

基于 PAA 介电层的柔性低压有机场效应晶体管

摘要

有机场效应晶体管 (OFETs) 因其成本低、制备工艺简单、可溶液加工与柔性衬底兼容等优势在柔性电子领域具有潜在的应用价值。目前, 有机半导体的迁移率已经远超 $10 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, 达到实际应用水平。但可穿戴电子和柔性传感器等设备需要在低电压下工作, 高电压会为其安全性和功耗带来负面影响。聚电解质能够产生较大电容, 可以有效减小晶体管的工作电压。本论文工作以聚丙烯酸 (PAA) 为研究对象, 制备出了低电压高迁移率的柔性晶体管, 在此基础上利用聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 进一步改善其介电性能, 并在弯曲条件下, 对其机械稳定性进行研究。

第一部分, 以单层 PAA 作为介电层, 制备了刚性和柔性有机场效应晶体管, 并测试它们的机械稳定性。首先, 采用真空蒸镀法制备了柔性并五苯晶体管, 其迁移率为 $5.03 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, 阈值电压为 -1.42 V , 性能基本达到刚性并五苯器件水平。接着, 采用浸渍提拉法制备 C8-BTBT 柔性晶体管, 得到的器件迁移率为 $9.2 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, 阈值电压为 -1.94 V , 开关比为 10^4 , 其性能基本达到刚性衬底器件的水平。并对其机械稳定性进行了测试, 虽然性能均表现出了一定程度的下降, 但仍在低压下表现出了较好的操作稳定性。

第二部分, 利用 PMMA 进一步改善单层 PAA 的介电性能, 制备出了双层介电层的高性能柔性有机晶体管。对于双层介电层的并五苯晶体管, 其比单层介电层器件的开关比增大一个数量级, 在 -5 V 的工作电压下器件达到饱和状态, 迁移率提升到 $6.24 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, 阈值电压为 -2.29 V 。交换介电层旋涂顺序, 得到了迁移率为 $8.74 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 的并五苯晶体管。在 C8-BTBT 晶体管中, 使用垂直相分离的方法进一步改善单层 PAA 的介电性能。双层介电层的 C8-BTBT 柔性晶体管在 -5 V 的工作电压下达到饱和状态, 开关比比单层 PAA 介电层的晶体管增大两个数量级, 性能得到大幅度提升, 迁移率为 $35.3 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, 阈值电压为 -1.49 V 。

第三部分，为了进一步表征器件的柔韧性，我们分别对并五苯晶体管和 C8-BTBT 晶体管进行了机械稳定性测试。并五苯器件在垂直沟道方向弯曲，应变为 1.25% 时，性能下降了初始值的 31.7%，在平行沟道方向弯曲，应变为 1.25% 时，性能下降了初始值的 24.6%。C8-BTBT 器件在垂直沟道方向弯曲，应变增加到 1.25% 时，迁移率下降了 48.4%，在平行沟道方向弯曲时，器件迁移率下降了 32.9%。所制备的柔性晶体管在基于小半径的多次弯曲后，性能均有不同程度的下降，总体来说，在垂直沟道方向弯曲的性能退化大于平行沟道弯曲，但是在弯曲状态下，所有器件均可在 -5 V 的范围内开启，表现出了良好的低压工作稳定性。

关键词：

有机场效应晶体管，聚电解质，柔性电子学，介电层，并五苯

Flexible and low voltage organic field-effect transistors with PAA as dielectric layer

Abstract

Organic field-effect transistors (OFETs) have potential application value in the field of flexible electronics because of their advantages of low cost, simple preparation process, solution processing and compatibility with flexible substrates. At present, the mobility of organic semiconductors has far exceeded $10\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, reaching the level of practical application. But devices such as wearable electronics and flexible sensors need to operate at low voltages, which negatively impact their security and power consumption. Polyelectrolyte can produce large capacitance, which can effectively reduce the operating voltage of the transistors. In this thesis, polyacrylic acid (PAA) was used as the research object to prepare flexible transistors with low voltage and high mobility. On this basis, polymethyl methacrylate (PMMA) was used to further improve its dielectric properties, and its mechanical stability was studied under bending conditions.

In the first part, we prepare rigid and flexible field-effect transistors using single layer PAA as dielectric layer, and test their mechanical stability. Firstly, the flexible pentacene transistor was prepared by vacuum evaporation. The mobility of the transistor was $5.03\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ and the threshold voltage was -1.42 V . The performance of the transistors can basically reach the level of rigid pentacene devices. Then, the rigid and flexible C8-BTBT transistors were prepared by dip-coating method. The device mobility was $9.2\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, the threshold voltage was -1.4 V , and the switching ratio was 10^4 . The performance of the C8-BTBT transistors reached the level of the rigid substrate devices. The mechanical stability of the transistor was tested. Although the performance of the transistor decreases to a certain extent, it still shows good transistor

operation under low voltage.

In the second part, PMMA was used to further improve the dielectric properties of bare PAA, and high performance flexible organic transistors with double dielectric layers are prepared. The switching ratio of the double-dielectric layer pentacene transistor was an order of magnitude larger than that of the single-dielectric layer device. The device reached saturation at the operating voltage of -5 V, and the mobility increases to $6.24 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, and the threshold voltage was -2.29 V. By exchanging the spin coating sequence of the dielectric layer, pentacene transistors with a mobility of $8.74 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ were obtained. In C8-BTBT transistors, the vertical phase separation method was used to further improve the dielectric properties of the single-layer PAA. The C8-BTBT transistor was saturated in the operating range of -5 V, increasing its switching ratio by two orders of magnitude compared to a single layer PAA dielectric layer transistor, resulting in a significant improvement in performance, with a mobility of $35.3 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, and a threshold voltage of -1.49 V.

In the third part, in order to further characterize the flexibility of the device, we conducted mechanical stability tests on pentacene transistors and C8-BTBT transistors, respectively. When the pentacene device was bent in the vertical channel direction and the strain was 1.25%, its performance decreased by 31.7% of the initial value, when it was bent in the parallel channel direction and the strain was 1.25%, its performance decreased by 24.6% of the initial value. When the C8-BTBT device was bent in the vertical channel direction and the strain increased to 1.25%, the mobility decreased by 48.4%. When bent in the parallel channel direction, the mobility decreased by 32.9%. After multiple bends based on small radius, the performance of the flexible transistors has decreased to varying degrees. Compared with the parallel channel bending, the degradation in the vertical direction is more serious. However, all devices can be opened in the range of -5 V under the bending state, showing good operating stability at low voltage.

key words:

Organic field-effect transistors, polyelectrolytes, flexible electronics, dielectric layers, pentacene

关于学位论文使用授权的声明

本人完全了解吉林大学有关保留、使用学位论文的规定，同意吉林大学保留或向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅；本人授权吉林大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存论文和汇编本学位论文。

（保密论文在解密后应遵守此规定）

论文级别：■硕士 □博士

学科专业：材料与化工

论文题目：基于 PAA 介电层的柔性低压有机场效应晶体管

作者签名：胡舒航

指导教师签名：王德胜

2023 年 6 月 1 日

目录

第一章 绪论.....	1
1.1 引言	1
1.2 有机场效应晶体管	2
1.2.1 有机场效应晶体管的工作原理	2
1.2.2 有机场效应晶体管的性能参数	4
1.3 柔性有机场效应晶体管	5
1.3.1 柔性有机场效应晶体管的研究现状	5
1.3.2 柔性有机场效应晶体管的常用材料	6
1.4 晶体管实现低工作电压的方法	9
1.4.1 高介电常数聚合物介电层.....	9
1.4.2 交联介电层	11
1.4.3 混合介电层	12
1.4.4 双（多）层介电层	13
1.4.5 固态/液态电解质	13
1.5 选题依据与研究内容	14
第二章 单层 PAA 介电层的晶体管	16
2.1 引言	16
2.2 PAA 薄膜的制备及表征.....	16
2.2.1 PAA 薄膜制备	16
2.2.2 PAA 薄膜表征	18

2.3 单层 PAA 的并五苯晶体管.....	19
2.3.1 实验试剂和器件制备.....	19
2.3.2 并五苯晶体管的器件性能.....	20
2.4 单层 PAA 的 C8-BTBT 晶体管.....	21
2.4.1 实验试剂与薄膜制备.....	21
2.4.2 C8-BTBT 薄膜形貌研究.....	22
2.4.3 C8-BTBT 器件的制备和性能.....	25
2.5 单层 PAA 晶体管的机械性能.....	27
2.5.1 单层 PAA 并五苯晶体管性能.....	27
2.5.2 单层 PAA C8-BTBT 晶体管性能.....	27
2.6 本章小结	28
第三章 双层 PMMA/PAA 介电层的柔性晶体管	30
3.1 引言	30
3.2 双层 PMMA/PAA 介电层的并五苯柔性晶体管	30
3.2.1 双层 PMMA/PAA 介电层的制备与性能	30
3.2.2 并五苯柔性晶体管的制备和性能.....	33
3.3 双层 PMMA/PAA 介电层的 C8-BTBT 柔性晶体管	37
3.3.1 垂直相分离的原理和优势.....	37
3.3.2 C8-BTBT/PMMA 薄膜制备.....	39
3.3.3 垂直相分离结构的表征与分析	39
3.3.4 垂直相分离结构对 C8-BTBT 结晶的影响	41
3.3.5 提拉速度对 C8-BTBT/PMMA 薄膜形貌的影响	42

3.3.6 C8-BTBT 柔性晶体管的制备和性能.....	43
3.4 本章小结	47
第四章 双层 PMMA/PAA 介电层晶体管的机械性能	48
4.1 引言	48
4.2 并五苯晶体管的机械性能	48
4.2.1 弯曲方向和半径对 PMMA(1)/PAA 并五苯晶体管的影响.	49
4.2.2 弯曲次数对 PMMA(1)/PAA 并五苯晶体管的影响.....	51
4.2.3 弯曲方向和半径对 PAA/PMMA 并五苯晶体管的影响	53
4.3 C8-BTBT 晶体管的机械性能	53
4.3.1 弯曲方向和半径对 PMMA/PAA(3) C8-BTBT 晶体管影响	53
4.3.2 弯曲次数对 PMMA/PAA(3) C8-BTBT 晶体管的影响	55
4.4 总结	56
第五章 总结和展望	58
参考文献.....	60
作者简介及在学期间所取得的科研成果	69
致谢.....	70

第一章 绪论

1.1 引言

柔性电子是一种将有机或无机材料的电子器件制备在柔性或可延展性基底上的新型电子技术。相比较于传统电子，具有更好的灵活性，可以适应不同的环境，并满足设备的形变要求。其中，柔性器件是一类特殊薄膜电子器件，这种器件在弯曲、折叠、扭曲、压缩和拉伸时仍能保持相对稳定的电学性能。迄今为止，在各种柔性电子器件方面取得了惊人的进展，如有机场效应晶体管 (OFETs) 等。有机场效应晶体管是构建电路和信号处理的基本单元，由于其可溶液加工、大面积制造、低成本以及与柔性基板兼容等优点，可以广泛应用于柔性显示器^[1]、可穿戴电子器件^[2,3]、射频识别标签^[4]、人工突触^[5,6]和传感器^[7]等众多柔性电子领域中^[8-10]。

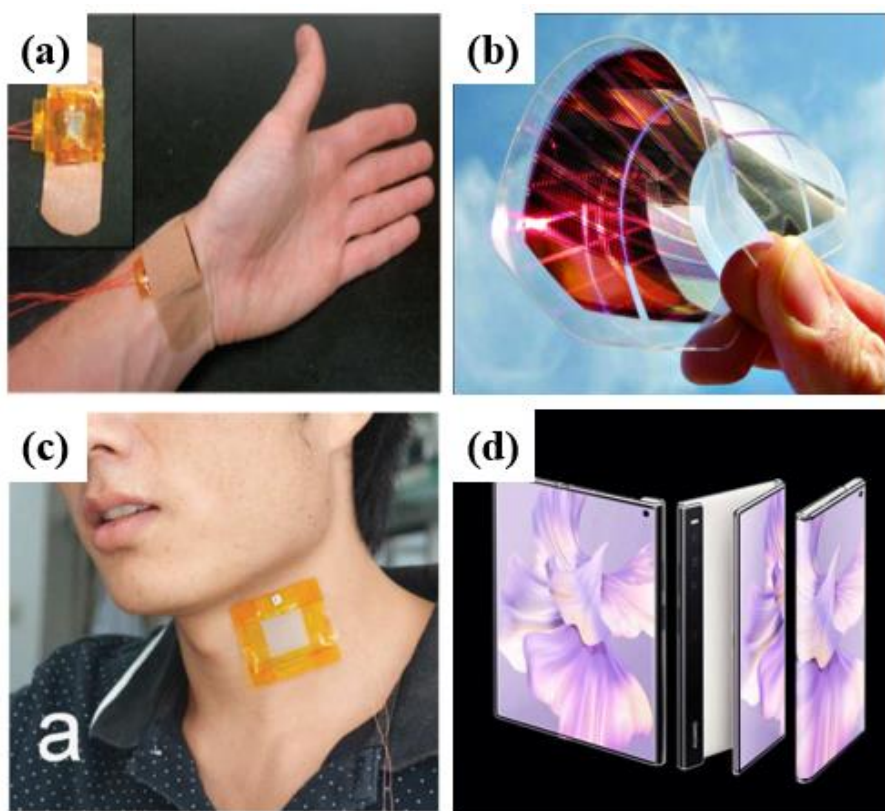


图 1.1 柔性有机电子器件的典型应用实例，(a) 柔性传感器，(b) 柔性电池，
(c) 电子皮肤，(d) 可折叠屏手机

目前，柔性电子可应用于多个领域：有机电子器件具有质轻和低成本的优势，在功能上代替传统电路的同时，可减轻 70%的重量和 90%的体积^[11]。在可穿戴电子领域中，鲍哲南等^[12]开发了以皮肤为灵感的有机电子材料，在医疗设备、能源存储和环境应用等领域中带来了前所未有的发展，如图 1.1 (a) 所示。在储能领域，柔性电子在柔性电池、可穿戴微型电子设备、发电系统等方向开展了广泛应用。中国科学院化学研究所研究出的柔性电池，具有优异的耐弯折性，并可广泛应用于各类可穿戴电子器件^[3]，如图 1.1 (b)所示。在智能皮肤领域，Wang 等人^[13]开发了电子皮肤的传感装置，可以监测人说话时的肌肉运动和手腕脉搏，并拓宽了在语音识别和疾病诊断方面的潜在应用，如图 1.1 (c) 所示。在柔性显示领域，华为、OPPO、三星等公司均研发出折叠屏手机，并成功投入量产，如图 1.1 (d) 所示。

1.2 有机场效应晶体管

1.2.1 有机场效应晶体管的工作原理

有机场效应晶体管在外加栅压的情况下，会在介电层和半导体界面积攒大量载流子，移动的载流子在半导体和介电层的界面附近。当对晶体管同时施加源漏电压时，半导体层中会产生电流。换句话说，源漏电流的开/关态可以由栅压控制。这些开关态分别形成了“1”和“0”的逻辑状态。有机场效应晶体管的结构示意图如图 1.2 所示。

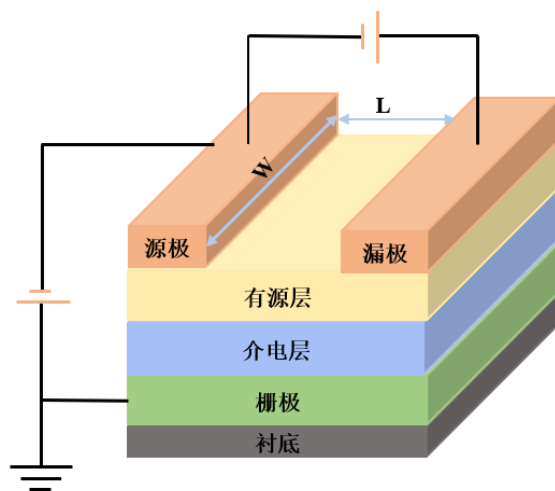


图 1.2 有机场效应晶体管的结构示意图

在有机场效应晶体管中，场效应的电流变化规律遵循“渐变沟道模型”，并分别在线性状态和饱和状态下给出了 I - V 曲线的表达式：

$$\text{线性状态: } I_{SD} = \frac{W}{L} \mu C_i \left(V_G - V_T - \frac{V_{DS}}{2} \right) V_{DS} \quad |V_{DS}| \ll |V_G - V_T| \quad (1)$$

$$\text{饱和状态: } I_{SD} = \frac{W}{2L} \mu C_i (V_G - V_T)^2 \quad |V_{DS}| \geq |V_G - V_T| \quad (2)$$

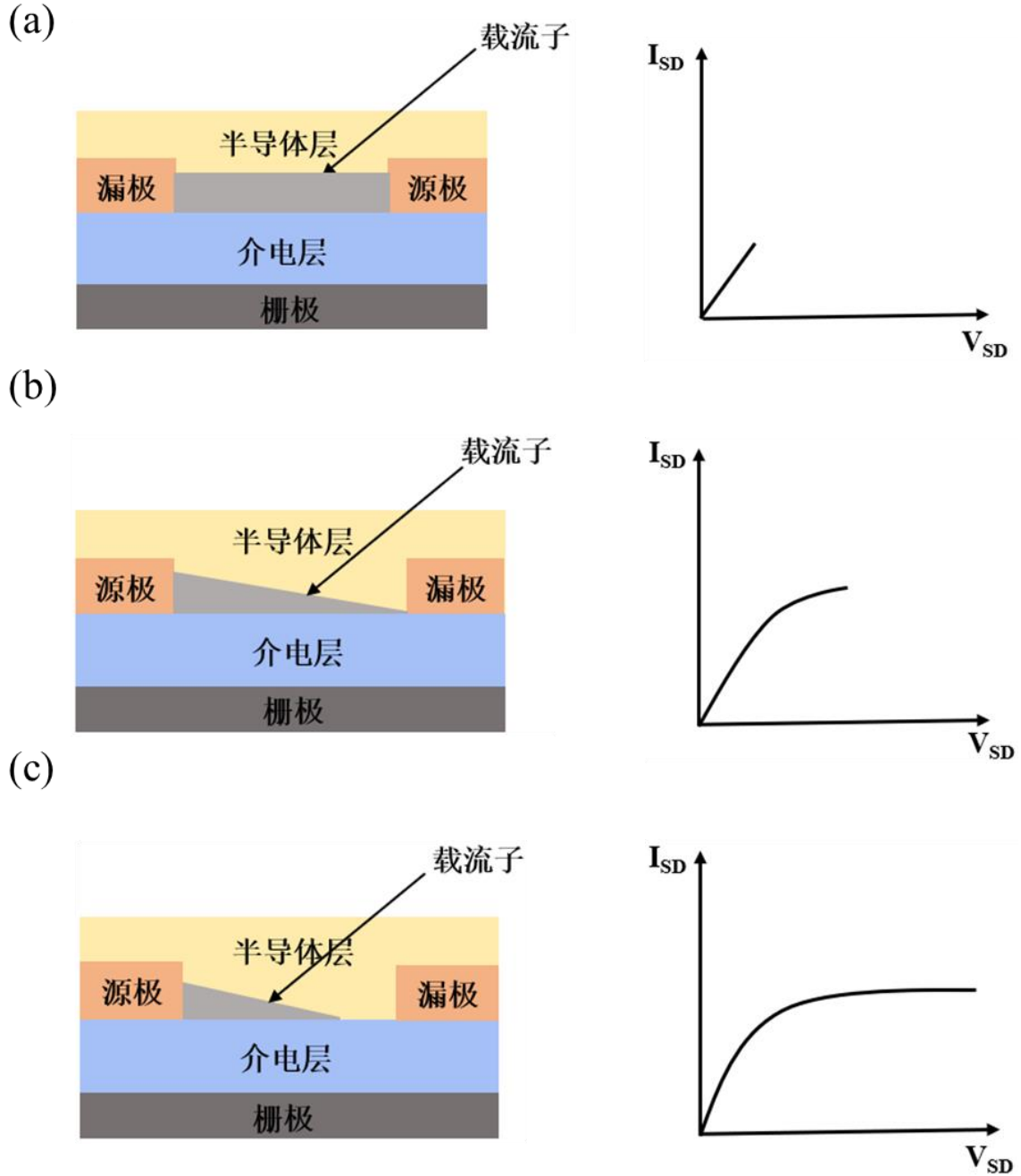


图 1.3 不同情况下的载流子分布 (a)线性区；(b)夹断点；(c)饱和区

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/697144045160006050>