

溶剂蒸汽辅助制备超薄 PVP 栅介质膜及性能研究*

冷华星,张玲珑,滕支刚,钟传杰

(江南大学 物联网工程学院,江苏 无锡 214122)

摘要: 使用溶剂蒸汽辅助制备超薄 PVP 栅介质膜,得到了低漏电流密度($E=1$ MV/cm 时,为 1.12×10^{-9} A/cm²; $E=2$ MV/cm 时,为 5.42×10^{-9} A/cm²)、膜厚为 10 nm 的超薄 PVP 栅介质膜,其单位面积栅电容达到了 566 nF/cm²。此外,AFM 测试表明溶剂蒸汽辅助退火使薄膜表面粗糙度由 0.36 nm 降到了 0.21 nm,空间电荷限制电流法(SCLC)的分析结果表明薄膜体内陷阱密度减少了 26%。

关键词: PVP; OTFT; 聚合物绝缘栅; 溶液法; 溶剂蒸汽辅助退火

中图分类号: TM215.3

文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.1001-9731.2014.13.005

1 引言

有机薄膜晶体管(OTFT)与传统晶体管相比具有低成本、可弯曲等优点,在大面积柔性显示、传感器等领域具有广阔的应用前景。降低 OTFT 成本的有效途径是全溶液法工艺的开发,主要包括溶液法制备有机半导体膜、有机栅介质膜等。在聚合物栅介质材料方面,常见的有聚酰亚胺(PI)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、聚乙烯醇(PVA)和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)等,其中 PVP 具有较高的介电常数,可以制备较大的单位面积栅电容,有利于降低 OTFT 的工作电压^[1]。但是溶液法制备的 PVP 栅介质膜在厚度 < 30 nm 时,漏电流密度很大^[2-4],一般 PVP 膜厚控制在 30 ~ 200 nm 以内^[2-6]。因此,研究低漏电超薄 PVP 栅介质膜工艺对全溶液法制备 OTFT 及其应用是非常关键的工作之一。

溶液法制备 PVP 栅介质膜、改善漏电流的方法有很多,如交联剂的添加^[7],制备 PVP/PMMA 复合膜^[8]以及添加修饰层等^[9],对溶液旋涂和退火工艺的改善却鲜有涉及。本文探讨了无水乙醇蒸汽环境对 PVP 前驱体薄膜的旋涂以及苯甲醚蒸汽辅助退火对 PVP 栅介质膜特性的影响,结果显示它们能够改善薄膜表面形貌并减少体内陷阱密度。通过该工艺制备了低漏电流密度($E=1$ MV/cm 时,为 1.12×10^{-9} A/cm²; $E=2$ MV/cm 时,为 5.42×10^{-9} A/cm²)、膜厚为 10 nm 的超薄 PVP 栅介质膜,其单位面积栅电容达到了

566 nF/cm²。

2 实验

用 PVP(平均分子量 25 000)、PGMEA 溶剂和 PMF 交联剂配制前驱液,交联剂质量分数为 1%,PVP 质量分数为 1%和 2%两种,使用 P 型(100)硅晶片作为衬底。首先在水乙醇蒸汽环境中完成旋涂过程,接着进行苯甲醚蒸汽辅助退火,完成后再进行 200℃ 真空退火。采用喷墨印刷工艺在进行电学性能测试的样品上制备面积为 0.3×10^{-3} cm² 的银电极。图 1(a) 为辅助旋涂装置示意图,旋涂前先让无水乙醇蒸汽充满密闭容器,图 1(b) 为辅助退火装置示意图,载波台上放置 PVP 前驱体薄膜,苯甲醚蒸汽的温度为 30℃。

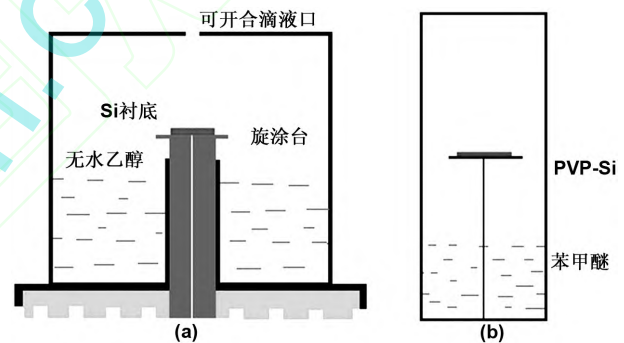


图 1 溶剂蒸汽工艺装置示意图

Fig 1 The schematic setup used in assist by the vapor. 使用 AFM(CSPM4000)对薄膜的表面形貌和台阶样品的膜厚进行分析测试,银电极使用光学显微镜(LeiCa DM400M)测量面积,使用半导体参数分析仪(Agilent 4155c)和阻抗分析仪(Agilent 4294a)分别提取了薄膜的漏电性能和栅电容。

3 结果与讨论

3.1 无水乙醇蒸汽对旋涂的影响

一般而言,降低溶液质量分数或增加旋涂速度可以减小聚合物薄膜的厚度,然而在 6 000 r/min 旋涂速度下,用 1%(质量分数)的 PVP 前驱液制备的栅介质膜漏电流密度很大,再降低质量分数去减小膜厚已经不可行。因此,为了能够通过高质量分数的前驱液去制备超薄 PVP 栅介质膜,对旋涂工艺进行了改进,实

* 基金项目:国家自然科学基金资助项目(60776056)

收到初稿日期:2013-11-14

收到修改稿日期:2014-04-10

通讯作者:钟传杰, E-mail:zhongchuanjie@jiangnan.edu.cn

作者简介:冷华星 (1987-),男,江苏丹阳人,在读硕士,师承钟传杰教授,从事器件物理与新型器件方面的研究。

验中选择饱和蒸汽压适中的无水乙醇蒸汽来辅助前驱液的旋涂,此时2%(质量分数)的前驱液制备的介质栅的膜厚能够降至10 nm,这是因为在溶液旋涂工艺中,溶剂的蒸发速度影响着薄膜的微结构。高速旋涂时,前驱体表面附近的溶剂挥发速度很快,该区域在极短的时间内会形成“硬皮”层,这个凝结的表层阻碍了PVP前驱液的减薄过程。无水乙醇蒸汽的加入,使得前驱液的表层处于有机溶剂气氛中,蒸汽对表层的分压减缓了前驱液中溶剂的挥发速度,减缓表面“硬皮”层的形成,同时溶剂蒸汽能够溶解已经成型的表面凝固层,促进膜层应力松弛,增强了旋涂过程中薄膜减薄的效果^[10-11]。

3.2 苯甲醚蒸汽辅助退火对PVP薄膜的影响

在增加单位面积栅电容的同时,对漏电流的改善也相当重要。PVP介质栅的陷阱主要是由缺陷引起,这包括旋涂过程中产生的孔隙、微裂纹等等,减少这些陷阱成为改善漏电流性能的关键途径。因此尝试苯甲醚蒸汽辅助退火,目的是减少介质栅体内陷阱。实验中首先采用无水乙醇蒸汽辅助旋涂,再分别用直接退火和苯甲醚蒸汽辅助退火制备了30 nm的PVP栅介质膜。

图2为两个样品的AFM表面形貌图,图2(a)为直接退火后的PVP介质膜表面形貌,图2(b)为经过苯甲醚蒸汽辅助工艺后的表面形貌。表1给出了这两个样品表面形貌的相关数据。

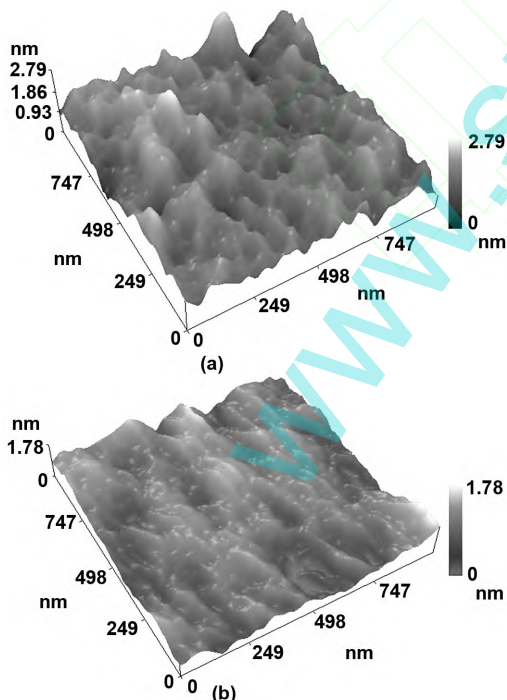


图2 AFM表面形貌图

Fig 2 Images of surface topography by AFM

结合图2和表1可以看出,采用苯甲醚蒸汽辅助退火后,薄膜表面突起颗粒的数量和高度都有明显减少,表面粗糙度有了很大的改善。这是由于苯甲醚作为有机溶剂,其蒸汽在与薄膜表面接触的过程中溶解

了表层PVP前驱体,图2可以看出,溶剂蒸汽对突起颗粒的作用尤其明显,削低了大部分的突起颗粒,同时,溶解的前驱液填补了部分表面孔隙,这样使得表面峰谷值从3.68 nm减小到了1.96 nm。

表1 表面形貌参数

Table 1 Parameters of surface topography

工艺	平均粗糙度 /nm	粗糙度均方根 /nm	峰谷值 /nm
Origin	0.360	0.458	3.68
After vapor	0.207	0.266	1.96

图3给出了它们在外加电场下的漏电性能,可以看出,经过苯甲醚蒸汽辅助退火后PVP绝缘栅在场强为2 MV/cm时,漏电流密度由 3.31×10^{-7} A/cm²降到 1.16×10^{-7} A/cm²,与文献[2]中的PVP薄膜漏电流数据($E=2$ MV/cm时,为 2×10^{-7} A/cm²)相比,绝缘膜性能略有改善。

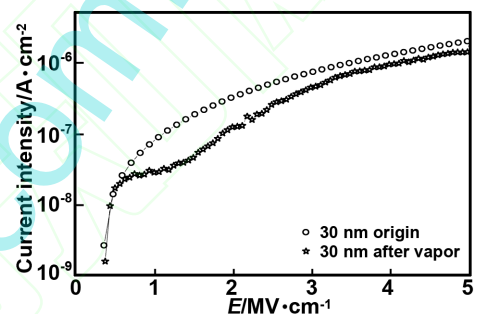


图3 厚度为30 nm薄膜的漏电流性能

Fig 3 Performance of leakage current density of 30 nm films

为了探讨蒸汽辅助退火对更薄PVP栅介质膜漏电特性的影响,使用更快的旋涂速度(7 000 r/min),在采用无水乙醇蒸汽辅助旋涂工艺后,分别使用直接退火和苯甲醚辅助退火工艺,制备出两个厚度为10 nm的PVP栅介质膜样品。图4给出了它们的漏电流性能。

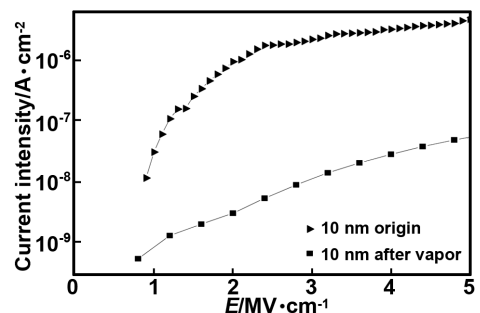


图4 厚度为10 nm薄膜的漏电流性能

Fig 4 Performance of leakage current density of 10 nm films

可以看到未采用苯甲醚蒸汽辅助退火的样品在2 MV/cm时,漏电流密度已经达到 6.69×10^{-7} A/cm²,经过苯甲醚蒸汽辅助工艺后,其改善至 5.42×10^{-9} A/cm²。对比图3发现膜厚越薄,此工艺改善的效果越明显,这也验证了溶剂蒸汽辅助工艺对薄膜表面和邻近区域内聚合物的再次溶解效果,因为厚度越

考虑到苯甲醚蒸汽辅助退火的时间同样影响着此工艺优化下的 PVP 薄膜漏电流性能,结合薄膜厚度用正交实验探究了最小漏电流的优化工艺条件,表 2 为实验数据和结果。

表 2 正交实验表

Table 2 Orthogonal experiment table

因素	薄膜厚度 /nm	辅助退火时间 /min	漏电流密度 ($E=2\text{ MV/cm}$)/ $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$
1	30	5	2.96×10^{-7}
2	30	10	2.52×10^{-7}
3	30	15	1.98×10^{-7}
4	30	24	1.16×10^{-7}
5	30	25	N/A
6	10	5	2.01×10^{-7}
7	10	10	8.52×10^{-8}
8	10	15	1.44×10^{-8}
9	10	21	5.42×10^{-9}
10	10	22	N/A

分析得知,随着辅助退火时间的增加,不同厚度下薄膜的漏电流密度逐渐降低,但是对于 30 nm 厚度的 PVP 薄膜,当辅助退火时间为 25 min 时,薄膜遭到破坏性的溶化,导致硅基底直接裸露,同样的,对于 10 nm 厚度的薄膜,这种破坏发生在第 22 min。由此可知溶剂蒸汽辅助退火时间并不是越长越好,它存在一个时间拐点,在这个拐点之前,漏电流的改善越来越好;在这个拐点之后时,溶剂蒸汽会破坏性的溶化 PVP 薄膜。因此,在制备 10 nm 厚度的 PVP 前驱体薄膜时,控制苯甲醚蒸汽辅助退火时间为 21 min,得到了最优的漏电流密度。

为了分析苯甲醚辅助退火工艺对薄膜体陷阱密度的影响,图 5 给出了在高电压下 $\log J-\log V$ 实验数据图,斜线为斜率拟合线。

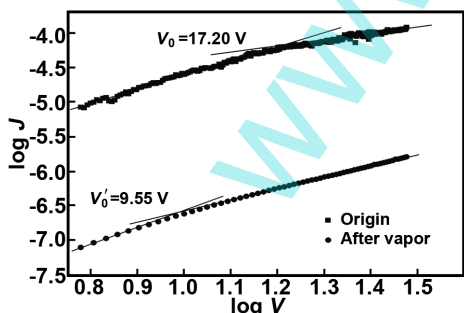


图 5 $\log J-\log V$ 实验数据图

Fig 5 Experimental $\log J-\log V$ curves

用空间电荷限制电流法来分析 PVP 栅绝缘膜的电子输运^[12-15],当外加电压增大到载流子的传输进入陷阱填充限制区时,在陷阱指数分布^[15-16]下的电流密度表达式为

$$J = N_c q \mu \left(\frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{N_t q} \right)^r \left(\frac{2r+1}{r+1} \right)^{r+1} \left(\frac{r}{r+1} \right)^r \frac{V^{r+1}}{d^{2r+1}} \quad (1)$$

这个模型考虑了能隙中存在连续分布的陷阱,这

种陷阱是由分子的无序排列和薄膜的结构缺陷引起的,这恰好可以用来探讨苯甲醚辅助退火工艺对薄膜体陷阱密度的影响,因为此工艺改善最大的不是体内杂质而是薄膜的孔隙和微裂纹。

当陷阱能级被填满之后,载流子传输进入无陷阱区,此时 $J-V$ 关系满足

$$J = \frac{9}{8} \epsilon_0 \epsilon_r \mu \frac{V^2}{d^3} \quad (2)$$

在这个阶段,上述的陷阱被注入的电荷填满,只要电压没导致击穿,载流子的输运会一直处于这个阶段,此对应了图 5 中最终斜率保持不变的直线。值得注意的是,上述两个阶段在过渡的过程中必定存在一个转变电压,因此联立式(1)和(2)得到了理论转变电压值

$$V_0 = \left(\frac{8N_c}{9} \right)^{\frac{1}{r+1}} \left(\frac{qd^2}{\epsilon_0 \epsilon_r} \right)^{\frac{r+1}{r}} \left(\frac{2r+1}{r+1} \right)^{\frac{r+1}{r}} \left(\frac{r}{r+1} \right)^{\frac{r}{r+1}} N_t^{\frac{r}{r+1}} \quad (3)$$

其中, V 为外加场强, N_c 为导带有效态密度, N_t 为陷阱密度, J 为电流密度, q 为电子电量, μ 为载流子迁移率, d 为材料厚度, ϵ_0 和 ϵ_r 分别为真空介电常数和材料相对介电常数

$$r = \frac{T_t}{T}$$

T_t 为陷阱特征温度。

发现这个转变电压在薄膜材料、厚度和温度相同的情况下只和陷阱密度有关,所以可以利用它来分析薄膜陷阱的改善。图 5 中两条曲线在陷阱填充限制区斜率都为 2.64,根据式(1)的 \log 变形得到 $r=1.64$,联立两条曲线在拐点的方程(3),得到两个栅介质膜体内陷阱密度之比

$$\frac{N_{t(\text{after-vapor})}}{N_{t(\text{origin})}} \times 100\% = 74\%$$

可以看到经过苯甲醚蒸汽辅助退火之后,PVP 栅介质膜的体内陷阱减少了 26%,这很好的解释了使用苯甲醚蒸汽退火的 10 nm 厚薄膜漏电特性的显著改善。

4 结论

在 PVP 前驱液的旋涂过程中引入无水乙醇蒸汽环境,提升了旋涂的减薄效果,在退火前引入苯甲醚蒸汽辅助退火,降低了薄膜表面粗糙度,减少了体内陷阱,制备出低漏电流密度($E=2\text{ MV/cm}$ 时,为 $5.42\times 10^{-9}\text{ A/cm}^2$)、膜厚为 10 nm 的超薄 PVP 栅介质膜,其单位面积栅电容达到了 566 nF/cm^2 。这种溶剂蒸汽辅助工艺对全溶液法制备低工作电压的全有机 OT-FT 提供了一个新的介质膜的制备工艺。

参考文献:

[1] Zhang S, Jin X, Painter P C, et al. Broad-band dielectric

- study on poly(4-vinylphenol)/poly (ethyl methacrylate) blends[J]. *Macromolecules*, 2002, 35(9): 3636-3646.
- [2] Noh Y Y, Sirringhaus H. Ultra-thin polymer gate dielectrics for top-gate polymer field-effect transistors [J]. *Organic Electronics*, 2009, 10(1): 174-180.
- [3] Moles S E, de la Fuente Vornbrock A, Chang P C, et al. Low-voltage inkjetted organic transistors for printed RFID and display applications . In: *IEDM Technical Digest [C]*//Los Angeles: IEEE International,2005.109-112.
- [4] Vicca P, Steudel S, Smout S, et al. A low-temperature-cross-linked poly (4-vinylphenol) gate-dielectric for organic thin film transistors [J]. *Thin Solid Films*, 2010, 519(1): 391-393.
- [5] Sung J H, Park S J, Park J H, et al. Characteristics of poly (vinyl acetate) as a gate insulating material in organic thin film transistors [J]. *Synthetic Metals*, 2006, 156(11): 861-864.
- [6] Kwon J H, Chung M H, Oh T Y, et al. High-mobility pentacene thin-film phototransistor with poly-4-vinylphenol gate dielectric [J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2009, 156(2): 312-316.
- [7] Facchetti A, Yoon M H, Marks T J. Gate dielectrics for organic field-effect transistors; new opportunities for organic electronics[J]. *Advanced Materials*, 2005, 17(14): 1705-1725.
- [8] Kim B J, Jang H, Lee S K, et al. High-performance flexible graphene field effect transistors with ion gel gate dielectrics [J]. *Nano Letters*, 2010, 10(9): 3464-3466.
- [9] Kim S Y, Ahn T, Pyo S, et al. Surface modified polymeric gate insulators for pentacene organic thin-film transistors [J]. *Current Applied Physics*, 2009, 9(5): 913-918.
- [10] Norrman K, Ghanbari-Siahkali A, Larsen N B. 6 studies of spin-coated polymer films [J]. *Annual Reports Section C (Physical Chemistry)*, 2005, 101: 174-201.
- [11] Kanamori Y, Roy E, Chen Y. Antireflection sub-wavelength gratings fabricated by spin-coating replication [J]. *Microelectronic Engineering*, 2005, 78: 287-293.
- [12] Mark P, Helfrich W. Space-charge-limited currents in organic crystals [J]. *Journal of Applied Physics*, 1962, 33(1): 205-215.
- [13] Sworakowski J, Pigoń K. Trap distribution and space-charge limited currents in organic crystals: anthracene [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1969, 30(3): 491-496.
- [14] Sahoo S K, Patel R P, Wolden C A. Leakage current mechanisms in high performance alumina-silicone nanolaminate dielectrics [J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 101(14): 142903-142903-4.
- [15] Blom P W M, De Jong M J M, Vleggaar J J M. Electron and hole transport in poly (p-phenylene vinylene) devices [J]. *Applied Physics Letters*, 1996, 68(23): 3308-3310.
- [16] Nicolai H T, Mandoc M M, Blom P W M. Electron traps in semiconducting polymers; exponential versus gaussian trap distribution [J]. *Physical Review B*, 2011, 83(19): 195204.

Fabrication and properties of ultra-thin PVP gate dielectrics films by solvent-vapor-assisted process

LENG Hua-xing, ZHANG Ling-long, TENG Zhi-gang, ZHONG Chuan-jie

(School of Information Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: The ultra-thin PVP gate dielectrics films were fabricated by the solvent-vapor-assisted process. Based on this approach, the PVP films had low leakage current density (1.12×10^{-9} A/cm² at 1 MV/cm; 5.42×10^{-9} A/cm² at 2 MV/cm) when their thickness were 10 nm, and the capacitance per unit reached to 566 nF/cm². Furthermore, the surface roughness were decreased from 0.36 to 0.21 nm after the solvent vapor-assisted annealing, and the trap density in films were decreased by 26% analyzed by SCLC.

Key words: PVP; OTFT; polymer insulator; solution process; solvent-vapor-assisted annealing