



第5章 有机场效应晶体管

- 场晶体管及其工作原理
- p 型OFET材料性质和设计
- n 型OFET材料性质和设计

电子管与晶体管：人类信息化社会的推手

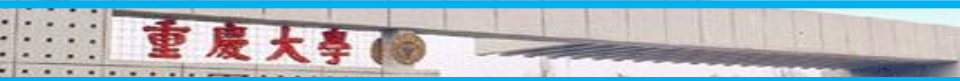
1880年，爱迪生在研究灯泡过程中，意外发现爱迪生效应。

1904年Fleming发展出二极管。

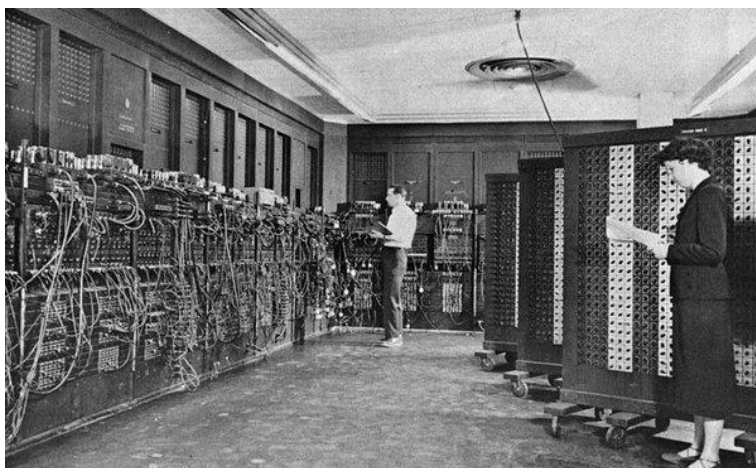
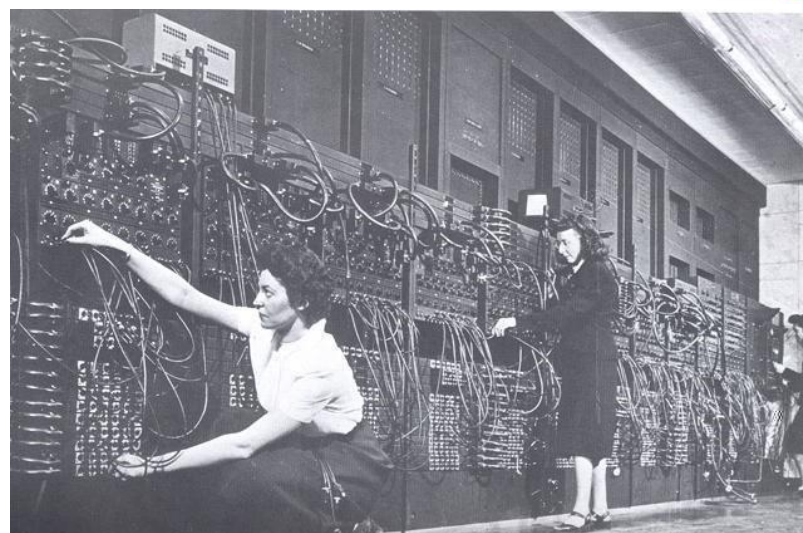
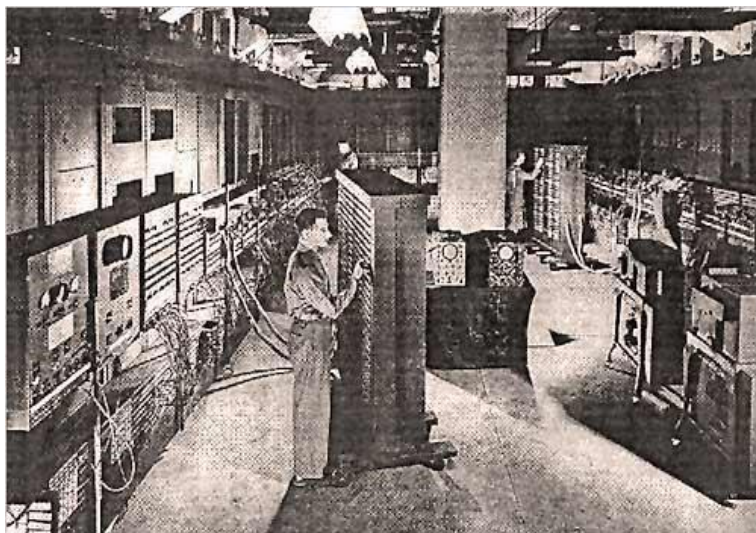
1907年Lee De Forest作出第一个三极管。

电子管集检波、放大和振荡三种功能于一体，推动了无线电电子学的蓬勃发展。

电子管除应用于电话放大器、海上和空中通讯外，也广泛渗透到家庭娱乐领域，将新闻、教育节目、文艺和音乐播送到千家万户。就连飞机、雷达、火箭的发明和进一步发展，也有电子管的一臂之力。



电子管与晶体管：人类信息化社会的推手



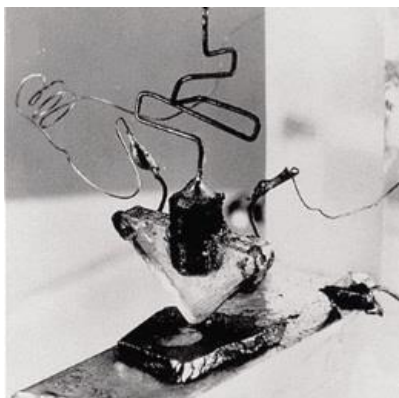
1946年电子数值积分和计算机 (Electronic Numerical Integrator And Computer, ENIAC) 诞生

组成： 17468个电子管、 6万个电阻器、 1万个电容器和6千个开关，重30吨，占地160平方米，耗电174千瓦，耗资45万美元。

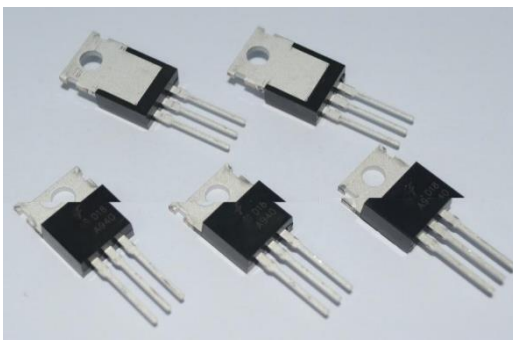
运算能力： 5千次加法或400次乘法运算/秒

电子管与晶体管：人类信息化社会的推手

晶体管（transistor）是电子管的替代，是一种固体半导体器件，具有检波、整流、放大、开关、稳压、信号调制等多种功能。晶体管作为一种可变电流开关，能够基于输入电压控制输出电流。



美国贝尔实验室的研究员William Shockley、John Bardeen、Walter Brattain于1947年发明了人类历史上第一支晶体管，并因此分享了1956年的诺贝尔物理学奖。



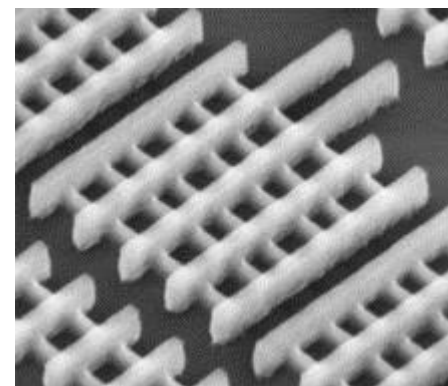
2019

高通骁龙855

7纳米工艺

12.4mm×12.4mm

超过60亿个晶体管



场效应晶体管及其工作原理



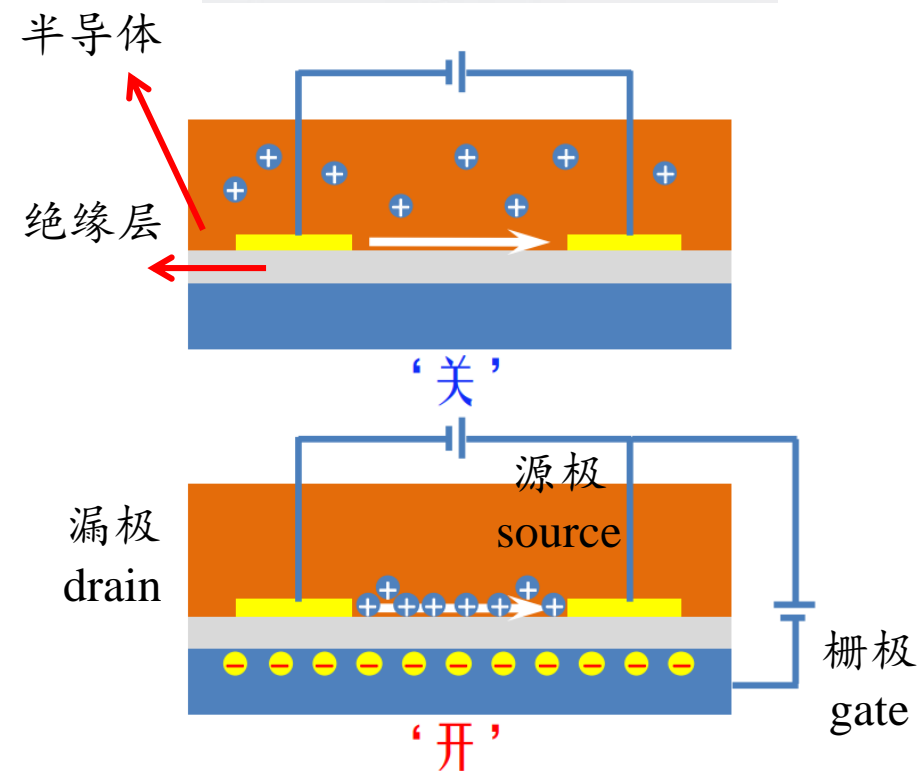
晶体管利用电信号来控制自身的开合，而且开关速度可以非常快，实验室中的切换速度可达100 GHz以上。

场效应就是改变外加垂直于半导体表面上电场的方向或大小，以控制半导体导电层（沟道）中多数载流子的密度或类型。

工作原理：

当栅极不施加电压时，半导体不导电，漏极无电流；

当栅极施加电压 V_G 时，产生垂直电场，半导体导电，漏极有电流 I_D 通过。



基于有机聚合物和小分子的**有机场效应晶体管**(Organic field-effect transistor, OFET) 出现于20世纪80年代。有机场效应晶体管 (OFETs)是以有机半导体材料为有源层构建的场效应晶体管器件。由于有机场效应晶体管一般为薄膜形式的器件, 因此也被称为有机薄膜晶体管 (OTFTs)。

基于有机材料的优点, 诸如廉价、性能易于调制、加工工艺简单、可制备于柔性衬底上等, 将有机材料引入场效应晶体管, 有望制备出廉价或者具有良好柔性的电子元器件。

OFET中的活性材料可以在接近室温的条件下制备及图案化, 这些元器件可用于柔性的、或者可拉伸的塑料衬底上。可用于许多新的应用领域, 诸如可卷曲显示(如电子书籍)、人类皮肤模型、无线射频标签识别(RFID)、主动式显示驱动、基于场效应晶体管的痕量物质和气体传感器、机械传感、光检测、光电流检测等。

另外, 基于场效应晶体管的聚集模式, OFETs还可作为分析有机材料中载流子迁移率大小的工具。





有机场效应晶体管

有机场效应晶体管的特点：

1. 有机薄膜的成膜技术手段更多、更方便，如Langmuir-Blodgett (LB) 技术、分子自组装技术，从而使制作工艺简单、多样、低成本。
2. 器件的尺寸能做得更小（达分子尺度）、集成度更高。
3. 以聚合物材料制成的场效应器件，其电性能可通过对分子结构进行适当的修饰（在分子链上增加或去除适当的原子或基团）而达到满意的结果。同时，通过化学或电化学掺杂，聚合物的电导率能够在绝缘体到良导体这样一个很宽的范围内变动，易于调节器件的性能。
4. 有机半导体材料丰富多样，器件的制作工艺也较为简单，制作条件更加温和，能够有效地降低成本。

OTFTs的研究大致可分为三个阶段

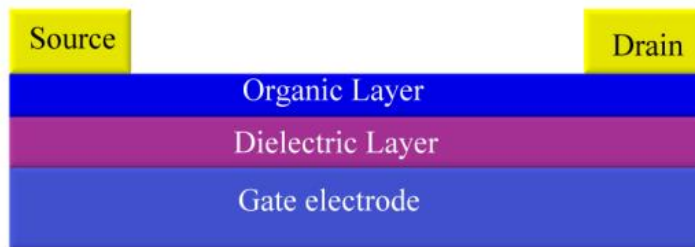
第一阶段（1986～1993年），主要是进行有机半导体材料性能和器件工作机理的初步研究；

第二阶段（1993—1997年），材料薄膜形态控制、
子传输机理、器件结构和制备技术等研究，

第三个阶段（1997年、至今），新型有机半导体材料的开发、薄膜形态控制、单晶有机晶体管和集成器件的研究。

以上各个阶段都是伴随着有机半导体新材料的开发而进步的。

有机场效应晶体管研究路线图



- 半导体
- p-/n-型
- 电极
- 介电

- 高性能
- 参数调控
- 界面

加工技术
印刷
喷墨打印
光刻

- 射频电子商标
- 电子纸
- 显示屏

化学结构/
凝聚态结构



电性能

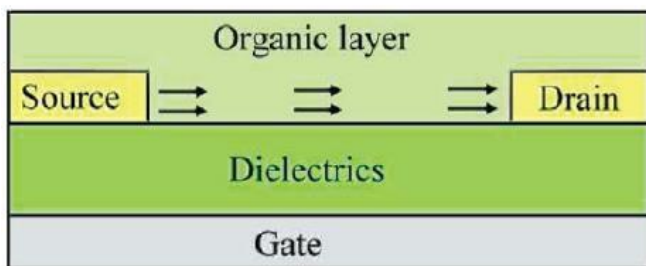


应用

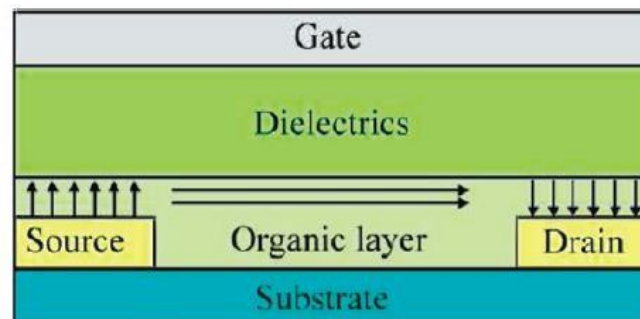
有机场效应晶体管的分类

根据薄膜堆叠顺序的不同，器件可以分为顶栅式和底栅式。

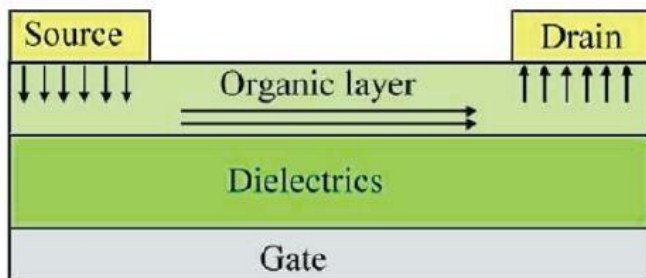
底栅式又可以分为顶接触式和底接触式。



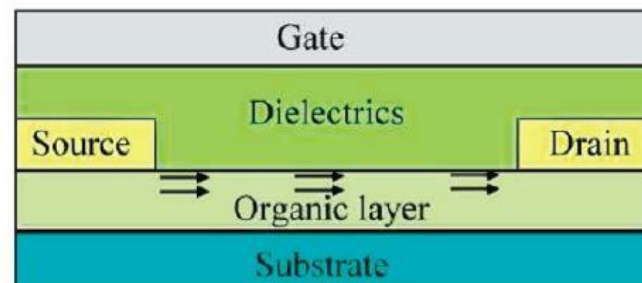
Bottom-gate bottom-contact
(BGBC)



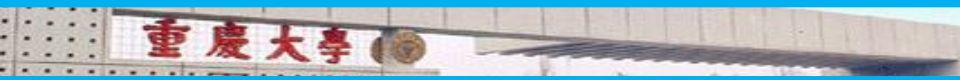
Top-gate bottom-contact
(TGBC)



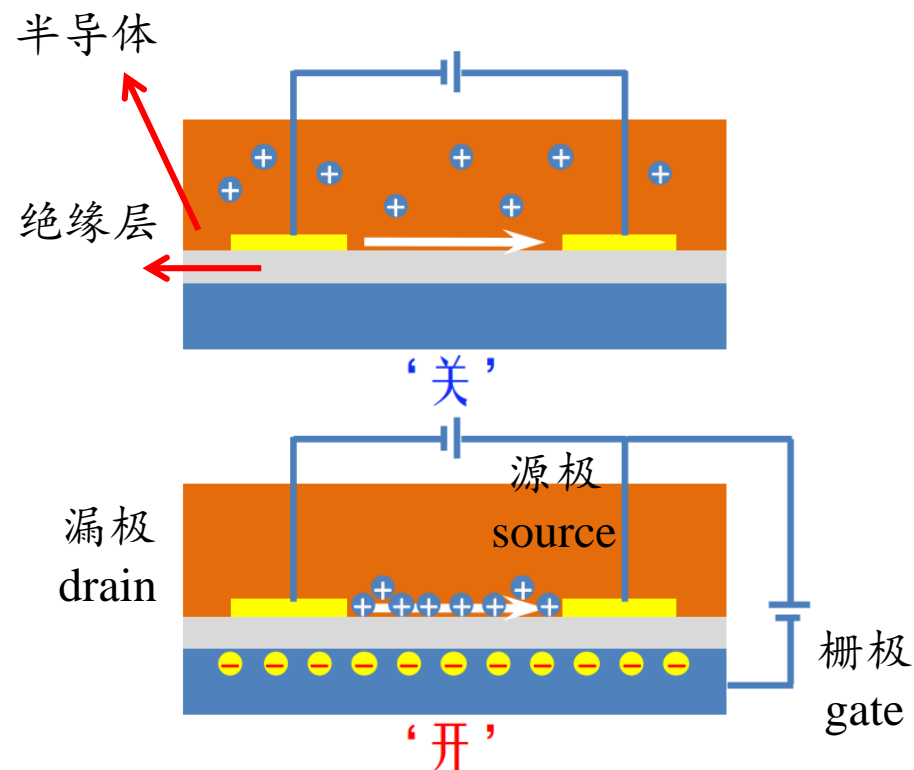
Bottom-gate top-contact
(BGTC)



Top-gate top-contact
(TGTC)



有机场效应晶体管的分类



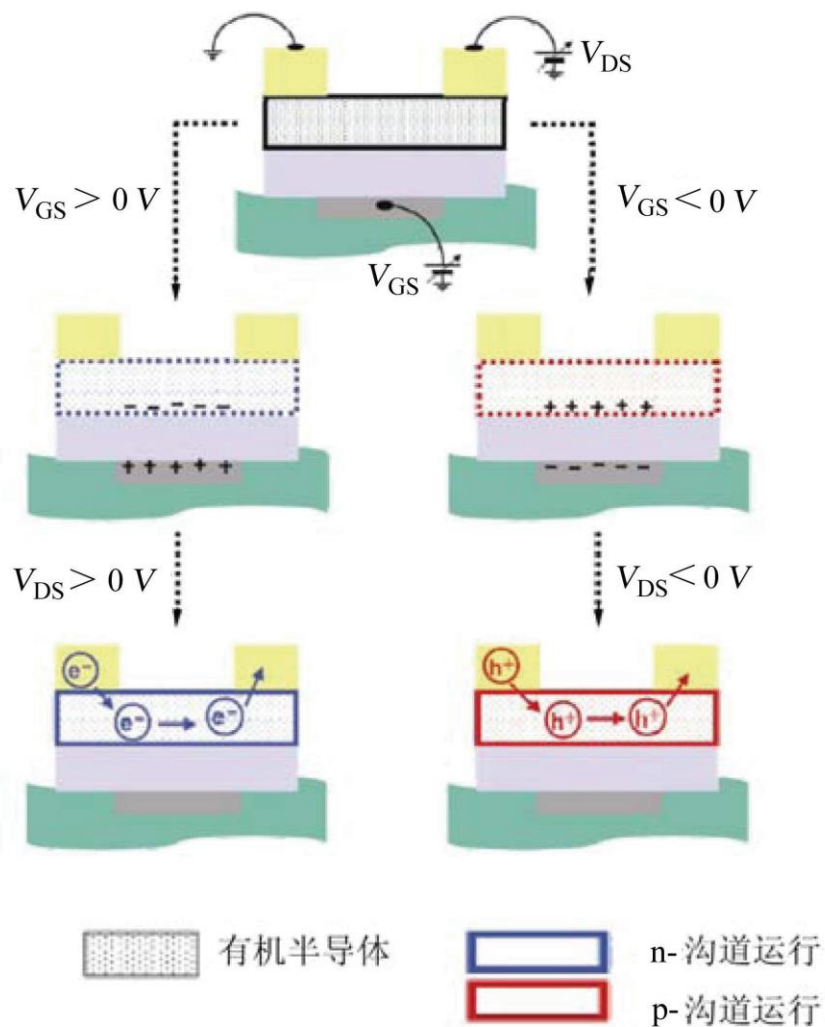
根据工作原理的不同，OFET器件分为：

n 型沟道OFET，使用 n 型有机半导体材料

p 型沟道OFET，使用 p 型有机半导体材料

图示器件是哪种器件？

有机场效应晶体管的分类



有机场效应晶体管的主要参数

载流子迁移率 μ : 描述活性层内载流子移动的难易程度

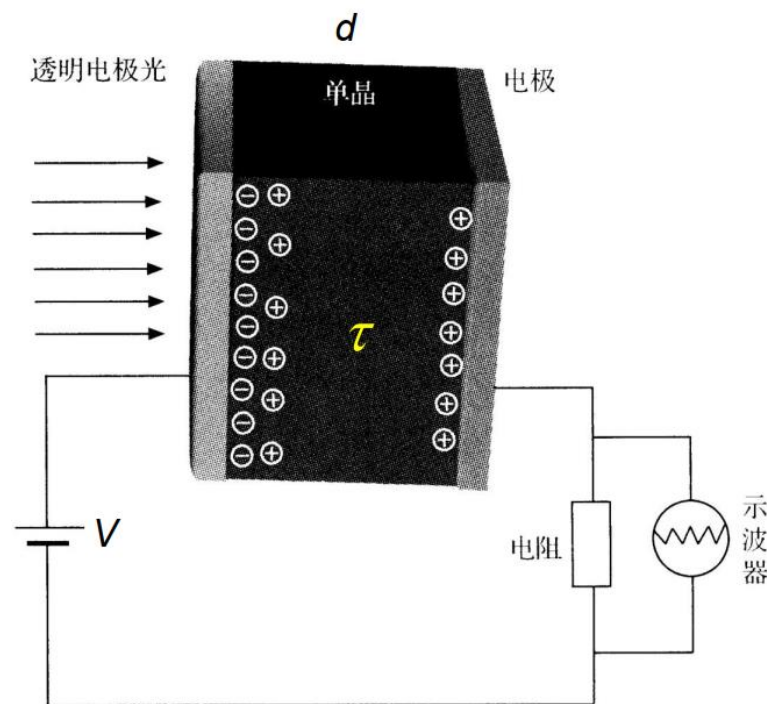
单晶硅 10^2 - 10^3

多晶硅 10^1 - 10^2

非晶硅 10^0 - 10^1

OFET 10^0 - $10^1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$

测量方法: 飞行时间法



$$\mu = V/E = d^2/V\tau$$

有机场效应晶体管的主要参数

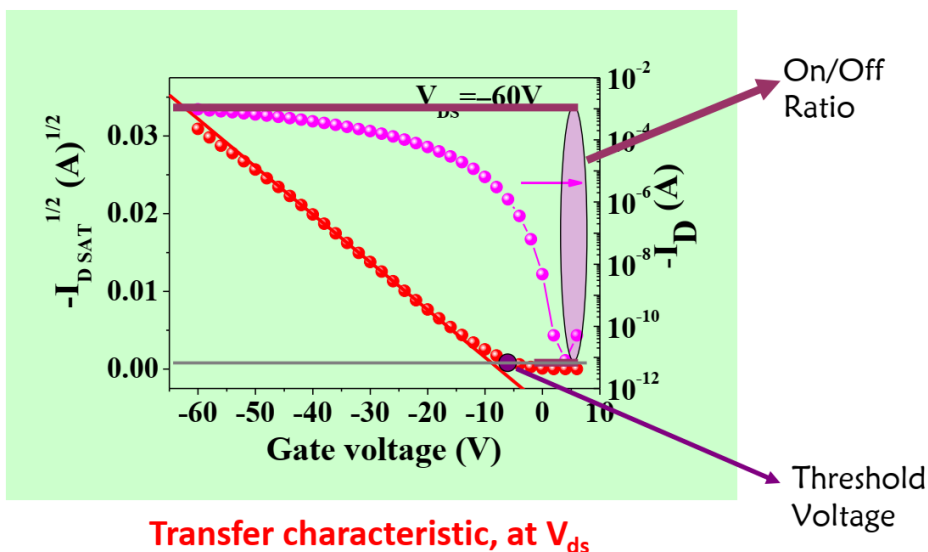
开关电流比 $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$: 描述器件灵敏度的关键参数

开关电流比越大, 器件灵敏度越好

要达到实用化, 应当 $>10^6$

阈值电压 V_T : 器件开始工作时的电压

V_T 越低, 功耗越小





有机半导体材料的设计和合成

有机半导体材料的设计思路



如何提高载流子迁移率？

非化学方法：

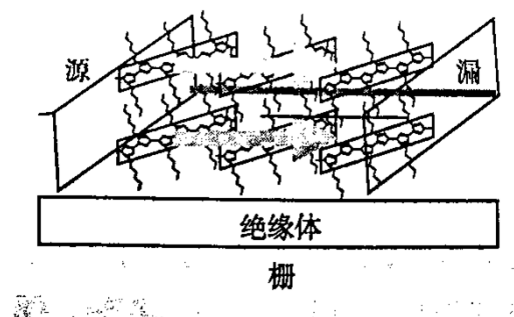
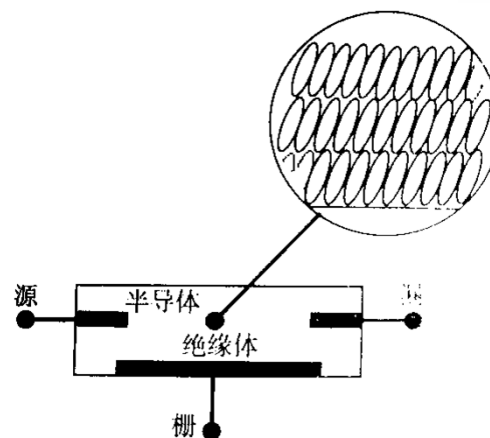
通过提高镀膜质量，提高 π - π 堆积

化学方法：

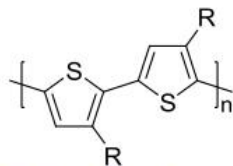
提高材料的化学稳定性；

提高材料的HOMO能级，增强空穴注入；

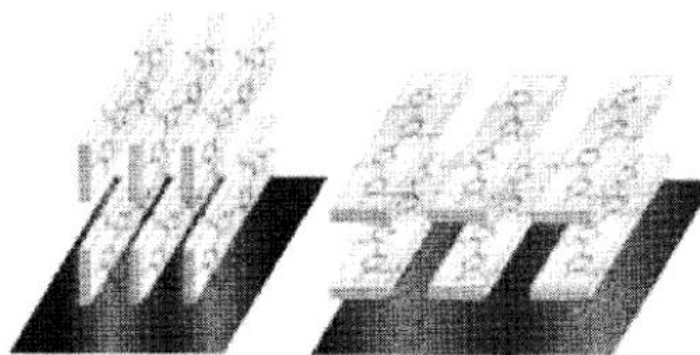
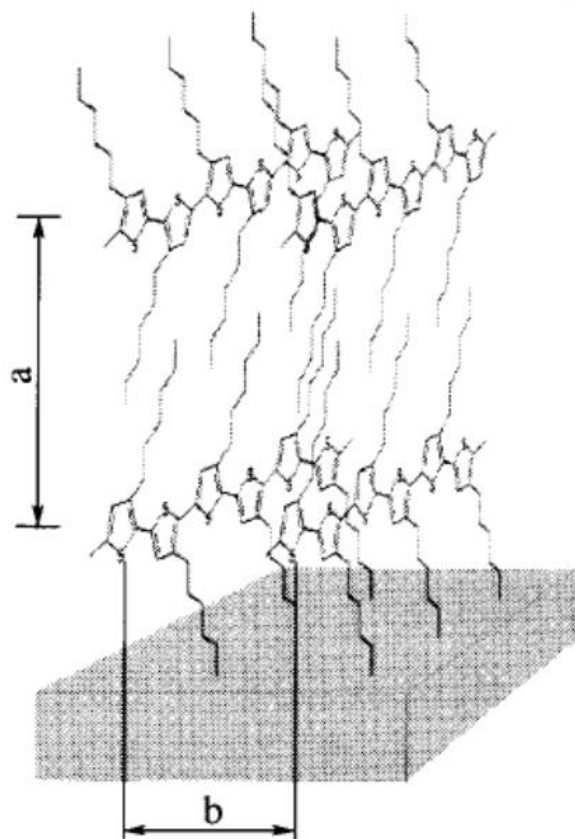
选用较强给电子材料。



有机半导体材料的设计思路

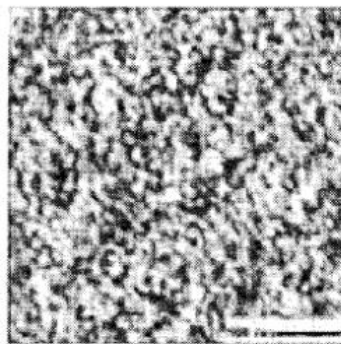


Polythiophene

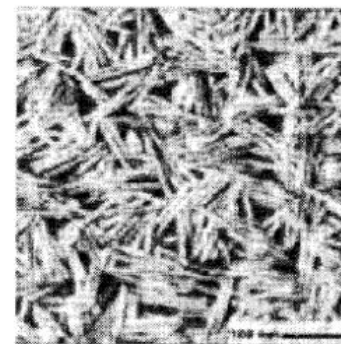


(a) 规整度为 81%

(b) 规整度为 95%



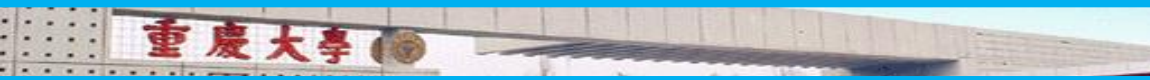
(a) M 3200

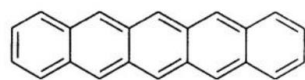


(b) M 31100

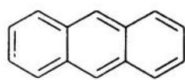


- 大的 π -共轭分子
- 平面结构
- 强的 π - π 相互作用
- 易结晶

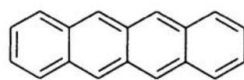




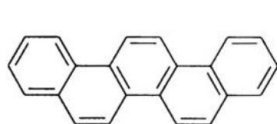
1



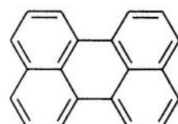
2



3

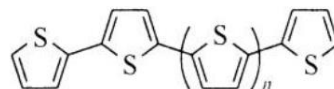


4

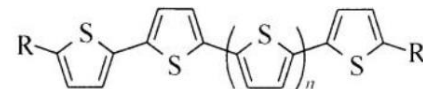


5

p型稠环芳香烃



$n=1$ 25
 $n=2$ 26
 $n=3$ 27
 $n=5$ 28



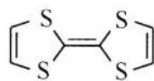
$R=C_6H_{13}$

$n=1$	29
$n=2$	30
$n=3$	31
$n=5$	32

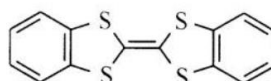
$R=C_{10}H_{21}$

$n=1$	33
$n=2$	34
$n=3$	35

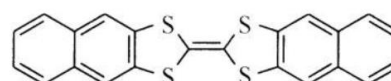
寡聚噻吩、硒吩衍生物



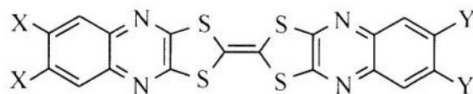
96



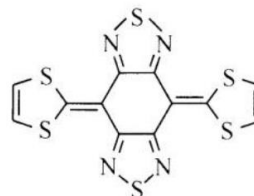
97



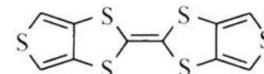
98



$X=Y=H$ 99
 $X=F, Y=H$ 100
 $X=Cl, Y=H$ 101

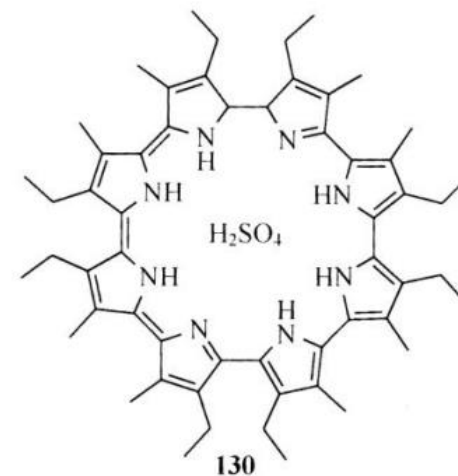
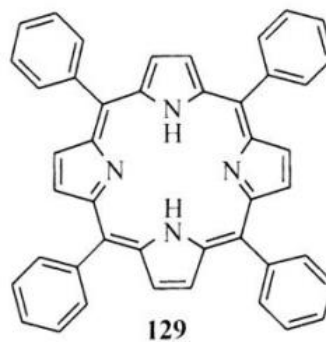
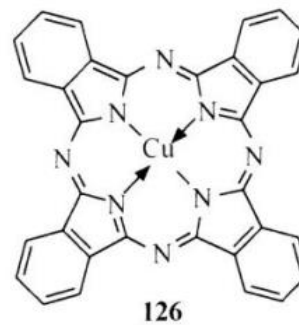
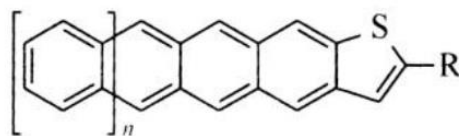
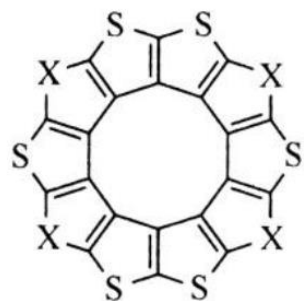
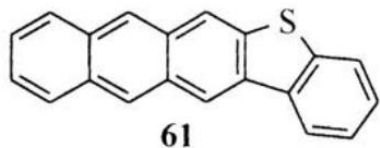
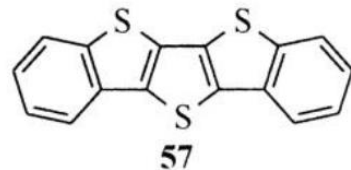
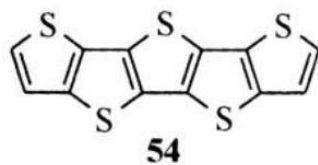


102



103

四硫富瓦烯衍生物



硫族杂稠环衍生物

酞菁卟啉衍生物



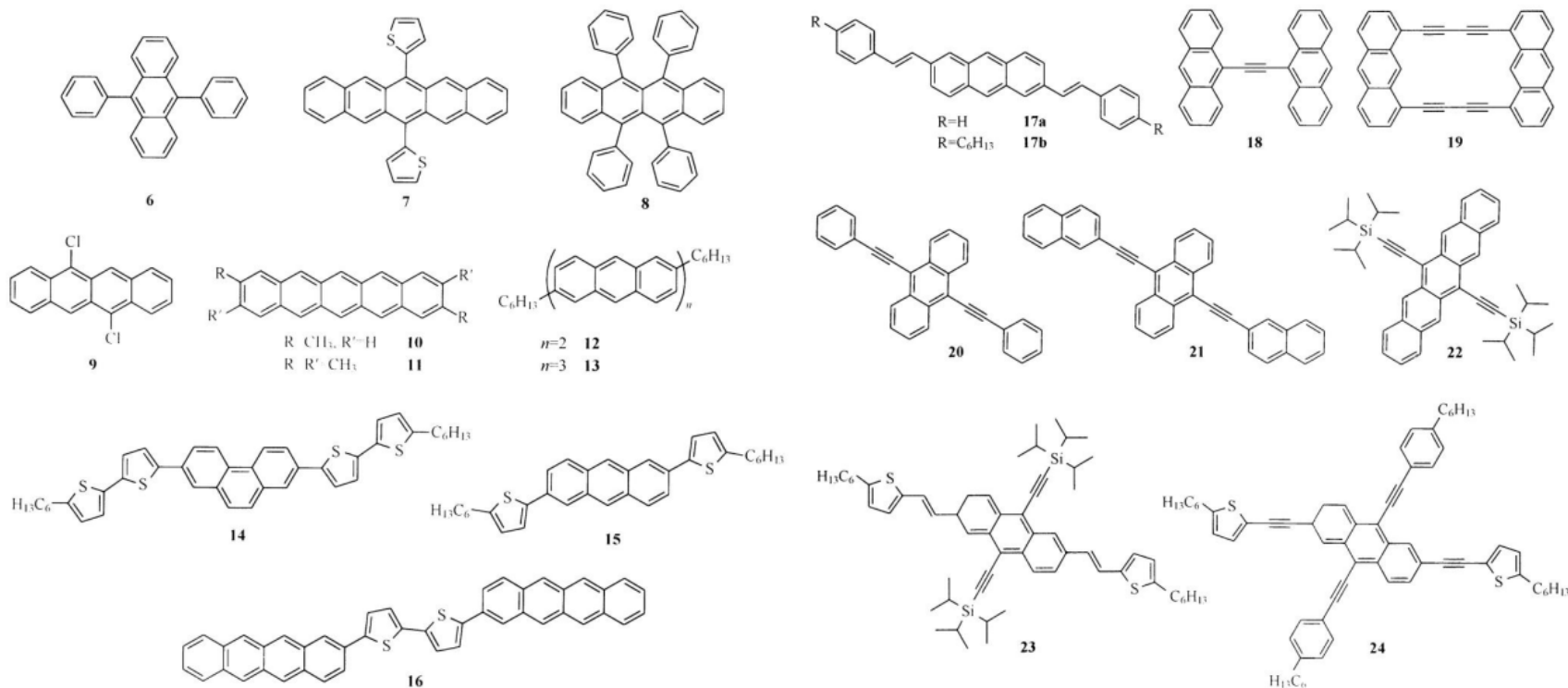
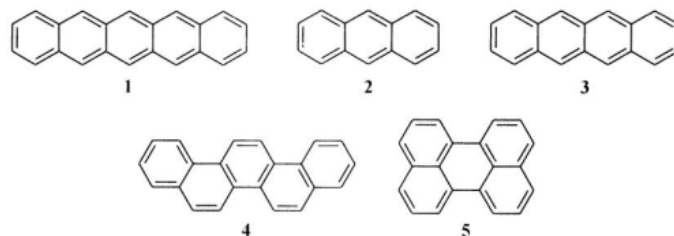
有机半导体	迁移率/[cm ² / (V·s)]	电流开关比
P5	1.50	10 ⁸
P5(PVP-CP)	3.00	10 ⁵
P5	5.00	-
P5	1.57	-
P5-前驱体	0.2	10 ⁵
P5-前驱体	0.068	10 ⁵
红荧烯 (PMMA)	1.5-2.0	1.2-20
红荧烯	0.70	10 ⁶
6T	0.002	-
BDT	0.04	-
TDT	0.05	10 ⁸
DPh-BDX	0.17	-
DPh-BTBT	2.00	10 ⁷
3,10-C10-DNTT	8	-
2,9-C10-DNTT	10	-
DS-4T	0.10	10 ³
CuPc	1.00	10 ⁴
ZnPc	0.32	-
PtOET	10 ⁻⁶ -10 ⁻⁴	10 ² -10 ⁵
四苯并卟啉	10 ⁻²	-
四苯基卟啉	0.007-0.012	-
环[8]吡咯	0.68	10 ⁴
8T	0.33	-
DH-4T	0.06	10 ⁶
DH-6T	0.50	10 ⁴



稠环芳香烃



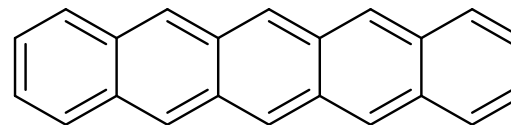
p型稠环芳香烃



单键衍生p型稠环芳香烃

不饱和键衍生p型稠环芳香烃

稠杂环芳香烃：并五苯



并五苯的分子结构为五个苯环联立。蓝色粉末状，熔点300℃，有毒

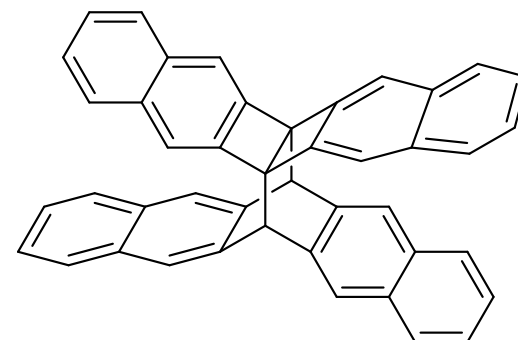
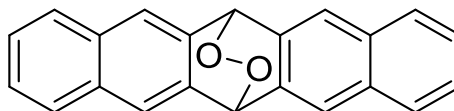
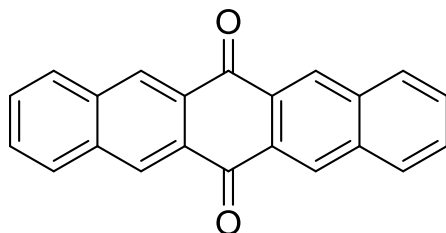
制备性能优良的并五苯场效应晶体管的前提条件是可以生长出具备良好形貌和晶体结构的并五苯薄膜。

目前通过利用其单晶来制备的器件最大空穴传输性能达到 $35 \text{ cm}^2/\text{Vs}$
绝对零度下可达到 $58 \text{ cm}^2/\text{Vs}$

利用气相沉积法制备的器件空穴传输性能最大可达到 $3.0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$

缺点：不稳定

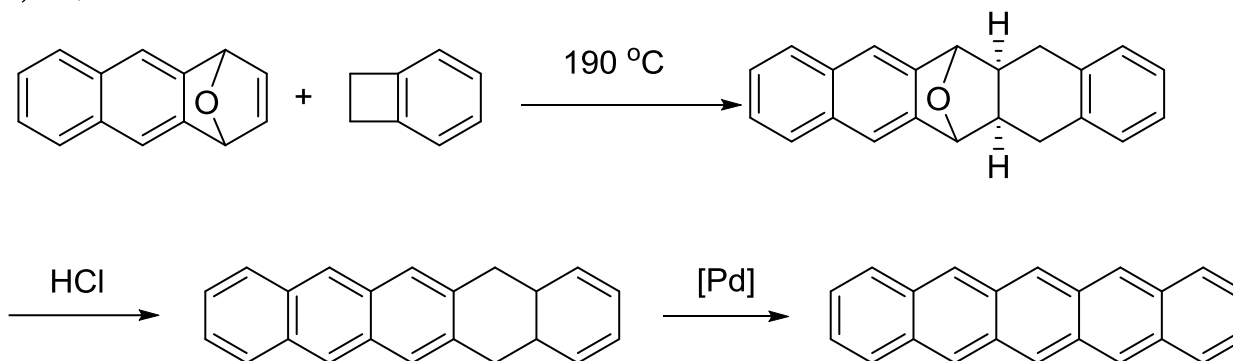




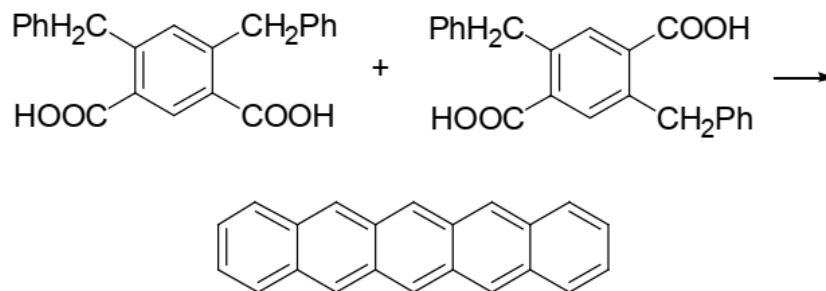
稠杂环芳香烃：并五苯

并五苯的合成

(1) 以 1,4-环氧蒽为原料先合成出 5,14-二氢并五苯
再催化脱氢, 得到并五苯



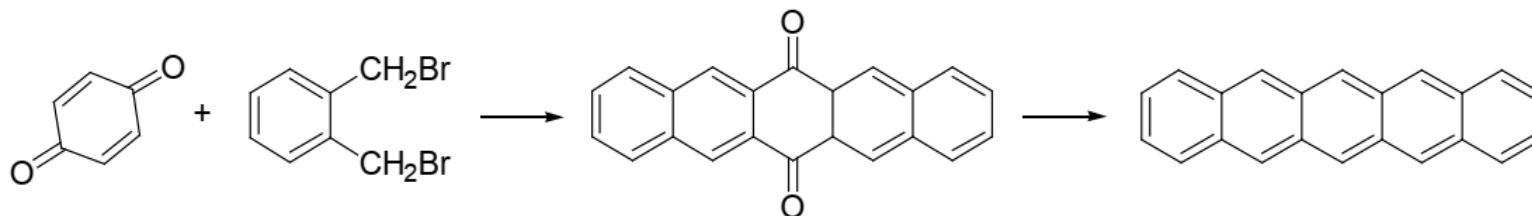
(2) 以 2,5-二苄基对苯二甲酸为原料进行关环和还原反应得到并五苯



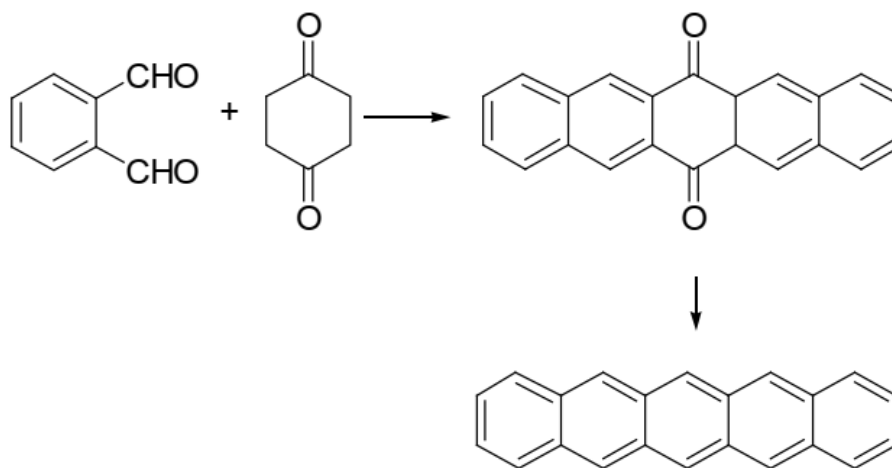
稠杂环芳香烃：并五苯

并五苯的合成

(3) 以对苯二醌和邻二(二溴甲基)苯为原料缩合生成二酮
再进行还原合成并五苯



(4) 以邻苯二甲醛和 1,4-环己二酮为原料缩合生成二酮
再进行还原得到并五苯



J. Org. Chem. 1987, 52, 4833

稠杂环芳香烃：并五苯



并五苯薄膜的制备：

1. 真空蒸发

使用这种方法并五苯的消耗量比较大。

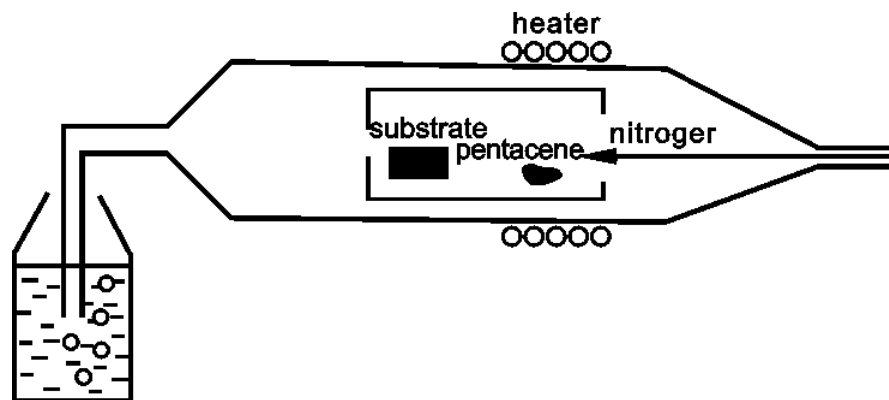
2. 氮气携带

设备简单，沉积区空间较小，并五苯的使用量少。

右侧的小管道用于通入高纯氮气，这样既可以携带已经蒸发的并五苯源到衬底表面沉积成膜，又起到了保护气体的作用，防止了其他活泼杂质气体与并五苯反应。

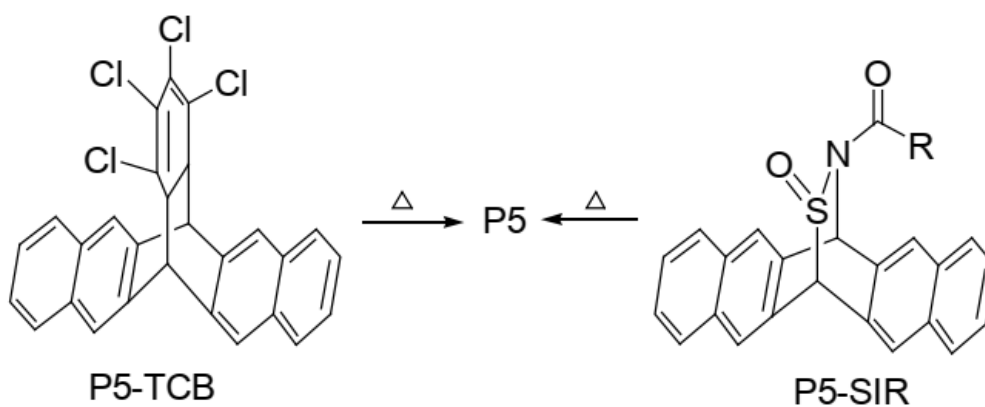
3. 前驱体法

可以先成膜，后加热分解生成并五苯。



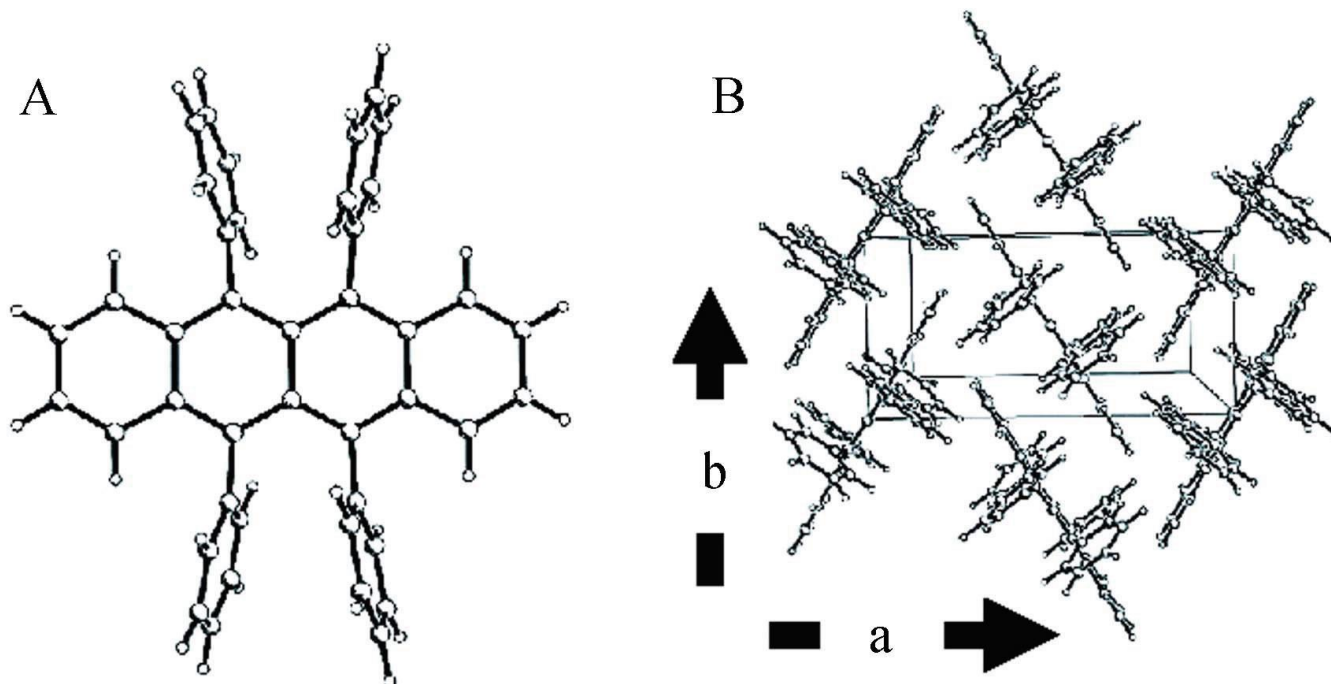
稠杂环芳香烃：并五苯

前驱体制备并五苯薄膜



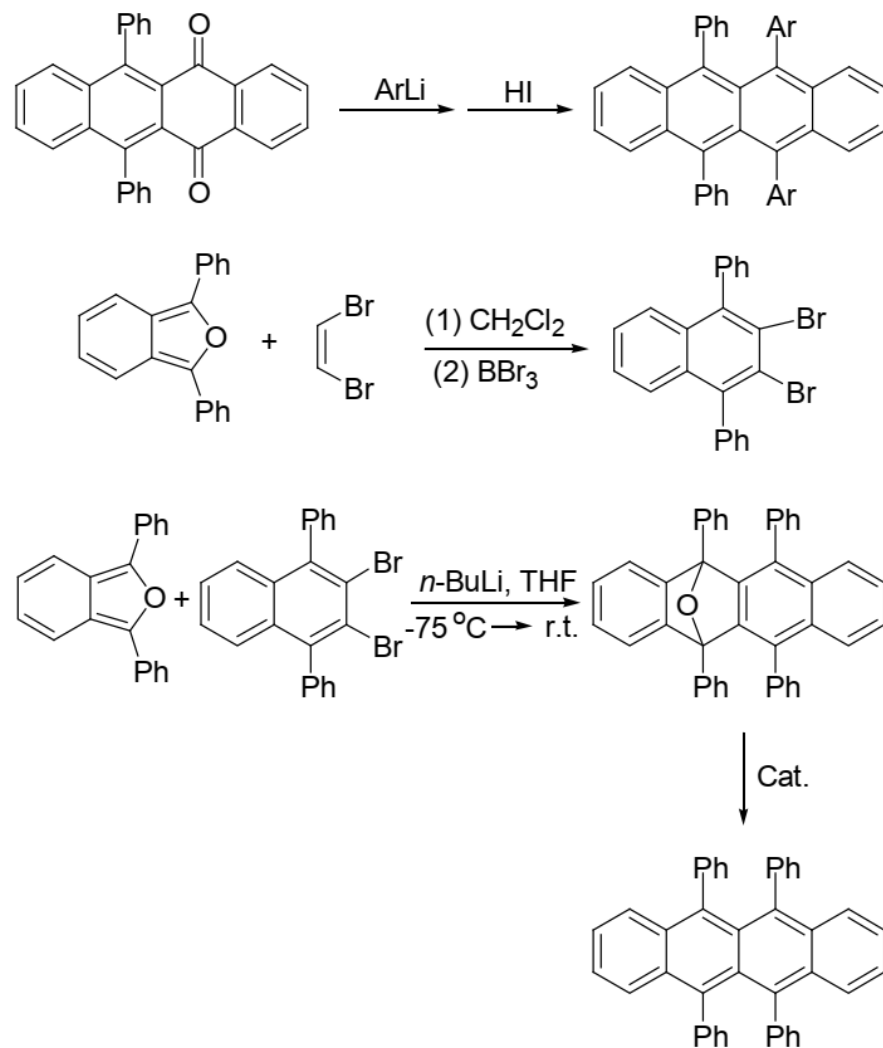
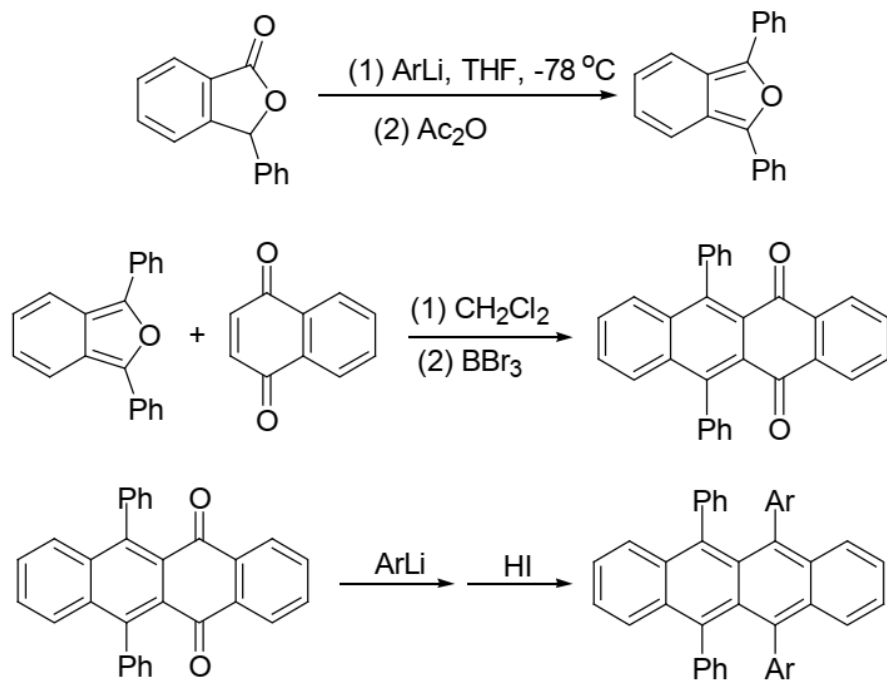
稠杂环芳香烃：红荧烯

红荧烯(Rubrene), 即 5,6,11,12-四苯基并四苯,
沿 b 轴方向的相邻平行红荧烯分子呈显著的面对面堆积, 电子 π - π 轨道
重叠部分显著增加, 分子间作用力更强。

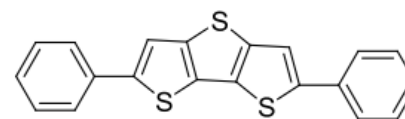
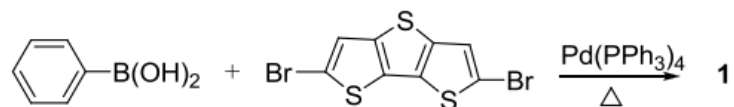


稠杂环芳香烃：红荧烯

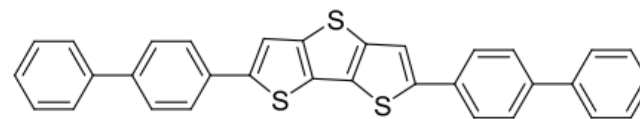
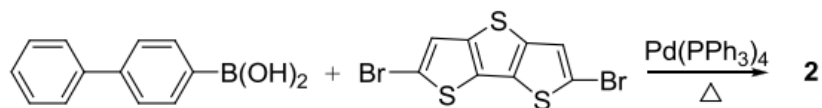
红荧烯的化学合成



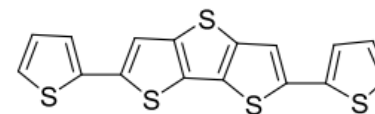
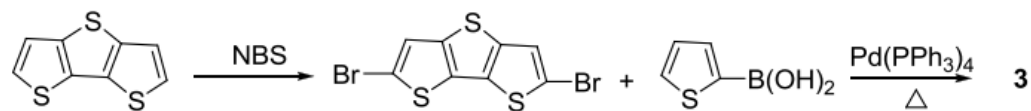
稠杂环芳香烃：并三噻吩



1



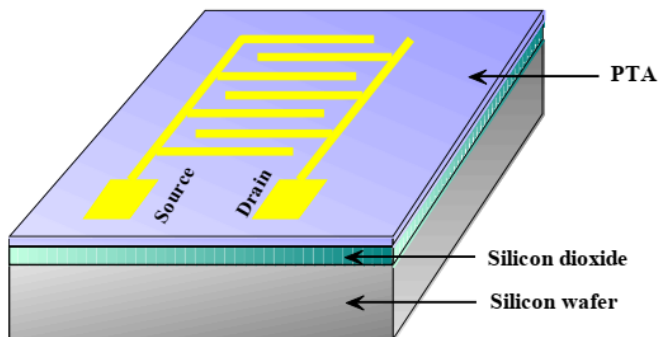
2



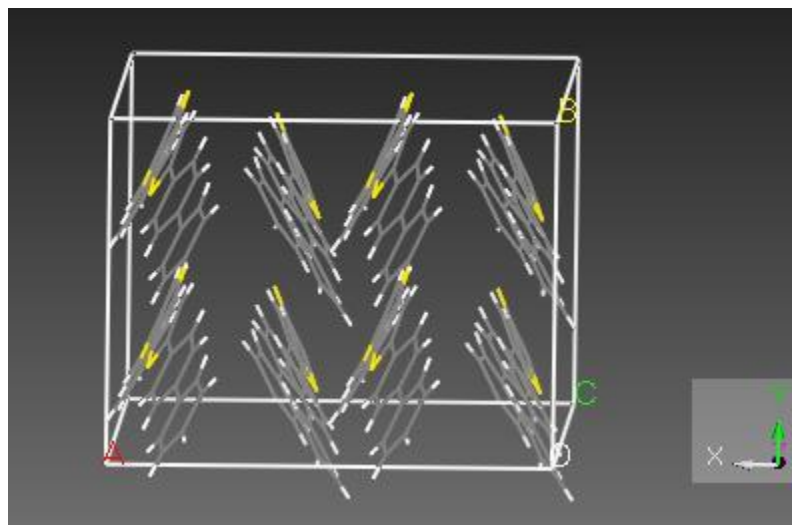
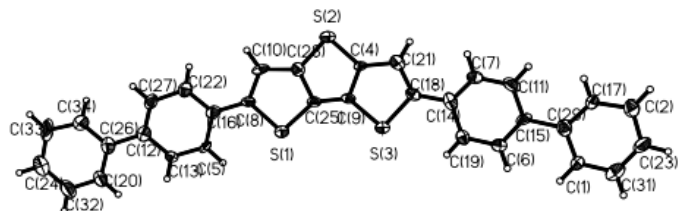
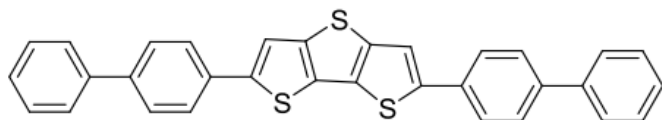
3

Compound	T_{sub} [°C]	Carrier mobility [cm ² V ⁻¹ s ⁻¹]	On/off ratio	Threshold voltage [V]
1	25	0.22	10 ⁴	-28.4
	70	0.42	5 × 10 ⁶	-23.4
2	25	0.1	4 × 10 ⁴	-15.4
	70	0.12	5 × 10 ⁵	-20.2
3	25	0.14	10 ⁴	3.6
	70	2.4 × 10 ⁻⁴	10 ²	22





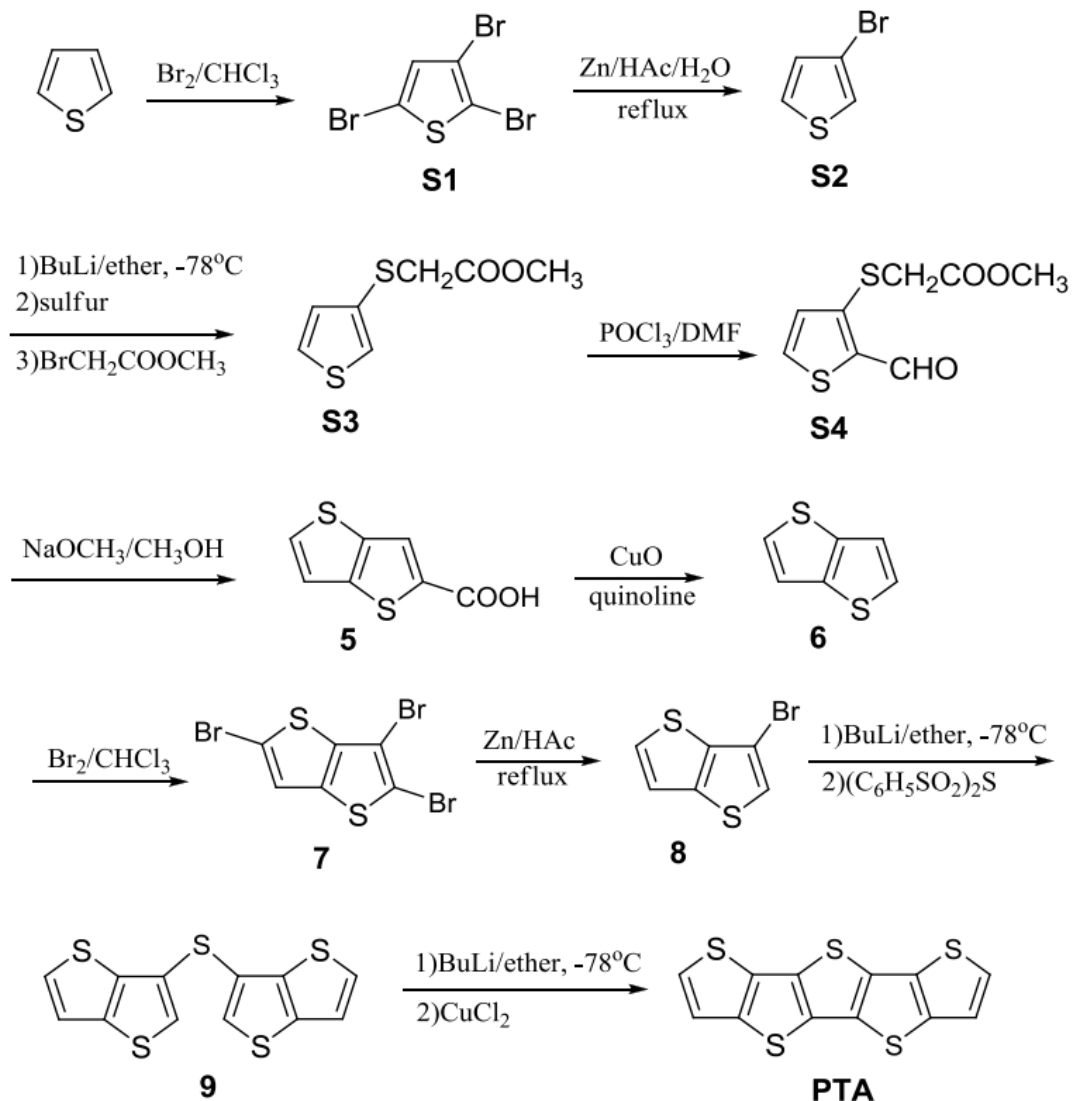
$T_{\text{sub}} (^{\circ}\text{C})$	Mobility (cm^2/Vs)	On/off ratio	Grain sizes (μm^2)
RT	0.0043	10^3 - 10^5	0.3×0.6
60	0.011	10^2 - 10^5	0.8×1.0
80	0.045	10^2 - 10^3	0.8×2.5
100	no field effect	-	-



High Mobility ($0.6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$)

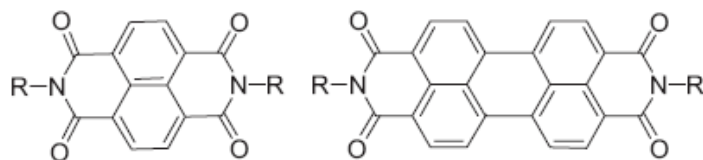
J. Am. Chem. Soc., **2005**, 127, 13281

稠杂环芳香烃：并三噻吩



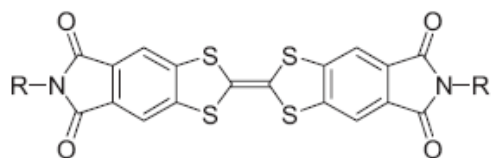
Synthetic routes of PTA

稠杂环芳香烃：四硫富瓦烯

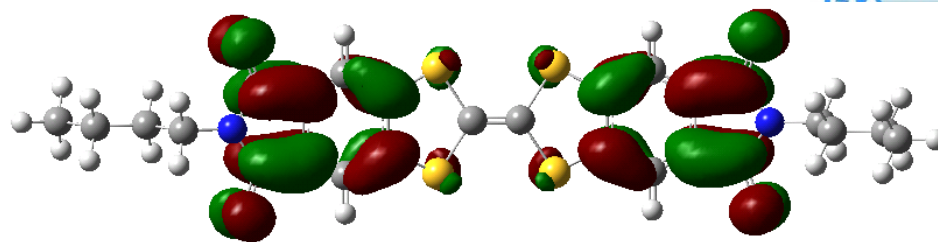


Naphthalene Bisimide

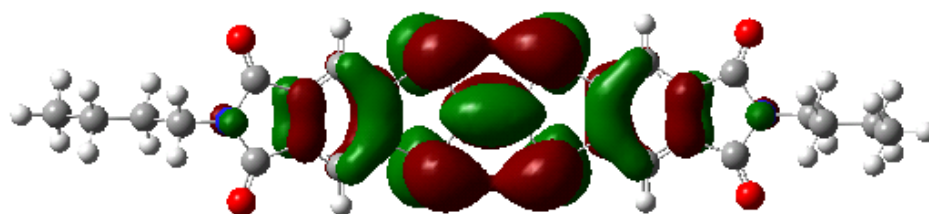
Perylene Bisimide



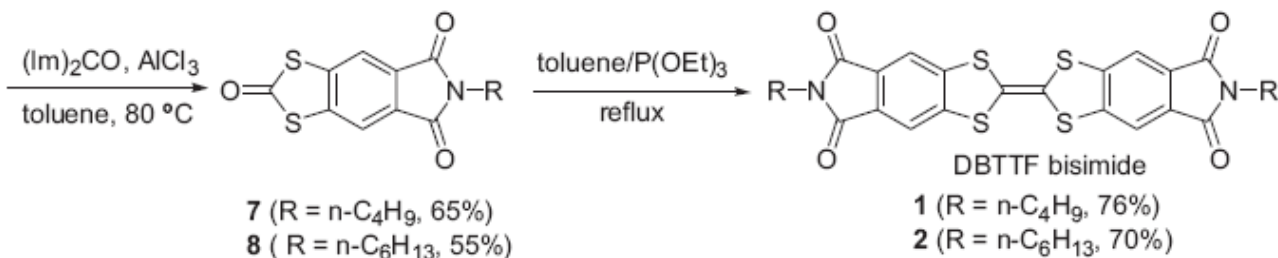
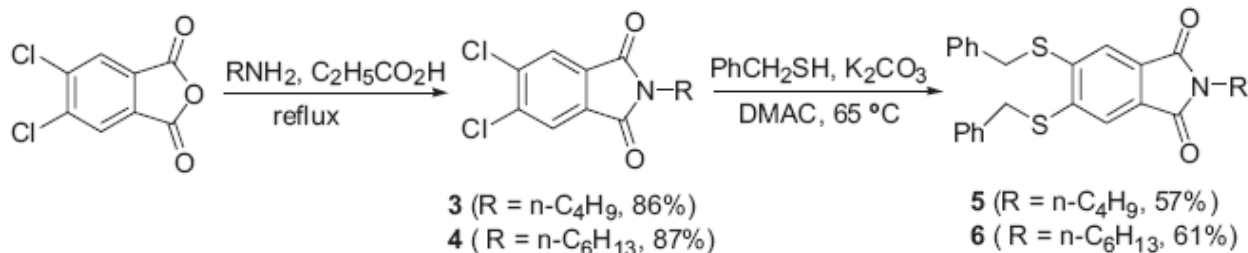
Dibenzotetrathiafulvalene Bisimide



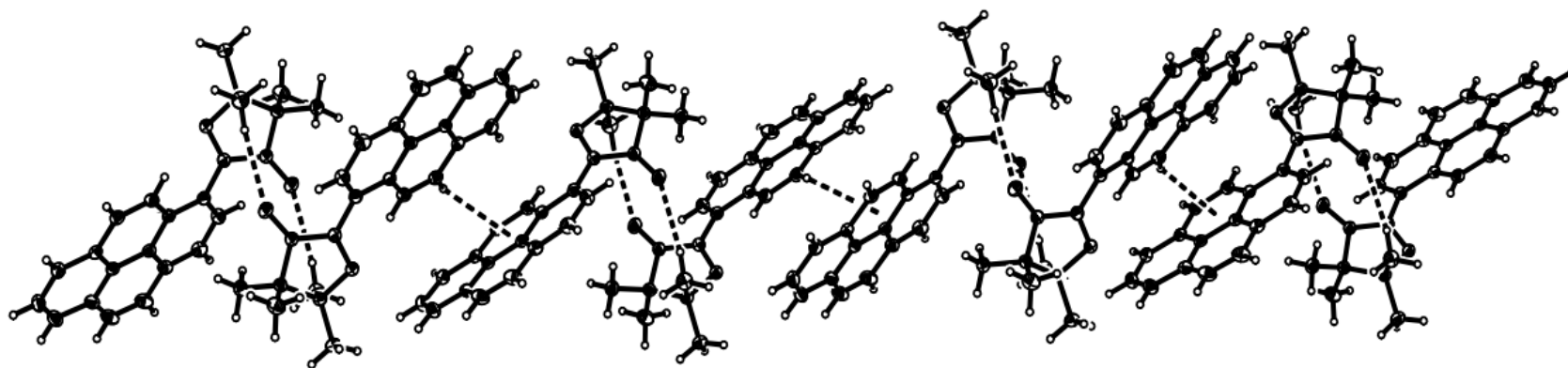
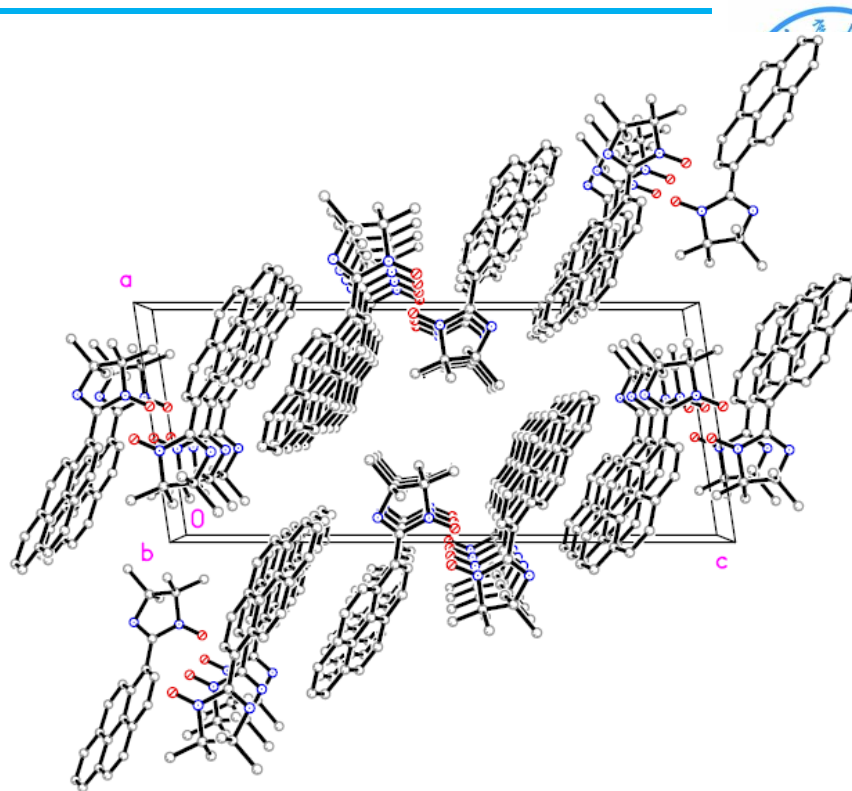
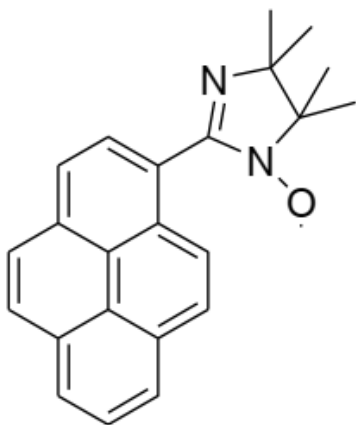
LUMO



HOMO



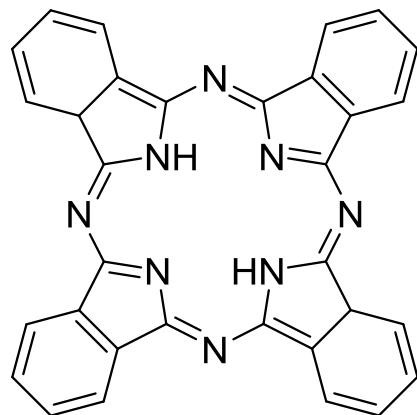
稠杂环芳香烃：自由基衍生物



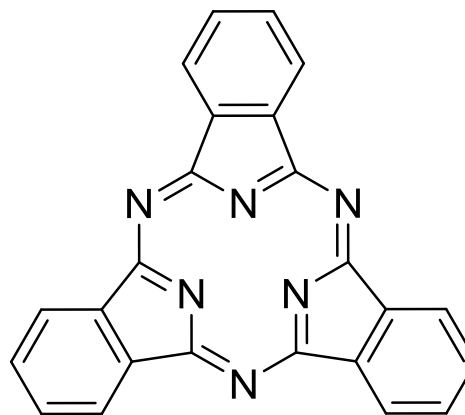
小分子TFT材料：酞菁

酞菁是在1907年Braum 和Tchemiac研究邻腈基苯甲酰胺的化学性质时偶然发现的。

酞菁由于其独特的光、电等性质，不断吸引科研人员的研究热情，到目前为止，对酞菁的研究已有 100 多年的历史。



酞菁
phthalocyanine

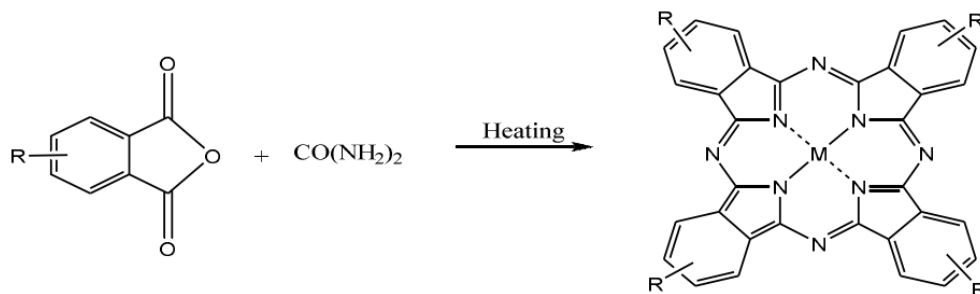


亚酞菁
subphthalocyanine

酞菁的合成

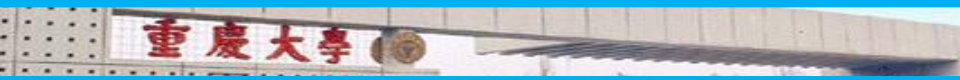
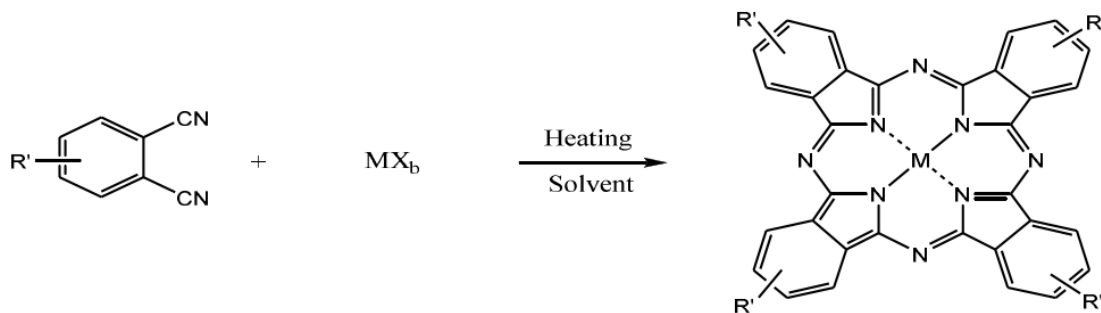
(1) 固相法

固相法即苯酐-尿素法，是通过苯酐或取代的苯酐、尿素、1,2,4-三氯苯与金属盐或金属氧化物在高温条件下反应制得；

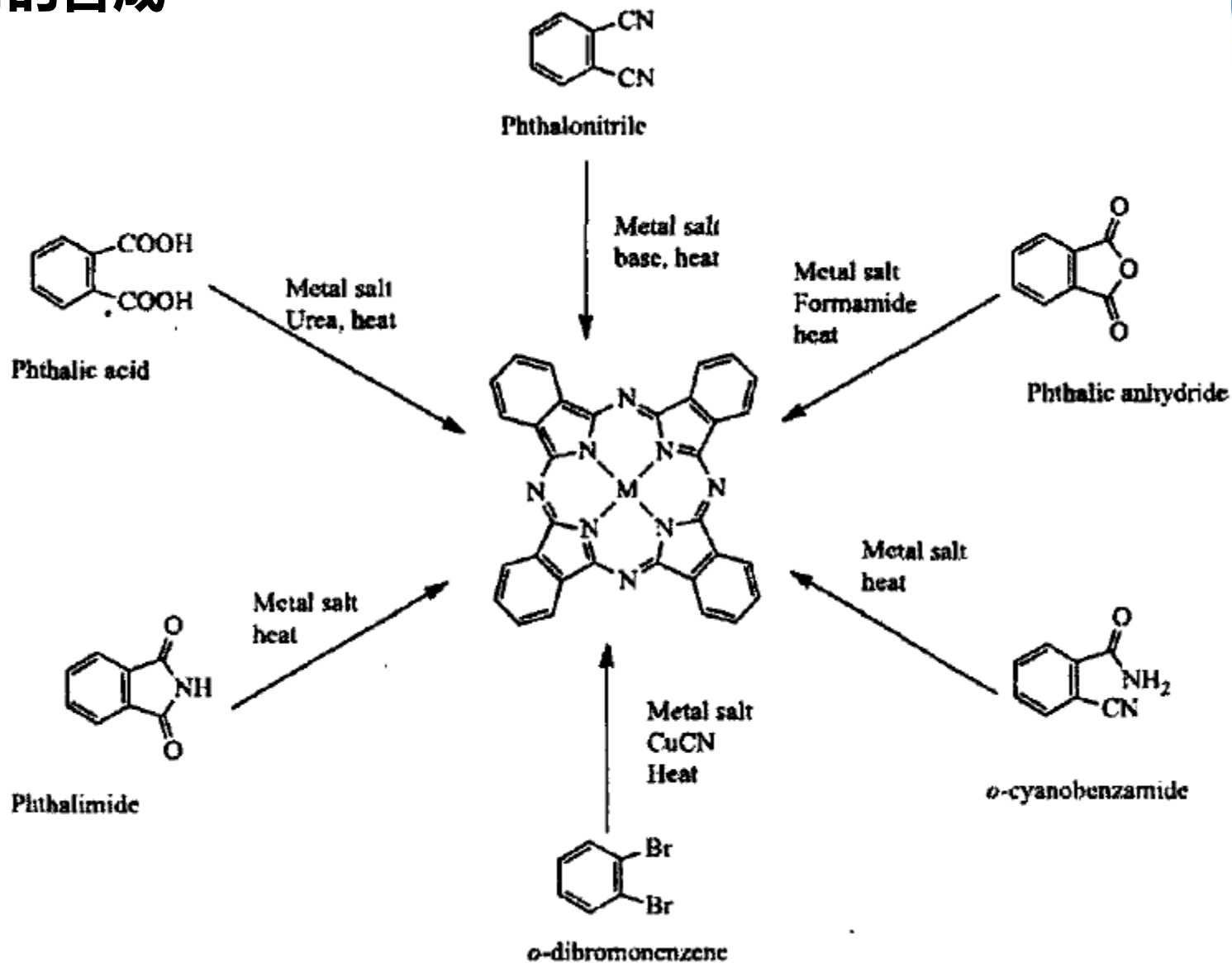


(2) 液相法

用邻苯二甲腈或者是它的衍生物、1,3-二亚胺基异吲哚啉或者是它的衍生物作原料与金属盐在高沸点溶剂中在氮气保护下反应生成。

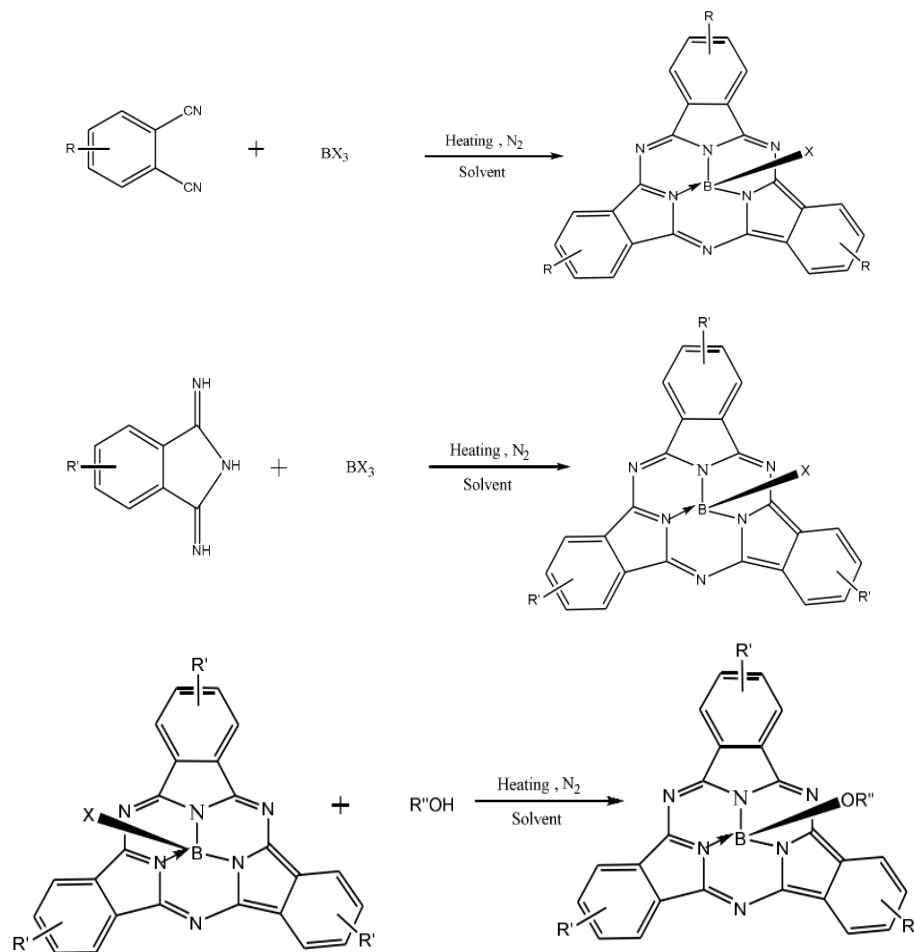


酞菁的合成



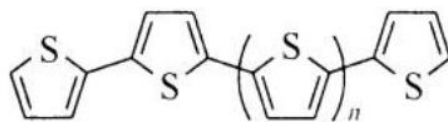
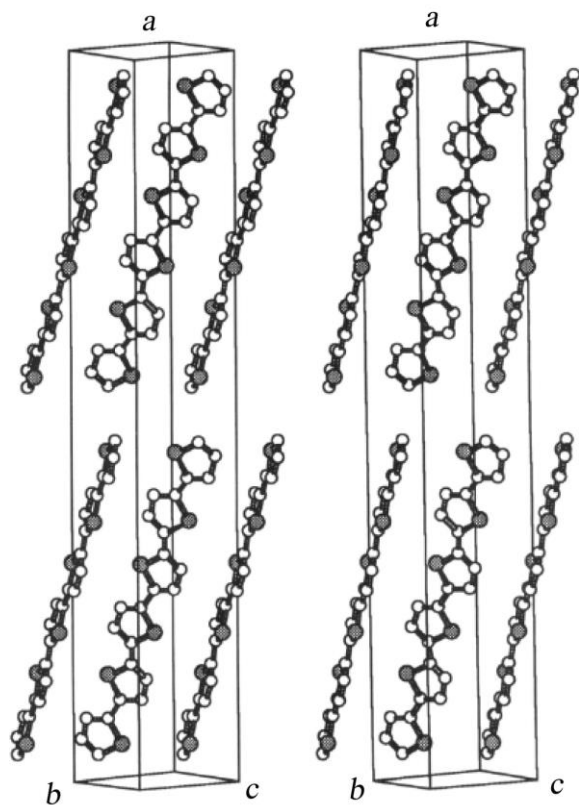
亚酞菁的合成

亚酞菁化合物的合成主要是用邻苯二腈及其衍生物或者 1, 3-二亚氨基异吲哚啉及其衍生物作原料，与三价的硼化合物在溶剂中加热发生环三聚反应生成。

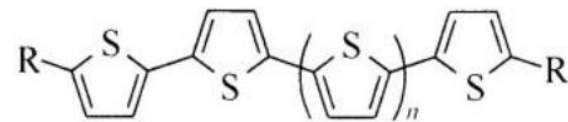


寡聚噻吩

在齐聚噻吩中相邻的噻吩单元呈锯齿型反式排列且相邻噻吩的 H 原子间几乎没有空间相互作用, 因此, 齐聚噻吩在固相下更容易形成高度平面的链结构和相邻分子间紧密的堆积



$n=1$	25
$n=2$	26
$n=3$	27
$n=5$	28

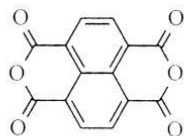


$R=C_6H_{13}$	$n=1$	29
	$n=2$	30
	$n=3$	31
	$n=5$	32

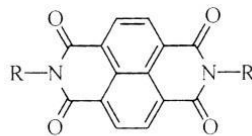
$R=C_{10}H_{21}$	$n=1$	33
	$n=2$	34
	$n=3$	35

六噻吩的晶胞堆积图

n型有机半导体材料




148

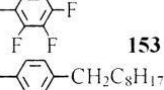


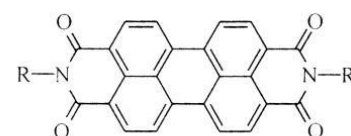
R =  149

R = C₆H₁₃ 150

R = C₈H₁₇ 151

R =  152

R =  153




R = C₅H₁₁ 154

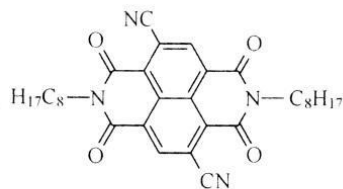
R = C₈H₁₇ 155

R = C₁₂H₂₅ 156

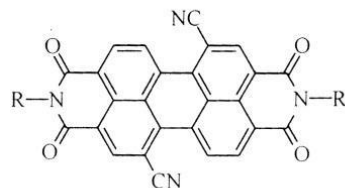
R = C₁₃H₂₇ 157

R = CH₂C₃F₇ 158

R =  159




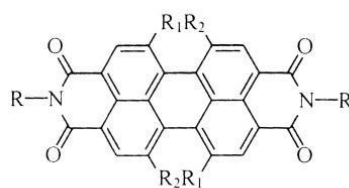
160



R = C₈H₁₇ 161

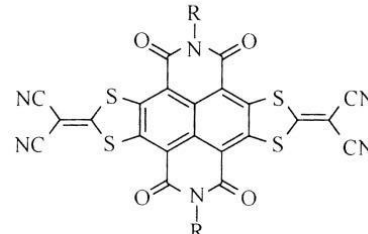
R = CH₂C₃F₇ 162

R =  163



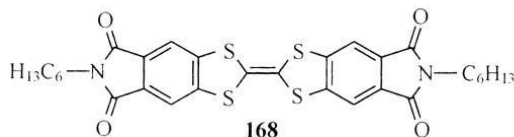
R = CH₂C₃F₇, R₁ = H, R₂ = F 164

R = H, R₁ = R₂ = Cl 165

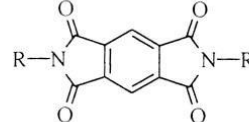


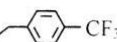
R = CH₂CH(C₁₀H₂₁)C₂₂H₂₅ 166

R = CH₂CH(C₈H₁₇)C₈H₁₇ 167



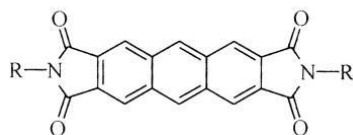
168




R =  169


R =  C₂H₄C₈F₁₇ 170

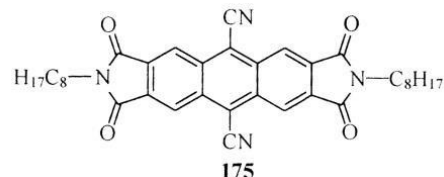
R = CH₂C₄F₉ 171



R = C₈H₁₇ 172

R =  173

R =  174

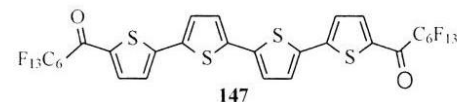
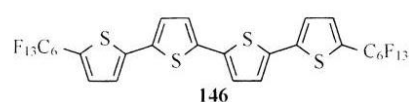
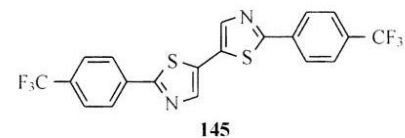
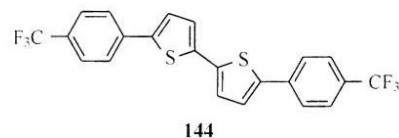
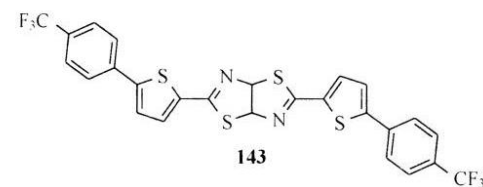
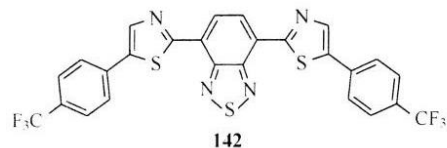
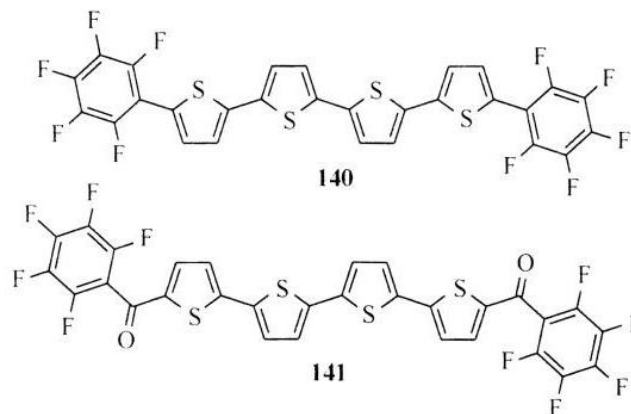
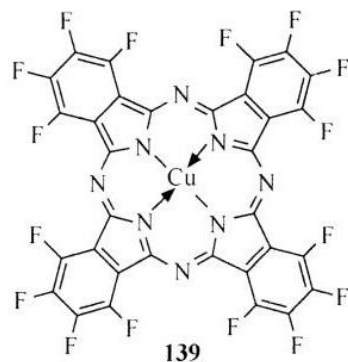
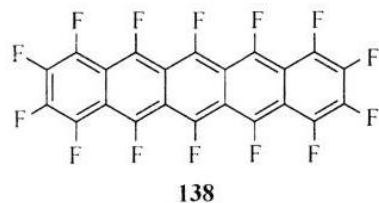


175

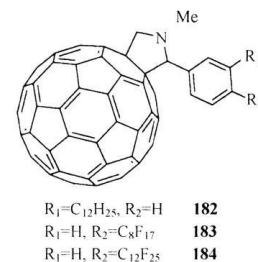
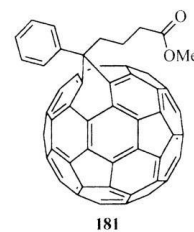
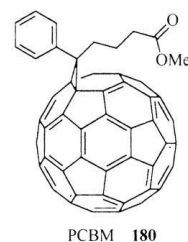
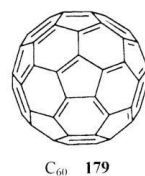
酸酐酰亚胺n型小分子材料

n 型有机半导体材料

含氟 n 型小分子材料

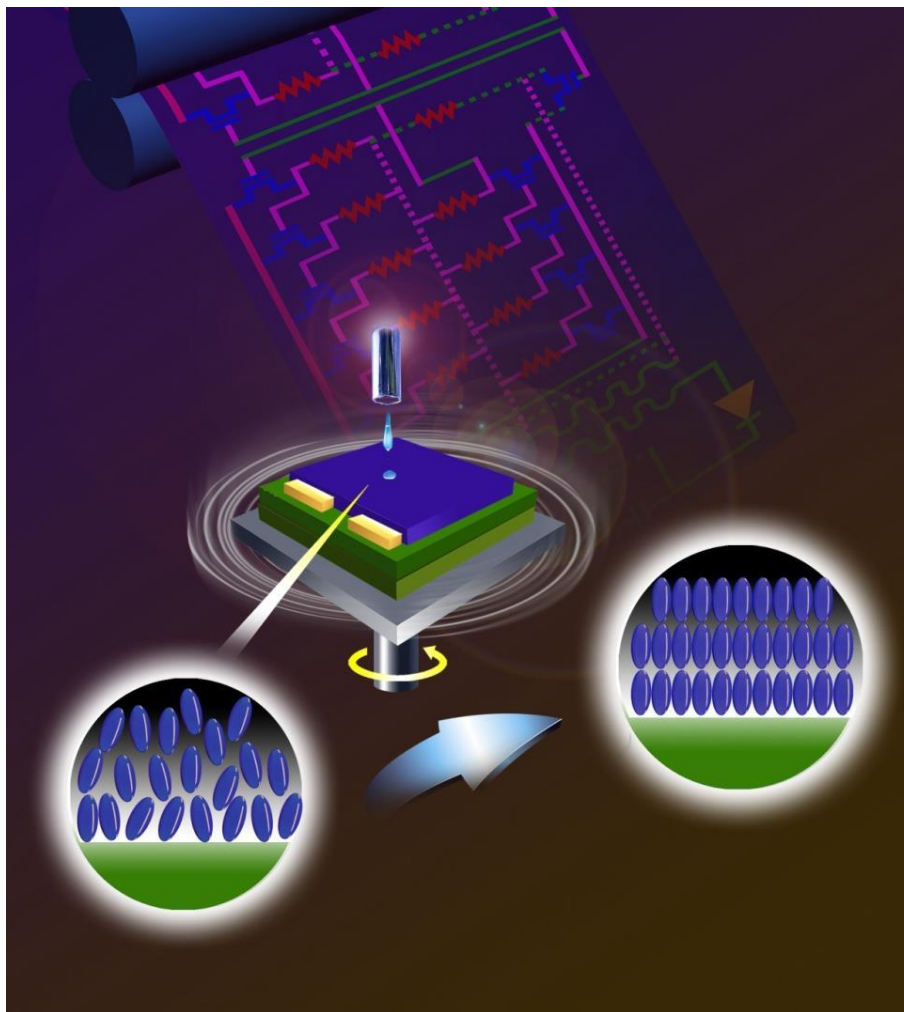


C_{60} 衍生物



n 型材料易氧化，对空气很敏感。

OTFT制备方法：旋转涂膜

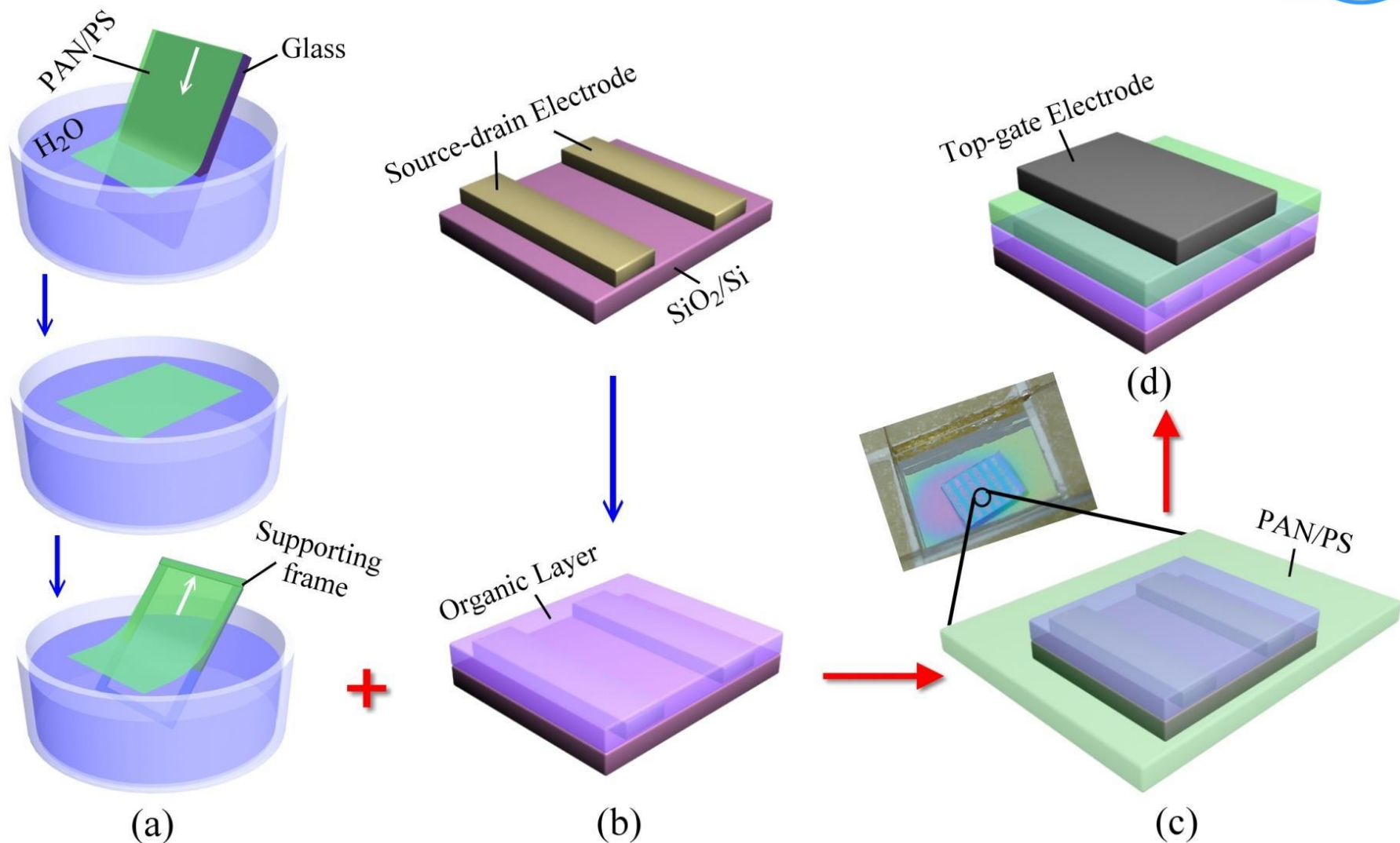


Adv. Mater., 2010, 22, 1273

44

Institute of Organic Chemistry Theory

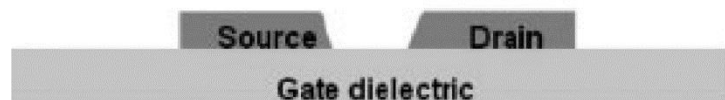
OTFT制备方法：叠层法



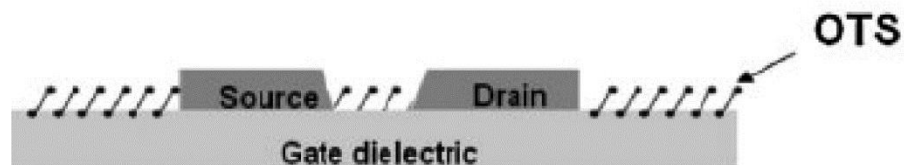
Adv. Mater., 2010, 22, 3537

OTFT制备方法：光刻法

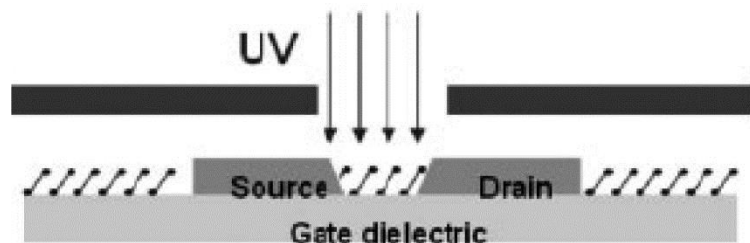
Process



Bottom contact structure



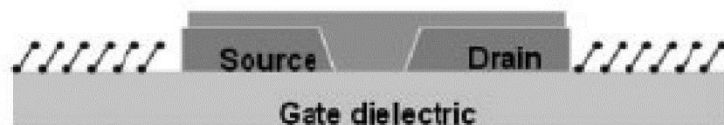
**Low surface energy treatment
octadecyltrichlorosilane (OTS)**



Quartz Mask



**Active area OTS
removed by quartz mask
and PFBT SAM treatment**



**Solution deposition of
organic active layer**

Chem. Rev., 2011, 111, 3358–3406



- 有机场效应晶体管的基本原理
- 有机场效应晶体管的代表性结构
- 有机场效应晶体管的评价
- 有机场效应晶体管用材料的结构特征及分子设计
- 有机场效应晶体管的常见制作方法

