные характеристики пентаценового ОТТ, собранного на слое SiO_2 (a) без ОТС СМ и с ОТС СМ (b)

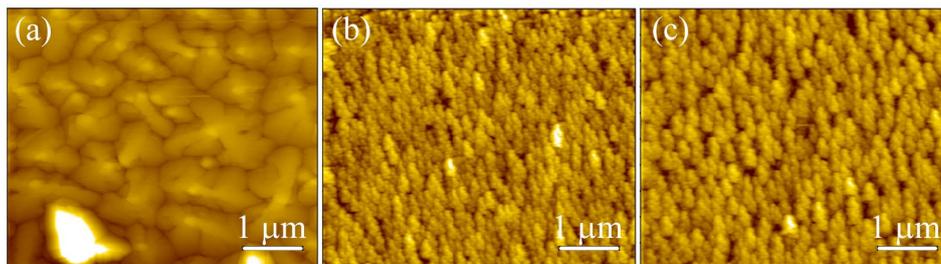


Рис.3. АСМ изображение тонких пленок пентацена, выращенных на SiO_2 (a) без ОТС СМ и с ОТС СМ (b) 0.5% по массе, (c) 1.0% по массе.

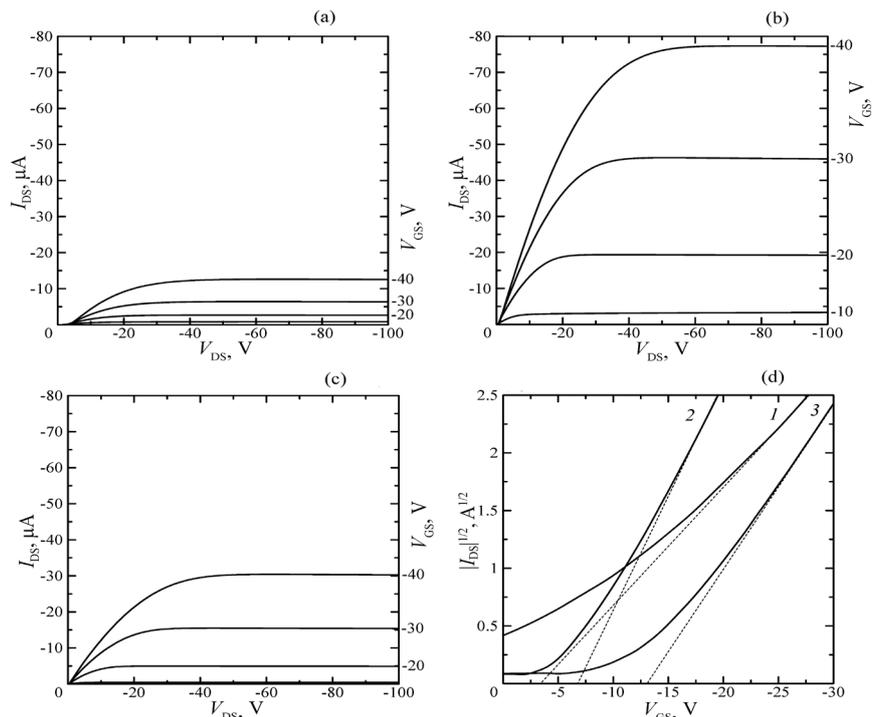


Рис.4. Выходные характеристики пентаценового ОТТ, собранного на SiO_2 (а) без ОТС СМ и с ОТС СМ (б) 0.5% по массе, (с) 1.0% по массе. (D) Передаточные характеристики пентацена ОТТ, собранного на SiO_2 (1) без ОТС СМ и с ОТС СМ (2) 0.5% по массе, (3) 1.0% по массе при $V_{DS} = -40$ В.

0.5% по массе, (с) 1.0% по массе. На рис.4d показаны передаточные характеристики этих ОТТ: SiO_2 (1) без ОТС СМ и с ОТС СМ (2) 0.5% по массе, (3) 1.0% по массе при $V_{DS} = -40$ В. Амплитуда тока стока (I_{DS}) для пентаценового ОТТ с интерфейсом ОТС / SiO_2 , очевидно, больше (примерно в 2–5 раз), чем для пентаценового ОТТ с SiO_2 без ОТС СМ при тех же напряжениях затвора (V_{GS}). Наилучшей передаточной характеристикой обладает пентаценовый ОТТ на основе интерфейса ОТС/ SiO_2 с концентрацией 0.5% по массе.

В таблице 1 (столбцы «прямой») приведены расчетные значения порогового напряжения (V_{th}), дрейфовой подвижности носителей (μ_{sat}) и коэффициента включения/выключения (On/off ratio) для пентацена ОТТ на основе SiO_2 без ОТС СМ, с ОТС СМ 0.5% по массе и ОТС СМ 1.0% по массе. Наибольшие значения подвижности и соотношения включение/выключение были достигнуты для ОТТ на основе интерфейса ОТС/ SiO_2 с концентрацией 0.5% по массе.

Передаточные характеристики пентаценового ОТТ, собранного на SiO_2 (а) без ОТС СМ, (б) с ОТС СМ 0.5% по массе и (с) ОТС СМ 1.0% по массе с развёрткой в диапазоне от -30 В до $+30$ В в обоих направлениях при фиксированном $V_{DS} = -40$ В, приведены на рис. 5. Для этих серий измерений расчетные значения V_{th} , μ_{sat} и коэффициент включения/выключения для ОТТ собранного на

Табл.1. Рабочие параметры пентаценового ОТТ

Образец	Пороговое напряжение, V_T , V		Дрейфовая подвижность носителей, μ_{sat} , $\text{m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$		Коэффициент включения/выключения	
	прямой	обратный	прямой	обратный	прямой	обратный
без ОТС СМ	-3	-6.5	0.054	0.070	43.7	59.5
с ОТС СМ 0.5% по массе	-6.5	-6.5	0.203	0.206	3094	1278
с ОТС СМ 1.0% по массе	-12.5	-12.5	0.100	0.105	787	715

SiO_2 без ОТС СМ, с ОТС СМ 0.5% по массе и ОТС СМ с 1.0% по массе, были сведены в таблицу 1 (столбцы «обратный»). Как видно из результатов, направление развёртки напряжения затвора не изменяет порогового напряжения. По-видимому, это оказывает слабое влияние на подвижность носителей ОТТ с ОТС/ SiO_2 , в то время как коэффициент включения/выключения ОТТ с ОТС/СМ с 0.5% по массе изменяется более чем в два раза.

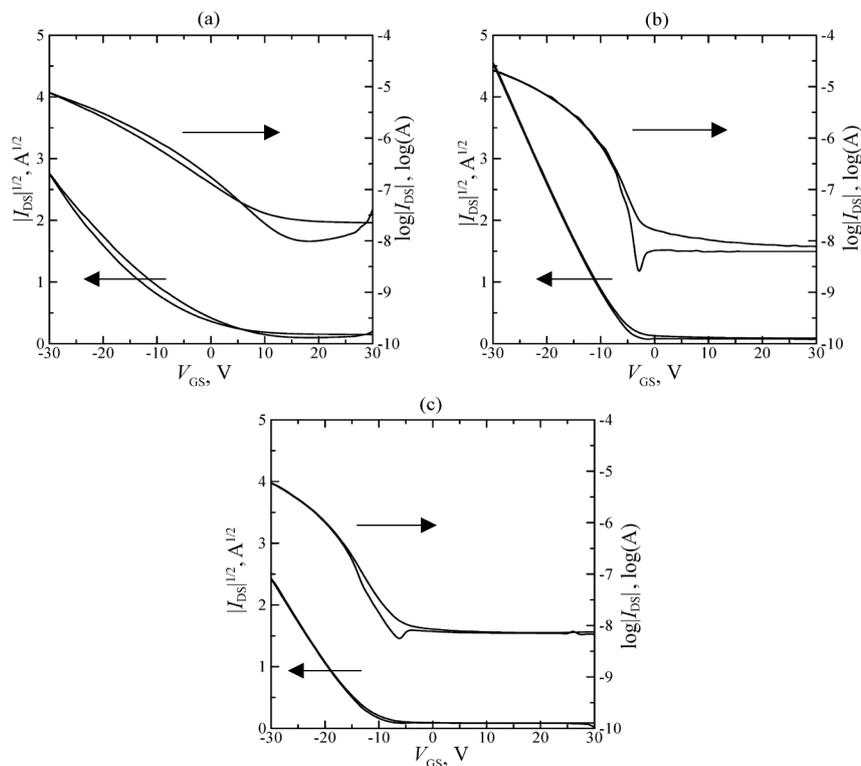


Рис.5. Передаточные характеристики пентацена ОТТ, собранного на SiO_2 (a) без ОТС СМ и с ОТС СМ (b) 0.5% по массе, (c) 1.0% по массе с развёрткой V_{GS} в обоих направлениях с фиксированным $V_{\text{DS}} = -40$ В.

Интересно также, что гистерезис в передаточных характеристиках пентацена ОТТ с ОТС СМ практически исчез. Отметим, что ванадил-фталоцианин/пара-сексифенильный ОТТ с очень низким гистерезисом был изготовлен с использованием производных бензоциклобутенодина (БЦБО)/диэлектрика тройного затвора пятиокиси тантала [13], а для выяснения механизма гистерезиса были изучены устройства с различными диэлектриками. Установлено, что нижние производные БЦБО (в контакте с затворным электродом) блокируют инжекцию электронов от затворного электрода к диэлектрикам. Авторы в работе [14] сообщили о влиянии связей гидроксильных групп-ОН на электрическую надежность пентаценового ОТТ с поли-4-винилфенольными (ПВФ) затворными диэлектриками. Было подтверждено, что большой гистерезис, наблюдаемый в устройствах ОТТ, сильно связан с гидроксильными группами, существующими внутри полимерных диэлектриков, и может быть уменьшен снижением ОН. В целом анализ литературы по полимерным затворным диэлектрикам показывает, что устройство с гидрофильными полимерными диэлектриками имеет тенденцию проявлять гистерезис в выходах характеристик ток-напряжение ($I-V$) и емкость-напряжение ($C-V$), тогда как в устройствах с гидрофобным полимерным диэлектриком во многих случаях этого не наблюдается [15]. В нашем случае исчезновение гистерезиса при работе пентаценового ОТТ с ОТС/SiO₂ можно объяснить гидрофобным свойством ОТС СМ, как показано на рис.1.

4. Заключение

Дрейфовая подвижность пентаценового ОТТ с интерфейсом ОТС СМ с 0.5% по массе на изоляторе SiO₂ была в четыре раза больше, чем для ОТТ на основе SiO₂ без ОТС СМ, в то время как с ОТС СМ 1.0% по массе на SiO₂ увеличивал дрейфовую подвижность пентаценового ОТТ в 2 раза. Та же тенденция наблюдалась и для соотношения включения/выключения пентаценового ОТТ. По-видимому, эти изменения достигаются уменьшением размера зерен и упорядочением зерен, что улучшает скачкообразность электронов. Мы предполагаем, что ОТС СМ уменьшает длительность периода жизни глубоких центров рекомбинации и, таким образом, устраняет гистерезис пентаценового ОТТ. Хотя пороговое напряжение для ОТС СМ увеличилось по сравнению с SiO₂ без ОТС СМ, оно показало положительное напряжение затвора в выключенном режиме.

Наилучшие показатели и почти полное исчезновение гистерезиса в передаточных характеристиках ОТТ с ОТС СМ 0.5% по массе ОТС/SiO₂ наблюдались при наиболее гидрофобном свойстве СМ, выявленном при измерении угла контакта воды.

Данная работа поддержана в рамках программы международного сотрудничества под управлением NRF Кореи (NRF-2020K2A9A2A08000165), грантом на научные исследования через SC MESCS Армении (20DP-1C05) и программой финансирования научных исследований факультетов 2020, реализуемая EIF при поддержке PMI Science.

ЛИТЕРАТУРА

1. **C.D. Sheraw, L. Zhou, J.R. Huang, D.J. Gundlach, T.N. Jackson, M.G. Kane, I.G. Hill, M.S. Hammond, J. Campi, B.K. Greening, J. Franc, J. West.** Appl. Phys. Lett., **80**, 1088 (2002).
2. **A. Volkel, R.A. Street, D. Knipp.** Phys. Rev. B, **66**, 195336 (2002).
3. **G. Gu, M.G. Kane, J.E. Doty, A.H. Firester.** Appl. Phys. Lett., **87**, 243512 (2005).
4. **T. Jung, A. Dodabalapur, R. Wenz, S. Mohapatra.** Appl. Phys. Lett., **87**, 182109 (2005).
5. **G. Gu, M.G. Kane, S.C. Mau.** J. Appl. Phys., **101**, 014504 (2007).
6. **G. Gu, M.G. Kane.** Appl. Phys. Lett., **92**, 053305 (2008).
7. **G. Gu, M.G. Kane, J.E. Doty, A.H. Firester.** Appl. Phys. Lett., **87**, 243512 (2005).
8. **Y.Y. Lin, D.J. Gundlach, S. Nelson, T.N. Jackson.** IEEE Electron. Device. Lett., **18**, 606 (1997).
9. **D.J. Gundlach, C.C. Shelby Kuo, C.D. Sherav, J.A. Nichols, T.N. Jackson.** Proc. SPIE, **4466**, 54 (2001).
10. **T.N. Jackson, Y.Y. Lin, D.J. Gundlach.** IEEE J. Sel. Top. Quantum. Electron., **4**, 100 (1998).
11. **M. Shtein, J. Mapel, J.B. Benziger, S.R. Forrest.** Appl. Phys. Lett., **81**, 4383 (2002).
12. **D. Knipp, R.A. Street, J. Ho.** J. Appl. Phys., **193**, 347 (2003).
13. **C. Li, F. Pan, F. Zhu, D. Song, H. Wang, D. Yan.** Semicond. Sci. Technol., **24**, 085009 (2009).
14. **S.C. Lim, S.H. Kim, J.B. Koo, J.H. Lee, Ch.H. Ku, Y.S. Yang, T. Zyung.** Appl. Phys. Lett., **90**, 173512 (2007).
15. **H. Klauk, M. Halik, F. Eder, G. Schmid, C. Dehm, D. Rohde, R. Brederlow, S. Briole, S. Maisch, F. Effenberger, U. Zschieschang.** IEDM Tech. Dig. IEEE Int. Electron Dev. Meet., 369 (2004).

PERFORMANCE OF PENTACENE BASED ORGANIC THIN FILM TRANSISTOR WITH AN OCTADECYLTRICHLOROSILANE SELF-ASSEMBLED MONOLAYER INTERFACE

A. BABAJANYAN, B. MINASYAN, A. MOVSISYAN, B. FRIEDMAN, K. LEE

The performance of a pentacene organic thin film transistor (OTFT) is discussed here where the substrate consists of a self-assembled monolayer (SAM) formed from octadecyltrichlorosilane (OTS) on the gate insulator. By changing the substrate from hydrophilic to hydrophobic interface defects are minimized. OTS SAM was studied for two samples according to OTS density 0.5 w% and 1.0 wt.% based on chloroform solution. The water contact angle was measured to investigate OTS growth and distribution. AFM and SEM were measured to give organic thin film topography and morphology. The OTFT with 0.5 w% OTS has a higher mobility and on/off ratio than the OTFT with 1.0 w% OTS but has an increased threshold voltage. At the same time, the hysteresis at room temperature almost disappeared due to the OTS SAM processing.