

有机场效应晶体管材料及器件研究进展*

刘承斌 范曲立 黄维[†] 王迅

(复旦大学先进材料研究院 上海 200433)

摘要 有机场效应晶体管(organic field-effect transistor, OFET)作为新一代半导体晶体管因其广阔的应用前景和近年来技术上的突飞猛进,使之成为微电子和信息领域科学研究和产品开发中热门的话题之一.文章概述了有机场效应晶体管的材料研究、器件制备技术以及有机场效应晶体管在各领域中应用的最新进展.

关键词 有机场效应晶体管,有机半导体,制备技术

Recent advance in organic field-effect transistors : materials , devices , and processes

LIU Cheng-Bin FAN Qu-Li HUANG Wei[†] WANG Xun

(Institute of Advanced Materials , Fudan University , Shanghai 200433 , China)

Abstract Organic field-effect transistor (OFET) as a new generation of transistors has been importantly considered due to his potential applications and breakthrough of technologies in the field of microelectronics and information. The shifted focus in research is from novel chemical structures to fabrication technologies. Progress in the growing field of OFETs is being discussed in detail.

Key words OFET , organic semiconductors , fabrication technologies

有机场效应晶体管(organic field-effect transistor, OFET)因具有以下几个突出特点而受到研究人员的极大重视:材料来源广、可与柔性衬底兼容、低温加工、适合大批量生产和低成本等.它用途广泛,可用于全有机主动显示、大规模和超大规模集成电路、记忆组件、传感器、有机激光、互补逻辑电路和超导材料制备等.

OFET按源漏极和半导体层位置有两种结构(图1):顶接触和底接触.按载流子的传输性质也可分为两种:一种是半导体层中空穴为主要载流子的p-沟道场效应晶体管,另一种是电子为主要载流子的n-沟道场效应晶体管. OFET工作原理是:通过栅极电压 V_{GS} 来调控源漏电流 I_{DS} ,当栅极加上电压时,半导体与绝缘层界面的载流子浓度升高, I_{DS} 增加,晶体管处于“开”态;当栅极电压为零时, I_{DS} 很小,晶体管处于“关”态.“开”态和“关”态下的源漏

电流比 I_{on}/I_{off} 定义为开/关比,它与反映载流子迁移能力的场效应迁移率 μ 一起是评价OFET性能的两个关键指标,两者越高越好.

自1986年报道第一个OFET以来^[1],OFET研究得到快速发展,并取得重大突破.目前,一些有机半导体的场效应迁移率和电流开/关比可与非晶硅相媲美,高介电常数的有机绝缘体材料为实现全有机场效应晶体管打下坚实基础;OFET制备技术逐步由工艺复杂、高成本向工艺简单、低成本方向发展.本文综述了OFET材料的设计、制备、器件加工技术和应用的最新进展.

* 中国博士后基金(批准号2003034285)、上海市科委光科技专项(批准号2F5B)资助项目

[†] 通讯联系人. Email: wei-huang@fudan.edu.cn



图1 两种典型 OFET 结构示意图 (a)顶接触 (b)底接触

1 有机半导体材料

OFET 半导体材料应满足下列要求:单分子的最低空余分子轨道(LUMO)或最高占用分子轨道(HOMO)能级有利于电子或空穴注入^[2,3];固态晶体结构应提供足够分子轨道重叠,保证电荷在相邻分子间迁移时无过多能垒^[4];半导体单晶的尺寸范围应连续跨越源、漏两极接触点,且单晶的取向应使高迁移率方向与电流方向平行,理想情况是制备比器件尺寸更大的单晶薄膜^[5];应具有低本征导电率,降低关态漏电流,提高器件电流开/关比.表1列出了1986—2004年文献报道最具代表性的p-沟道OFET的半导体材料.表2为1990—2004年文献报道最具代表性的n-沟道OFET的半导体材料.

表1 1986—2004年文献报道最具代表性的p-沟道OFET的半导体材料

年份	化合物(成膜方法)*	μ ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	$I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$	文献
1986	Polythiophene(s)	10^{-5}	10^3	[1]
1992	Pentacene(v)	2×10^{-3}	—	[22]
1995	α -sexthiophene(v)	0.03	$>10^6$	[23]
1996	Phthalocyanine(v)	0.02	2×10^5	[24]
1997	Pentacene(v)	1.5	10^8	[25]
1998	PPV(s)	0.2	—	[11]
1998	Poly(3-hexylthiophen)(s)	0.1	$>10^6$	[16]
1998	α - ω -dihexyl-quaterthiophene(v)	0.23	—	[15]
1999	α - ω -dihexyl-quinquethiophene(s)	0.1	—	[8]
2000	Single crystalline pentacene	3.2	10^8	[18]
2001	DH-FTTF(v)	0.11	—	[26]
2002	Pentacene(s)	0.89	10^7	[21]
2003	Single crystalline rubrene	8.0	—	[27]
2004	EtB12T6(s)	0.05	$>10^5$	[14]
2004	Single crystalline pentacene	35	—	[19]

* s表示溶液成膜,v表示真空蒸镀

1.1 p-沟道有机半导体材料

1.1.1 高聚物

聚合物溶液粘度、熵驱动相分离及固相缠绕有利于溶液法成膜的连续性^[6-8].侧链的引入虽然改善了溶解性,但也降低了分子间 π 重叠,使场效应迁移率降低^[9].另外,高聚物膜的整体有序性较差,也降低了场效应迁移率.区域规整聚3-烷基噻吩能形成高度三维有序的聚合物分子链,不过其场效应

行为强烈地依赖于成膜所使用的溶剂^[10];离子注入掺杂PPV制备的OFET空穴迁移率 μ_h 达到 $0.2 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ ^[11].

1.1.2 低聚物

以噻吩及其衍生物为代表的低聚物在p-沟道OFET中得到了广泛的应用,第一个OFET半导体就是低聚噻吩^[1].低聚物分子结构通过灵活改变分子链长度和引入官能团来调节分子轨道能级,以控制

表2 1990—2004年文献报道最具代表性的n-沟道OFET的半导体材料

年份	化合物 成膜方法)*	μ ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	$I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$	文献
1990	Pc ₂ Lu(v)	2×10^{-4}	—	[28]
1994	TCNQ(v)	3×10^{-5}	450	[38]
1995	C ₆₀ (v)	0.08	10^6	[39]
1996	C ₆₀ (v)	0.1	22	[40]
1996	NTCDA(v)	0.003	10^3	[41]
1998	F16CuPc(v)	0.03	5×10^4	[42]
1998	PPV(s)	0.5	—	[10]
2000	DFH-6T(v)	0.02	10^5	[32]
2000	NTCDI-C8F(v)	0.06	10^5	[43]
2000	PTCDI-C18H(v)	0.2	—	[44]
2000	Pentacene(v)	2.4	10^8	[35]
2001	Single crystalline perylene	5.5	10^8	[36]
2001	BBL(s)	0.06	—	[29]
2002	PTCDI-C8H(v)	0.6	10^5	[45]
2002	BBL(s)	5×10^{-4}	150	[46]
2003	DFH-4T(v)	0.048	10^5	[47]
2003	DCMI(v)	0.2	10^6	[48]
2003	Perfluoroarene-polythiophenen(s)	0.08	—	[33]
2003	BBL(s)	0.1	5×10^5	[30]
2003	PCBM(s)	4.5×10^{-3}	—	[49]
2004	Polyfluorene(s)	2.2×10^{-8}	—	[31]
2004	Perfluoropentacene(v)	0.11	10^5	[50]

* s表示溶液成膜, v表示真空蒸镀

和改善载流子的输运^[12,13],端基取代对适宜液相沉积材料非常重要^[14].低聚噻吩衍生物真空蒸镀膜 μ_h 达 $0.23 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ ^[15],溶液成膜 μ_h 达 $0.1 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$,且 $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ 大于 10^6 ^[16],完全有可能在一些应用领域取代非晶硅.

1.1.3 有机小分子

有机小分子拥有聚合物无法比拟的优点:易于提纯,减少杂质对晶体完整性的破坏,达到器件所要求的纯度;一定的平面结构大大降低了分子势垒,有利于载流子高速迁移;易形成自组装多晶膜,降低晶格缺陷,提高有效重叠;较容易得到单晶,极大地提高了场效应迁移率.不过有机小分子溶液粘度太低,难于用溶液法加工成膜,且多数有机小分子半导体对环境较敏感.

金属酞菁小分子^[17,18]因具有以下优点而被广泛研究:良好化学和热稳定性、易通过升华或结晶来提纯、通过改变中心离子或取代基能灵活调节大 π

键的电子特性.并苯小分子^[19-21](尤其是并五苯)也是目前研究热点,晶态并苯化合物的禁带随芳环增加而降低,有很强的电荷注入能力,表现出很高的载流子迁移率.Afzali^[21]等采用溶液法制备的并五苯OFET常温下 μ_h 达 $0.89 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$, $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ 高达 10^7 ,完全可实现低成本制作高性能的实用型OFET.

1.2 n-沟道有机半导体材料

1990年报道第一个n-沟道OFET^[28],大多数n-沟道有机半导体化合物对氧和湿度较敏感,有机阴离子(尤其碳阴离子)很容易和氧发生反应,造成场效应迁移率低和晶体管工作性能不稳定,n-沟道掺杂半导体材料的稳定性强烈依赖其超电势大小(如活化自由能),提高稳定性可以通过调节其电子亲和能(如引入强吸电子基团—CN、—NO₂或—F等来降低其LUMO能级,使得电子的注入和输运成为可能,这是目前获得高效n-沟道半导体材料的主要途径),或在其表面加一钝化层或完全包裹封

装来实现。n-沟道半导体是p-n结二极管、双极晶体管 and 互补 CMOS 电路的重要组成部分。由p型和n型沟道晶体管组成的互补 CMOS 电路是有机半导体的理想电路结构,具有极低的静态功耗。

1.2.1 高聚物

n-沟道高聚物半导体材料不是很多,PPV 通过离子注入后,电子迁移率 μ_e 高达 $0.5 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$ ^[11]; 梯形聚合物 BBL 经路易斯酸 AlCl_3 或 GaCl_3 掺杂后 μ_e 达到 $0.06 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$ ^[29],介电层 SiO_2 经硅氧烷修饰后 μ_e 高达 $0.1 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$, $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ 大于 $10^{5[30]}$,最近又报道了聚芴类 n-沟道半导体材料,不过 μ_e 只有 $10^{-8} \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$ ^[31]。

1.2.2 低聚物

Friend^[32]等采用全氟烷基低聚噻吩衍生物 DFH-6T 制备第一个 n-沟道低聚物 OFET,在蒸镀制膜条件下,室温时 μ_e 达 $0.02 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$, $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ 达到 10^5 ,Marks^[33]等报道全氟芳基低聚噻吩衍生物在溶液加工条件下,室温时 μ_e 达 $0.08 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$ 。它们在空气中能长时间运行,显示出非常诱人的应用前景。通过对低聚噻吩衍生物灵活多变的官能团的引入,可以得到优良的工作性能和加工性能的 n-沟道有机半导体材料。具有较低 LUMO 能级 ($< -4 \text{ eV}$) 的全芳香醚-亚酰胺化合物可作为潜在的 n-沟道半导体材料^[34]。

1.2.3 有机小分子

n-沟道有机小分子化合物研究主要集中在金属酞菁(MPc)、并五苯、四羧基萘酰亚胺类(NTC-DI)以及它们的衍生物等方面。早期的 n-沟道有机小分子 OFET 稳定性不好,且场效应迁移率和器件电流开/关比都很低。直到 2000 年采用蒸镀制膜,得到并五苯 OFET 的 μ_e 达到 $2.4 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$, $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ 达到 10^8 ^[35];Perylene^[36]单晶 OFET 的 μ_e 高达 $5.5 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$,分子晶体管的实现为晶体管微型化、大规模集成和超大规模集成奠定了坚实的基础。器件的稳定性也有了很大提高,如卤取代的金属酞菁化合物^[37]OFET 在空气中半年后 μ_e 还维持在 $10^{-1} \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$ 以上, $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ 可达 10^5 。

2 绝缘体材料

目前 OFET 介电层主要是 SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 等无机材料。无机材料有耐高温、化学性质稳定、不易被击穿等优点,然而固相高温和非柔性加工限制了它在晶体管微型化、大面积柔性显示、大规模

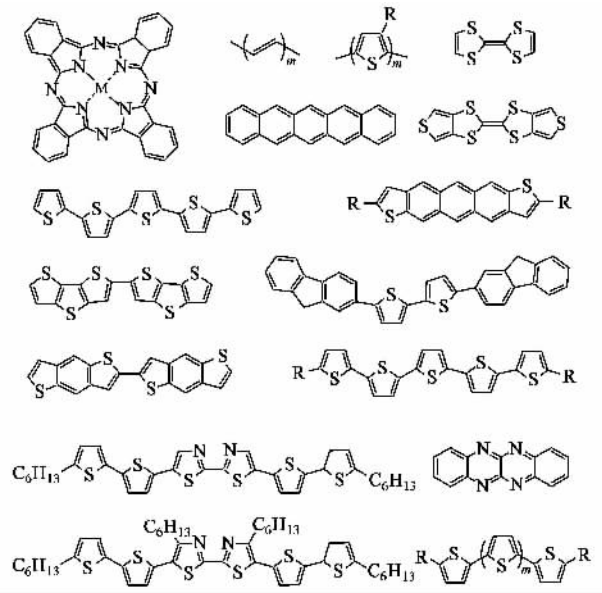


图 2 典型的 p-沟道化合物的分子结构

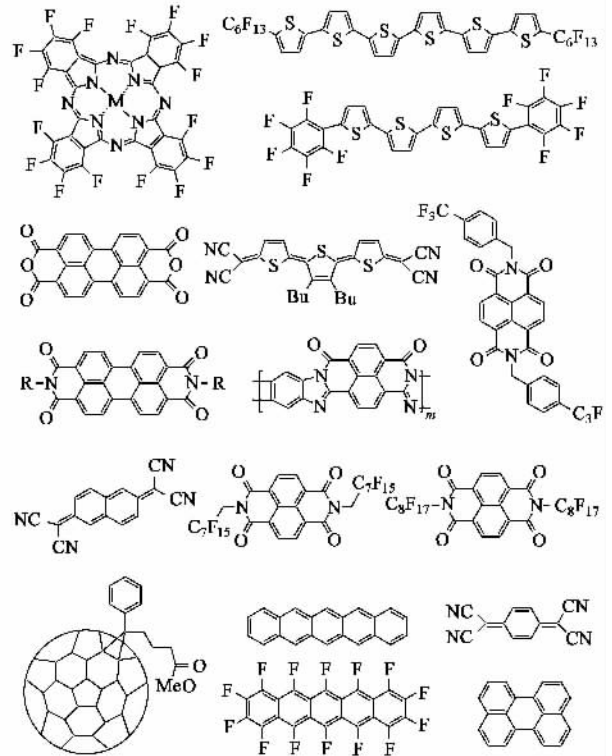


图 3 典型的 n-沟道化合物的分子结构

集成电路、低成本溶液加工生产中的应用。有机绝缘体取代无机绝缘体是场效应晶体管发展的必然趋势。OFET 的有机绝缘材料应满足以下要求:与有机半导体之间有很好的相容性,低表面陷阱密度、低表面粗糙度、低杂质浓度,尤其不能对相连接的有序有机半导体膜的结构和性能有所破坏;与柔性基底有很好的相容性,这是保证器件结构稳定的一个重要因素,也是实现柔性全有机薄膜场效应晶体管的前

提,能应用于低成本的低温、溶液加工技术,这是 OFET 实现商业化的关键所在。

目前应用于 OFET 的有机绝缘材料主要集中在以下几类:聚酰亚胺(PI)^[51]、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)^[52]、苯并环丁烯(BCB)^[53]、聚乙烯苯酚(PVP)^[54]、聚苯乙烯(PS)^[55]、聚乙烯醇(PVA)^[56]、聚四氟乙烯(PTFE)^[57]、硅基倍半氧烷树脂(SR)^[58]等。不过 PI 刻蚀温度要求高(>200℃),不适合大多数柔性塑料基底,且预转变可溶 PI 在常用溶剂中的溶解度较低,造成成膜过厚,晶体管操作电压过高;BCB 热转变温度很高,在刻蚀的过程中需要严格的挤压,并且暴露在 p 型沟道 OFET 中关态漏电流很高,在 n 沟道 OFET 中场效应迁移率较低;以 PVP 为介电材料的 OFET 的电流-电压特性随时间剧烈变化,可能是 PVP 与有机半导体材料发生反应造成;PTFE 在常用的溶剂中几乎不溶,限制低成本加工;PVA 成膜致密性差;PMMA 的玻璃化转变温度低,并且有机溶剂对其性能的影响较大。相比而言,SR 是有前途的一类有机绝缘体材料,不仅可以低成本加工,而且具有成膜均匀、无空洞,高介电强度,低泄漏电流,良好的水热稳定性,耐有机溶剂腐蚀等优点。介电材料的选择要结合不同的半导体材料,尽量使两者的表面能相匹配,保证电荷载流子在界面的有效输运^[59]。

3 OFET 的制备

决定 OFET 性能的好坏,半导体材料的性能特征固然重要,如有序有机共轭分子的大 π 键的有效重叠结构可以提高载流子的传输性能,但晶体管性能的好坏在很大程度上取决于半导体膜结构以及半导体薄膜与器件其他部件的接触,如选择匹配的有机半导体材料和源漏电极材料来降低界面势垒高度。

3.1 半导体薄膜制备

3.1.1 真空镀膜

真空镀膜就是在真空环境下利用物理或化学手段将物质沉积在载体表面。它分为“化学气相沉积”和“物理气相沉积”两类,前者是通过气态的化学反应在基片表面生成固态膜,这种技术在 OFET 制备中用的不多^[60];后者是用得较多的“物理气相沉积”技术,它包括热蒸镀和溅射两种技术。热蒸镀是利用物质受热后的蒸发或升华将其转化为气体再沉积在基底表面,溅射法是利用带电离子经过电场加速后轰击到靶物质上,将靶物质表面的原子溅射出来并沿着一定的方向射向基底表面形成薄膜。真空镀膜

的特点就是膜的纯度高、均匀性好、厚度可控、有序度高,其场效应迁移率比其他成膜技术高一个数量级以上。不过真空成膜使用的仪器设备复杂,成本较高,不具备工业应用价值。

3.1.2 溶液成膜

低成本溶液成膜技术是 OFET 工业化的必然趋势。常用的溶液成膜技术包括电化学沉积、铸膜、甩膜、LB 膜、自组装、印刷、印章等。前三种成膜技术在溶液成膜中技术要求不高,发展较为成熟。在此重点介绍后四种技术。

LB 膜技术就是先将双亲分子在水面上形成有序的紧密单分子层膜,再利用端基的水亲水、油亲油作用将单层膜转移到固体基片上,是一种可以在分子水平上精确控制薄膜厚度的制膜技术。首个 LB-OFET^[61]是聚 3-烷基噻吩分子链在长链脂肪酸的辅助下铺展开并垂直沉积于基底上得到。贝尔实验室^[62]在不添加脂肪酸的情况下制得稳定的区域有序的 3-己基噻吩 LB-OFET。目前的 LB-OFET 的场效应迁移率都不太高,因为侧链的引入使分子具有两亲性的同时却降低了整个分子的共平面性,降低了载流子的传输,在拉膜时带入的水分子对器件工作性能也有不利影响。

自组装膜是分子通过化学键或非化学键相互作用,自发地缔合形成热力学稳定的二维或三维有序的超分子结构。自组装膜能够通过精密的化学控制得到多样的具有特殊相互作用的表面,在新型功能材料设计制造和分子器件的组装方面都具有极广泛的应用前景。现已有报道,利用分子自组装技术来制备 OFET 的带有功能端基(-SH、-SAc、-NC)的有机半导体层^[63,64]和绝缘层^[65,66]。贝尔实验室^[64]利用硫醇类化合物在金电极表面自组制备了沟道长度为 1—2 nm、目前世界上最小的 OFET。这一突破在研制开发低耗能微型计算机的道路上迈出了关键的一步。分子晶体管技术现已成为晶体管发展过程中最先进的技术之一,分子自组装是实现分子晶体管最强有力的手段。

印刷成膜就是通过喷墨得到图案化薄膜的过程。两种典型的将油墨沉积到基体上的方法是连续打印法和脉冲法。连续打印法是用一个超声波喷口喷射带静电荷的一连串小墨滴,通过操作电压来控制油墨在基体上的位置。常用的是脉冲式打印,它有两种方式:一种是压电系统利用由电信号控制跳动的喷嘴将油墨小液滴喷射到基体上,另一种是通过快速加热将油墨投向基体的热泡系统。用压电喷嘴

打印对有机/聚合物电子学很有吸引力,因为不需要对温度敏感的油墨加热.已有有关利用印刷技术来制备 OFET^[67,68]的报道.印刷成膜将是降低 OFET 制备成本、实现商品化的一个最有潜力的技术之一.

印章技术是近年发展起来的图案化薄膜制备技术.它是将待成膜的有机半导体^[69]或绝缘体化合物^[70]的溶液蘸在已定义图案的印章上,然后在衬底上生长出特定图案的自组装薄膜.这种技术工艺简单,操作方便.因此,印章技术在有机电子材料大规模图案化方面是大有希望的.这方面的一个重要课题是印章材料的研究开发,它必须对待成膜化合物分子有一定物理吸附作用而对其化学性质没有破坏作用;印章材料能容易刻蚀成精细的图案.

3.1.3 单晶

OFET 半导体层一般是多晶膜,膜中晶粒间的边界对载流子输运造成很大阻抗,甚至无法穿越.小晶粒间的接触阻抗小于大晶粒,但总体界面增大,使阻抗区域扩大;大晶粒间的接触界面虽然减少,但大晶粒间的空洞更大,这种空洞基本上具有无限大的阻抗^[71,72].前面已经说过,结晶半导体的范围必须连续跨越源漏两极的接触点,而且需要合适的取向,以使高迁移率方向与所需电流方向平行.理想的情况是制备比器件尺寸更大的单晶薄膜.不过这种单晶膜只有在特殊条件下升华制得^[73],一般的单晶膜可以由电化学沉积、扩散法沉积、气相法沉积等制备,溶液法很难得到高纯度、低缺陷单晶.单晶 OFET 研究主要集中在并五苯^[18,19]、苝^[36]和红荧素^[27]等化合物,其中并五苯单晶 OFET 的场效应迁移率已高达 $35\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$,这是目前室温下获得的最高有机场效应迁移率.单晶技术是获得纳米晶体管器件的一个强有力的手段之一,在大规模和超大规模集成电路元件制备中有着巨大的应用前景.

3.2 OFET 加工

从 OFET 材料发展趋势来看,可溶液加工的材料在电子领域的应用极具吸引力,然而只有与低成本的加工技术相结合时才具有实际应用价值.传统的加工技术(如光刻和电子束刻蚀)需要昂贵和复杂的设备,成本高,另外在加工过程中使用的光刻胶、溶剂、显影剂等很难直接与有机活性材料同用,灵活性小.下面重点介绍对有机电子图案化有发展潜力的五种非光刻的低成本加工方法:丝网印刷法、喷墨打印法、毛细管微加工法、微接触打印法和印章法.

3.2.1 丝网印刷

丝网印刷是将油墨挤压通过预先制备的丝网模

板来产生图案,是一种纯粹的叠加的方法,墨沉积和图案化一步完成,且打印线的精度可达 $75\ \mu\text{m}$.这种打印法与光刻相比能极大地节省时间和降低成本^[74].采用辊轴挤压油墨技术大大提高了印刷速度^[75].就实际应用来说,晶体管的所有必备部件应能连续打印出来^[76].因此必须采用液相加工的有机半导体材料,以便使打印技术能实现低成本、大面积,并具有柔性显示和存储.目前采用丝网印刷制得的晶体管的最小特征尺寸在 $75\text{—}100\ \mu\text{m}$ 之间,还不能满足简单和高速电路设计最小特征尺寸在 $10\ \mu\text{m}$ 以内的要求.另外,丝网印刷要求油墨有相当的粘度,以免导致因油墨的粘度过低而过早或不受限制地流过丝网,使得图案的分辨率很低.

3.2.2 喷墨打印

喷墨打印不但在制膜方面应用广泛,也用于 OFET 聚合物源漏电极的图案化,全聚合物器件的制作完全可以用喷墨打印来实现^[77].喷墨打印在定义图案化时分辨率不太理想,因为油墨从喷嘴到基体的飞行轨道不好控制和油墨在基体上的扩散导致特征尺寸增加.现有的喷墨打印技术还不能满足 OFET 源漏电极图案化横向分辨率好于 $5\ \mu\text{m}$ 的要求.喷墨打印在有机化合物图案化方面也面临以下几个挑战:产生具有均匀厚度的喷墨沉积层^[78];提高打印液滴形状和尺寸的重复性;消除打印层中的针孔^[79];扩大可被打印溶液的粘度范围.随着打印技术的改进,尤其结合辊接辊技术,喷墨打印在有机电子材料图案化方面会有大作为.

3.2.3 毛细管微加工法

目前,丝网印刷和喷墨打印在技术上还不能满足实用的有机电路要求,尤其很难精确控制源极和漏极的间隔和很难满足图案化所需的最好特征分辨率.毛细管微加工法具有足够的最小特征尺寸分辨率,可大大小于 $1\ \mu\text{m}$ ^[80-82].它的不足之处在于它的图案是事先经过光刻而成的,并且导电油墨是在相连的毛细沟道中浸润流动,很难直接形成不相连的图案花样,缺少有机电子刻蚀图案化的高速度和灵活性.

3.2.4 微接触打印法

微接触打印法是在毛细管微加工法基础上的技术改进,不同之处表现在以下几个方面:通过微接触印刷在弹性体上得到图案化的镀金膜,并可通过覆盖在单分子上的自组装膜来稳固,然后通过大面积辊接辊印刷得到批量图案化基底,然后涂上介电层、半导体和栅极即完成加工过程^[83-85].该技术最大的

特点就是能够快速大面积图案化,刻入薄膜层的特征分辨率特别高(几十个纳米)。微接触打印法已成功应用于特征尺寸小于 $0.1 \mu\text{m}$ 的 OFET 的制备^[86-88]。

3.2.5 印章法

印章法是一种具有大面积、高分辨、快速、工艺简单等特点的 TFT 制备技术。只要将需要沉积的目标溶液蘸在已定义好图案的印章上,然后印在基底上,除去溶剂便得到所需特征尺寸的图案化薄膜。在材料可溶的前提下,全有机场效应晶体管可以采用印章法全程制备。目前采用印章法制备的源漏电极图案的特征尺寸小于 $0.1 \mu\text{m}$ ^[89,90]。

Sirringhaus^[91,92]等用“反浸润法”定义源漏电极图案的特征尺寸小于 $5 \mu\text{m}$ 。

4 OFET 的应用

4.1 大规模集成电路

在迅猛增长的微电子低端应用市场(如身份证、电子标签和智能卡等),有机集成电路已部分取代非晶硅集成电路。Drury^[93]等制备出一个由 326 个聚亚乙烯基噻吩 p-沟道 OFET 组成的全聚合物集成电路,并成功地制造了整流器、2-输入端的与非门栅极和七段环振荡器。贝尔实验室^[94]用 864 个 OFET 制备了大规模集成互补 CMOS 电路,n-沟道半导体为氟酞菁铜,p-沟道半导体为聚 α -6 噻吩,基本的电路块由反相器和传输门组成,经过检测的最大电路是带有 24 个输出缓冲的 48 段位移寄存器,沟道宽度为 $7.5 \mu\text{m}$ 的振荡器振荡频率高达 10 kHz,这是目前所报道的基于有机半导体的环形振荡器的最高频率。在数字电路中,晶体管参数的变化对最小能量耗散和电路性能的稳定性是至关重要的,这可以通过由 p 型和 n 型晶体管结合的互补逻辑来达到这些要求。因此制备高效、稳定 p-n 结型互补逻辑 OFET 是实现有机晶体管在大规模集成电路应用的关键。

4.2 有源驱动显示

高速度、高能量放大和性能稳定的 OFET 在全有机有源驱动显示中是必不可少的。目前一些有机半导体的工作性能已经达到了非晶硅的水平,理论上它们应该能驱动低功耗器件,如有机发光二极管、液晶显示器等。然而这些显示器要求在显示速率上保持稳定,对器件稳定性有严格的要求。目前已有聚合物分布液晶显示器^[95]和电子油墨显示器^[96]使用 OFET 作为每个显示像素开关。也有报道使用 OFET

驱动单个像素的有机发光二极管^[97]。有关 OFET 在有源驱动显示方面的应用已有综述报道^[98]。

4.3 传感器

OFET 应用于气体检测已屡有报道^[99-102]。OFET 气体传感器由化学选择感应层和物理转换器两部分构成,其中作为化学选择感应层的有机半导体是传感器的核心。有机半导体直接与气体分子进行选择性的反应,通过对晶体管电流-电压特性参数变化来对气体进行定性和定量分析。OFET 还可以检测溶液中的离子,利用离子浓度的变化引起溶液与晶体管栅极电势差的变化来检测。场效应晶体管还用于生物检测,如酶、抗体、细胞器官、细胞和受体等在生物传感器中作为敏感探针,得到间断或连续的特征电信号^[103,104]。

4.4 有机激光

利用并四苯单晶^[105]场效应晶体管的双极性特点在并四苯单晶两侧各构建一个场效应晶体管来实现电子和空穴双注入,这不同于传统的用单泵来激发活性材料。单晶边缘充当反射镜形成一个 Fabry-Perot 共振腔,当注入电流超过一个临界值时,发射光谱宽度由 $120 \mu\text{eV}$ 下降到 $1 \mu\text{eV}$,最终实现激光发射。其关键技术是利用 OFET 实现高强度载流子掺杂,高载流子迁移率和平衡电荷载流子注入由栅极电压控制。与非晶有机材料相比,高质量有机单晶大大减少了电荷诱导吸收,提高了发光效率。

4.5 超导材料制备

在 OFET 栅极与源极间施加上一个电压以后,大量的电荷载流子集中在有机半导体薄膜与介电层的界面,通过调节栅极电压的大小,可控制该区域的电荷密度。这种通过有机场效应掺杂来控制电荷密度的手段可以用来研究高有序的有机材料的超导性,并利用场效应载流子注入来实现绝缘体材料向超导材料的转变^[106]。

5 总结和未来的发展趋势

OFET 研究可分为三个阶段:第一个阶段(1987—1993 年),现有半导体材料性能和器件工作机制研究;第二个阶段(1993—1997 年),薄膜形态控制、载流子传输机理、新器件结构和器件的新制备技术应用等研究;第三个阶段(1997 年—),新半导体材料开发、薄膜形态控制、单晶有机晶体管和 OFET 的集成器件研究。

OFET 面临的主要问题和发展趋势:

半导体材料方面,一些有机半导体迁移率和器

件的电流开/关比与非晶 Si 已十分接近,但很难获得大面积均匀膜。因而要探索具有良好工作性能和加工性能的新材料,尤其是稳定的 n - 沟道有机半导体材料。还应重视开发具有均匀成膜、没有针孔缺陷、表面光滑、低杂质、良好的稳定性和与有机半导体良好的界面相容性的有机介电材料,以实现全有机 OFET。

OFET 器件制备方面,应开发出新的成膜技术和更为简单、成本更低的制作工艺,使 OFET 的各组件都不涉及真空技术并与低成本的大面积辊接辊印刷技术相结合的加工技术是器件制备技术的发展方向。

另外,OFET 器件的可靠性、稳定性和降解机理(器件性能降低的原因)的研究应得到高度重视。

参 考 文 献

- [1] Tsumura A , Koezuka H , Ando T . Appl. Phys. Lett. , 1986 , 49 : 1210
- [2] Hill I , Rajagopal A , Kahn A *et al.* Appl. Phys. Lett. , 1998 , 73 : 662
- [3] Shimada T , Hamaguchi K , Koma A *et al.* Appl. Phys. Lett. , 1998 , 72 : 1869
- [4] Laquindanum J , Katz H , Lovinger A . J. Am. Chem. Soc. , 1998 , 120 : 664
- [5] Schon J , Kloc C , Lauudise R A *et al.* Appl. Phys. Lett. , 1998 , 73 : 3574
- [6] Tessler N , Roichman Y . Appl. Phys. Lett. , 2001 , 79 : 2987
- [7] Assadi A , Svensson C , Willander M *et al.* Appl. Phys. Lett. , 1988 , 53 : 195
- [8] Bao Z , Dodabalapur A , Lovinger A . Appl. Phys. Lett. , 1996 , 69 : 4108
- [9] Torsi L , Tanese M , Cioffi N *et al.* J. Phys. Chem. B , 2003 , 107 : 7589
- [10] Bao Z , Dodabalapur A , Lovinger A . Appl. Phys. Lett. , 1996 , 69 : 4108
- [11] Hoofman R , Haas M , Siebbeles L *et al.* Nature , 1998 , 392 : 54
- [12] Horowitz G . J. Mater. Chem. , 1999 , 9 : 2021
- [13] van Mullekom H , Vekemans J , Havinga E *et al.* Mater. Sci. Eng. Rep. , 2001 , 32 : 1
- [14] Murphy A , Frechet J , Chang P *et al.* J. Am. Chem. Soc. , 2004 , 126 : 1596
- [15] Katz H E , Lovinger A , Laquindanum J . Chem. Mater. , 1998 , 10 : 457
- [16] Sirringhaus H , Twissler N , Friend R . Science , 1998 , 280 : 1741
- [17] Katz H , Bao Z . J. Phys. Chem. B , 2000 , 104 : 671
- [18] Liu Y Q , Hu W P , Qiu W P *et al.* Sensors and Actuators B , 2001 , 80 : 202
- [19] Schon J , Kloc C , Batlogg B . Organic Electronics I , 2000 : 57
- [20] Jurchescu O , Baas J , Palstra T . Appl. Phys. Lett. , 2004 , 84 : 3061
- [21] Afzali A , Dimtrakopoulis C , Breen T . J. Am. Chem. Soc. , 2002 , 124 : 8812
- [22] Horowitz G , Peng X , Fichou D *et al.* Synth. Met. , 1992 , 51 : 419
- [23] Dodabalapur A , Torsi L , Katz H . Science , 1995 , 268 : 270
- [24] Bao Z , Lovinger A , Dodabalapur A . Appl. Phys. Lett. , 1996 , 69 : 3066
- [25] Lin Y , Gundlach D , Nelson S *et al.* IEEE Electron Device Lett. , 1997 , 18 : 606
- [26] Meng H , Bao Z , Lovinger A *et al.* J. Am. Chem. Soc. , 2001 , 123 : 9214
- [27] Poszorov V , Sysoev S E , Loginova E *et al.* Appl. Phys. Lett. , 2003 , 83 : 3504
- [28] Guillaud G , Sadound M , Maitrot M . Chem. Phys. Lett. , 1990 , 167 : 503
- [29] Chen X , Bao Z , Schon J *et al.* Appl. Phys. Lett. , 2001 , 78 : 228
- [30] Babel A , Jenekhe S . J. Am. Chem. Soc. , 2003 , 125 : 13656
- [31] Janietz S , Barche J , Wedel A *et al.* Macromol. Chem. Phys. , 2004 , 205 : 187
- [32] Facchetti A , Deng Y , Wang A *et al.* Angew. Chem. Int. Ed. , 2000 , 39 : 4547
- [33] Facchetti A , Yoon M , Stern C *et al.* Angew. Chem. Int. Ed. , 2003 , 42 : 3900
- [34] Dingemans T , Picken S , Murthy N *et al.* Chem. Mater. , 2004 , 16 : 966
- [35] Schon J , Kloc C , Batlogg B . Org. Electron , 2000 , 1 : 57
- [36] Schon J , Kloc C , Batlogg B . Appl. Phys. Lett. , 2000 , 77 : 3776
- [37] Bao Z , Lovinger A , Brown J . J. Am. Chem. Soc. , 1998 , 20 : 207
- [38] Brown A , Leeuw D , Lous E *et al.* Synth. Met. , 1994 , 66 : 257
- [39] Haddon R , Perel A , Morris R *et al.* Appl. Phys. Lett. , 1995 , 67 : 121
- [40] Dodabalapur A , Katz H , Torsi L *et al.* Appl. Phys. Lett. , 1996 , 68 : 1108
- [41] Laquindanum J , Katz H , Dodabalapur A *et al.* J. Am. Chem. Soc. , 1996 , 118 : 11331
- [42] Bao Z , Lovinger A , Brown J . J. Am. Chem. Soc. , 1998 , 120 : 207
- [43] Katz H , Johnson J , Lovinger A *et al.* J. Am. Chem. Soc. , 2000 , 122 : 7787
- [44] Struijk C , Sieval A , Dakhorst J *et al.* J. Am. Chem. Soc. , 2000 , 122 : 11057
- [45] Malenfant P , Dimitrakopoulos C , Gelorme J *et al.* Appl. Phys. Lett. , 2002 , 80 : 2517
- [46] Babel A , Jenekhe S . Adv. Mater. , 2002 , 14 : 371
- [47] Facchetti A , Mushrush M , Katz H *et al.* Adv. Mater. , 2003 , 15 : 33
- [48] Chesterfield R , Newman C , Frisbie C *et al.* Adv. Mater. , 2003 , 15 : 1278
- [49] Waldauf C , Schilinsky P , Perisutti M *et al.* Adv. Mater. , 2003 , 15 : 2084
- [50] Sakamoto Y , Suzuki T , Kobayashi M *et al.* J. Am. Chem. Soc. , 2004 , 126 : 8138
- [51] Bao Z , Feng Y , Dodabalapur A *et al.* Chem. Mater. , 1997 , 9 : 1299
- [52] 邱勇,胡远川,董桂芳等. 科学通报, 2003, 48(9): 909 [Qiu Y , Hu Y C , Dong G F *et al.* Sci. Bull. , 2003 , 48(9) : 909 (in Chinese)]
- [53] Sivonthaman S , Jeyakumar R , Ren L *et al.* J. Vac. Sci. Technol. A , 2002 , 20 : 1149
- [54] Drury C , Mutsaers C , Hart C *et al.* Appl. Phys. Lett. , 1998 , 73 : 108
- [55] Yoshida M , Uemura S , Kodzasa T *et al.* Synth. Met. , 2003 , 137 : 967
- [56] Veres J , Ogier S , Leeming S *et al.* Adv. Funct. Mater. , 2003 , 13 : 199
- [57] 邱勇,胡远川,董桂芳等. 科学通报, 2002, 47(8): 580 [Qiu Y , Hu Y C , Dong G F *et al.* Sci. Bull. , 2002 , 47(8) : 580 (in Chinese)]

[58] Bao Z, Kuck V, Rogers J *et al.* *Adv. Funct. Mater.*, 2002, 12 : 526

[59] Kobayashi S, Nishikawa T, Iwasa Y *et al.* *Nature Materials*, 2004, 3 : 317

[60] Caillieux S, de Caro D, Valade L *et al.* *J. Mater. Chem.*, 2003, 13 : 2931

[61] Paloheimo J, Kuivalainen P, Stubb H *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 1990, 56 : 1157

[62] Xu G, Bao Z, Groves J. *Langmuir*, 2000, 16 : 1834

[63] Collet J, Lenfant S, Vuillaume D *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2000, 76 : 1339

[64] Hendrik J, Meng H, Bao Z. *Nature*, 2001, 413 : 713

[65] Collet J, Tharaud O, Chapoton A *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2000, 76 : 1941

[66] Schon J, Bao Z. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, 80 : 847

[67] Bao Z, Feng Y, Dodabalapur A *et al.* *Chem. Mater.*, 1997, 9 : 1299

[68] Bao Z, Rogers J, Katz H. *J. Mater. Chem.*, 1999, 9 : 1895

[69] Schmid H, Michel B. *Macromolecules*, 2000, 33 : 3042

[70] Odom T, Love J, Wolfe D *et al.* *Langmuir*, 2002, 18 : 5314

[71] Horowitz G, Hajlaoui M E. *Adv. Mater.*, 2000, 12 : 1046

[72] Someya T, Katz H, Gelperin A *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2002, 81 : 3079

[73] Katz H, Lovinge R, Laquindanum J. *Chem. Mater.*, 1998, 10 : 457

[74] Bao Z, Feng Y, Dodabalapur A *et al.* *Chem. Mater.*, 1997, 9 : 1299

[75] Fox I, Claypole T, Gethin D. *P I Mech Eng E-J Pro*, 2003, 217 (E4) : 307

[76] Bao Z, Rogers J, Katz H. *J. Mater. Chem.*, 1999, 9 : 1895

[77] Forrest S. *Nature*, 2004, 428 : 911

[78] Hebner T R, Wu C, Marcy D *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 1998, 72 : 519

[79] Bharathan J, Yang Y. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, 72 : 2660

[80] Hu J, Beck R, Deng T *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 1997, 71 : 2020

[81] Rogers J, Bao Z, Raju V. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, 72 : 2716

[82] Zhang F, Nyberg T, Ingnas O. *Nano. Letters.*, 2002, 2 : 1373

[83] Xia Y, Whitesides G. *Angew. Chem. Int. Ed.* 1998, 37 : 550

[84] Xia Y, Zhao X, Whitesides G. *Chem Mater.*, 1995, 7 : 2332

[85] Biebuyck H, Larsen N, Delamarche E *et al.* *IBM J. Res. Develop.*, 1997, 41 : 159

[86] Bao Z. *Adv. Mater.*, 2000, 12 : 227

[87] Rogers J, Bao Z, Meier M *et al.* *Synth. Met.*, 2000, 115 (1—3) : 5

[88] Leufgen M, Lebib A, Muck T *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 84 : 1582

[89] Zaumseil J, Someya T, Bao Z *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2003, 82 : 793

[90] Zaumseil J, Baldwin K, Rogers J. *J. Appl. Phys.*, 2003, 93 : 6117

[91] Sirringhaus H, Kawase T, Friend R *et al.* *Science*, 2000, 290 : 2123

[92] Wang J, Zheng Z, Li H *et al.* *Nature Materials*, 2004, 31 : 171

[93] Drury C, Mutsaers C, Hart *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 1998, 73 : 108

[94] Crone B, Dodabalapur A, Lin Y *et al.* *Nature*, 2000, 403 : 521

[95] Sheraw C D, Zhou L, Huang J *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2002, 80 : 1088

[96] Comiskey B, Albert J, Yoshizawa H *et al.* *Nature*, 1998, 394 : 253

[97] Sirringhaus H, Tessler N, Friend R. *Science*, 1998, 280 : 1741

[98] Chabinye M, Salles A. *Chem. Mater.*, 2004, 16 : 4509

[99] Burgmair M, Frerichs HP, Zimmer M *et al.* *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2003, 95 : 183

[100] Janata J, Bezegh A. *Anal. Chem.*, 1988, 60 : 62R

[101] Nakata S, Shimano K, Miura N *et al.* *Electrochemistry*, 2003, 71 : 503

[102] Bouvet M, Guillaud G, Leroy A *et al.* *Sensors and Actuators B : Chemical*, 2001, 73 (1) : 63

[103] Okhata Y, Surata T, Jjiro K *et al.* *Langmuir*, 1988, 4 : 1373

[104] Livache T, Roget A, Dejean E *et al.* *Synth. Met.*, 1995, 71 : 2143

[105] Verlaak S, Cheyens D, Debucquoy M *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 85 : 2405

[106] Kawakami T, Kitagawa Y, Matsuoka F *et al.* *International Journal of Quantum Chemistry*, 2001, 85 : 619



· 物理新闻和动态 ·

105 GHz 低强度电磁辐射对植物的影响

最近法国鲁昂(Rouen)大学与英国肯特(Kent)大学的研究人员 Tafforeau 等人报道了与全球移动通信(GSM)电话所产生类似的辐射对植物,如亚麻树苗(*Linum usitatissimum* L.)所引发的分裂组织成形(大约有 6 个稳定的分裂组织)的研究成果.他们将植物样本先脱钙两天,然后暴露在弱环境应力下,造成样本胚轴(样本的根部与样本胚芽上先长出的子叶间茎干的一部分)表皮分裂组织(主动分隔的细胞群)形成的共同响应.在机械式激励与冷休克(cold shock)情况下,经过一个月,会有稳定的 10—20 个分裂组织成形!

法国与英国的研究人员为了模拟上述冷环境激励与全球移动通信(GSM)电话所产生的辐射所引发的分裂组织形成动力学(kinetics)将植物样本暴露 2 小时在使用 Gunn 振

荡器所产生的 105 GHz 无热效应辐射下(也须经过两天的脱钙)得到同样类似的结果.

值得一提的是,之前, de Pomerai 等研究人员曾将线虫(*Caenorhabditis elegans*)曝露在与全球移动通信(GSM)电话同样频率下的无热效应辐射内,用来合成一受应力蛋白质.

法国与英国的研究人员强调,即使在如此的(105 GHz)辐射下有表皮分裂组织形成,但是植物样本的树苗没有损害,它们的生长率、萌芽、发芽仍一切正常.

参考文献

[1] Tafforeau M, Verdu Marie-Claire, Norris V *et al.* *Bioelectromagnetics* 2004, 25 : 403

[2] Pomerai D De, Daniells C, David H *et al.* *Nature* 2000, 405 : 417

(新疆大学物理系 朱光华)