




“十三五”国家重点出版物出版规划项目

光电子科学与技术前沿丛书

# 有机薄膜晶体管材料器件和应用

孟 鸿 黄 维 著

非外借

 科学出版社



国家出版基金项目  
NATIONAL PUBLICATION FOUNDATION

“十三五”国家重点出版物出版规划项目

光电子科学与技术前沿丛书

# 有机薄膜晶体管材料器件和应用

孟 鸿 黄 维/著

科学出版社

北京

## 内 容 简 介

本书从有机薄膜晶体管的发展历程、器件结构与原理、材料种类、器件性能及应用等方面对这种新型的有机电子器件作了较全面的论述。重点梳理了作者及国内外同行在有机薄膜晶体管有源层及介电层材料方面的研究成果,涵盖小分子材料、高分子材料、液晶材料、介电材料、材料计算模拟、有机单晶材料的发展与生长方法等。系统阐述了提高有机薄膜晶体管器件性能的各种方法。

本书可作为在有机光电子材料领域从事基础研究的科研工作者和企业产品开发人员的参考资料和工具书,也可作为高等院校精细化工、有机化学、高分子材料等专业的教师、高年级本科生和研究生的教学参考书。

### 图书在版编目(CIP)数据

有机薄膜晶体管材料器件和应用 / 孟鸿, 黄维著.  
—北京: 科学出版社, 2019.1  
(光电子科学与技术前沿丛书)  
“十三五”国家重点出版物出版规划项目 国家出版  
基金项目  
ISBN 978-7-03-058486-1  
I. ①有… II. ①孟… ②黄… III. ①薄膜晶体管—  
有机材料—光电材料—研究 IV. ①TN321 ②TN204  
中国版本图书馆CIP数据核字(2018)第181226号

责任编辑: 潘志坚 王 威 / 责任校对: 谭宏宇  
责任印制: 黄晓鸣 / 封面设计: 黄华斌

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码: 100717

http://www.sciencep.com

中国科学院印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*



2019年1月第 一 版 开本: B5(720×1000)

2019年1月第一次印刷 印张: 19 1/4

字数: 365 400

定价: 108.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

# “光电子科学与技术前沿丛书”编委会

主 编 褚君浩 姚建年

副主编 黄 维 李树深 李永舫 邱 勇 唐本忠

编 委(按姓氏笔画排序)

王 树	王 悦	王利祥	王献红	占肖卫
帅志刚	朱自强	李 振	李文连	李玉良
李儒新	杨德仁	张 荣	张德清	陈永胜
陈红征	罗 毅	房 喻	郝 跃	胡 斌
胡志高	骆清铭	黄 飞	黄志明	黄春辉
黄维扬	龚旗煌	彭俊彪	韩礼元	韩艳春
裴 坚				

# 孟鸿有机光电材料与器件 研究团队部分成员名单

孟 鸿

## 博士研究生

胡 钊 徐 汀 陈小龙

## 硕士研究生

陈彦彤 李 珂 邵 姗 史晶晶 许盼盼  
徐文俊 姚 超 朱濛濛 朱小思 张应霜  
陈梦芸 胡 丹 李微硕 陈 默 郭怡彤  
曾兴为 曹菊鹏 魏潇赟 朱亚楠 曾先哲

## 博士后

余洪涛 张董伟 王成群

## 工作人员

贺耀武 李爱源 徐秀茹 刘 铭 贺 超 缪景生

# 丛书序

光电子科学与技术涉及化学、物理、材料科学、信息科学、生命科学和工程技术等多学科的交叉与融合,涉及半导体材料在光电子领域的应用,是能源、通信、健康、环境等领域现代技术的基础。光电子科学与技术对传统产业的技术改造、新兴产业的发展、产业结构的调整优化,以及对我国加快创新型国家建设和建成科技强国将起到巨大的促进作用。

中国经过几十年的发展,光电子科学与技术水平有了很大程度的提高,半导体光电子材料、光电子器件和各种相关应用已发展到一定高度,逐步在若干方面赶上了世界水平,并在一些领域实现了超越。系统而全面地整理光电子科学与技术各前沿方向的科学理论、最新研究进展、存在问题和前景,将为科研人员以及刚进入该领域的学生提供多学科、实用、前沿、系统化的知识,将启迪青年学者与学子的思维,推动和引领这一科学技术领域的发展。为此,我们适时成立了“光电子科学与技术前沿丛书”专家委员会,在丛书专家委员会和科学出版社的组织下,邀请国内光电子科学与技术领域杰出的科学家,将各自相关领域的基础理论和最新科研成果进行总结梳理并出版。

“光电子科学与技术前沿丛书”以高质量、科学性、系统性、前瞻性和实用性为目标,内容既包括光电转换导论、有机自旋光电子学、有机光电材料理论等基础科学理论,也涵盖了太阳能电池材料、有机光电材料、硅基光电材料、微纳光子材料、非线性光学材料和导电聚合物等先进的光电功能材料,以及有机/聚合物光电子

器件和集成光电子器件等光电子器件,还包括光电子激光技术、飞秒光谱技术、太赫兹技术、半导体激光技术、印刷显示技术和荧光传感技术等先进的光电子技术及其应用,将涵盖光电子科学与技术的重要领域。希望业内同行和读者不吝赐教,帮助我们共同打造这套精品丛书。

在丛书编委会和科学出版社的共同努力下,“光电子科学与技术前沿丛书”获得2018年度国家出版基金支持并入选了“十三五”国家重点出版物出版规划项目。

我们期待能为广大读者提供一套高质量、高水平的光电子科学与技术前沿著作,希望丛书的出版有助于光电子科学与技术研究的深入,促进学科理论体系的建设,激发科学发现,推动我国光电子科学与技术产业的发展。

最后,感谢为丛书付出辛勤劳动的各位作者和出版社的同仁们!

“光电子科学与技术前沿丛书”编委会

2018年8月

## Preface | 序 言

在贝尔实验室的第一个晶体管专利发布28年之后,美国科学家艾伦·黑格、艾伦·马克迪尔米德和日本科学家白川英树于1975年发现了导电高分子。采用有机半导体薄膜构筑晶体管器件并有场效应迁移率报道的工作始于1986年,其有源层由电化学聚合成膜的聚噻吩构成,迁移率仅有 $10^{-5} \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ ;第一个可溶解的有机聚合物材料——聚-3己基噻吩(P3HT)在1988年被应用于场效应晶体管;1992年,经典材料并五苯被提出;1994年,Francis Garnier在《科学》杂志上首次提出印刷晶体管的可能性,指出“全有机”柔性器件低成本和易于大面积制造的独特优势;1996年,采用高度区域规整的P3HT作为有源层,晶体管迁移率获得数量级的提升,为全印刷高迁移率晶体管的实现奠定了基础。此后,人们对有机薄膜晶体管材料器件及其应用的研究一直不断推进。

我与本书的作者孟鸿教授曾共事于美国贝尔实验室,2000~2001年间,当时还是UCLA博士研究生的孟鸿在我课题组做Intership。我们合作开发一类高稳定性且具有荧光特性的半导体材料,一系列基于低聚噻吩-芴类有机半导体的高性能薄膜晶体管被报道,引起了学术界和产业界的广泛关注。随后,他进入美国杜邦公司继续从事有机薄膜晶体管(OTFT)和有机发光材料与器件的研发。2002年,朗讯科技的贝尔实验室承担了一项关于新型OTFT材料和设计工艺研发的重大专项,通过技术合作,整合杜邦在OLED显示面板、柔性基底、低成本印刷和OTFT技术上的专业知识和Sarnoff在有源矩阵TFT设计和视频显示系统上的专长,促进诸



如全彩聚合物有源矩阵 OLED 显示器等下一代柔性显示器的商业化。OTFT 确实是低成本、易于大面积、可柔性化的先进器件,显示出重大的进步。但是,在当时看来,OTFT 迁移率还是不够高,工艺还不够成熟,柔性电子的市场需求也还不够明晰,以至于 OTFT 的商业化进程缓慢,短时间内还无法撼动硅基 TFT 的地位。

近十几年来,越来越多的新材料和器件及应用被研究,OTFT 在迁移率、稳定性及功能化方面都取得了重大进展。例如,大面积单晶薄膜的溶液法生长及单晶阵列的图案化成为了可能,基于有机单晶的晶体管实现了高迁移率;垂直场效应晶体管结构大幅提高了 OTFT 的开态电流,弥补了迁移率的不足;有机半导体与聚合物绝缘复合材料改善了 OTFT 载流子界面,等等,这些都让我们看到了 OTFT 的希望。OTFT 制程、材料及性能的优化和提升,为有机半导体器件构成集成电路夯实了基础。尤其在传感器无处不在的物联网时代,OTFT 的未来充满着无限的可能。在过去的两年中,可拉伸 OTFT 所取得的新进展为 OTFT 的研究与发展开辟了新的方向,可拉伸 OTFT 在可穿戴电子器件和机器人技术中应用极有可能再次革新人们的生活方式。另外,我们也应关注到有机半导体 n 型材料发展缓慢、有机单晶数据库缺乏、针对器件界面问题的系统性理论还未建立等不足,未来 OTFT 的基础研究还需要持续投入和发展。

《有机薄膜晶体管材料器件和应用》介绍了有机薄膜晶体管的发展历程、现状和趋势,读者可以从中了解到当前国内外有机薄膜晶体管的最新研究成果,尤其是中国学者在 OTFT 基础研究领域的贡献。在产业化方面,不少中国企业开始投入到以 OTFT 为核心技术之一的柔性电子产业中,比如,平板显示行业的 OTFT-OLED 全彩柔性显示技术、柔性有机液晶显示 (OLCD) 技术、物联网有机射频识别标签 (ORFID) 技术等。这一形势为中国 OTFT 技术从实验室走向产业化增加了机会,也会进一步促进中国有机电子学科的发展。未来可期待中国在 OTFT 基础研究和商业化进程中取得全球性的成果。

美国工程院院士

鲍哲南



2018年6月

## Foreword | 前 言

有机薄膜晶体管是一种半导体材料来源广泛、制备温度低、制备工艺简单、成本低、可与柔性基底兼容且易实现大面积制造的晶体管元器件,可广泛应用到柔性显示、电子纸、智能卡、传感器、射频标签等领域。第一个有机薄膜晶体管诞生于20世纪80年代,经过30多年的发展,有机薄膜晶体管的研究取得了巨大的进展。各项器件性能指标已经超越了无机非晶硅薄膜晶体管的器件性能,目前小分子单晶场效应晶体管的迁移率已经达到 $42 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ ,而聚合物薄膜晶体管的迁移率最高达到 $102 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ ,迁移率已经满足工业化生产所需的要求。

在这一过程中,并苯类、苯并噻吩并苯并噻吩类、DPP类、D-A类等一系列高迁移率有机半导体材料被发现;材料的溶液加工性、空气稳定性得到提升;加工工艺对分子排列的影响,薄膜形貌与器件性能的关系,有机单晶的可控生长,材料迁移率各向同性的调控等关键问题被逐渐探明;有机薄膜晶体管正从原来单纯的基础有机材料和器件的研究向集成电路和各种功能化器件的研究方向发展。我国在有机薄膜晶体管研究方面与世界研究水平接近。本书的主旨是向读者介绍近年来国内外有机薄膜晶体管的新材料、新工艺和新应用,使读者能够了解当前国内外有机薄膜晶体的最新研究成果。

有机薄膜晶体管是通过改变栅电压的大小来控制源漏电极之间电流输出的有源器件,本书从有机薄膜晶体管的发展历程、器件结构与原理、有源层材料、介电材料、器件性能及应用等方面对这种新型的有机电子器件作了较全面的论述。全书

共分10章,重点阐述有机薄膜晶体管关键材料和器件优化方案,探讨材料结构与性能的关系。第1章主要介绍有机薄膜晶体管的历史、现状和未来发展趋势;第2章主要介绍有机场效应晶体管的构造和工作原理;第3章至第6章梳理了国内外在有机薄膜晶体管有源层及介电层材料方面的研究成果,涵盖小分子材料、高分子材料、液晶材料、介电层材料、材料计算模拟方法等。第7章主要介绍有机半导体单晶场效应晶体管,包括有机半导体单晶材料的发展、有机半导体晶体的生长方法与生长机理、有机单晶电荷传输的各向异性研究等;第8章主要介绍有机光电晶体管;第9章主要介绍提高有机半导体器件性能的各种方法;第10章主要介绍有机薄膜晶体管在集成电路、有源显示驱动、传感器和射频识别等方面的应用。

本书材料来源于著者长期从事有机薄膜晶体管基础研究和技术研发所取得的研究成果。在编写过程中,著者参考了一些国内外有关领域的最新进展和成果,引用了参考文献中的部分内容、图表和数据,在此特向书刊的作者表示诚挚的谢意。书稿形成过程中,作者的博士研究生、硕士研究生和实验室研究人员对本书内容的形成和定稿做出了很大的贡献。此外,感谢科学出版社对本书出版工作的大力支持。

本书力求反映目前有机薄膜晶体管新材料的研究成果和发展动向,希望能有利于有机薄膜晶体管的发展,有益于研究生、大学生的培养及技术水平的提高,并希望对有机薄膜晶体管的未来发展有所指导,能够成为有实用价值的关于有机薄膜晶体管方面的参考书。限于著者知识水平,书中难免会出现疏漏和不足之处,敬请广大读者和专家指正,在此表示诚挚的谢意!

著者

2018年5月

# Contents | 目 录

丛书序	iii
序言	v
前言	vii
<b>第 1 章 有机薄膜晶体管的历史、现状和未来发展趋势</b>	<b>001</b>
1.1 从无机场效应晶体管到有机薄膜晶体管	001
1.2 有机薄膜晶体管的特色与优势	002
1.3 有机薄膜晶体管的发展历史	003
参考文献	012
<b>第 2 章 有机场效应晶体管构造和工作原理</b>	<b>015</b>
2.1 有机场效应晶体管器件结构及工作原理	015
2.1.1 四种基本结构	016
2.1.2 有机场效应晶体管工作原理	016
2.2 器件主要性能参数	018
2.2.1 输出与转移特性曲线	018
2.2.2 阈值电压	020
2.2.3 场效应迁移率	021
2.2.4 电流开关比	022
2.2.5 亚阈值斜率	023
2.3 有机场效应晶体管中的电荷输运	023
参考文献	026

<b>第3章 OTFT 小分子半导体材料</b> .....	029
3.1 p型小分子半导体材料 .....	030
3.1.1 并苯类化合物及其衍生物 .....	030
3.1.2 并杂环及苯并杂环(O、S或Se)类衍生物 .....	036
3.1.3 TTFs及寡聚噻吩类衍生物 .....	042
3.1.4 苯并氮杂环及其衍生物 .....	044
3.1.5 环状有机半导体材料 .....	045
3.2 n型小分子半导体材料 .....	046
3.2.1 酰亚胺类有机半导体材料 .....	047
3.2.2 含氟基的有机半导体材料 .....	050
3.2.3 含卤素的有机半导体材料 .....	053
3.2.4 富勒烯类有机半导体材料 .....	054
3.3 有机液晶半导体材料 .....	055
3.4 展望 .....	058
参考文献 .....	058
<b>第4章 OTFT 高分子半导体材料</b> .....	073
4.1 p型高分子半导体材料 .....	074
4.1.1 噻吩类高分子半导体材料 .....	074
4.1.2 噻唑类高分子半导体材料 .....	075
4.1.3 吡咯并吡咯二酮类高分子半导体材料 .....	076
4.1.4 异靛类高分子半导体材料 .....	079
4.2 n型高分子半导体材料 .....	081
4.2.1 茈酰亚胺类高分子半导体材料 .....	081
4.2.2 萘酰亚胺类高分子半导体材料 .....	083
4.2.3 吡咯并吡咯二酮类高分子半导体材料 .....	084
4.2.4 其他n型高分子半导体材料 .....	085
4.3 双极性高分子半导体材料 .....	086
4.3.1 吡咯并吡咯二酮类高分子半导体材料 .....	087
4.3.2 其他新型受体类高分子半导体材料 .....	088
参考文献 .....	090
<b>第5章 介电层材料</b> .....	095
5.1 介电层材料研究现状 .....	095
5.2 无机介电层材料 .....	099

5.2.1	Ba 系介电层材料	102
5.2.2	Al 系介电层材料	102
5.2.3	Hf 系介电层材料	104
5.2.4	Ta 系介电层材料	105
5.2.5	La 系介电层材料	106
5.2.6	其他无机介电层材料	107
5.3	有机聚合物介电层材料	108
5.4	复合介电层材料	122
5.4.1	多层结构介电层	123
5.4.2	自组装单分子	126
5.4.3	有机-无机掺杂介电层	129
5.4.4	接枝复合材料	130
5.4.5	聚合物、离子液及电解质介电层	132
5.5	影响因素	134
5.5.1	介电常数	135
5.5.2	粗糙度	135
5.5.3	表面能	136
5.5.4	界面极性	137
5.6	介电层表征	137
5.6.1	粗糙度	137
5.6.2	厚度	138
5.6.3	表面能	138
5.6.4	电学性能	138
	参考文献	141
<b>第 6 章</b>	<b>OTFT 材料计算模拟</b>	<b>151</b>
6.1	量子化学计算发展史	151
6.2	量子化学的基本原理和研究范围	152
6.2.1	量子化学的基本原理	152
6.2.2	量子化学的研究范围	152
6.3	量子化学计算方法分类	154
6.3.1	从头算法	154
6.3.2	密度泛函 (DFT) 方法	156
6.3.3	半经验方法	156
6.3.4	其他方法	157
6.4	量子化学计算的任务类型举例	158

6.4.1	单点能计算 .....	158
6.4.2	分子几何构型优化 .....	158
6.4.3	频率分析 .....	159
6.5	量子化学计算在 OTFT 材料中的应用 .....	160
6.5.1	应用 Spartan 软件计算相关材料的能级及重组能举例 .....	161
6.5.2	应用 Gaussian 软件计算相关材料重组能举例 .....	162
6.5.3	材料模拟计算的主要研究组举例 (以迁移率计算为例) .....	163
	参考文献 .....	172
<b>第 7 章</b>	<b>有机半导体单晶场效应晶体管</b> .....	<b>174</b>
7.1	有机半导体单晶 FET 研究现状 .....	174
7.2	有机半导体晶体生长机理 .....	175
7.3	物理气相转移法制备单晶 OFET .....	177
7.4	有机单晶电荷传输的各向异性 .....	179
7.5	溶液法单晶生长以及其他单晶相关内容 .....	183
	参考文献 .....	187
<b>第 8 章</b>	<b>有机光电晶体管</b> .....	<b>190</b>
8.1	光电晶体管基本特性 .....	190
8.2	光电晶体管器件结构与工作原理 .....	191
8.3	器件性能及表征 .....	194
8.4	光电功能有机半导体材料 .....	196
8.4.1	有机单分子和聚合物材料 .....	197
8.4.2	有机异质结复合材料 .....	202
8.4.3	有机-无机异质结复合材料 .....	204
8.4.4	有机单晶材料 .....	204
8.4.5	其他材料 .....	208
	参考文献 .....	209
<b>第 9 章</b>	<b>提高有机半导体器件性能方法</b> .....	<b>215</b>
9.1	有机半导体器件性能优化方案 .....	215
9.2	材料合成侧链效应、杂原子效应和分子量效应 .....	217
9.2.1	侧链效应 .....	217
9.2.2	杂原子效应 .....	225
9.2.3	分子量效应 .....	228

9.3 共混及掺杂半导体材料器件 .....	230
9.3.1 小分子半导体与聚合物绝缘体共混 .....	230
9.3.2 小分子半导体与聚合物半导体共混 .....	233
9.3.3 小分子半导体共混 .....	234
9.3.4 聚合物半导体与聚合物绝缘体共混 .....	236
9.3.5 聚合物半导体共混 .....	237
9.3.6 掺杂半导体器件 .....	239
9.4 薄膜工艺优化 .....	242
9.4.1 刷涂法定向分子成膜提高迁移率 .....	242
9.4.2 退火工艺 .....	245
9.4.3 磁场诱导排列 .....	247
9.5 界面工程 .....	249
9.5.1 电极/半导体层界面优化 .....	249
9.5.2 介电层/半导体层界面优化 .....	251
9.6 新型器件结构 .....	254
9.6.1 立式 OTFT 器件结构 .....	254
9.6.2 双栅极 OTFT .....	256
9.6.3 梳状结构 OTFT .....	258
参考文献 .....	259
<b>第 10 章 有机薄膜晶体管的应用</b> .....	<b>270</b>
10.1 应用于集成电路 .....	271
10.1.1 浮栅型有机薄膜晶体管存储器 .....	271
10.1.2 铁电型有机薄膜晶体管存储器 .....	273
10.1.3 聚合物绝缘层有机薄膜晶体管存储器 .....	275
10.2 应用于有源显示驱动 .....	276
10.2.1 OTFT-LCD .....	276
10.2.2 OTFT-EPD .....	277
10.2.3 OTFT-OLED .....	278
10.3 应用于传感器 .....	279
10.3.1 气相传感器 .....	280
10.3.2 液体传感器 .....	282
10.3.3 压力传感器 .....	283
10.4 应用于射频识别 .....	285
参考文献 .....	287
索引 .....	291



# 第 1 章

## 有机薄膜晶体管的历史、现状和未来发展趋势

### 1.1 从无机场效应晶体管到有机薄膜晶体管

随着计算机的出现和普及,信息技术带领着我们从工业时代步入信息时代。我们身处多媒体的信息时代,信息高速有效地传递和交流,光电子和微电子技术彻底改变了我们的生活。信息技术发展的一个重要物质载体是晶体管和集成电路。信息时代的所谓三大定律:摩尔定律、吉尔德定律和麦特卡尔夫定律都在描述着晶体管、集成电路和网络的快速发展。相比最初发明的晶体管和集成电路的大小,现在的晶体管和集成电路微乎其微。

半导体器件的发展最初要追溯到1874年,德国人Braun研究发现金属(如铜、铁)与半导体(如硫化铅等)接触时,电流的传导是非对称性的。虽然当时人们对这种非对称性的电流传导机理还不清楚,但是由金属与半导体制备的器件被用于无线电早期实验的检波器中。1906年,Pickard申请了半导体硅点接触二极管的专利,而后1907年,Pierce在各种半导体上喷涂金属时,发现了二极管的整流特性并发表了相关论文对其进行阐明。1931年,Schottky、Stormer和Waibel对金属半导体接触整流特性的解释迈出了重要的一步,他们指出在金属和半导体的接触处存在某种势垒。1938年,Schottky和Mott各自独立提出金属半导体接触的整流现象可以用电子以漂移和扩散过程越过势垒的行为来解释。Mott认为接触势垒起源于金属和半导体功函数之差。在第二次世界大战期间,随着雷达的发展,人们对整流二极管和混频器的需求量上升,也促使人们不断地对金属半导体接触进行研究。这一阶段最重要的理论进展是Bethe提出的热电子发射理论,该理论认为金属和半导体之间的电流由电子发射到金属的过程决定,而不是半导体中电子的漂移和扩散过程决定。半导体技术的另一个重大科研进展发生在1947年12月,美国贝尔实验室的物理学家威廉·肖克利(William Shockley)、约翰·巴丁(John Bardeen)和沃尔特·布拉顿(Walter Brattain)发明了点接触型锗晶体管(图1.1)。点接触型锗