

并五苯的溶解及其薄膜性能表征^{*}

张旭辉¹ 陶春兰¹ 张福甲^{1,†} 刘一阳² 张浩力²

(1 兰州大学物理科学与技术学院, 兰州 730000)

(2 兰州大学化学化工学院 功能有机分子化学国家重点实验室, 兰州 730000)

摘要: 报道了并五苯的邻-1,2-氯苯溶液的制备方法以及在 Si 和 SiO₂ 表面形成的固态薄膜的紫外-可见光光谱(UV-Vis)、光学显微镜、扫描电镜(SEM)、原子力显微镜(AFM)和 X 射线衍射(XRD)的表征结果. 该溶液在 100℃ 左右能形成较大面积、较均匀的多晶并五苯薄膜.

关键词: 并五苯溶液; 薄膜; UV-Vis; AFM; SEM; XRD

PACC: 7280L; 6116P; 6116D

中图分类号: TN304.52

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2006)10-1771-05

1 前言

有机半导体器件因其成本低、柔性、可在较低温度下大面积制造等优点,引起了人们越来越多的关注^[1~12]. 有机场效应晶体管(OFET)是评价有机半导体材料性能优劣的一种有力工具,可以研究有机材料本身的性能. 并五苯是由五个苯环并排结构的稠环化合物,是目前迁移率最高的有机半导体材料,迁移率可达到 $1.5\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ^[13],单晶并五苯甚至能达到 $35\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ^[14],这一数值能与氢化非晶硅($\alpha\text{-H:Si}$)乃至多晶硅相媲美. 虽然对于并五苯的应用已有大量的报道^[1,4~6],然而,几乎所有的基于并五苯有机半导体器件的研究都是采用真空热蒸镀方法^[1,4~6]. 这是由于并五苯分子是刚性结构,通常条件下几乎不易溶于任何有机溶剂. 最近,利用溶液工艺制造并五苯类器件的方法有:先用可溶性的并五苯前驱物分子通过溶液工艺制造器件,然后在热处理条件下将前驱物分子转化为并五苯^[15,16];通过对并五苯分子进行化学修饰,即在其上添加助溶基团也可以实现利用溶液工艺制造器件^[17,18]的目的. 然而直接由溶液工艺制造并五苯器件的报道是罕见的^[19]. 如何使并五苯形成微观有序的晶体薄膜,并且具有可用的力学性能,这一问题至今尚未解决. 此外,由于并五苯溶解性能差,在工艺上难以采用旋涂法形成并五苯薄膜,这就对并五苯器件的制造工艺带来一定的难度. 本文作者利用邻-1,2-氯苯在特定的温度下获得了并五苯溶液,并利用紫外-可见光光谱(UV-Vis)、光学显微镜、扫描电镜(SEM)、原子力

显微镜(AFM)和 X 射线衍射(XRD)仪研究了并五苯溶液及其在 Si 和 SiO₂ 表面形成薄膜的一些性质.

2 实验

(1)以邻-1,2-氯苯作溶剂,利用减压蒸馏脱水处理.

(2)将购自 Acros 公司的纯度为 98% 的并五苯与邻-1,2-氯苯按 2.5mg : 5mL 比例混合成悬浮液,在温度 50~160℃ 时形成溶液.

(3)用滴溶液的方法,将热的溶液滴到已做清洁处理的热单晶 Si(111) 面及 SiO₂ 表面上,溶剂挥发之后形成薄膜,实验中控制衬底温度与溶液温度一致,在温度分别为 60℃, 100℃, 160℃ 的条件下制备薄膜.

以上所有工序,从溶液制备到薄膜制备都是在氮气手套箱中进行.

3 测试与结果分析

图 1 为并五苯溶液的 UV-Vis 光谱,其中,曲线 4 为常温下(15℃)悬浮液(并五苯:邻-1,2-氯苯 = 2.5mg : 10mL)的 UV-Vis 吸收光谱;曲线 1 是先把溶液加热到 100℃ 后再进行 UV-Vis 吸收光谱测量的结果;曲线 2 是先把溶液加热到 150℃ 后再进行 UV-Vis 吸收光谱测量的结果;曲线 3 是加热到 150℃ 后的热溶液由红色变为黄色之后再进行 UV-Vis 吸收光谱测量的结果. 其中 583, 538, 502, 467,

^{*} 国家自然科学基金资助项目(批准号:60276026)

[†] 通信作者. Email: prof_Zhangfj@sina.com

2006-01-10 收到, 2006-06-02 定稿

428nm 的吸收峰来自于并五苯的 π 带吸收^[20]. 常温下, 溶液中存在微弱的归属于并五苯吸收峰, 随着温度的升高, 并五苯吸收峰增强, 这是由于温度升高, 并五苯溶解度增加, 因而, 在目前的配比下, 即使在较高的温度下, 仍然可能存在尚未完全溶解的并五苯. 300~420nm 段的吸收是由于并五苯中的杂质造成的. 显然, 高温 (150°C) 的并五苯溶液在 300~420nm 范围的吸收更加复杂, 部分并五苯发生了更加复杂变化. 根据曲线 3, 由于温度降低之后, 此范围的吸收也减弱, 生成的物质也是较难溶的物质, 随温度降低, 溶解度也变小, 因而吸光度变小.

图 2 为各温度下 Si 衬底和 SiO₂ 衬底上薄膜典型形貌的光学显微镜照片. 由图可见: 60°C 时, 薄膜呈大面积的枝状结构, 但薄膜局部的覆盖率和均匀性差, 难以形成致密的薄膜, 此外, 温度较低时, 并五苯溶解度也相对低, 按前面的配比, 此时仍然存在少量未溶解的并五苯颗粒; 温度较高时, 即 160°C 下, 溶剂挥发剧烈, 成膜相对较快, 薄膜的颗粒较大, 但难以形成较大面积的致密薄膜, 同样使得薄膜

覆盖率、均匀性较差, 温度越高, 这一现象越显著; 在 100°C, 形成较大面积的比较致密的薄膜, 如图 2(b), (e) 所示. 值得注意的是, 该温度下, 在薄膜边沿同样存在覆盖率、均匀性较差的区域, 如图 2(b) 所示.

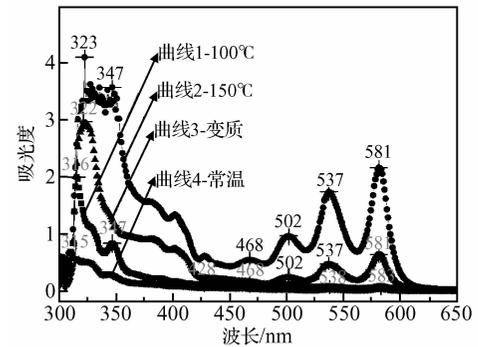


图 1 并五苯溶液的 UV-Vis 光谱

Fig. 1 UV-visible absorption spectra of pentacene solution at room temperature, 100°C, 150°C, and oxidation, respectively

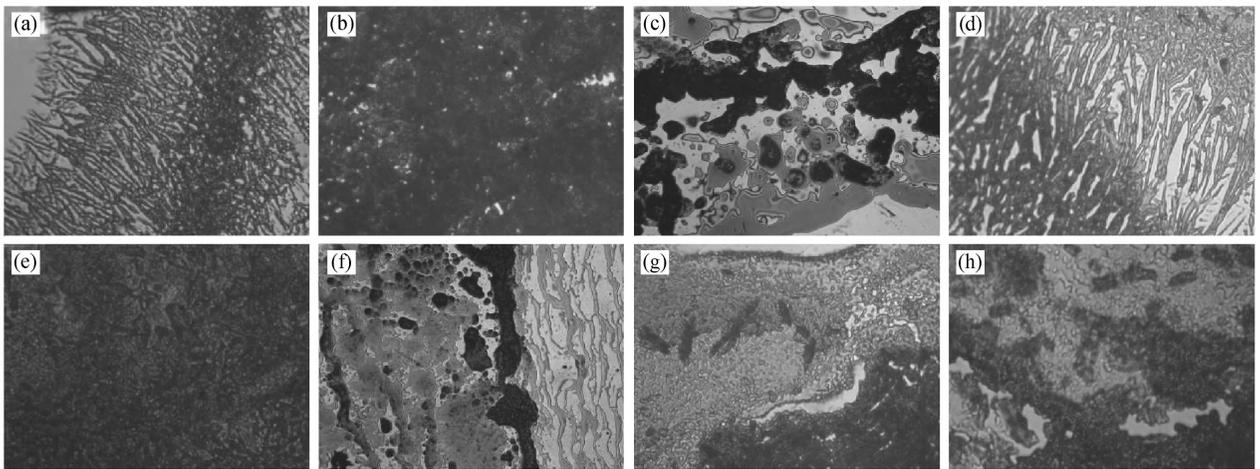


图 2 (a)~(c) 为 Si 表面薄膜典型形貌的光学显微镜照片; (d)~(f) 为 SiO₂ 表面薄膜典型形貌的光学显微镜照片; (a), (d) 温度均为 60°C; (b), (e) 温度均为 100°C; (c), (f) 温度均为 160°C; (g), (h) 分别为 100°C 时, Si 和 SiO₂ 表面薄膜边沿形貌的光学显微镜照片

Fig. 2 (a)~(c) are the optical microscopy images of pentacene thin films on Si; (d)~(f) are the optical microscopy images of pentacene thin films on SiO₂; temperature: (a), (d) fabricated at 60°C, (b), (e) fabricated at 100°C, (c), (f) fabricated at 160°C, (g), (h) are optical microscopy images of the edges of pentacene thin films on Si and on SiO₂, fabricated at 100°C respectively

所成膜的覆盖率和均匀性及其不同温度下的差异可能是由于溶剂的性质和溶剂挥发速度不同而造成的. 我们注意到, 邻-1,2-氯苯为油性液体, 其与 Si 和 SiO₂ 衬底的相容性较差; 溶剂挥发过程中, 随着溶剂不断挥发, 由于液体表面张力, 液滴不断收缩, 温度较低时, 溶剂挥发较慢, 液滴收缩也较慢, 并五苯能相对较缓慢的析出, 由于扰动弱, 因而能形成大面积的薄膜, 枝状结构的出现可能与溶剂挥发形成的蒸汽的气流状况有关. 温度高时, 溶剂挥发剧烈,

液滴收缩迅速, 在一些区域, 并五苯还未来得及析出, 液滴已经迅速地收缩过该区域, 溶液中可能会出现并五苯浓度较大甚至过饱和的情形; 当在另一些区域, 并五苯析出时, 形成的颗粒相对就较大, 薄膜也相对更加致密, 但由于剧烈挥发的蒸汽流带来了较大的扰动, 因此, 形成致密的并五苯薄膜面积较小. 温度适中时, 可能在较大的面积上能形成比较致密的薄膜. 由此可见, 有必要进一步优化条件, 并能可控地形成较大面积的致密薄膜.

图 3 为 60℃ 及 100℃ 时 Si 衬底和 SiO₂ 衬底上薄膜的 AFM 形貌, 由图可看出在 60℃ 时, Si 衬底和 SiO₂ 衬底上薄膜均呈现枝杈状, 这种枝杈状结构由岛状颗粒团聚而成; 在 100℃ 时, Si 衬底和 SiO₂ 衬底上薄膜(用光学显微镜选择致密区域进行测量)均比较均匀, 岛状颗粒间的团聚比较紧密. Si 衬底上, 岛状颗粒的尺寸在 0.5~1.0μm 之间, SiO₂ 衬底

上, 岛状颗粒的尺寸在 1.0~2.0μm 之间, 甚至更大. 而 160℃ 下, 可能由于薄膜区域较小, 且薄膜颗粒起伏较大, 很难用 AFM 测量 Si 衬底和 SiO₂ 衬底上薄膜的形貌. 此外, 由图可看出, 相同温度条件下, SiO₂ 衬底上的形成薄膜由于颗粒尺寸相对较大而显得更加致密. AFM 测量结果与光学显微镜的测量结果基本符合.

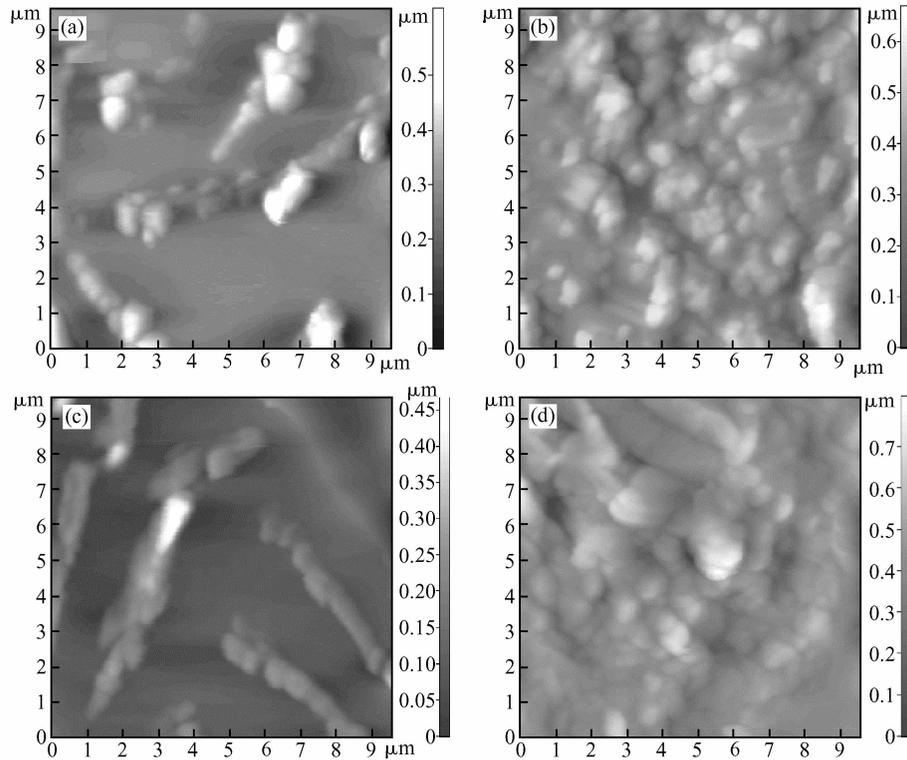


图 3 Si 和 SiO₂ 表面并五苯薄膜的 AFM 形貌 其中(a),(c)及(b),(d)的温度分别为 60℃ 和 100℃.

Fig.3 AFM topography of pentacene thin films on Si(a,b) and on SiO₂ (c,d) (a),(c) fabricated at 60℃, and (b),(d) fabricated at 100℃.

采用 SEM 进一步研究并五苯薄膜形貌, 图 4 为 100℃ 时, Si 衬底上并五苯薄膜的 SEM 照片. 由图可见, 形成了较大面积的并五苯薄膜 (>60μm × 60μm), 即使在这一温度下, 并五苯薄膜中仍然存在枝状结构, 但较为致密, 而枝状结构的表面呈颗粒

状. 低倍数的 SEM 照片与光学显微镜能较好的吻合, 都表明薄膜比较致密. 但是 SEM 能更清晰看出致密薄膜中仍然存在枝状结构, 同时, 高倍数的 SEM 照片与 AFM 的结果相符, 可见微观上薄膜由岛状的颗粒构成.

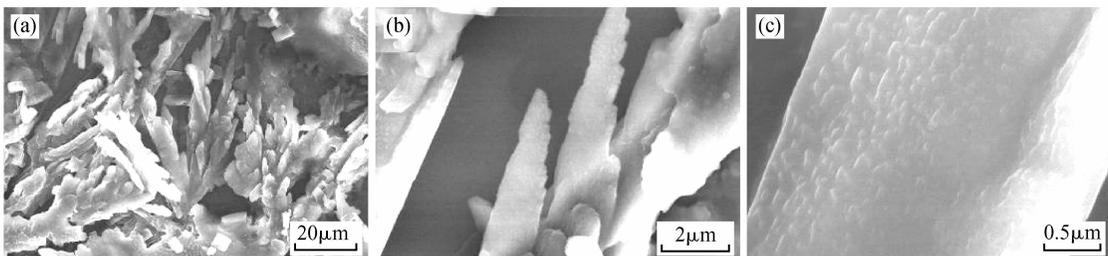


图 4 100℃ 时 Si 衬底上并五苯薄膜的典型 SEM 照片 (a)~(c)的放大倍数分别为 2200, 12000 和 40000.

Fig.4 SEM images of pentacene thin films fabricated on Si at 100℃

并五苯薄膜的 X 射线衍射图样如图 5 所示, 出现了对应于 $(0\ 0\ n)$ 线 ($n = 1 \sim 4$) 的强衍射峰 ($2\theta = 6.12, 12.09, \dots$). 这表明并五苯分子的长轴 (c 轴) 垂直地立在衬底的表面, 薄膜呈层状结构, 之后的吸收峰消失, 是因为这些衍射峰强度较低而被背景掩盖. 根据 Bragg 定律 $n\lambda = 2d\sin\theta$, c 轴上间距为 $1.443 \sim 1.479\text{nm}$, 这与并五苯薄膜的体相结构接近, 而非并五苯薄膜的薄膜相结构, 溶液工艺形成的并五苯薄膜晶粒间晶格常数失配要小于热蒸发形成的薄膜, 溶液工艺形成的并五苯膜的衍射峰半高宽较窄. 这表明溶液工艺形成的并五苯薄膜生长成较大的晶体, 以溶液工艺形成的膜显示出较高的结晶态行为. 结合前面 AFM 等表征手段, 可见所形成的薄膜应该是由多晶构成的, 由于衍射图中并未出现明显的非晶态的鼓包状衍射图样, 因此薄膜中即使存在非晶成分也是非主要的. 图 5 中 $2\theta = 9.85^\circ, 14.25^\circ, 21.19^\circ$, 来自并五苯薄膜中的氧化杂质^[21].

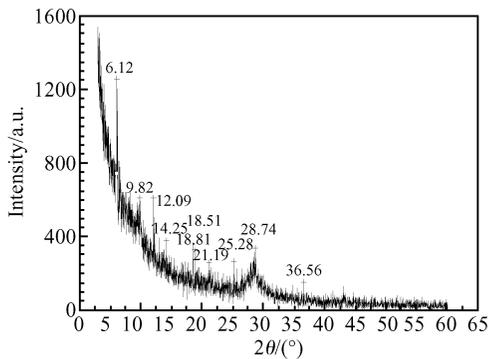


图 5 100℃时 Si 衬底上并五苯薄膜的 X 射线衍射图样

Fig.5 X-ray diffraction patterns of pentacene thin films fabricated on Si at 100℃

4 结论

成功地制备出并五苯溶液, 并在 Si 和 SiO_2 衬底上形成了并五苯薄膜. 利用光学显微镜、扫描电镜、原子力显微镜和 X 射线衍射仪等手段对并五苯薄膜进行了表征. 从上面的分析可以得到, 形成比较致密的并五苯薄膜的最佳温度应该在 100℃左右. 薄膜中存在颗粒结构, 部分区域存在枝状结构, 低温下这种枝状结构更加明显. X 射线衍射图样表明, 溶液工艺形成的并五苯薄膜生长成较大的晶粒, 以溶液工艺形成的并五苯薄膜显示出较高的结晶态行为.

进一步的成膜条件优化、衬底修饰、溶剂优化以及并五苯有机场效应晶体管的制作正在进行中.

致谢 感谢兰州大学化学化工学院功能有机分子化学国家重点实验室司华艳、谭琳老师对本项研究中

UV-Vis 吸收光谱及 AFM 测试提供的帮助; 感谢兰州大学信息材料科技创新平台扫描电镜实验室 Hitachi S-4800 高分场发射扫描电镜为本项研究提供的测试.

参考文献

- [1] Klauk H, Gundlach D J, Nichols J A, et al. Pentacene organic thin-film transistors for circuit and display applications. *IEEE Trans Electron Devices*, 1999, 46(6): 1258
- [2] Dimitrakopoulos C D, Malenfant P R L. Organic thin film transistors for large area electronics. *Adv Mater*, 2002, 14(2): 99
- [3] Horowitz G. Organic thin film transistors: From theory to real devices. *Journal of Materials Research*, 2004, 19(7): 1946
- [4] Newman C R, Chesterfield R J, Panzer M J, et al. High mobility top-gated pentacene thin-film transistors. *J Appl Phys*, 2005, 98(8): 084506
- [5] Jung Suyong, Yao Zhen. Organic field-effect transistors with single and double pentacene layers. *Appl Phys Lett*, 2005, 86(8): 083505
- [6] Zhou L S, Park S N, Bai B, et al. Pentacene TFT driven AM OLED displays. *IEEE Electron Device Lett*, 2005, 26(9): 640
- [7] Bonfiglio A, de Rossi D, Kirstein T, et al. Organic field effect transistors for textile applications. *IEEE Transactions on Information Technology in Biomedicine*, 2005, 9(3): 319
- [8] Hu Wenping, Liu Yunqi, Zhu Daoben. Organic thin films field effect transistor. *Physics*, 1997, 26(11): 649 (in Chinese) [胡文平, 刘云圻, 朱道本. 有机薄膜场效应晶体管. 物理, 1997, 26(11): 649]
- [9] Qiu Yong, Hu Yuanchuan, Dong Guifang, et al. The fabrication and performance of flexible all organic thin film field-effect transistor. *Science Bulletin*, 2003, 48(9): 909 (in Chinese) [邱勇, 胡远川, 董桂芳, 等. 柔性全有机薄膜场效应晶体管的制备和性能. 科学通报, 2003, 48(9): 909]
- [10] Wang Wei, Shi Jiawei, Guo Shuxu, et al. The investigation and application of pentacene TFT. *Semiconductor Optoelectronics*, 2004, 25(4): 253 (in Chinese) [王伟, 石家纬, 郭树旭, 等. 并五苯薄膜晶体管及其应用. 半导体光电, 2004, 25(4): 253]
- [11] Liu Chengbin, Fan Quli, Huang Wei, et al. Recent advance in organic field-effect transistors: materials, devices, and processes. *Physics*, 2005, 34(6): 424 (in Chinese) [刘承斌, 范曲立, 黄维, 等. 有机薄膜场效应晶体管. 物理, 2005, 34(6): 424]
- [12] Xiao K, Liu Y Q, Qi T, et al. A highly pi-stacked organic semiconductor for field-effect transistors based on linearly condensed pentathienoacene. *J Am Chem Soc*, 2005, 127(38): 13281
- [13] Lin Y Y, Gundlach D J, Nelson S F, et al. Stacked pentacene layer organic thin-film transistors with improved characteristics. *IEEE Electron Device Lett*, 1997, 18(12): 606
- [14] Jurchescu O D, Baas J, Palstra T T M. Effect of impurities on the mobility of single crystal pentacene. *Appl Phys Lett*, 2004, 84(16): 3061
- [15] Brown A R, Pomp A, de Leeuw D M, et al. Precursor route pentacene metal-insulator-semiconductor field-effect transistors. *J Appl Phys*, 1996, 79(4): 2136

- [16] Afzali A, Dimitrakopoulos C D, Breen T L. High-performance, solution-processed organic thin film transistors from a novel pentacene precursor. *J Am Chem Soc*, 2002, 124(30):8812
- [17] Sheraw C D, Jackson T N, Eaton D L, et al. Functionalized pentacene active layer organic thin-film transistors. *Advanced Materials*, 2003, 15(23):2009
- [18] Anthony J E, Brooks J S, Eaton D L, et al. Functionalized pentacene: Improved electronic properties from control of solid-state order. *J Am Chem Soc*, 2001, 123(38):9482
- [19] Miakata T, Natsume Y. Direct formation of pentacene thin films by solution process. *Synthetic Metals*, 2005, 153(1~3):1
- [20] Minakata T, Nagoya I, Ozaki M. Highly ordered and conducting thin film of pentacene doped with iodine vapor. *J Appl Phys*, 1991, 69(10):7354
- [21] Hwang D K, Kim K, Kim J H, et al. Structural and optical properties of 6,13-pentacenequinone thin films. *Appl Phys Lett*, 2004, 85(23):5568

Dissolving Pentacene and Characterizing Pentacene Thin Films Fabricated from the Solution *

Zhang Xuhui¹, Tao Chunlan¹, Zhang Fujia^{1,†}, Liu Yiyang², and Zhang Haoli²

(1 School of Physical Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

(2 State Key Laboratory of Applied Organic Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

Abstract: This paper reports a method for fabricating pentacene o-dichlorobenzene solution. Uniform and larger-area polycrystal pentacene thin films are obtained at about 100°C. The thin films formed on Si and SiO₂ surfaces are characterized by UV-Vis absorption spectrum, optical microscopy, scanning electron microscopy, atomic force microscopy, and X-ray diffraction spectroscopy.

Key words: pentacene solution; thin films; UV-Vis; AFM; SEM; XRD

PACC: 7280L; 6116P; 6116D

Article ID: 0253-4177(2006)10-1771-05

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China(No.60276026)

† Corresponding author. Email: prof_Zhangfj@sina.com

Received 10 January 2006, revised manuscript received 2 June 2006