

文章编号:1007-2780(2010)01-0034-06

喷墨印刷制备有机薄膜晶体管及其电路的研究进展

张 平, 胡文华, 景亚霓, 唐正宁, 钟传杰*

(江南大学 信息工程学院, 江苏 无锡 214122)

摘 要: 有机薄膜晶体管在大面积柔性显示、柔性电子存储等方面具有广阔的潜在应用前景。喷墨印刷技术由于具有工艺简单、成本低廉、微图形数字化、与柔性衬底兼容等优点而成为一种有效的制造有机电子器件工艺方法。文章综述了近年来基于喷墨印刷技术制备有机薄膜晶体管的研究进展, 探讨了在制造过程中存在的问题。

关 键 词: 喷墨印刷; 有机薄膜晶体管; 有机电路; 微图案化

中图分类号: TN321.5; TN05 **文献标识码:** A

Progress in Organic Thin Film Transistors and Circuits Fabricating by Inkjet Printing

ZHONG Ping, HU Wen-hua, JING Ya-ni, TANG Zheng-ning, ZHONG Chuan-jie*

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

Abstract: Organic thin film transistors(OTFT) have recently attracted considerable attention because of their potential application in the large area flexible display, flexible electronic storage, etc. Inkjet printing is an effective means of fabricating organic electronic devices because of its advantages such as simple process, low cost, digital photolithography and compatible with flexible substrates. In the paper, the progress of OTFT fabrication based on inkjet printing is described and some problems in the fabrication process of OTFT are also reviewed.

Key words: inkjet printing; organic thin film transistor; organic circuit; patterning

1 引 言

有机薄膜晶体管(Organic Thin Film Transistor, OTFT)具有许多优点,如材料来源广泛、与柔性衬底兼容、成膜技术多、轻型、可低温制造、制造成本低等,广泛应用于全有机有源矩阵显示、记忆组件、智能卡、电子标签、大面积传感阵列等领域^[1]。可以预见,OTFT 在很多方面都将极大改变目前由无机场效应晶体管构成的电子信息领

域的单一现状。因此,有机电子器件越来越受到人们的广泛关注。

微图案化加工技术作为实现电子器件及其集成加工的必要手段,也成为有机电子研究领域的一个热点问题。传统的电子制造工艺普遍采用的光刻、刻蚀等技术存在着许多问题:设备昂贵、工艺复杂、对环境造成很大污染、在应用于有机电子器件加工中可能导致有机材料性能的下降甚至破坏等,这使得人们对直接印刷技术产生了浓厚的

收稿日期: 2009-09-08; 修订日期: 2009-09-30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(No. 60776056)

作者简介: 张平(1954—),男,江苏无锡人,工程师,主要从事电子器件和测试技术的研究。

* 通讯联系人, E-mail: zhongchuanjie@jiangnan.edu.cn

兴趣。在众多基于溶液加工的微图案技术中,喷墨印刷技术脱颖而出,被认为是最具有工业化前景的技术之一^[2]。与传统电子制造工艺相比,喷墨印刷技术拥有许多优点:不需要原始的模板,在薄膜沉积的同时可以实现图案化;可充分发挥有机材料可溶加工的特点,高效实现有机薄膜在柔性和大面积衬底上的图案化加工,对衬底基本没有选择性;设备简单,操作简便;不需要高温加工,既不会破坏有机材料的性能,也不会对环境造成污染。目前,喷墨印刷技术,特别是按需喷墨印刷技术已经应用于有机发光二极管(OLED)^[3]、有机薄膜晶体管^[4]、有源矩阵显示阵列^[5]、RC 滤波电路^[6]等有机电子器件及其电路研制领域。

本文综述了近年来基于喷墨印刷技术制备有机薄膜晶体管的研究进展,并总结了在制造过程中存在的问题。

2 喷墨印刷制备有机薄膜晶体管研究进展

有机薄膜晶体管和无机场效应晶体管一样,基本结构都是由衬底、半导体有源层、绝缘层、栅电极和源、漏电极等部分组成,它属于三端有源器件,大多数为平面型结构。就其结构而言,根据栅电极的位置不同,可将其分为顶栅结构和底栅结构,此两类结构又可根据源、漏电极与有源层的位置不同,细分为顶接触结构和底接触结构,如图 1 所示。

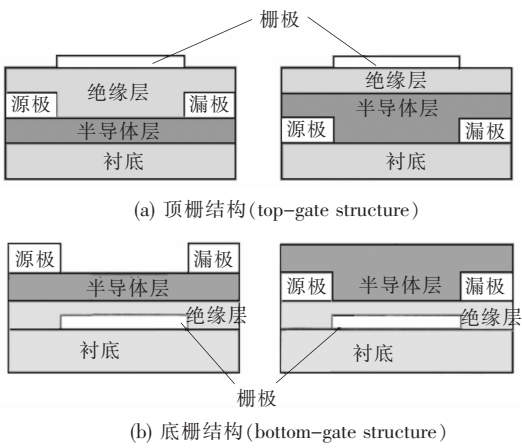


图 1 有机薄膜晶体管示意图
Fig.1 Schematic of OTFTs

相对于 OLED 等其他有机器件,有机薄膜晶体管的打印对图案化精度有更高的要求。在有机

薄膜晶体管的制造中,为了得到足够的驱动电流和开关速度,要求源、漏电极之间的沟道长度最好小于 $5\text{ }\mu\text{m}$;但是,由于墨滴在统计学上的飞行方向的变化和它们在衬底上的扩散伸展,喷墨印刷的分辨率被限制在 $20\sim 50\text{ }\mu\text{m}$ 的范围。因此,晶体管源、漏电极的微图案化成为有机薄膜晶体管打印技术中最大的挑战,目前基于喷墨印刷制备 OTFT 的研究主要集中在这一方面^[7],目标是实现微米量级的分辨率并且能够精确对准。

2000 年,英国剑桥大学卡文迪许实验室 Sirringhaus 等人开创性地利用喷墨印刷技术制造了有机薄膜晶体管^[4]。他们利用光刻和 O_2 等离子体刻蚀的方法在亲水性的玻璃衬底上刻蚀出一狭窄条状表面疏水的聚酰亚胺薄膜作为阻挡层,以其作为辅助实现了导电聚合物 PEDOT/PSS 水溶液的打印,制备了聚合物源、漏电极;然后,在电极上旋涂聚合物 poly(9,9-dioctylfluorene-co-bithiophene)(F8T2)和 poly(vinylphenol)(PVPh),制备了有机半导体层和绝缘层;最后,通过喷墨印刷的方法实现了聚合物栅电极的图案化,完成了有机薄膜晶体管的组装。采用以上方法制备得到的晶体管,其沟道长度为 $5\text{ }\mu\text{m}$,开关电流比可以达到 10^5 ,电子迁移率达到 $0.02\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 。制备过程中,聚酰亚胺阻挡层具有双重功能,它不但定义了高分辨率的沟道,而且还是自组织半导体层沉积的对准模板。图 2 为喷墨印刷制备聚合物电极的示意图。

为了提高喷墨印刷图案化的精度,Sirringhaus 等人又将喷墨印刷技术与表面图案辅助反润湿的

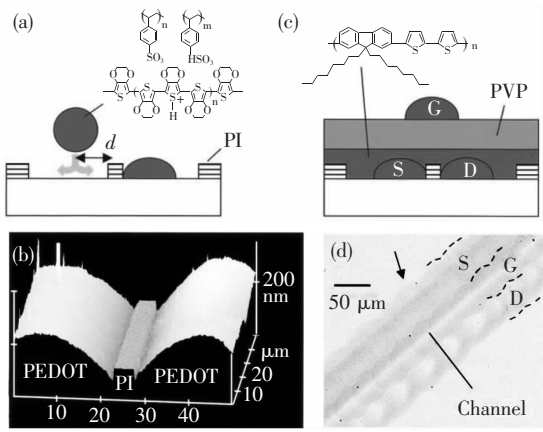


图 2 喷墨印刷制备聚合物电极示意图
Fig.2 Schematic diagram of fabricating polymer electrodes by ink-jetting

方法结合,先利用光刻技术设定 PMMA 疏水线条,然后在其上打印 PEDOT/PSS 水溶液形成源漏电极,将可加工晶体管的沟道长度缩小到了 500 nm^[8],其过程如图 3 所示。

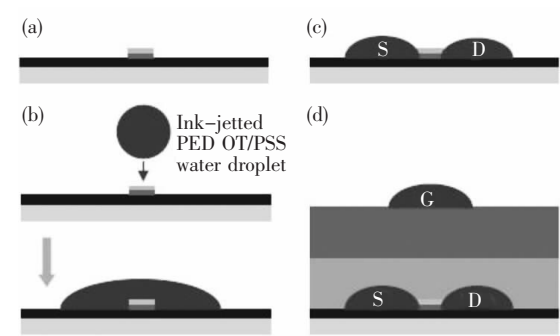


图 3 利用反润湿方法制备 OTFT 示意图
Fig. 3 Schematic of fabricating OTFT by dewetting process

为了进一步简化工艺,Sirringhaus 也尝试利用纳米压印^[9]和凹凸^[10]等非光刻工艺来定义沟道,由这两种方法得到的最小沟道长度分别为 250 nm 和 60 nm。图 4 给出的是采用低表面能处理形成自对准的方法的示意图:在喷墨打印第一层 PEDOT:PSS 后,利用 CF₄ 等离子体处理或在溶液中加入表面活性剂来降低它的表面自由能,然后在其上打印第二层 PEDOT:PSS 流离低表面自由能层,在第一层 PEDOT:PSS 的边缘精确形成了第二个电极,实现了长度为 60 nm 的沟道^[11]。与前几种方法相比,采用低表面能处理形成自对准的技术由于不需要高精度的图案化加工技术(光刻),并且工艺相对简单、成本更低、精度较高,因此更具实用价值和应用前景。

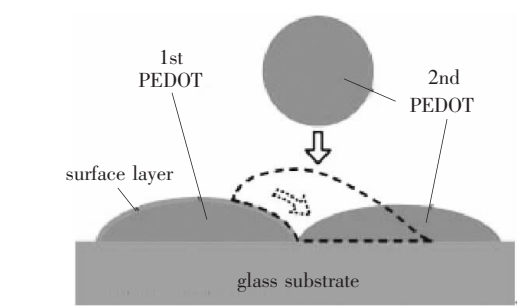


图 4 自对准印刷工艺原理图
Fig. 4 Schematic diagram of self-aligned printing process

对于一个完整的集成电路来说,不仅要有晶体管,还必须有电阻等无源器件以及互连线、通

孔,而这些都不能直接用喷墨印刷方法来解决^[12]。其中通孔尤为重要,因为它提供了不同层间电极的电气连接。Sirringhaus 等利用液滴“微流体流动(micro-fluid-flow)”物理机制形成的“咖啡斑点(coffee ring)”效应,在有机绝缘膜上打印出了通孔。他们首先通过喷墨印刷工艺在聚合物绝缘层 PVP 上喷印异丙醇溶液,局部的 PVP 被溶解并且迅速干燥,由于液滴边缘的干燥速度比中心快,根据“微流体流动”理论,溶解液都“再沉积”在了液滴的边缘。反复喷印几次后,就在 PVP 表面形成了一个弹坑状的孔,经过测试,这个孔可以作为垂直互连的通孔。他们利用喷墨印刷技术也实现了电阻的打印。由于 PSS 是绝缘体,PEDOT:PSS 薄膜的电导率强烈地依赖于它与 PEDOT 的比例,所以通过调节 PEDOT 和 PSS 的组成比例,就可以实现材料在很宽范围的电阻率的调节,也可以通过改变溶液浓度及打印长度来调节电阻的阻值。经过工艺整合,他们制备了可以工作在 20 V、250 Hz 电压下的电阻负载(47 MΩ)反相器。Sirringhaus 等人在以上电子元件成功打印的基础上,对工艺进行整合,实现了具有电压反向功能的有机电路的全喷墨打印图案化^[4,12,13]。

美国 Palo Alto 研究中心同样在喷墨印刷加工有机薄膜晶体管方面进行了大量的工作,其工作重点主要集中在高性能有机半导体材料及其薄膜晶体管的喷墨印刷加工上。他们采用数字光刻打印的方法在 SiO₂ 栅绝缘层上打印熔融的蜡作为抗蚀剂,制备了图案化的源、漏电极。然后,蜡又作为保护层,用 OTS 溶液将基板修饰成疏水性的表面,实现了层与层之间的精确套准。工艺流程如图 5 所示。在此基础上,再利用喷墨印刷工艺将有机半导体材料淀积在图案化电极的沟道区域。他们研究了不同有机半导体材料的喷墨印刷图案化及其器件的性能^[14-16],其中采用 XPT 为半导体材料的薄膜晶体管的迁移率达到了 0.1 cm²/V·s,开关比在 10⁶ 以上。他们利用喷墨印刷作为惟一的图案化加工工艺,制作了 128×128 像素的 TFT 的有源矩阵的驱动电路阵列^[5],采用 poly[5,5'-bis(3-dodecyl-2-thienylid-2,2'-bithiophenyl)](PQT-12)]作为半导体层,有机薄膜晶体管阵列的平均迁移率达到 0.06 cm²/V·s,标准偏差为 0.02 cm²/V·s,开关比达到 10⁶。

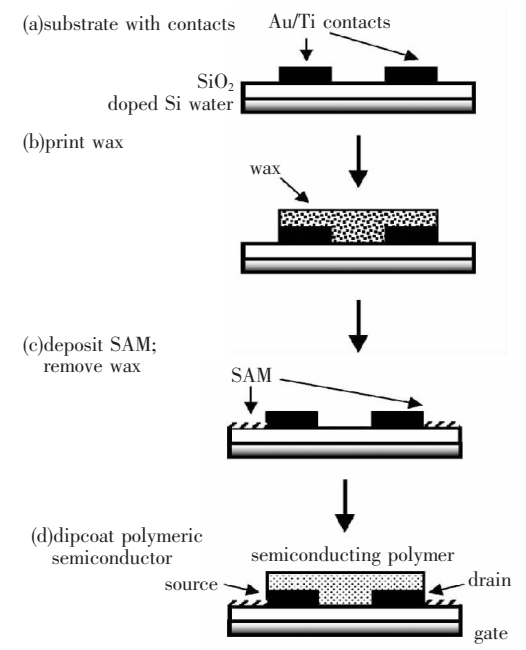


图 5 利用数字光刻方法制备 OTFT 示意图
Fig. 5 Schematic of the process for fabrication of OTFT by digital photolithography

美国加利福尼亚大学在利用全喷墨印刷技术制造有机薄膜晶体管方面也做了一些工作。他们采用 Microfab 公司生产的压电喷墨头,将基于纳米金粒、PVP、可溶的并五苯前驱物的墨水直接打印在 PET 塑料衬底上,经过处理后分别形成电极、绝缘层和有源层。这种利用全喷墨方法制备的薄膜晶体管最小沟道长度为 $15\text{ }\mu\text{m}$,迁移率大于 $0.1\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$,开关电流比可达到 10^4 ^[17],其工艺流程如图 6 所示。他们还在 PEN 塑料衬底上制造了一种应用于 RFID 和显示器件的低压有机晶体管,驱动电压小于 10 V ,迁移率大于 $0.1\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$,开关电流比可以达到 10^5 ,阈值电压为 $-3\sim-5\text{ V}$ ^[18],并且成功制造了成本低廉的 RFID 标签^[19]。为了提高晶体管半导体层薄膜的均匀性以及打印精度,他们采用选择性激光烧结的方法^[20],用 Ar 离子束扫描喷墨印刷沉积的纳米金粒线,从而形成了两条平行金属线作为源漏电极,得到了最低分辨率为 $1\text{ }\mu\text{m}$ 的沟长,大幅提高了源漏电极的分辨率,减小了特征尺寸,为实现低成本、大面积柔性电子器件的低温制造提供了解决方案。

最近,东京大学染谷隆夫研究小组与德国马普固体研究所合作,使用印刷技术成功开发出了

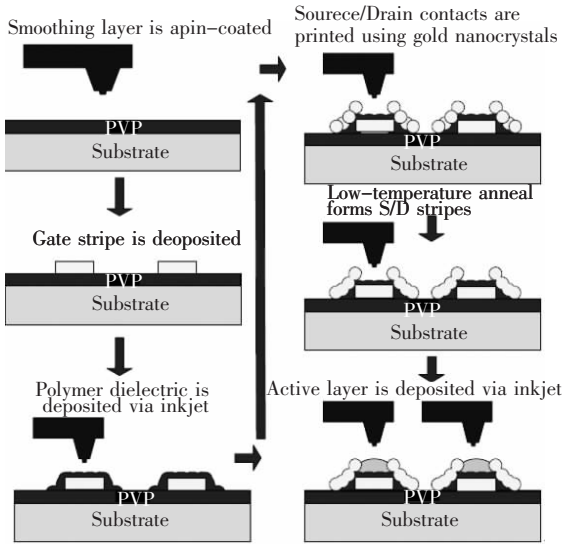


图 6 全喷墨印刷技术制备 OTFT 示意图
Fig. 6 Schematic diagram of all-inkjetting OTFT

沟道长度仅为 $1\text{ }\mu\text{m}$ 的有机晶体管,使用的 p 型有机半导体材料为并五苯, n 型材料为酞菁类 F16CuPc。p 型晶体管的载流子迁移率和开关比分别为 $0.3\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 和 10^6 , n 型晶体管的载流子迁移率和开关比分别为 $0.02\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 和 10^4 。驱动电压也比较低,由通常的数十伏降低到了 $2\sim3\text{ V}$ 。利用这些晶体管构成的 CMOS 转换器电路也在试制之中,并且已经确认有良好动作。基板使用玻璃和柔性塑料,均制备出了性能良好的 OTFT^[21]。

3 存在的问题

喷墨印刷沉积有机薄膜的工艺和有机电子器件都是比较新颖的课题,目前需要解决的问题仍然很多,主要包括:

(1)虽然很多研究机构已经利用喷墨印刷技术实现了有机电子器件的制造,但这些都是局限于实验现象的研究,作为一项制造工艺来说,还有许多基础理论问题需要解决,包括:有机材料的组成、结构、浓度等参数与印刷适性的关系;有机材料的溶液在喷墨印刷过程中的工艺参数的控制;液滴干燥过程对薄膜形态的影响;如何改善喷墨印刷工艺沉积薄膜的性能等。

(2)有机电子制造中使用到的有机材料来源广泛、种类繁多,其性能也不尽相同,这就要求研究开发出一种适用范围更广的喷墨印刷系统,使得它精度高、定位准确、可控制性强等,这也将有

利于拓宽喷墨印刷工艺的应用范围,促进喷墨印刷技术制备有机电子器件的产业化。

(3)在有机薄膜晶体管的制造加工中,最大的挑战来自对薄膜晶体管中源/漏电极的图案化,如何通过各种手段改进工艺,从而实现高分辨率电极的打印,是实现 OTFT 喷墨打印产业化的关键课题。

(4)高质量的 OTFT 超薄栅绝缘膜的制备是降低栅电压的关键工艺,这也是需要继续探讨的课题。

4 结 论

喷墨印刷技术是有机电子器件制造领域一个很有前景的微图案化加工技术,对于实现有机电路的低成本制造具有积极的意义。但是作为电子器件制造工艺来说,喷墨印刷技术尚未成熟,还有许多基础理论问题需要解决,如何通过改进工艺和喷墨印刷设备的性能以提高图案化的精度仍然是亟需解决的问题。

参 考 文 献:

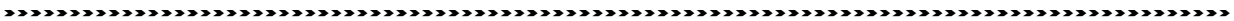
- [1] 胡文平,刘云圻,朱道本. 有机薄膜场效应晶体管 [J]. 物理, 1997, 26(11): 649-653.
- [2] 邢汝博,丁艳,韩艳春. 喷墨打印图案化高分子薄膜及其在有机电子器件加工中的应用 [J]. 分子科学学报, 2007, 23(2): 76-81.
- [3] Bharathan Jayesh, Yang Yang. Polymer electroluminescent devices processed by inkjet printing: Polymer light-emitting logo [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, 72(21): 2660-2662.
- [4] Sirringhaus H, Kawase T, Friend R H, *et al.* High-resolution inkjet printing of all-polymer transistor circuits [J]. *Science*, 2000, 290(5499): 2123-2126.
- [5] Arias A C, Ready S E, Lujan R, *et al.* All jet-printing polymer thin-film transistor active matrix backplanes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 85(15): 3304-3306.
- [6] Bin Chen, Tianhong Cui, Liu Yi, *et al.* All-polymer RC filter circuits fabricated with inkjet printing technology [J]. *Solid-State Electronics*, 2003, 47(5): 841-847.
- [7] Kagan Cherie R, Andry Paul, 编. 薄膜晶体管(TFT)及其在平板显示中的应用 [M]. 廖燕平,王军,译. 北京: 电子工业出版社, 2008: 398-412.
- [8] Wang J Z, Zheng Z H, Li H W, *et al.* Dewetting of conducting polymer inkjet droplets on patterned surfaces [J]. *Nature Materials*, 2004, 3(3): 171-176.
- [9] Wang J Z, Gu J, Zenhausern F, *et al.* Low-cost fabrication of submicron all polymer field effect transistors [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 88(13): 133502(1-3).
- [10] Stutzmann N, Friend R H, Sirringhaus H. Self-aligned, vertical-channel, polymer field-effect transistors [J]. *Science*, 2003, 299(5614): 1881-1884.
- [11] Sele Christoph W, Von Werne Timothy, Friend Richard H, *et al.* Lithography-free, self-aligned inkjet printing with sub-hundred nanometer resolution [J]. *Adv. Mater.*, 2005, 17(8): 997-1001.
- [12] Kawase Takeo, Sirringhaus Henning, Friend Richard H, *et al.* Inkjet printed via-hole interconnections and Resistors for all-polymer transistor circuits [J]. *Adv. Mater.*, 2001, 13(21): 1601-1605.
- [13] Kawase T, Sirringhaus H, Friend R H, *et al.* ALL-polymer thin film transistors fabricated by high-resolution inkjet printing [C]//*IEEE International Electron Devices Meeting*, San Francisco, USA; IEEE, 2002: 623-626.
- [14] Chabinyo Michael L, Wong William S, Salleo Alberto, *et al.* Organic polymeric thin-film transistors fabricated by selective dewetting [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, 81(22): 4260-4262.
- [15] Paul K E, Wong W S, Ready S E, *et al.* Additive jet printing of polymer thin-film transistors [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, 83(10): 2070-2072.
- [16] Wong W S, Chow E M, Lujan R, *et al.* Fine-feature patterning of self-aligned polymeric thin-film transistors fabricated by digital lithography and electroplating [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 89(14): 142118(1-3).
- [17] Moles S E, Volkman S K, Redinger D R, *et al.* A high-performance all inkjetted organic transistor technology [C]//*International Electron Devices Meeting*, Washington, USA; IEEE, 2004: 1072-1074.
- [18] Moles S E, de la Fuente Vornbrock Alejandro, Chang P C, *et al.* Low-voltage inkjetted organic transistors for

printed RFID and display applications [C]//*International Electron Devices Meeting*, Washington, USA; IEEE, 2005:109-112.

[19] Subramanian Vivek, Chang Paul C, Huang Daniel, *et al.* All-printed RFID Tags; Materials, devices, and circuit implications [C]//*Proceedings of the 19th International Conference on VLSI Design Held Jointly with 5th International Conference on Embedded System Design*, Hyderabad, India; IEEE, 2006.

[20] Ko Seung H, Pan Heng, Grigoropoulos Costas P, *et al.* Air stable high resolution organic transistors by selective laser sintering of ink-jet printed metal nanoparticles [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007,90(14):141103(1-3).

[21] Sekitani Tsuyoshi, Noguchi Yoshiaki, Zschieschang Ute, *et al.* Organic transistors manufactured using inkjet technology with subfemtoliter accuracy [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2008,105(13):4976-4980.



物理量量值表示法

物理量量值必须用阿拉伯数字表示。按规定,阿拉伯数字后的单位必须使用我国法定计量单位,在非普及性的科技书刊中,还应使用单位的国际符号。例如:1 m, 5 d,12 m²,4 A,2 000 m³/s,273 K,100~150 kg,30 多 V,400 余 t 等。

在非普及性的科技书刊中,非量值情况下也使用单位的国际符号。例如:“速度的单位为 m/s”,“每 mL 溶液……”等,只要不会引起误解,单位的国际符号可以用于一切使用单位的场合。

对于非物理量的量词前面的数字,一般也应使用阿拉伯数字,包括整数一至十。例如:1 支铅笔,2 台电视,3 组数据。

SI 词头

代表的因素	词 头 名 称		符 号	代表的因素	词 头 名 称		符 号
	英 文	中 文			英 文	中 文	
10 ²⁴	yotta	尧[它]	Y	10 ⁻¹	deci	分	d
10 ²¹	zetta	泽[它]	Z	10 ⁻²	centi	厘	c
10 ¹⁸	exa	艾[可萨]	E	10 ⁻³	milli	毫	m
10 ¹⁵	peta	拍[它]	P	10 ⁻⁶	micro	微	μ
10 ¹²	tera	太[拉]	T	10 ⁻⁹	nano	纳[诺]	n
10 ⁹	giga	吉[咖]	G	10 ⁻¹²	pico	皮[可]	p
10 ⁶	mega	兆	M	10 ⁻¹⁵	femto	飞[母托]	f
10 ³	kilo	千	k	10 ⁻¹⁸	atto	阿[托]	a
10 ²	hecto	百	h	10 ⁻²¹	zepto	仄[普托]	z
10 ¹	deca	十	da	10 ⁻²⁴	yocto	幺[科托]	y