

有机场效应晶体管及其集成电路研究进展

王宏^{①②}, 姬濯宇^①, 刘明^{①*}, 商立伟^①, 刘舸^①, 刘兴华^①, 柳江^①, 彭应全^②

① 中国科学院微电子研究所纳米加工与新器件集成技术实验室, 北京 100029;

② 兰州大学物理科学与技术学院, 兰州 730000

* E-mail: liuming@ime.ac.cn

收稿日期: 2008-11-21; 接受日期: 2009-03-19

国家重点基础研究发展计划(“973”计划)(批准号: 2006CB806204)和国家自然科学基金(批准号: 90607022, 60676001, 60676008, 60825403)

项目资助

摘要 有机场效应晶体管在低价、大面积、柔性电路中具有非常光明的应用前景, 因而受到科学家们及工业界的广泛关注. 近几年来, 有机场效应晶体管在材料、器件性能及电路集成方面都取得了长足的进展. 本文从有机场效应晶体管的材料、器件构筑、器件的工作原理、电路仿真与集成方面, 简单的综述了有机场效应晶体管及其集成电路的最新研究进展.

关键词

有机场效应晶体管
集成电路
电路仿真

1 引言

随着有机电子学/分子电子学的快速发展, 基于有机半导体的有机场效应晶体管的研究成为当前有机电子学/分子电子学研究的一个前沿热点. 与无机材料相比, 有机材料在低价、大面积、柔性电路^[1-4]中具有很多固有的优势. 例如, 其成膜工艺简单, 很容易用旋涂和蘸涂技术进行大面积制备, 或者沉积到柔性衬底上, 制备各种柔性器件和电路. 此外, 对于有机半导体材料, 人们可以通过改变分子结构很容易地实现对器件性能的调控, 从而可以根据器件的应用要求来设计有机半导体材料. 基于上述各方面的优势, 自Tsumura等人^[5]在 1986 年首次报道有机场效应晶体管(OFETs)以来, 有机场效应晶体管的研究在短短的十几年间获得了快速的发展. 目前, 已有多种基于有机半导体材料的器件迁移率超过在液晶显示、传感器、低端电路方面广泛应用的非晶硅薄膜器件的迁移率^[6-14]. 2007 年, PolyIC推出的有机 13.56 MHz RFID电路, 以P3AT为半导体材料, 采用打印的

方法, 制备了可以存储 64 位数据的射频标签, 虽然该元件的储存和处理容量虽不能与市面上的硅晶片竞争, 却展示了有机器件集成电路广泛的应用前景. 本文从有机场效应晶体管的材料、器件构筑、电路仿真与集成方面, 简单的综述了有机场效应晶体管及其集成电路的最新研究进展.

2 有机场效应晶体管的器件结构及其器件物理

2.1 有机场效应晶体管的结构

有机场效应晶体管沿用了类似于无机半导体有源材料的绝缘栅场效应结构, 但由于有机材料的特性, 又与传统的无机材料场效应晶体管有所不同. 根据源、漏电极与有机半导体位置的不同, 分为底接触和顶接触 2 种结构(图 1(a)和(b)). 在顶接触结构中(图 1(a)), 半导体层淀积在绝缘层之上, 在半导体层上面再生长金属电极形成源漏接触, 顶接触结构的器件由于电极与有机层接触良好, 因此具有非常好的性

引用格式: 王宏, 姬濯宇, 刘明, 等. 有机场效应晶体管及其集成电路研究进展. 中国科学 E 辑: 技术科学, 2009, 39(9): 1495—1505

Wang H, Ji Z Y, Liu M, et al. Advances in organic field-effect transistors and integrated circuits. Sci China Ser E-Tech Sci, 2009, 52(11): 3105—3116, doi: 10.1007/s11431-009-0238-6

能, 但顶接触的器件一般通过掩模版淀积源漏电极, 器件沟道很难做到很小, 同时在电路应用中, 做过孔形成互连时会破坏有机半导体层从而影响器件性能. 底接触结构(图 1(b)所示)的器件是在电路中最常用的一种结构, 底接触结构中, 源漏电极在绝缘层与有机半导体之间, 可以通过传统的光刻工艺图形化源漏电极, 因此器件沟道长度可以做到 $1\ \mu\text{m}$ 以下, 但底接触的器件由于存在绝缘层, 电极和有机半导体的三相交汇点, 源漏电极与半导体层接触不良, 严重影响了器件性能. 图 1(f)所示为垂直型结构, 这种结构沟道长度由有源层的厚度决定, 可以做到很小, 能有效提高器件的性能. 解决了有机薄膜晶体管迁移率低, 不适合工作在高频下的问题.

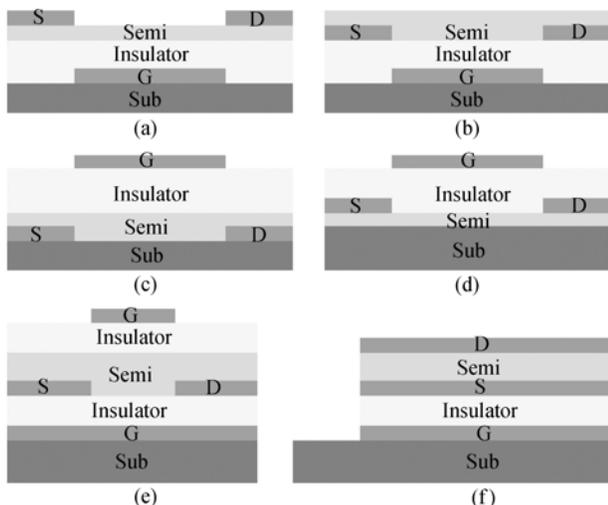


图 1 器件结构示意图

(a) 顶接触结构; (b) 底接触结构; (c) 顶栅顶接触结构; (d) 顶栅底接触结构; (e) 双栅结构; (f) 垂直结构

一般情况下, 有机半导体对周围环境比较敏感, 不论顶接触还是底接触器件在空气中放置一段时间性能都会退化, 顶栅结构的器件(图 1(c)和(d))可以很好的解决这个问题, 与以上 2 种结构的器件相反, 顶栅结构的器件栅电极是最后淀积上去的, 而有机半导体层被衬底和绝缘层以及电极包裹, 器件在空气中非常稳定, 但由于在有机层上面淀积绝缘层时对有机半导体的破坏导致顶栅结构的器件性能很差. 最近, 一种新型的双栅结构 OFETs(图 1(e))被报道, 当底接触结构的器件制备完成, 在有机半导体层上面再淀积一层栅介质层, 最后生长顶栅电极, 双栅结

构的 OFETs 就制作完成. 这种结构的器件可以通过栅调节开启电压以及开态电流, 在有机反相器中很有应用价值^[15].

2.2 有机场效应晶体管的器件物理

场效应晶体管是一种通过电场调控固体材料导电能力的有源器件. 20 世纪 30 年代, 德国科学家 Lilienfeld^[16]首先提出了场效应晶体管的原理. 而在 OFETs 中, 载流子积累模型被用来表述器件的传输特性, 在 p 型器件中, 当栅极(gate)没有外加电压时, 有机半导体层中的载流子密度很小, 通过源极(source)和漏极(drain)之间的电流很小, 器件为关态状态. 当栅极加负电压 V_{GS} 时, 在有机半导体层和绝缘层界面处形成空穴积累层, 从而形成导电沟道, 在源漏电压 V_{GS} 作用下空穴从源极注入漏极, 此时器件为开态. 由于半导体层/绝缘层界面处陷阱电荷的存在, 只有当 V_{GS} 大于开启电压 V_{TH} 才能使器件处于开态, 在 $V_{GS} > V_{TH}$, V_{DS} 较小时源漏电流随着 V_{DS} 的增加而线性的增加, 这一区域为线性区, 当 V_{DS} 增加到一定值, 源漏电流就会达到饱和值, 不再随 V_{DS} 的增加而增加, 器件进入饱和区. 对于 n 型 OFETs 而言, 其主要载流子为电子, 所加电压正好与 p 型相反.

表征场效应晶体管性能的主要参数包括载流子迁移率(μ)、阈值电压(V_{TH})、电流开关比(I_{on}/I_{off})和亚阈值斜率(S). 迁移率是指单位电场下电荷载流子的平均漂移速度, 它反映了在不同电场下空穴或电子在半导体中的迁移能力. 阈值电压 V_{TH} 是用来度量场效应晶体管中产生使其导电沟道开启所必需的静电诱导电荷的栅极电压, 反应了半导体层/绝缘层界面处陷阱电荷的数量. 亚阈值斜率 S 是用来表征场效应晶体管由关态切换到开态时电流变化的迅疾程度, 可以用 $S = V_{GS} / \log I_D$ 来表述. 以上参数可以从以下等式中提取: 1) 为饱和区特征曲线; 2) 为线性区特性曲线.

$$I_D = \mu C_i \frac{W}{L} \left[\frac{(V_{GS} - V_{TH})^2}{2} \right], \quad (1)$$

$$I_D = \mu C_i \frac{W}{L} \left[(V_{GS} - V_{TH}) V_{DS} - \frac{V_{DS}^2}{2} \right], \quad (2)$$

其中, W 和 L 分别为器件的沟道宽度和长度, C 为栅绝缘层的介电常数.

在电路应用中, 当有机半导体材料的迁移率达到 $1\sim 1.5\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, 开关比达到 10^6 , 阈值电压接近于 0, 就完全可以和非晶硅竞争, 然而目前所报道的大多数有机材料的性能还没有达到这个水平.

3 有机场效应材料

半导体材料是有机场效应晶体管的核心部分, 对器件的性能有着至关重要的影响. 近 20 年, 研究人员在合成新的高性能场效应半导体材料方面以及探索材料结构与性质关系方面做了大量工作, 并且已经取得了一系列有益的进展. 目前已经报道的有机半导体已达几百种, 优秀的场效应材料一般有较大的 π 共轭体系, 较强分子间作用以及合适的能级结构, 前两者决定了载流子传输性能, 而能级结构会很大程度上影响载流子的注入和材料在空气中的稳定性. 根据沟道内传输的电荷载流子的性质不同, 可以把场效应晶体管的材料分为 p 型和 n 型, 在 p 型材料中传输的载流子是空穴, 在 n 型材料中传输的载流子是电子. p 型材料是人们研究比较多的一类材料, 目前已经取得很大的进展, 但是 n 型材料的发展相对滞后, 远远跟不上 p 型材料的发展, 为目前场效应晶体管材料研究中的一个重点.

3.1 p-型半导体材料

目前大部分报道的有机半导体材料是 p 型材料, p 型小分子半导体材料主要包括并苯类、噻吩类、酞菁类、三苯胺类、TTF 类等^[17]. 图 2 给出了常见的 p 型材料的分子结构, 图 3 给出了 p 型 OFETs 的特征曲线(基于并五苯材料), 其中并五苯是 p 型半导体的明星分子, 在 1997 年 Lin 等人^[9]报道的并五苯多晶薄膜的迁移率已高达 $1.5\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, 目前并五苯薄膜的最高迁移率为 $5\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ^[10], 而并五苯单晶的迁移率已达到 $40\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ^[18]. 酞菁类材料本身具有优异的光电性能以及非常好的稳定性, 在场效应领域被广泛研究. Clarisse 等人^[19]在 1988 年首先报道了基于双酞菁的场效应晶体管, 迁移率为 $10^{-3}\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$. 1996 年, Bao 等人^[20]报道了酞菁铜的场效应性质, 迁移率达到 $0.02\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, 这是酞菁类场效应晶体管领域的重大进展. 长春应化所的闫东航等人^[21]在 2004 年报道的基于酞菁铜和酞菁钴的夹心型器件迁

移率达到 $0.11\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$. 2007 年, 中科院化学所报道的基于酞菁氧钛薄膜的迁移率达到 $10\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ^[21]. 溶液法成膜的聚合物分子一直是制备大面积低成本器件的最佳选择, 目前聚合物场效应材料的性能已经得到明显的提高, Ong 等人^[22]合成的 PQT-12 分子的场效应迁移率在 $0.1\sim 0.2\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$. 最近, McCulloch 等人^[23]合成了噻吩与并二噻吩的共聚物, 迁移率达到了 $0.6\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$. 2007 年, Ebata 等人^[18]用溶液法制备的 BTBT 衍生物, 其迁移率达到 $2.7\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$.

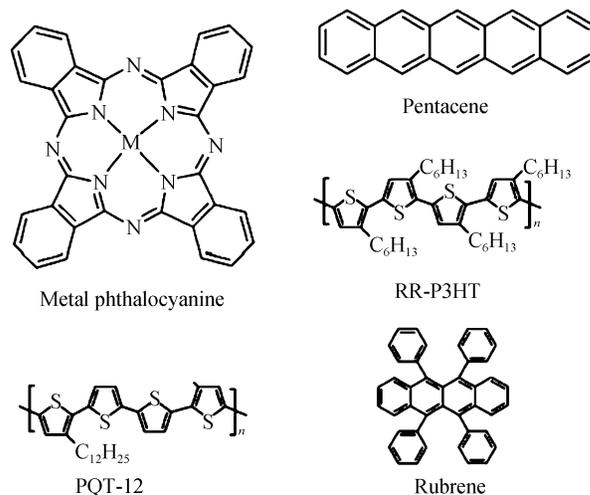


图 2 几种性能优异的 p 型有机材料的分子结构

3.2 n-型半导体材料

n 型器件和 p 型器件可构筑互补型电路, 进而有效降低有机电路的功耗, 提高工作速度等, 因此开发高性能的 n 型材料具有重要的意义. 然而由于 n 型材料的稳定性差, n 型材料的发展远远落后于 p 型材料, 目前, 优异的 n 型材料主要有以下几种. 图 4 列出了一些常用的 n 型材料的分子结构. 图 5 为典型的 n 型 OFETs 的特征曲线(全氟代酞菁铜).

Bao 等人^[24]通过在酞菁环上引入强的拉电子基团例如氟基, 氰基以增强电子注入, 获得了以全氟代酞菁铜为代表的一系列 n 型酞菁化合物, 而且这一类化合物表现出很好的空气稳定性, 其中全氟代酞菁铜显示很好的场效应性能, 其薄膜的最高电子迁移率为 $0.03\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, 单晶的最高迁移率达到 0.35

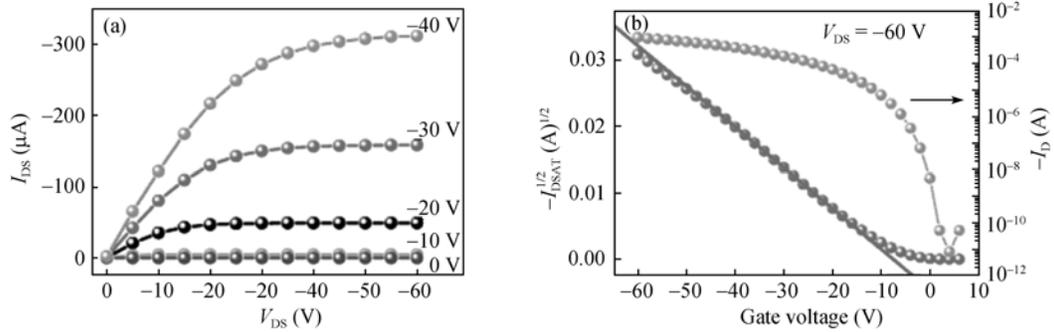


图3 典型的p型OFETs的I-V特性, 以并五苯为半导体材料, 沟道长度和宽度分别为 10 μm和 1.4 mm^[11]

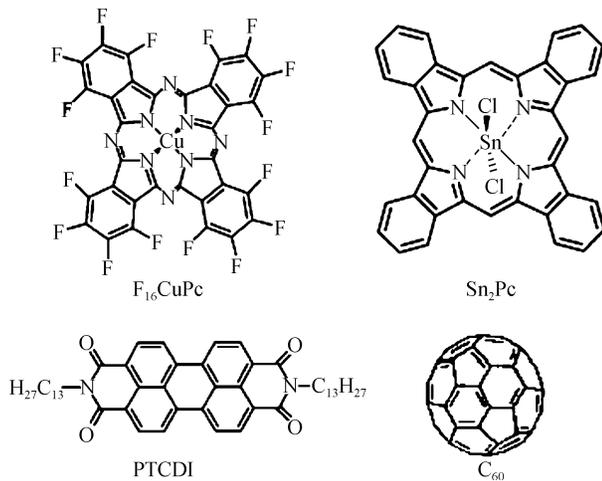


图4 几种性能优异的 n 型有机材料的分子结构

$\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ^[25], 长春应化所闫东航报道的二氯酞菁锡在空气中的电子迁移率达到 $0.3 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ^[26]. 富勒烯及其衍生物具有很好的n型传输特性, Itaka等人^[27]报道了在沉积C₆₀之前先沉积一薄层并五苯作

为缓冲层, C₆₀的迁移率达到 $5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. 茚酞胺衍生物是另一类研究比较广泛的n型半导体, Malenfant等人^[28]报道了PTCDI-C8化合物的迁移率为 $0.6 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, Chesterfield等人^[29]把这一材料的迁移率提高到 $1.7 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. 但是总体而言, n型材料的种类还是偏少, 这使得n型材料的研究成为有机半导体研究的重点.

4 有机场效应晶体管的绝缘层材料

绝缘层是场效应晶体管的基本结构单元之一, 在场效应器件工作时, 电荷主要在半导体与绝缘层界面上积累并传输, 因而绝缘层的化学结构、介电性质对器件性能具有至关重要的影响. 目前用于场效应晶体管的绝缘层材料有很多, 其中无机绝缘层和有机绝缘层为最广泛的两类.

二氧化硅是目前场效应晶体管中普遍采用的绝缘层, 由于二氧化硅表面存在一定的缺陷且与有机半导体相容性较差, 不利于获得高的场效应性能. 一

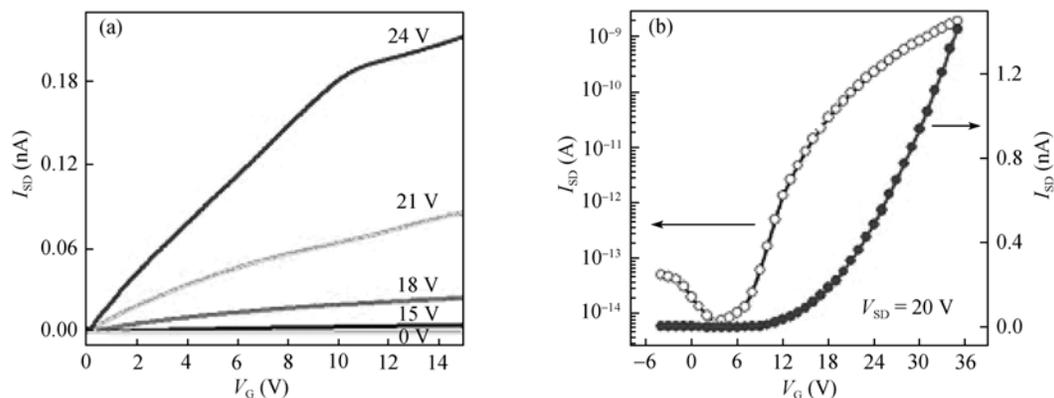


图5 典型的n型OFETs的I-V特性曲线, 全氟酞菁铜为半导体材料, 沟道长度为 11.6 μm, 沟道宽度为 183 nm^[25]

般通过在二氧化硅表面组装单分子层例如十八烷基三氯硅烷(OTS)和六甲基二硅氮烷(HMDS)来优化改善器件性能. 但是基于二氧化硅的绝缘层的器件的操作电压一般比较高, 因此, 寻求适用于有机场效应晶体管的高介电常数的无机绝缘层材料是科研工作者关注的热点.

虽然传统的无机绝缘材料已被广泛研究, 但无机绝缘层制备工艺复杂、价格昂贵、不适用于柔性电路的集成. 相比而言, 有机聚合物材料可以采用廉价的溶液方法(旋涂、滴铸、打印等)制备, 而且聚合物的结构和化学物理性质可以通过改变单体、聚合物反应条件以及成膜条件等进行控制, 因此受到人们广泛关注. 多种有机绝缘层已被报道, 如聚酰亚胺(PI)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、苯并环丁烯(BCB)、聚乙烯苯酚(PVP)、聚苯乙烯(PS)、聚乙烯醇(PVA)、聚四氟乙烯(PTFE)、硅基倍半氧烷树脂(SR)等, 图 6 为几种常见的聚合物绝缘层的分子结构示意图. 上述聚合物绝缘层主要是通过溶液成膜方法制备的, Klauk 等人^[30]采用单分子绝缘层制备了超低功耗的有机互补电路, 这一单分子绝缘层具有很低的漏电, 操作电压小于 1.5 V, 通过自组装的方法可以获得品质优异的绝缘层, 相信这一方法在有机场效应领域会有广阔的应用前景.

5 有机场效应晶体管的制备

用于 OFETs 有机材料的加工工艺在近几年取得

了很大的进展, 有机半导体器件性能的提高也得益于制备工艺的进步, 除了传统的光刻、蒸发工艺, 旋涂、蘸涂和打印工艺等也广泛应用于有机半导体加工方面. 目前, 用于 OFETs 制备的工艺主要包括真空镀膜、L-B 膜技术、溶液法沉积和印章或微接触打印法.

5.1 真空镀膜

真空镀膜是目前最常采用的一种制备工艺, 在高真空状态下对有机半导体材料进行升华再沉积到衬底表面, 选用合适的衬底温度和蒸发速率, 可以形成一定厚度的高度有序的有机半导体薄膜, 真空蒸镀形成的有机半导体膜的均匀性、有序度等方面都比其他方法形成的膜要好, 但真空镀膜一般只能用于小分子材料, 而聚合物不能采用这种方法成膜, 而且真空镀膜设备比较昂贵.

5.2 L-B 膜技术

L-B 膜技术可以在分子水平精确控制膜的结构与厚度, 因此可以形成超薄的高度有序的薄膜, 用这种方法, 可以形成无缺陷的单分子层的膜, 但这种技术只能用于包含疏水链和疏水端基的分子材料, 这一点使的大多数材料不能用这种方法制备, 从而限制了它的大范围应用.

5.3 溶液法沉积

旋涂是一种非常有效的形成聚合物薄膜的方法,

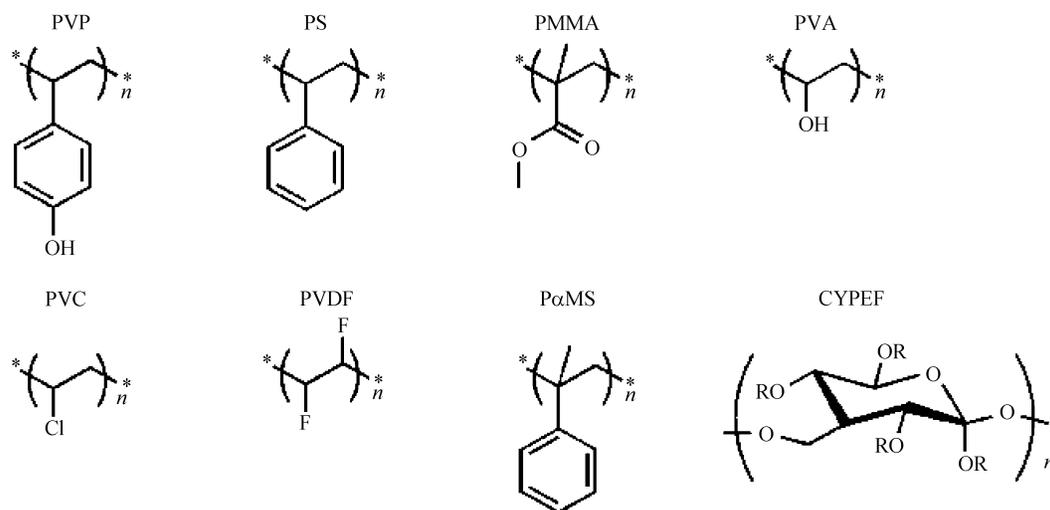


图 6 常见的几种聚合物绝缘层的分子结构

在衬底上滴上溶液, 以一定速率旋转, 当溶剂挥发完后就可以形成有序的薄膜, 这种方法要求有机材料有好的溶解性, 溶液法沉积大大提高了OFETs的制备效率同时减小了成本, 是一种很有应用前景的制备工艺.

5.4 微接触打印法

在传统的硅工艺中, 光刻是最常用的微加工工艺, 但这种方法对于低端的有机材料来说成本有些高, 同时光刻工艺对有机半导体薄膜会产生一定影响, 微接触打印法是采用弹性印章, 在衬底上形成图形化的自组装层, 因此这种方法正迅速的成为微细图形化的重要方法同时在电子工业行业很有应用前景.

6 有机场效应晶体管及其集成电路仿真模型

有机射频标签已经进入实际应用阶段, 随着OFETs性能的提高和便宜的印刷电路技术的发展, 有机电路的应用会更加广泛, 为了避免进行反复实验, 与传统硅基电路一样, 建立有机电路的仿真模型很有必要. 近年来有多种基于OFETs的数学模型被建立, 但通过利用现有的模拟无机电路的软件来准确的模拟有机电路更具应用价值, Bartzsch等人^[31]建立了用于仿真OFETs和有机电路的AIM-SPICE模型.

6.1 器件模型

OFETs的源漏电流 I_D 可以表示为外加源漏电压 V_{DS} 和栅电压 V_{GS} 的函数, 如下式所示,

$$I_D = \begin{cases} 0, & |V_{DS}| < |V_{TH}|, \\ \mu \cdot \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{t_{ox}} \cdot \frac{W}{L} \cdot V_{DS} \left(V_{GS} - V_{TH} - \frac{V_{DS}}{2} \right), & |V_{GS} - V_{TH}| > |V_{DS}|, \\ \mu \cdot \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{t_{ox}} \cdot \frac{W}{2L} \cdot (V_{GS} - V_{TH})^2, & |V_{GS} - V_{TH}| < |V_{DS}|, \end{cases} \quad (3)$$

其中, μ 为迁移率, t_{ox} 与 ϵ_r 分别表示绝缘层的厚度和介电常数, V_{TH} 为器件的阈值电压, W 和 L 分别表示器件的沟道宽度和长度, 由于有机半导体的特性与非晶硅的性质类似, 因此可以用Lee等人^[32]提出的用于非晶硅器件的模型来描述OFETs, 在这个模型中, 源漏电流 I_D 可以表示为 2 部分,

$$I_D = I_{leakage} + I_{ab}, \quad (4)$$

$I_{leakage}$ 表示有机半导体固有的电导性, 而 I_{ab} 表示在载流子积累状态下的电流, I_{ab} 由载流子浓度 n_s 决定, 载流子浓度 n_s 由自由载流子浓度 n_{sa} 和深陷阱载流子 n_{sb} 决定,

$$n_s = \frac{n_{sa} \cdot n_{sb}}{n_{sa} + n_{sb}}, \quad (5)$$

自由载流子浓度 n_{sa} 由下式计算可得,

$$n_{sa} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r \cdot V_{gte}}{e \cdot t_{ox}} \left(\frac{V_{gte}}{VAA} \right)^{GAMMA}, \quad (6)$$

其中, e 为单位电荷, VAA 为场效应迁移率的特征电压, $GAMMA$ 为迁移率幂律参数, V_{gte} 由下式给出,

$$V_{gte} = \frac{VMIN}{2} \times \left[1 + \frac{V_{gt}}{VMIN} + \sqrt{DELTA^2 + \left(\frac{V_{gt}}{VMIN} - 1 \right)^2} \right], \quad (7)$$

其中, $VMIN$ 为收敛系数, $DELTA$ 为跃迁宽度参数,

$$V_{gt} = V_{GS} - V_{TH}. \quad (8)$$

一种计算非晶硅陷阱载流子浓度的方法^[32]可以用来计算OFETs的深陷阱载流子 n_{sb} , 沟道电导率可以表示为载流子浓度 n_s 的函数,

$$g_{chi} = e \cdot n_s \cdot W \cdot \mu / L. \quad (9)$$

考虑源漏电极的接触电阻 R_S 和 R_D , 有效电导率为

$$g_{ch} = \frac{g_{chi}}{1 + g_{chi} (R_S + R_D)}, \quad (10)$$

因此 I_{ab} 可以表示为

$$I_{ab} = g_{ch} V_{dse} (1 + LAMBDA \cdot V_{ds}), \quad (11)$$

其中, V_{dse} 可由(10)式表示,

$$V_{dse} = \frac{V_{DS}}{\left[1 + (V_{DS} / V_{SATE})^M \right]^{1/M}}, \quad (12)$$

而

$$V_{SATE} = ALPHASAT \cdot V_{gte}, \quad (13)$$

其中, $LAMBDA$ 为输出电导参数, $ALPHASAT$ 为饱和调制参数, M 为形状调制参数.

$I_{leakage}$ 由有机半导体的固有性质决定, 可以利用下式表示

$$I_{\text{leakage}} = \text{SIGMA0} \cdot V_{\text{DS}}, \quad (14)$$

式中, SIGMA0 是最小泄漏电流参数.

6.2 电路仿真

上述器件模型在考虑栅源和栅漏电极之间的寄生电阻与寄生电容, 确定泄漏电流参数的基础上可以用来仿真简单的电路, 寄生元件可以表示为沟道尺寸的函数,

$$C_{\text{GS}} = C_{\text{GD}} = C_I \cdot W \cdot F, \quad (15)$$

$$R_{\text{GS}} = R_{\text{GD}} = \frac{R_I}{W \cdot (F + L)}, \quad (16)$$

$$\text{SIGMA0} = \text{sigmal} \frac{W}{L}. \quad (17)$$

其中, W, L, F 分别为器件的沟道宽度, 长度和高度.

AIM-SPICE 软件里包含多种用于非晶硅薄膜晶体管仿真的模型, 基于以上讨论的模型, Bartzsch 等人用 AFET 15 模型, 通过调节参数, 模拟了单个晶体管、反相器、环形振荡器, 获得的模拟结果与实验结果相当一致, 他们用 F8T2 为半导体材料, 选择的参数如表 1 所示. 模拟的 OFETs 与反相器的结果如图 7 所示.

表 1 应用于 AFET 15 模型的参数^[33]

参数	数值
μ	$1.66 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$
ALPHASAT	0.48
LAMBDA	0.0042 V^{-1}
M	2.88
Defo	0.6 eV
V_{FB}	-65.60 V
V_0	0.14 V
V_{TH}	2.97 V
SIGMA0	$1.19 \times 10^{-3} \text{ A}$

7 有机集成电路研究

7.1 发展概况

在有机集成电路方面, 1995 年飞利浦实验室的 Brown 组^[34]第一个报道利用光刻技术在轻掺杂硅衬底上制备出的并五苯和 PTV 为有源层的 OTFTs 集成电路. 实现了 OTFTs 的反相器、异或门以及包含 5 个非门的环形振荡器电路, 在采用并五苯的振荡器中其振荡频率为 130 Hz, 而用 PTV 材料的振荡频率为 10~50 Hz. 但上述结果是建立在 2 个 p 型有机半导体材料的基础上. 为了实现数字集成电路的低功耗、噪声容限大、设计简单等特点, 通常采用的方法是互补逻辑电路. 1996 年, Dodabalapur 等人^[35]最先提出了混合有机和无机互补电路的解决方案, 在重掺杂硅衬底上实现了将 n 型 a-Si:H TFTs 与 p 型 α -6T OTFTs 集成制备出互补型的反相器电路. 随着性能相对稳定的 n 型有机半导体材料的出现及其场效应迁移率的不断提高, Dodabalapur 及其研究小组于 1996 年又率先提出了有机材料的互补集成器件. 当时具有最高电子迁移率的 n 型有机半导体材料 NTCDA 被应用于互补逻辑的 n 沟道 OTFTs 中, 而 p 沟道的 OTFTs 则采用了酞菁铜、 α -6T 和并五苯等材料^[36]. 1998 年, 飞利浦实验室的 Drury 及其合作者^[37]在全聚合物集成电路研究方面迈出了一大步, 他们在柔性衬底上首次制备了较大规模的有机集成电路. 在单管 OTFT 器件基础上, 实现了简单的非门、与非门逻辑电路, 接着是包含 7 个非门的振荡器电路以及 D 类型触发器电路, 最后完成了包含 326 个有机薄膜晶体管和 300 个过孔的 15 位可编程码发生器, 此可编程码发生器位率达到 30 bps, 这是历史上第一

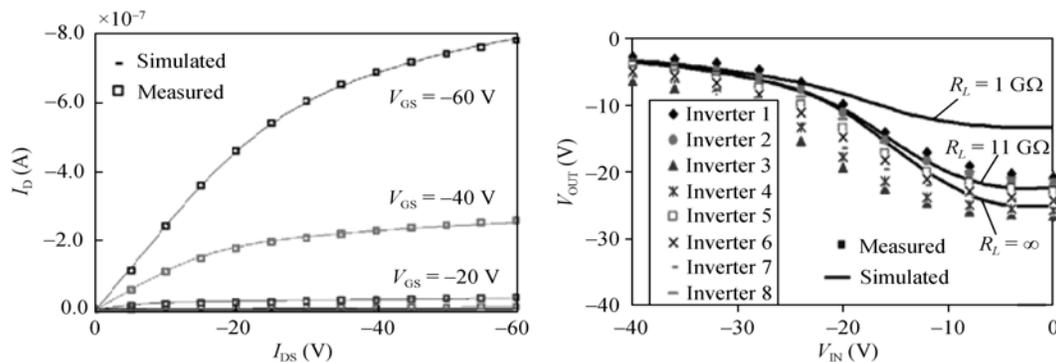


图 7 利用 AIM-SPICE 模拟的 OFETs 和反相器的结果^[31]

个真正意义上的具有一定逻辑功能的较大规模的有机集成电路,也是未来实现智能卡、价格标签、商品防盗标签等有机电子功能器件的基础. 在 2000 年,同一实验室的Gelinck等人^[38]通过优化工艺和新的结构设计,把上述电路的性能进一步提升,其数据流的位率达到了 100 bps. 在同期的研究工作中,还包括 Jackson研究小组^[39]基于单p型并五苯有机材料OTFTs的反相器、振荡器的研究,以及p型并五苯OTFTs与n型a-Si:H TFTs 集成的互补逻辑电路的研究. 1999 年,朗讯贝尔实验室Lin领导的研究小组^[40]用 α -6T和全氟代酞菁铜材料制备的互补逻辑器件制备了 5 段的振荡器,在用DH α -5T替代 α -6T后使振荡器的性能得到很大提高,振荡频率达到 2.63 kHz,这在当时是最高的振荡频率. 2000 年,贝尔实验室的Crone等人^[41]报道了一个更大规模的有机互补集成电路,此电路可实现行解码及移位寄存器的功能,共包含了 864 个有机薄膜晶体管. 接着Kane小组和Jackson小组^[42]共同合作,在低成本的聚合物衬底上制备了有机模拟及数字电路,并首次在聚合物衬底上对有机电路进行了动态测试. 他们制备的振荡器的最高振荡频率为 1.7 kHz,门延迟低于 60 μ s,是目前报道的在塑料衬底上最短的门延迟电路,同时他们还完成了一个有机差分放大器的制作. 在 2000 年底,剑桥大学的Cavendish 实验室报道了采用高分辨率喷墨打印工艺制备的沟道宽度仅为 5 μ m的全聚合物反相器电路^[43]. 随后几年,有机集成电路的性能不断提升,到 2004 年,3M公司利用并五苯为半导体材料制备的RFID可以在几个厘米外被识别. 同年,OrganicID公司成功研发了基于有机聚合物晶体管,可以在 13.56

MHz频率下工作的标签. 2006 年, PolyIC以P3AT为半导体材料,采用打印的方法,制备了可以存储 8 位数据的RFID,几个月后,他们又开发出了可以存储 64 位数据,工作频率为 13.56 MHz的标签,如图 8 所示. 有机整流器也取得突破性进展,比利时微电子中心开发的二极管结构的整流器频率高达 50 MHz^[44]. 目前大多数有机电路都是基于性能优异的p型单一材料,但是这种电路的复杂结构阻碍了在集成电路方面的应用. 理想的情况是选择互补型的CMOS结构,贝尔实验室的Schon等人^[45]利用双极型并五苯OFETs实现了互补型电路,双极型OFETs成为研究的热点,已有多种双极型OFETs被报道, Klauk等人^[30]以并五苯为p型材料,全氟代酞菁铜为n型材料,单分子自组装层为绝缘层制备的反相器和环形振荡器可以在 1.5 V 的电压下工作,但在同一个衬底上分别生长p型和n型材料工艺比较困难, Huang等人^[46]只用全氟代酞菁铜为半导体材料实现了互补型的反相器,他们以SiO₂为绝缘层,利用corona方法在绝缘层中图形化注入电荷,形成电介质,在这些区域,器件呈p型特性,在没有注入电荷的区域,器件特性不变,从而实现了单一材料的互补型反相器. 随着有机单晶场效应晶体管的开发,有机单晶集成电路也引起研究人员的广泛关注,贝尔实验室早在 2001 年就开发出了基于并五苯单晶的性能优越的反相器以及环形振荡器^[45],目前,已有多个研究小组做出了基于有机单晶的反相器,但大面积图形化生长有机单晶非常困难, Briseno等人^[47]报道了一种制作有机单晶场效应晶体管阵列的方法,提供了一种单晶OFETs大面积应用的途径.

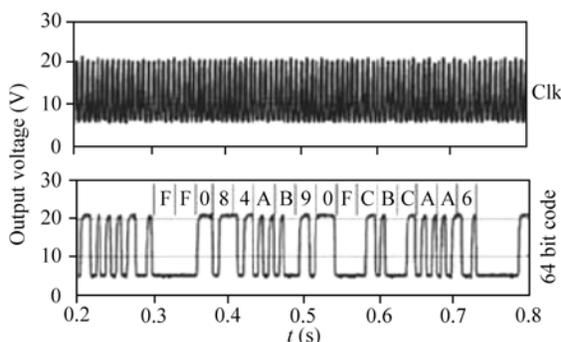
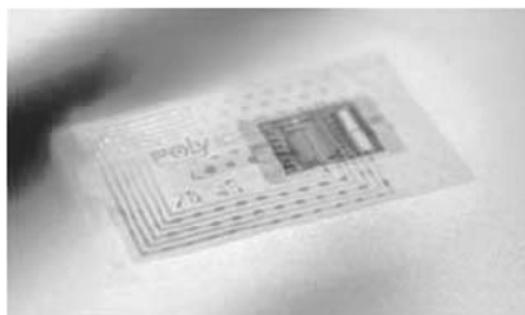


图 8 64 位 13.56 MHz 的有机 RFID 的照片及其传输特性, 图片来源(PolyIC)

7.2 应用前景

OFETs及其集成电路主要在以下 4 个方面具有重要应用价值,RFID是OFETs最具应用潜力的领域之一,有机RFID采用成本低廉的打印工艺,非常吸引人们关注,但目前有机RFID要大范围应用还有一定的挑战,因为采用打印工艺制备的有机电路性能目前还不够理想,随着有机半导体材料性能的提升,工艺过程的改进,有机RFID将会得到广泛应用.基于有机材料的特性,大面积传感器是OFETs一个全新的应用领域,如压力传感器是应用于下一代人造电子皮肤的理想元件^[33],如图 9 所示为基于塑料衬底的OFETs的传感器阵列在电子皮肤方面的应用.而基于大面积传感器的无线供电系统的开发开辟了又一个OFETs的应用领域^[33],图 10 所示的为基于OFETs的无线供电的装饰显示装置.第 3 方面的应用是在化学传感方面,基于OFETs的化学传感器在 1987 年就有报道^[48],近年来取得巨大发展,由于有机材料的敏感性,选择的多样性,以及OFETs简单的制备方法,OFETs在化学传感器方面有独特的优势,随着OFETs性能的不断提高,基于OFETs的化学传

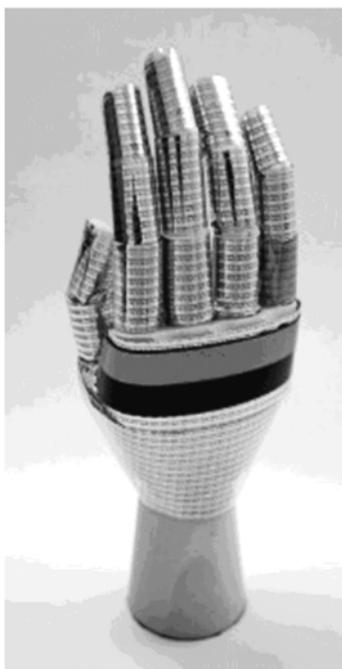


图 9 基于塑料衬底,附着在手形上的OFETs传感器阵列^[33]



图 10 有机晶体管用来供电的装饰显示装置^[33]

感器将会占据化学传感器的主导地位.有机发光二极管(OLED)已在显示领域广泛应用,但目前多采用非晶硅薄膜晶体管作为驱动,相比较而言 OFETs 具有一些独特的优点而越来越受到研究人员的重视,OFETs 可在室温下加工,功耗低,易弯曲,可以制备在塑料基板上,结合印刷技术可以降低成本,因此 OFETs 和 OLED 结合是 OFETs 一个重要的应用领域.

8 有机场效应晶体管及集成电路的应用与前景展望

自从第一个 OFETs 被报道以来,OFETs 被广泛关注和研究,性能得到很大提升,单晶 OFETs 的迁移率已超过 $40 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,OFETs 在电路中也得到应用,基于 OFETs 的射频标签已可以在 13.56 MHz 的频率下稳定工作,有机半导体由于其材料的多样性,加工方法简单以及在大面积、可弯曲系统等方面的独特优势,已成当前非晶硅晶体管的有力竞争者,但有机场效应晶体管的集成电路在应用方面仍然面临很多挑战,如下.

(i) 半导体材料方面, 有些半导体材料的性能已经超过非晶硅, 但稳定的高性能的 n 型材料相对缺乏, 而 p 型与 n 型互补型电路具有理想的性能, 因此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仍然重要。

(ii) 目前的有机器件特征尺寸普遍较大, 如何进行有机半导体加工技术的创新, 从而能够实现有机器件的微加工, 特别是有机半导体薄膜的大面积

图案化, 进而推动有机器件的产业化进程。

(iii) 有机半导体机理方面的研究较少, 开发和完善有机集成电路的仿真模型很有必要, 目前提出的一些模型尚不能仿真复杂的有机电路。

有机场效应晶体管已经展现出美好的应用前景, 尤其在射频标签和电子纸等领域备受关注, 相信通过研究人员的努力, OFETs 目前遇到的困难一定会被解决, 在射频标签和电子纸等领域会得到广泛应用。

参考文献

- 1 Tsumura A, Koezuka H, Ando H. Macromolecular electronic device: Field-effect transistor with a polythiophene thin film. *Appl Phys Lett*, 1986, 49(18): 1210–1212[[doi](#)]
- 2 Zschieschang U, Klauk H, Halik H, et al. Flexible organic circuits with printed gate electrodes. *Adv Mater*, 2003, 15(14): 1147–1152[[doi](#)]
- 3 Zschieschang U, Halik M, Klauk H. Microcontact-printed self-assembled monolayers as ultrathin gate dielectrics in organic thin-film transistors and complementary circuits. *Langmuir*, 2008, 24(5): 1665–1669[[doi](#)]
- 4 Moran I W, Briseno A L, Loser S, et al. Device fabrication by easy soft imprint nano-lithography. *Chem Mater*, 2008, 20(10): 4595–4608[[doi](#)]
- 5 Meijer E J, De Leeuw D M, Setayesh S, et al. Solution-processed ambipolar organic field-effect transistors and inverters. *Nature Mater*, 2003, 2(10): 678–682[[doi](#)]
- 6 Yamagishi M, Takeya J, Tominari J, et al. High-mobility double-gate organic single-crystal transistors with organic crystal gate insulators. *Appl Phys Lett*, 2007, 90(18): 182117–182120[[doi](#)]
- 7 Li L Q, Tang Q X, Li H X, et al. An ultra closely π -stacked organic semiconductor for high performance field-effect transistors. *Adv Mater*, 2007, 19(18): 2613–2617
- 8 Ebata H, Izawa T, Miyazaki E, et al. Highly soluble [1]benzothieno [3,2-*b*]benzothiophene(BTBT) derivatives for high-performance, solution-processed organic field-effect transistors. *J Am Chem Soc*, 2007, 129(51): 15732–15733[[doi](#)]
- 9 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): 606–608[[doi](#)]
- 10 Lee S Y, Koo B, Shin J, et al. Effects of hydroxyl groups in polymeric dielectrics on organic transistor performance. *Appl Phys Lett*, 2006, 88(16): 162109–162111[[doi](#)]
- 11 Di C A, Yu G, Liu Y Q, et al. High-performance organic field-effect transistors: Molecular design, device fabrication, and physical properties. *J Phys Chem B*, 2007, 111(51): 14083–14096[[doi](#)]
- 12 Zhang X H, Kippelen B. Low-voltage C_{60} organic field-effect transistors with high mobility and low contact resistance. *Appl Phys Lett*, 2008, 93(13): 133305–133307[[doi](#)]
- 13 Ju S H, Li J H, Liu J, et al. Transparent active matrix organic light-emitting diode displays driven by nanowire transistor circuitry. *Nano Lett*, 2008, 8(4): 997–1004[[doi](#)]
- 14 Eder F, Klauk H, Halik M, et al. Organic electronics on paper. *Appl Phys Lett*, 2004, 84(14): 2673–2675[[doi](#)]
- 15 Koo J B, Ku C H, Lim J W, et al. Novel organic inverters with dual-gate pentacene thin-film transistor. *Organic Electronics*, 2007, 8(5): 552–558[[doi](#)]
- 16 Lilienfeld J E. Method and apparatus for controlling electric currents. US Patent, 1745. 175, 1930
- 17 Murphy A R, Frechet J M J. Organic semiconducting oligomers for use in thin film transistors. *Chem Rev*, 2007, 107(4): 1066–1096[[doi](#)]
- 18 Jurchescu O D, Popinciuc M, van Wees B J, et al. Interface-controlled, high-mobility organic transistors. *Adv Mater*, 2007, 19(5): 688–692[[doi](#)]
- 19 Clarise C, Riou M T, Gauneau M, et al. Field-effect transistor with diphthalocyanine thin film. *Electron Lett*, 1988, 24(11): 674–675[[doi](#)]

- 20 Bao Z, Lovinger A J, Dodabalapur A. Organic field-effect transistors with high mobility based on copper phthalocyanine. *Appl Phys Lett*, 1996, 69(20): 3066–3068[[doi](#)]
- 21 Zhang J, Wang J, Wang H B, et al. Organic thin-film transistors in sandwich configuration. *Appl Phys Lett*, 2004, 84(1): 142–144[[doi](#)]
- 22 Wu Y, Li Y, Ong B S, et al. High-performance organic thin-film transistors with solution-printed gold contacts. *Adv Mater*, 2005, 17(2): 184–187[[doi](#)]
- 23 McCulloch I, Heeney M, Bailey C, et al. Liquid-crystalline semiconducting polymers with high charge-carrier mobility. *Nature Mater*, 2006, 5(4): 328–333[[doi](#)]
- 24 Tang Q X, Tong Y H, Li H X, et al. Air/vacuum dielectric organic single crystalline transistors of copper-hexadecafluorophthalocyanine ribbons. *Appl Phys Lett*, 2008, 92(8): 083309–083311[[doi](#)]
- 25 Bao Z N, Lovinger A J, Brown J. New air-stable *n*-channel organic thin film transistors. *J Am Chem Soc*, 1998, 120(1): 207–208[[doi](#)]
- 26 Song D, Wang H B, Zhu F, et al. Phthalocyanato tin (IV) dichloride: An air-stable, high-performance, *n*-type organic semiconductor with a high field-effect electron mobility. *Adv Mater*, 2008, 20(11): 2142–2144[[doi](#)]
- 27 Itaka K, Yamashiro M, Yamaguchi J, et al. High-mobility C_{60} field-effect transistors fabricated on molecular-wetting controlled substrates. *Adv Mater*, 2006, 18(13): 1713–1716[[doi](#)]
- 28 Malenfant P R L, Dimitrakopoulos C D, Gelorme J D, et al. *N*-type organic thin-film transistor with high field-effect mobility based on an *N,N'*-dialkyl-3, 4, 9, 10-perylene tetracarboxylic diimide derivative. *Appl Phys Lett*, 2002, 80(14): 2517–2519[[doi](#)]
- 29 Chesterfield R J, McKeen J C, Newman C R, et al. Organic thin film transistors based on *N*-alkyl perylene diimides: Charge transport kinetics as a function of gate voltage and temperature. *J Phys Chem B*, 2004, 108(50): 19281–19292[[doi](#)]
- 30 Klauk H, Zschieschang U, Pfau J, et al. Ultralow-power organic complementary circuits. *Nature*, 2007, 445(7129): 745–748[[doi](#)]
- 31 Bartzsch M, Kempa H, Otto M, et al. Device and circuit simulation of printed polymer electronics. *Org Electron*, 2007, 8(4): 431–438[[doi](#)]
- 32 Lee K, Shur M, Fjeldly T, et al. Semiconductor device modeling for VLSI. New Jersey, Prentice Hall, 1993
- 33 Someya T, Pal B, Huang J, et al. Semiconductor devices with enhanced field and environmental responses for novel applications. *MRS Bull*, 2008, 33(7): 690–696
- 34 Brown A R, Pomp A, Hart C M, et al. Logic gates made from polymer transistors and their use in ring oscillators. *Science*, 1995, 270(5238): 972–974[[doi](#)]
- 35 Dodabalapur A, Baumbach J, Baldwin K, et al. Hybrid organic/ inorganic complementary circuits. *Appl Phys Lett*, 1996, 68(16): 2246–2248[[doi](#)]
- 36 Dobadalapur A, Laquindanum J, Katz H E, et al. Complementary circuits with organic transistors. *Appl Phys Lett*, 1996, 69(27): 4227–4229[[doi](#)]
- 37 Drury J, Mutsaers C M J, Hart M C, et al. Low-cost all-polymer integrated circuits. *Appl Phys Lett*, 1998, 73(1): 108–110[[doi](#)]
- 38 Gelinck G H, Geuns T C T, de Leeuw D M. High-performance all-polymer integrated circuits. *Appl Phys Lett*, 2000, 77(10): 1487–1489[[doi](#)]
- 39 Klauk H, Gundlach D J, Jackson T N. Fast organic thin-film transistor circuits. *IEEE Electron Device Lett*, 1999, 20(6): 289–291[[doi](#)]
- 40 Lin Y Y, Dodabalapur A, Sarpeshkar R, et al. Organic complementary ring oscillators. *Appl Phys Lett*, 1999, 74(18): 2714–2716[[doi](#)]
- 41 Crone B K, Dodabalapur A, Sarpeshkar R, et al. Design and fabrication of organic complementary circuits. *J Appl Phys*, 2001, 89(9): 5125–5132[[doi](#)]
- 42 Kane M G, Campi J, Hammond M S, et al. Analog and digital circuits using organic thin-film transistors on polyester substrates. *IEEE Electron Device Lett*, 2000, 21(11): 534–536[[doi](#)]
- 43 Siringhaus H, Kawase T, Friend R H, et al. High-resolution inkjet printing of all-polymer transistor circuits. *Science*, 2000, 43(5499): 2123–2126 [[doi](#)]
- 44 Steudel S, Krismyn, Arkhipov V, et al. 50 MHz rectifier based on an organic diode. *Nature Mater*, 2005, 4(8): 597–600[[doi](#)]
- 45 Schon J H, Kloc C. Fast organic electronic circuits based on ambipolar pentacene field-effect transistors. *Appl Phys Lett*, 2001, 79(24): 4043–4045[[doi](#)]
- 46 Huang C, Katz H E, West J E. Organic field-effect inversion-mode transistors and single-component complementary inverters on charged electrets. *J Appl Phys*, 2006, 100(11): 114512–114520[[doi](#)]
- 47 Briseno A L, Mannsfeld S C B, Ling M M, et al. Patterning organic single-crystal transistor arrays. *Nature*, 2006, 444(7121): 913–917[[doi](#)]
- 48 Laurs H, Heiland G. Electrical and optical properties of phthalocyanine films. *Thin Solid Films*, 1987, 149(2): 129–142[[doi](#)]