

全印刷制备有机薄膜晶体管：进展与挑战

贾晗钰, 邹晓兰, 孙晴晴, 刘旭影

(郑州大学材料科学与工程学院, 河南 郑州 450001)

摘 要: 近几十年来, 有机薄膜晶体管由于自身优异的柔性、溶液加工、物化性质可调、基底适用性广等优势在柔性显示、全贴合传感器阵列等现代电子产业领域展现着远超常规硅基薄膜晶体管的应用潜力。因有机薄膜晶体管溶液加工的特征, 其制备可与多种印刷技术高度整合, 尤其是晶体管沟道的活性层印刷。从有机薄膜晶体管的全印刷制备出发, 探讨并总结了多种可用于晶体管制备的印刷策略, 包括丝网印刷技术、刮涂印刷技术、凹版印刷技术、喷墨印刷技术以及其他印刷策略; 还总结了薄膜晶体管不同部件的可印刷油墨材料, 包括用于印刷金属电极的金属纳米颗粒油墨、可用于印刷介电层的高介电常数交联型高分子油墨、可用于印刷晶体管沟道的碳基、共轭小分子基、共轭聚合物基油墨; 此外, 根据晶体管的工作模式进一步讨论了可实现全印刷制备的有机薄膜晶体管类型, 包括有机场效应晶体管、电解质门控有机晶体管、有机电化学晶体管。最后, 对有机薄膜晶体管及更复杂电路在全印刷制备中的挑战和未来研究方向进行了展望。

关键词: 有机薄膜晶体管; 金属纳米颗粒油墨; 有机半导体; 高分子介电材料; 全印刷制备

中图分类号: TN304.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2021)12-0982-14

Fully Printed Organic Thin-Film Transistors: Progress and Challenges

JIA Hanyu, ZOU Xiaolan, SUN Qingqing, LIU Xuying

(School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: In the past decades, owing to their intrinsic advantages of excellent flexibility, solution-processability, tunable physical and chemical properties, and extensive substrate applicability, organic thin-film transistors (OTFTs) have exhibited greater potential than conventional silicon-based thin-film transistors in the modern electronic industries including flexible displays and conformal sensor arrays. OTFTs can highly integrate with various printing techniques by virtue of their solution-processable characteristic, especially for printing the active layer of OTFTs channel. Starting from the fully printed OTFTs, this review discusses and summarizes various printing strategies for transistor fabrication, including screen printing, slot-die printing, gravure printing, inkjet printing, and other printing techniques. Furthermore, printing-compatible ink materials for different components of transistor are summarized, including the metal nanoparticle ink for printing metallic electrodes, the crosslinkable polymer ink for printing dielectric layer, and the carbon-based, conjugated small molecule-based, conjugated polymer-based ink for printing channel layer. In addition, considering the working mode of transistors, this review further discusses the transistor types available of fully printing fabrication, such as organic field effect transistors, electrolyte-gating organic field effect transistors, and organic electrochemical transistors. Finally, the challenges and future research direction on the fully printing of OTFTs and more complex circuits are outlooked.

Key words: organic thin-film transistor; metal nanoparticle ink; organic semiconductor; polymeric dielectric material; fully printing fabrication

收稿日期: 2021-07-02 修回日期: 2021-08-27

基金项目: 海外高层次人才计划项目(21180002); 郑州大学高层次人才项目(32340093)

第一作者: 贾晗钰, 男, 1989 年生, 讲师

通讯作者: 刘旭影, 男, 1985 年生, 教授, 博士生导师,

Email: liuxy@zzu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202107002

1 前 言

作为一类典型的三端半导体器件, 薄膜晶体管(thin-film transistors, TFTs)通过调控栅极电压来大幅度操纵源极与漏极之间的电流变化, 从而实现器件开态-关态的电学性质切换。薄膜晶体管在以集成电路、逻辑运算器件等为代表的现代半导体电子工业中扮演着至关

重要的角色。由于出色的柔性、可低温溶液加工、廉价、物化性质可调、基底适用性广泛等优势，有机薄膜晶体管 (organic thin-film transistors, OTFTs) 开始逐步取代传统的硅基薄膜晶体管，在迁移率、开关速度、开启电压稳定性、亚阈值摆幅等方面展现出越来越优异的器件性能^[1-4]。特别是自身柔性特征，使有机薄膜晶体管在柔性显示^[5]、生物电子^[6]、可穿戴器件^[7]、全贴合传感器阵列^[8]等柔性电子领域表现出强大的应用潜力。传统的薄膜晶体管制备是通过以光刻技术为基础的微加工技术实现，其中涉及光胶旋涂、光刻、金属蒸镀、湿法刻蚀以及掩膜版蒸镀等多步工艺流程 (图 1)。尽管传

统的光刻制程能够实现无机或有机半导体在刚性硅基底或玻璃基底表面的图案化沉积并使之获得亚微米级的沟道尺寸精度，但仍存在成本较高、工艺流程繁琐、材料利用率低 (5%) 等技术难题，且制程温度普遍高于 200 °C，易导致高分子基底产生形变，对器件大面积集成中的校准和图案化精度产生不利影响。此外，随着基底尺寸由英寸级持续增加至米级，大型蒸镀和光刻设备对加工器件的尺寸限制、加工过程中的材料浪费产生的成本压力，使得基于传统光刻的制备技术难以提升产品效益，极大地阻碍了其进一步的工业化拓展^[9]。

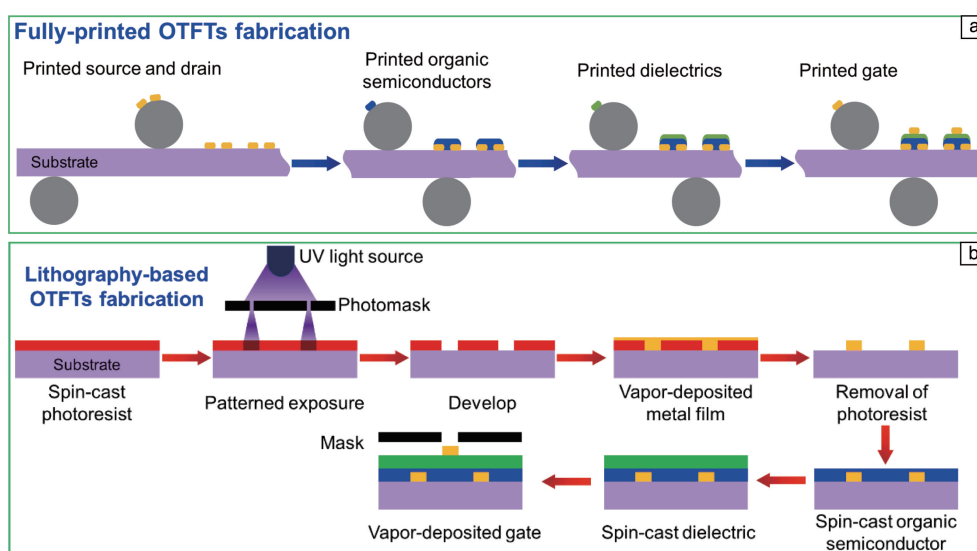


图 1 有机薄膜晶体管的全印刷制备 (a) 与传统光刻微加工制备 (b) 的流程图

Fig. 1 The flow diagram of organic thin-film transistors fabricated via fully printing technique (a) and conventional lithography-based micro fabrication technique (b)

印刷电子技术作为一类增材制造工艺，将有机半导体、高介电聚合物、金属纳米颗粒等油墨通过丝网印刷 (screen printing)、刮涂印刷 (blade coating)、凹版印刷 (gravure printing)、喷墨印刷 (inkjet printing) 等策略大面积、高通量、分步地转移至功能化基底表面，具备较高的材料利用率 (85% 以上)，同时可以大幅度降低制造成本^[1, 2, 10] (图 1)。随着近年来科学界与工业界对薄膜晶体管在大面积加工、原料成本控制、设备易得性、低能耗、加工制程的环境友好性等方面的强烈需求，以印刷电子技术为基础实现有机薄膜晶体管批量化制备的技术受到了越来越广泛的关注，有机薄膜晶体管阵列^[11]、有机太阳能电池^[12]、主动矩阵显示^[13]等功能化电子器件的大面积制备相继出现。由于印刷工艺的操作连续性优异、加工温度接近室温和材料相容性极高等技术优势，薄膜晶体管的印刷制备可进一步拓展至“卷对卷” (roll-to-roll, R2R) 制程，从而有力地加速

印刷薄膜晶体管的技术跃进和商业化。

本综述全面总结并讨论了印刷薄膜晶体管近期的研究进展，从印刷策略、用于印刷电子的油墨材料、印刷薄膜晶体管的器件类型等方面开展了详细深入的讨论。具体而言，首先对有机薄膜晶体管的多种印刷策略进行了总结和分析，包括丝网印刷、刮涂印刷、凹版印刷、喷墨印刷以及包括狭缝涂布印刷 (slot-die coating) 与喷涂印刷 (spray coating) 在内的其他印刷技术等，并从这些印刷策略的印刷分辨率、适用的基底以及印刷油墨的适用范围等方面展开了讨论。其次对有机薄膜晶体管的各部件，包括源极漏极、沟道活性层、介电层等，通过材料选取与油墨化来实现各部件制备与上述印刷策略的兼容，并对多种材料体系，尤其是用于沟道活性层的有机半导体材料，分别加以讨论和总结。再次根据现有晶体管的工作模式进行分类，相继讨论了有机场效应晶体管、电解质门控有机晶体管、有机电化学晶体管的全印刷制备

及相关进展。最后,总结了有机薄膜晶体管的全印刷制备技术的近期进展,并就当前存在的挑战和难题提出了展望。

2 有机薄膜晶体管的印刷策略

相较于无机类薄膜晶体管,有机半导体、电极材料、介电性高分子等通过侧链工程和官能团修饰可以获得高度的溶液加工性,从而使有机薄膜晶体管能够与印刷技术实现高度整合。考虑到晶体管不同部件的油墨流变学差异、分辨率、印刷速度以及晶体管的器件构型(如底栅底接触、顶栅底接触等)的要求,科研工作者们相继发展了一系列不同的印刷策略以满足有机薄膜晶体管的印刷技术需求,包括丝网印刷技术、刮涂印刷技术、凹版印刷技术、喷墨印刷技术以及狭缝刮涂和喷涂等其他印刷技术(图 2)。在进一步的研究中,又相继发现了以上几种印刷策略的特征差异,分别体现在印刷分辨率、印刷速度、印刷薄膜的膜厚,而这些印刷策略的特征差异与其采用的印刷电子油墨的粘度紧密关联,相关参数与油墨粘度详见表 1,用以分析这些策略所适用的油墨材料和印刷器件类型。

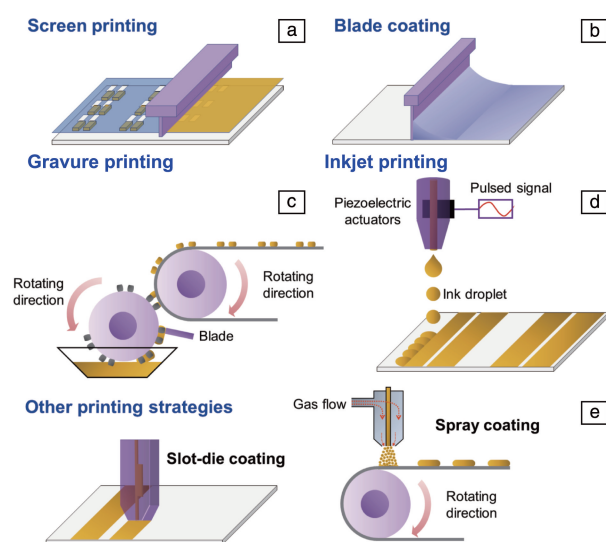


图 2 有机薄膜晶体的多种印刷策略: (a) 丝网印刷, (b) 刮涂印刷, (c) 凹版印刷, (d) 喷墨印刷, (e) 包含狭缝涂布印刷与喷涂印刷在内的其他印刷策略

Fig. 2 Several printing strategies for the fabrication of organic thin-film transistors: (a) screen printing, (b) blade coating, (c) gravure printing, (d) inkjet printing, (e) other printing techniques e. g., slot-die coating, spray coating

表 1 有机薄膜晶体管的不同印刷策略的参数对比

Table 1 Characteristic parameters of different printing strategies based on the printing organic thin-film transistors

Printing strategies	Resolution/ μm	Speed/ $(\text{m} \cdot \text{min}^{-1})$	Film thickness/ μm	Ink viscosity/ $(\text{mPa} \cdot \text{s})$
Screen printing	30~50	50~150	5~100	500~100 000
Blade coating	50~100	1~10	0.1~5	1~200
Gravure printing	20~75	20~1000	0.1~5	1~200
Inkjet printing	0.4~50	1~100	0.3~20	1~40
Slot-die coating	50~100	1~10	0.1~5	1~200

2.1 丝网印刷技术

丝网印刷技术发展于 20 世纪初期,是一种高效率、高通量、极易操作的图案化印刷技术,广泛应用于印刷电子器件中的电极图案化制备和印刷电路板加工等。丝网印刷技术的操作原理如图 2a 所示,需要具有特定图案的丝网掩模版、刮板以及特定的印刷油墨等共同参与。丝网印刷常采用聚合物或不锈钢材质的掩模版,其中预先设定的掩模版图案由光化学或机械雕刻获得,通过刮板定向推动印刷电子油墨实现其在柔性或刚性基底上的大面积图案化转移。进一步地,丝网印刷可与滚轴结合实现 R2R 技术的高度整合。丝网印刷工艺具有较高的印刷速度,其印刷分辨率主要取决于丝网掩模版的网孔目数以及油墨的粘度与浸润性等因素^[14, 15]。

由于丝网印刷技术操作的简便性、经济性、与多种

有机电子油墨的兼容性、室温非真空的加工特征,其已被广泛应用于薄膜晶体管的印刷加工,包括半导体活性层、介电层和源漏电极的图案化。Hyun 等^[16]首先采用光刻和反应离子刻蚀在厚度约为 90 μm 的超薄柔性硅片上制备了硅基丝网漏字版,用该硅基漏字版通过丝网印刷获得了具有较高分辨率的还原氧化石墨烯图案,线宽可低至 40 μm 。进一步基于该法将石墨烯线条转移至聚酰亚胺 (PI) 基底,显示出高达 $1.8 \times 10^2 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的电导率以及非常出色的柔性,在柔性电子应用中表现出极大的潜力。Zare Bidoky 等^[17]进一步使用这种超薄柔性的硅基丝网版印刷了粘度为 7 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 的基于三嵌段共聚物和离子液体的凝胶溶液,该溶液在 254 nm 紫外光下固化形成凝胶介电层。通过丝网印刷获得凝胶介电层的膜厚可实现 500~1000 nm 的调控和 10 μm 的水平分辨率,为实现电解质

门控晶体管的高分辨印刷奠定了理论基础。Duan 等^[18]采用 500 目的不锈钢基丝网首先印刷了基于聚(4-乙烯基苯酚)和含醛基交联剂的 6 μm 厚的聚合物坝体,之后使用 300 目的尼龙基丝网在两个聚合物坝体间限域印刷了粘度为 4 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的 C8-BTBT/PMMA 混合溶液,以实现半导体电子油墨在坝体间的均匀铺展和后续结晶。基于丝网印刷制备的 C8-BTBT 薄膜具有更均匀的薄膜形貌和更少的晶粒边界,有效提升了印刷薄膜晶体管的器件性能。

2.2 刮涂印刷技术

刮涂印刷技术作为一种传统的大面积加工手段,也被广泛应用于有机薄膜晶体管的电极图案化制备^[19, 20]和高结晶度有机半导体活性层的印刷制备^[21-23]。刮涂印刷技术具有较高的印刷速度,能够兼容不同粘度的印刷电子油墨,无需复杂的印刷工具,非常有利于工业化及批量化印刷制备的拓展。在有机半导体油墨的刮涂印刷中,在刚性或柔性基底表面使用一定倾斜角度的刮刀,在步进电机的恒定速度驱动下,借助溶液剪切力将有机半导体溶液均匀涂布于基底表面,如图 2b 所示^[21, 23]。刮涂印刷在制备晶体管活性层时通过调节刮涂速度、溶液粘度与配方、刮板微结构等因素来调控活性层薄膜的形貌与结晶行为,以期获得较高的器件性能。Diao 等^[23]采用表面接枝有特定形状、周期排列、微米级的微柱阵列的刮片来引导并五苯衍生物(TIPS-pentacene)溶液产生层流,从而获得具有高密度晶界的半导体薄膜,有力调控了活性层的表面形貌并大幅度改善了并五苯衍生物在基底表面的结晶行为。Kim 等^[21]采用刮涂方法将并五苯衍生物与聚苯乙烯(PS)混合溶液通过交替的快速-慢速刮涂获得了相应的交替结晶图案,其中,慢刮涂的速度控制在 0.1~0.3 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$,而快刮涂的速度控制在 5.0 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 。基于该法制备的沟道薄膜沿溶液剪切方向展现了较高的结晶度与结晶取向,并展现出高效的载流子输运行为,以此为基础获得了具有 1.74 $\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 场效应迁移率的有机薄膜晶体管。

刮涂印刷还能够与基底表面能调控技术相结合,借助表面能引导油墨实现图案化成形,该方法可用于电极和沟道活性层的图案化,有效解决了刮涂印刷在图案化成形和图案分辨率上面临的困境。Pierre 等^[20]首先通过氧等离子体处理基底表面后沉积一层疏水的含氟硅烷单分子层,之后使用带有图案的不锈钢掩膜版再次进行图案化的氧等离子体处理,最终采用刮涂法实现金属源漏极阵列以及半导体活性层阵列的高度均一化印刷。在该方法中,构筑表面能的差异能够有效引导印刷电子油墨在基底表面实现图案化,拓展了刮涂法在有机薄膜晶体管的大面积图案化加工中的应用。进一步地, Liu 等^[19]

为了提升刮涂法在印刷薄膜晶体管中的电极分辨率,提出了平行紫外光刻的概念(图 3a)。基于该概念,将沉积有聚对二甲苯(parylene)的聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)基底放置在平行紫外曝光系统(工作波长为 150~200 nm)中,使紫外光透过带有图案的掩膜版对表面进行图案化曝光,曝光区域受臭氧影响形成亲水性表面,配合未曝光的疏水区域能够有效引导刮涂的金纳米颗粒墨水在 PEN 基底上实现图案化的去润湿(图 3b),并产生预期的源漏极图案,获得了 1 微米级的线宽与分辨率。

2.3 凹版印刷技术

凹版印刷技术是日常生活中最常见的一种印刷方法,常被应用于报纸、货币、塑料包装、纺织品等文字图案的大面积印刷制备中^[14]。凹版印刷技术同样可被应用于有机薄膜晶体管的大面积印刷制备。如图 2d 所示,常规的凹版印刷设备包含一个带有雕刻图案的印版滚筒,滚筒的一部分图案在油墨池中吸附一定粘度的印刷电子油墨后,用刮刀移除多余油墨并与另一滚筒驱动的柔性基底进行压印,将电子油墨高通量、高分辨、高保真地转移至基底表面,从而获得精确的电极、半导体沟道以及介电层图案^[1]。以凹版印刷为基础,该法可进一步拓展至 R2R 印刷,实现有机薄膜晶体管的全印刷制程^[24-26]。Vaklev 等^[26]首先制备了含有三丙烯酸酯(triacrylate)、光引发剂(I369)、作为粘度调节剂的高分子量聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的混合溶液作为介电性油墨,使之通过凹版印刷被转移并覆盖至栅极表面,经紫外光照后固化交联,形成膜厚为 50~70 nm 的介电层,在 10 cm×10 cm 的大面积基底上能够保持较高的印刷速度(44 $\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$)。通过凹版印刷获得的介电层薄膜能够使相应的薄膜晶体管拥有较低的操作电压,证明了凹版印刷制备高质量薄膜晶体管的可靠性。为了进一步实现有机薄膜晶体管的全印刷制备, Sun 等^[24]将凹版印刷进行 R2R 制程扩展(图 3c),大面积、高精度地印刷了基于银纳米颗粒油墨的栅-源-漏极、基于有机半导体(噻吩类、并五苯类)油墨的沟道活性层以及基于钛酸钡纳米颗粒油墨的介电层。以噻吩类有机半导体 PBTTT 为例,基于 R2R 的全印刷制程以 6 $\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ 的印刷速度实现了 20×20 的晶体管主动矩阵的批量化制备,并在每英寸 10 个像素点的分辨率(即 10 PPI)下获得了高达 98% 的器件产率。

2.4 喷墨印刷技术

与其他几种印刷策略不同,喷墨印刷技术以液滴形式将任意的印刷电子油墨在柔性或刚性基底表面直接进行图案化转移,是一种非接触式的新型印刷策略。喷墨印刷技术以传统的喷墨打印机为基础,对喷嘴进行耐溶

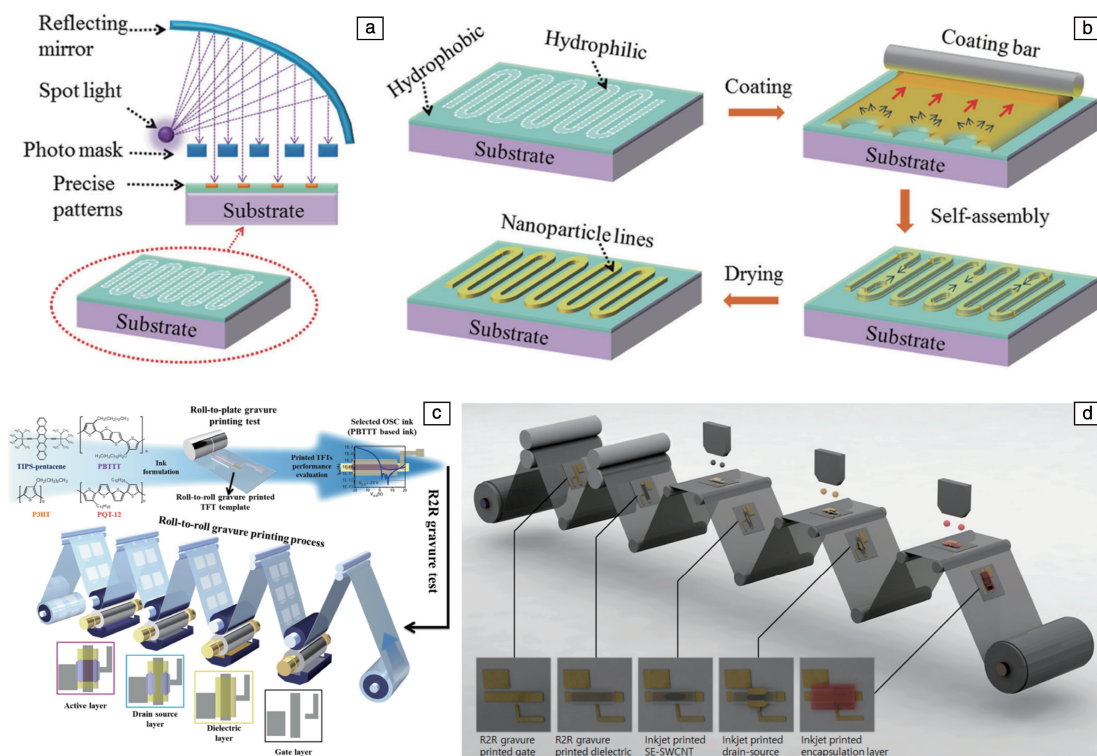


图 3 用于构筑高分辨亲疏水图案的平行紫外曝光系统(a), 表面能调控与刮涂法相结合驱动金属油墨自发去润湿生成高分辨电极图案(b)^[19]; 卷对卷(R2R)凹版印刷实现有机薄膜晶体管的全印刷制备(c)^[24]; 凹版-喷墨整合的卷对卷印刷制备基于单壁碳纳米管的薄膜晶体管器件(d)^[25]

Fig. 3 Parallel vacuum ultraviolet system for the construction of high resolution hydrophilic-hydrophobic pattern (a), integrating bar coating technique with surface energy regulation to obtain high-resolution electrode patterns by the spontaneous dewetting of metal nanoparticle ink (b)^[19]; all-printed organic thin-film transistors based on R2R gravure printing (c)^[24]; integrated gravure-inkjet printing for the R2R printing of SWCNT-based thin-film transistors (d)^[25]

剂改装使其能够兼容多种溶剂体系的印刷电子油墨, 喷嘴末端的压电致动器可通过计算机调控脉冲信号来产生任意尺寸的液滴并调控液滴打印速度, 基底所处的平移台可通过二维(2D)方向的移动获得高分辨率的印刷图案(图 2c)。通过分步印刷金属电极、有机半导体活性层以及介电层, 喷墨印刷的高精度对准特征使之能够在无需掩膜版的协助下即可实现大面积、高质量的有机薄膜晶体管制备^[1, 2, 14, 15]。但同时需要注意的是, 喷墨印刷的打印速度相对较低, 且对电子油墨的粘度有一定要求, 油墨粘度过高易堵塞喷嘴, 粘度过低则油墨难以形成均一尺寸的液滴, 造成淌流现象而影响图案的分辨率, 此外油墨的表面能决定了其在基底表面的铺展行为, 过低的表面能往往造成液滴的不规则和过度铺展, 严重影响图案分辨率。因此, 在实际应用中, 喷墨印刷技术往往需要调控喷嘴尺寸、油墨粘度、油墨表面能、液滴挤出速度等因素从而在打印速度与图案化精度二者之间作出平衡。2000 年, Sirringhaus 等^[27]首次尝试了有机薄膜晶体管的喷墨印刷制备, 使用水溶性的聚(3,4-乙

撑二氧噻吩): 聚苯乙烯磺酸(PEDOT:PSS)作为导电聚合物墨水、聚[(9,9-二辛基芴基-2,7-二基)-co-并噻吩](F8T2)的对二甲苯溶液作为有机半导体油墨、聚(4-乙炔苯酚)(PVP)的异丙醇溶液作为有机介电层油墨。采用自制压电式喷墨打印机将 PEDOT:PSS 墨水打印至预先刻蚀有图案化聚酰亚胺的玻璃基底上, 借助表面能引导 PEDOT:PSS 源漏极的限域沉积。以此为基础获得的全印刷晶体管具有 5 μm 的沟道长度、 $0.02 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 的迁移率和大于 10^5 的开关比。随后, Minemawari 等^[28]进一步借助喷墨印刷技术实现了有机半导体单晶的沟道活性层制备, 在喷墨打印体系中引入两种油墨, 即反溶剂油墨与有机半导体(C8-BTBT)油墨, 分别从喷嘴 A 与喷嘴 B 打印至预先处理得到的润湿-非润湿图案化基底, 后续的 C8-BTBT 邻二氯苯溶液覆盖滴加在基底表面铺展的反溶剂液滴上并与之充分混合, 从气液界面引导生成半导体单晶, 以此有序单晶为活性层的薄膜晶体管具有高达 $16.4 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 的迁移率, 大幅提升了喷墨印刷技术在有机薄膜晶体管领域的加工潜力。此外, 喷墨印刷技术可

通过与凹版印刷技术结合,在有机薄膜晶体管的 R2R 高速印刷制备中也展现出极大的应用潜力(图 3d)^[25]。

2.5 其它印刷技术

除了上述讨论的几种印刷策略之外,科研工作者们相继发展了其他的印刷策略以满足部分有机薄膜晶体管的技术需求,包括狭缝涂布印刷、喷涂印刷等。如图 2e 所示,狭缝涂布印刷的关键在于狭缝涂布模块,该模块内含油墨储存池和液路通道,模块末端的尺寸决定涂布宽度,出墨速度、油墨粘度和基底表面性质决定该方法制备的膜厚。狭缝涂布印刷与刮涂技术的工作原理接近,拖动模块与基底之间的半月板液面以实现均匀大面积的印刷,但其难以实现较高的印刷图案分辨率。Chang 等^[29]使用狭缝涂布印刷技术实现了并五苯衍生物的甲苯/苯甲醚混合溶液的大面积印刷加工,通过良溶剂与不良溶剂配比、印刷速度、基底温度等因素调控所获得薄膜的表面形貌,基于该法获得的高度取向的并五苯衍生物单晶为活性层的有机薄膜晶体管具有高达 $1.8 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 的迁移率。喷涂印刷常常被用于低溶解度材料的溶液加工,由外加高压气体将共轴喷嘴中的印刷电子油墨雾化成气凝胶后沉积在基底表面,从而实现大面积加工和较高的薄膜均匀度。喷涂印刷可以实现有机薄膜晶体管各个部件的印刷,包括电极^[30]、沟道活性层^[31]和介电层^[32]等。Hunter 等^[32]以氮气为载气,将 $20 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的小分子半导体 diF-TES ADT 与聚合物半导体 PTAA 的四氢萘混合溶液从 20 cm 高的雾化喷头在基底上沉积 2 s 左右,获得了较为平整的有机半导体活性层;类似地,作为介电材料的氟树脂 CYTOP 也采用喷涂方式覆盖于活性层表面,自动化喷涂操作可使其达到约 10 nm 粗糙度的高平整性,实现了较高的晶体管性能。

综上所述,丝网印刷、刮涂印刷、凹版印刷、喷墨印刷、狭缝涂布以及喷涂等印刷策略都有着自身适用的油墨粘度,并相应地决定了各种印刷策略最适用的印刷分辨率、印刷膜厚和印刷速度。在具体应用中,应从工艺成本、沟道线宽需求、器件集成度等多个角度考虑来选择最合适的印刷策略,以期高效率制备低成本、高性能和高集成度的有机薄膜晶体管及其阵列。

3 构筑有机薄膜晶体管的印刷电子油墨

在有机薄膜晶体管的印刷制程中,不同构件对应的材料需要有溶液加工的兼容性,从而通过材料的油墨化来实现器件的部分印刷以及全印刷制备^[1, 2, 10, 14, 33]。从器件的结构来讲,需要实现溶液加工的材料包括电极(源极、漏极、栅极)、高介电材料(介电层)和有机半导体(沟道活性层),如图 4 所示。

3.1 可用于电极的印刷电子油墨

当前,可用于印刷电极的油墨材料主要有两大类,分别是以金属纳米颗粒为基础的电子油墨和以有机导体为基础的电子油墨^[2],如图 4a 所示。常规的金属纳米颗粒包含尺寸约为 1~100 nm 的金属纳米核和配体分子,金属纳米核被配体分子包覆从而在有机溶剂中具有较好的分散度。但由于这些配体分子自身不导电,使得金属纳米颗粒沉积固化后还需要经过额外的退火或烧结操作来移除这些配体,使其重获金属电导率和对应的功函。然而这些操作往往会导致基底的热致形变,如卷曲等,严重损害印刷晶体管的性能。Minari 等^[34]采用 π -共轭配体酞菁作为金纳米颗粒的稳定剂及颗粒间的分子导体,酞菁高度平面的结构以及较大的 π -共轭体系使其有效提升了金纳米颗粒间的电荷输运,配体 π 轨道与金的分子轨道的高度杂化也有助于二者之间的电荷输运。这种免烧结的金纳米颗粒墨水在室温印刷并干燥之后,具有 $\sim 9 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ 的低电阻率,与纯金的 $\sim 2 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ 量级接近,满足了有机薄膜晶体管的电极质量需求和室温印刷需求,并以此为基础发展了一系列高分辨印刷晶体管器件^[9, 35]。类似地, Li 等^[36]采用银纳米线的异丙醇(IPA)分散溶液作为导电油墨,通过电流体喷墨技术实现了银纳米线基源漏极的室温印刷,获得了 210 μm 的线宽以及 $0.48 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 的底栅顶接触晶体管迁移率,比传统的金电极基晶体管高两个数量级。铜纳米颗粒廉价易得、电导率较高,也被用于印刷电极的制备,但铜纳米颗粒墨水在基底干燥成形后仍需经过热退火或光退火处理才能获得较好的电极电导率^[37, 38]。

除了金属电极之外,有机导体也被尝试用作薄膜晶体管的印刷电极材料,特别是其优异的生物相容性使其能够满足生物电子应用的技术需求^[39]。常见的有机导体材料包括 PEDOT:PSS、四硫富瓦烯-四氰基喹啉并二甲烷(TTF-TCNQ)等,其不仅便于溶液加工,也能够较好地匹配沟道活性层的功函,便于电极与有机半导体之间的电荷输运,但其较低的电导率使得器件需要考虑内阻的影响^[40]。Lyu 等^[41]采用电流体喷墨印刷技术制备了两种不同功函的 PEDOT:PSS 电极,两种不同功函的 PEDOT:PSS 材料体系通过溶液进行混合可获得功函可调的有机导体电极,以更好地实现与有机半导体沟道的能级匹配,从而大幅提升有机薄膜晶体管及其逻辑电路的器件性能。Georgakopoulos 等^[30]将电荷转移复合物 TTF-TCNQ 的丙酮溶液通过喷涂法转移至基底表面,并获得了 3~6 $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}$ 电阻率的导电条带,与蒸镀方法得到的 TTF-TCNQ 电阻率($4 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$)极为接近,以其为源漏极、C8-BTBT 为半导体沟道的晶体管具有超过 $1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 的场效应迁移率,证明了 TTF-TCNQ 与沟道活性层之间良好的电学接触。

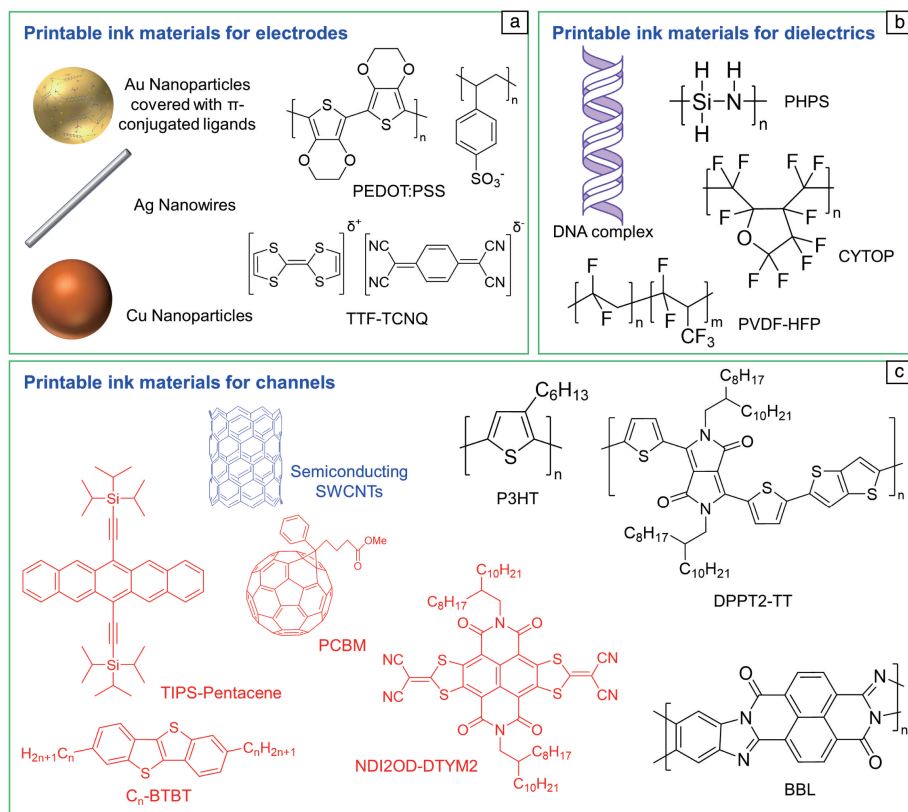


图 4 可用于印刷电极的油墨材料, 包括包覆有 π -共轭配体的金纳米颗粒^[34]、银纳米线^[36]、铜纳米颗粒^[37]的金属类油墨, 以及 PEDOT:PSS^[41]、TTF-TCNQ^[30]等有机导体类油墨(a); 可用于印刷介电层的油墨材料, 包括 DNA 复合物^[42]、全氢聚硅氮烷^[43]、CYTOP^[44, 45]、以及 PVDF-HFP^[46]等(b); 可用于印刷晶体管沟道的油墨材料, 包括半导性碳纳米管^[20, 47-49]、半导性共轭小分子(TIPS-pentacene^[28]、PCBM^[50]、C_n-BTBT^[42]、NDI2OD-DTYM2^[51])、以及半导性共轭聚合物(P3HT^[52]、DPPT2-TT^[53]、BBL^[54])等(c)

Fig. 4 Printable ink materials for electrodes, including metallic ink of Au nanoparticles covered with π -conjugated ligands^[34], silver nanowires^[36], copper nanoparticles^[37], and conducting organic ink of PEDOT:PSS^[41], TTF-TCNQ^[30] (a); printable ink materials for dielectrics, including DNA complex^[42], PHPS^[43], CYTOP^[44, 45], and PVDF-HFP^[46] (b); printable ink materials for OTFTs channels, including semiconducting SWCNTs^[20, 47-49], semiconducting conjugated small molecules of TIPS-pentacene^[28], PCBM^[50], C_n-BTBT^[42], NDI2OD-DTYM2^[51], and semiconducting conjugated polymers of P3HT^[52], DPPT2-TT^[53], BBL^[54] (c)

3.2 可用于介电层的印刷电子油墨

介电层是所有晶体管器件的必要部件之一, 自身的电绝缘特征使其在电场下易被极化并在其两侧重新分布电荷, 诱导沟道载流子的产生并受源漏电压驱动, 实现晶体管的开关操作^[55]。为了实现薄膜晶体管的全印刷制程, 介电层同样需要实现溶液加工以便于油墨化^[2, 14]。在可印刷介电性油墨的近期研究进展中, 溶液加工的无机氧化物^[43]、聚合物^[44, 45, 56]、离子凝胶/固态电解质^[46, 57]、生物材料^[42]等材料被相继开发并赋予印刷薄膜晶体管以不亚于常规热氧化法或原子气相沉积等的器件性能(图 4b)。Liang 等^[42]通过离子交换反应制备了十八烷基三甲胺(OTMA)与 DNA 的复合物作为介电材料, 由于该复合物的丁醇溶液不会溶解作为沟道活性层的有机半导

体 C8-BTBT, 实现了沟道活性层与 DNA-OTMA 复合物介电层的堆叠式加工以及大面积的丝网印刷制程, 以此为基础的非易失记忆晶体管显示出 $0.65 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 的空穴迁移率以及约 13 V 的宽记忆窗口。Sun 等^[43]发展了一种可溶液加工的全氢聚硅氮烷(PHPS), 并借助氨基催化剂降低反应活化能以实现 90 °C 的低温交联, 生成了大面积($10 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$)、极为平整(平均粗糙度 $0.2 \sim 0.3 \text{ nm}$)、高介电常数的 SiO_2 介电层, 为高性能介电层的室温印刷提供了全新思路。除了常规的介电材料之外, 离子凝胶或固态电解质也同样被用于有机薄膜晶体管的介电层, 且器件的工作原理也从场效应模式转为电解质门控的场效应模式。Molina-Lopez 等^[46]发展了基于电解质门控场效应晶体管的喷墨印刷制备。其中, 聚(偏二氟乙烯-co-

六氟丙烯)(PVDF-HFP)作为可印刷的介电材料,通过喷墨印刷的方式覆盖于半导性单壁碳纳米管的沟道表面并进行适度包封,获得了一类电解质门控的有机场效应晶体管(EGOFETs)。PVDF-HFP 的 N-甲基吡咯烷酮溶液不仅能够通过喷墨印刷的方式高质量、高精度地转移至基底表面,同时以其为介电层构筑的晶体管阵列显示出较好的可拉伸性能、 $\sim 27 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 的迁移率、大于 10^4 的开关比以及 $\sim 49 \text{ }\mu\text{S}$ 的跨导。

3.3 可用于晶体管沟道的印刷电子油墨

半导性沟道是薄膜晶体管中最重要的核心部件,从根本上决定了晶体管的器件性能。用于构筑沟道的有机半导体要满足印刷制程的需求,溶液加工是这类有机半导体不可或缺的性质。研究人员相继发展出了 3 类可溶液加工的有机半导体,并将它们完美地兼容于现代印刷制程中,分别为半导性单壁碳纳米管、半导性共轭小分子和半导性共轭聚合物(图 4c)。这 3 类半导性材料各有其优势和局限性,应根据具体的应用需求加以选择。

3.3.1 半导性单壁碳纳米管

碳纳米管于 20 世纪 90 年代初由 Lijima 等首次报道。其根据管层数可分为单壁碳纳米管(SWCNTs)和多壁碳纳米管(MWCNTs),其中 SWCNTs 因具有独特的物理化学特征而备受关注。有趣的是,手性特征强烈影响 SWCNTs 的带隙与电导率,并据此将其划分为半导性 SWCNTs(s-SWCNTs)和金属性 SWCNTs(m-SWCNTs)^[58]。其中,s-SWCNTs 由于自身极高的迁移率、溶液加工特征被广泛应用于可印刷、高性能的碳基薄膜晶体管器件^[3]。Ha 和 Frisbie 等^[47]首先采用密度梯度离心法获得了纯度约为 98% 的 s-CNTs,并将 s-CNTs 墨水以气凝胶的形式通过喷涂法转移至基底表面,并相继印刷离子凝胶介电层和 PEDOT:PSS 栅极。以随机取向 s-CNTs 网络作为沟道的印刷薄膜晶体管有双极化子输运特征,并具有 $20 \sim 50 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 的电子-空穴迁移率、低于 3 V 的操作电压以及低至 50 μs 的响应时间。Lu 和 Franklin 等^[49]采用纯度高达 99.9% 的商业可购 s-CNTs 油墨,通过气凝胶喷涂打印机在 Kapton 及纸基底上实现了 $8 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 的印刷速度。通过相继印刷一维(1D)的 CNT 半导体沟道油墨、1D 银纳米线的电极油墨和 2D 的 h-BN 介电层油墨,构筑了 1D-2D 复合材料的印刷薄膜晶体管,为下一代的全直写印刷开辟了全新方向。Li 等^[48]采用共轭聚合物 PCz 筛分的高纯度 sc-SWCNTs 作为半导体油墨,仍通过气凝胶喷涂的方法打印在 SiO_2 纳米颗粒修饰的玻璃基底、聚合物 PET 基底和纸基底表面, SiO_2 薄膜的引入大幅度提升了 sc-SWCNTs 在基底表面的粘附能力。以此为基础,之后采用印刷离子凝胶基介电层和银纳米颗粒基电

极制备的薄膜晶体管具有较高的开关比(10^5)、较小的亚阈值摆幅 SS(约 $70 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$)以及 $\pm 1 \text{ V}$ 栅压下高达 $10.8 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 的载流子迁移率。

3.3.2 半导性共轭小分子

半导性共轭小分子难以溶液加工,通常采用热蒸镀、气相沉积等策略将其转移至基底表面^[14]。为了实现共轭小分子的溶液加工,研究人员通常为这些共轭小分子接枝助溶侧链或官能团^[59],使其能够较好地溶解或分散于特定溶剂中,从而保证了基于共轭小分子的沟道活性层能够与晶体管印刷制程高度兼容。如图 4c 所示,半导性共轭小分子,如苯并噻吩-[3,2-b]苯并噻吩(BT-BT),可通过接枝长烷基链^[42]、并五苯(pentacene)可修饰 6,13-双(三异丙基-硅乙炔基)(TIPS)官能团^[28]以及对富勒烯进行化学修饰(衍生物 PCBM)^[50]等策略,获得较好的溶液加工性,而且这些接枝有官能团或烷基侧链的小分子在印刷之后的干燥过程中仍能生成较高结晶度和高度取向的半导体薄膜,继承了共轭小分子的高迁移率等电学特征。Kim 等^[60]将含双键的硅烷(AH-PCS)溶液在 PDMS 模板的引导下光照交联得到了 AH-PCS 微柱阵列刮板,并使用该刮板通过溶液剪切法在基底表面刮涂 $2 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的 TIPS-pentacene 甲苯溶液,从而生成了高度取向的 TIPS-pentacene 薄膜,该薄膜具有高达 $3.56 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 的空穴迁移率,该法可进一步扩展到弯曲基底表面的高品质印刷。在相继发展了 p 型半导性小分子材料 C_{60} -BTBT 以及并五苯类衍生物之后,可印刷的 n 型半导性小分子的开发变得尤为重要,特别是在构筑互补逻辑电路中,需要同时引入 p 型和 n 型半导体才能实现。Zhao 等^[51]发展了一类新型的 n 型小分子半导体,即萘二酰亚胺类共轭小分子(NDI2OD-DTYM2)。该共轭分子在亚胺 N 位接枝了分叉烷基链,从而大幅度增加该小分子半导体的可溶性,其氯仿溶液可通过旋涂、喷墨印刷、刷涂等方法转移至基底表面,以该 n 型小分子半导体为沟道活性层的底栅底接触(BGBC)晶体管显示出高达 $1.2 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 的电子迁移率,该小分子半导体空气环境下溶液加工的优势能够大幅度推动全印刷有机薄膜逻辑器件的快速发展。

3.3.3 半导性共轭聚合物

半导性共轭聚合物由于其结构可设计、能级可调、侧链修饰便利、原料易得、溶液加工等优势,被广泛应用于轻质、柔性、功能多元的有机电子器件中^[61]。溶液加工性质同样使得共轭聚合物可以高度兼容现代印刷技术,实现了高通量、大面积的薄膜晶体管及其阵列的制备^[62]。相较于半导性共轭小分子,共轭聚合物虽然迁移率较低,但其在溶液加工、印刷过程中能够获得更均匀

的薄膜形貌,使得大面积印刷制备的器件阵列具有较为一致的性能,这一点在复杂电路设计、逻辑电路构建中尤为重要,有效提升了集成器件的操作稳定性和可靠性^[2]。聚噻吩衍生物是最早发展的一类溶液可加工的共轭聚合物,包括聚(3-己基噻吩)(P3HT)^[52]、PBTTT-C14^[63]等,被应用于印刷电子学领域。给受体型(D-A)共轭聚合物作为一类新兴的半导性聚合物也开始应用于印刷电子的沟道活性层。不同于聚噻吩体系,给体、受体单元的多样性赋予 D-A 共轭聚合物更高的迁移率、可调的前线轨道能级(HOMO/LUMO),使得空气和水稳定的 n 型共轭聚合物也可被设计并应用于有机薄膜晶体管的印刷制程^[64]。Park 等^[53]采用半月板引导印刷法,将多种 p 型 D-A 共轭聚合物包括异靛蓝-二噻吩聚合物 PII-2T 与 PTH-2T、吡咯并吡咯烷酮-苯并噻二唑聚合物 DPP-BTz、吡咯并吡咯烷酮-并二噻吩聚合物 DPP2T-TT,以刮涂或笔写的方式印刷于基底表面。通过合理控制印刷速度,聚合物溶液以介于“蒸发模式”和“Landau-Levich 模式”之间的“过渡模式”在气、液、固三相界面形成约 20 nm 厚且高度取向的聚合物薄膜,并因此制备了具有更高的载流子迁移率和各向异性电荷输运的场效应晶体管器件。除此之外,近期, Yang 等^[54]发展了一类梯形结构的 D-A 共轭聚合物 BBL 作为 n 型的有机半导体材料,通过掺杂聚乙烯亚胺(PEI)制备了以乙醇为溶剂的 n 型导电油墨。这种 n 型聚合物油墨可通过简便的喷涂法实现大面积、高通量的器件加工,沉积于基底的 n 型聚合物薄膜具有高达 $8\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的电导率、出色的热稳定性以及空气稳定性。使用该油墨通过喷涂印刷相继制备了有机热电模块和有机电化学晶体管,其中基于 BBL-PEI 油墨构筑的有机电化学晶体管具有 0.38 mS 的跨导以及 11 ms 的关态响应时间,充分验证了该 n 型油墨在印刷电子学中具有巨大的应用潜力。

为了实现包括电极、介电层以及半导体沟道的高分辨印刷及图案化,首要条件是这些材料需要具有溶液加工特征,对于部分溶解度较差的小分子、聚合物以及分散度较差的纳米颗粒等,常见的策略包括通过化学手段修饰亲水/亲油官能团、助溶侧链、配合物引入、构筑溶解性较好的前体化合物(后处理生成所需的晶体管部件)等。值得注意的是,对应用于沟道的半导体材料而言,目前发展比较成熟的均为 p 型半导体,在构筑互补逻辑型的印刷电路中,可印刷的 n 型半导体材料极为匮乏,开发能够溶液加工且空气稳定的 n 型半导体新型材料仍是全印刷逻辑器件批量化制备的重要发展方向。此外,在印刷过程中,为了调控油墨材料的粘度以实现高分辨印刷,额外引入的表面活性剂、增稠剂等试剂对材料溶液性能的影响也需全面考量和斟酌。

4 全印刷有机薄膜晶体管的器件类型

有机薄膜晶体管根据工作机制的不同,被分为有机场效应晶体管(OFETs)、电解质门控有机晶体管(EGTs)和有机电化学晶体管(OECTs)(图 5a)。对于有机场效应晶体管而言,半导体沟道与栅极被绝缘的介电层分隔开,使得栅极外加电压能够对沟道半导体进行场效应掺杂,从而在沟道半导体与介电层之间的界面上大量积累可自由移动的载流子,实现晶体管由关到开的转变。而在电解质门控有机晶体管中,电解质取代了绝缘材料作为晶体管的介电层,由于离子受外加栅压驱动,在电解质-沟道界面形成双电层电容,即介电层厚度被降低至离子直径的尺度,赋予其远超场效应晶体管的界面电容,为低栅压操作器件的开发提供了新切入方向。有机电化学晶体管则是近 10 年间发展出来的新型离子-电子复合晶体管,不仅采用电解质溶液替代介电层,同时特定设计的有机半导体沟道允许溶液中的离子渗入沟道体相,并对之进行体相掺杂,使体相电容超出前两类晶体管几个数量级,从而实现了不大于 1 V 操作栅压下极高的跨导,为低功耗、生物相容、高灵敏度信号采集的有机电子学开辟了全新的器件类型^[65-67]。

近 10 年来,基于有机场效应晶体管的部分印刷与全印刷制程得到了很好的发展,缘于溶液可加工的有机半导体、介电材料和电极材料的日趋丰富,以及新型印刷工艺的开发与应用。而电解质门控有机晶体管和有机电化学晶体管的印刷工艺仍处于起步阶段,固态电解质和非极化栅极材料的引入需要根据不同印刷策略具体考虑,本部分简要介绍这 3 种晶体管器件在印刷制程开发中的具体进展。

4.1 有机场效应晶体管

自 2000 年起, Sirringhaus 等^[27]首次实现了聚合物基场效应晶体管的高分辨喷墨印刷,充分展现了印刷技术在大面积加工、廉价制备晶体管器件方面的优势。然而常规印刷工艺仍面临着分辨率较差、重叠电容较大以及膜厚不可控等问题,导致印刷晶体管的开关速度较慢且操作电压过高^[68]。针对这些难题, Noh 等^[69]在薄膜晶体管的制备中发展了自对齐的喷墨印刷技术,通过在已印刷电极表面修饰一层疏水单分子层,使得下一次喷墨印刷的金纳米颗粒溶液自发地流向已印刷电极一侧并干燥固化,两电极间形成极窄的沟道,该沟道可通过调控溶剂蒸发速率、金纳米颗粒油墨与修饰疏水单分子层电极之间的排斥力等参数来控制沟道长度在亚微米量级(60~400 nm)变化。此外,他们采用 1,6-双三氯硅基己烷与 PMMA 的丁酸乙酯溶液在喷墨打印后自发交联,形成厚度为 30~

50 nm 的介电层,大幅度降低了晶体管的操作电压(5~8 V),提升了印刷有机场效应晶体管的器件性能与加工实用性。除了常规的 p 型有机半导体, Yan 等^[70]首次报道了 D-A 共轭聚合物 P(NDI2OD-T2)作为可印刷的 n 型有机半导体沟道材料,该材料作为油墨可以通过旋涂、凹版印刷、压印以及喷墨印刷等方式转移至基底表面,以该聚合物作为沟道的场效应晶体管与互补反相器分别具有 $0.45 \sim 0.85 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 的电子迁移率与 25~65 的增益值(gain)。为了进一步克服低功耗、廉价加工以及信号放大能力之间的相互制衡, Jiang 等^[71]近期采用喷墨印刷技术,逐步印刷银栅极、聚乙烯醇-肉桂酸酯(PVC)介电层、银源漏极、C8-BTBT 沟道和 CYTOP 封装层,获得了基于肖特基势垒的有机场效应晶体管。由于 PVC 介电层与沟道活性层之间极为光滑的界面,载流子的陷阱束缚及散射现象都大幅降低,获得了接近 0 的阈值电压(-0.01 V)、逼近理论极限的亚阈值摆幅($60.2 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$)以及小于 1 nW 的超低功耗,同时在 3 个月的室温环境下保持了极佳的稳定性,为喷墨印刷制备超低功耗、超高稳定性有机场效应晶体管提供了全新思路。

4.2 电解质门控有机晶体管

电解质门控有机晶体管采用高电容的电解质作为晶体管的介电层,在外加正(负)栅压驱动下,电解质中的阳(阴)离子在沟道-电解质界面面积累,大幅提升了沟道中的载流子密度,实现了晶体管由关到开的转变。电解质介电层相较于传统的高介电材料(如五氧化二钽)有着更高的电容($1 \sim 10 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$),也超过了部分以自组装单分子层为基础的超薄介电层^[72]。电解质介电层的高电容特征允许电解质门控晶体管的操作电压低至 10 V 以下,且在相同栅电压与漏电压下产生更高的源漏电流。考虑到此类晶体管与有机场效应晶体管相比仅仅替换了介电层部分,而绝大多数电解质门控有机晶体管采用固态电解质作为电解质介电层,且固态电解质能够兼容溶液加工的特征,因此该类晶体管同样可实现全印刷制备。

Jeong 等^[57]发展了一类可喷墨印刷的离子凝胶作为介电材料的电解质门控有机晶体管,该离子凝胶可通过化学交联自组装凝胶化而无需额外的交联操作(如紫外光固化、退火、可逆加成-断裂链转移反应)。在该离子凝胶体系中,聚乙烯醇(PVA)与聚(乙烯-马来酸酐)(PEMA)的羟基与酸酐官能团在室温下会自发交联从而凝胶化,离子液体[EMIm][OTf]充当离子供源,为使其能够满足喷墨印刷的技术需求,混合溶液中会引入略过量的二甲亚砜(DMSO)溶剂,从而实现顺畅的喷墨印刷制备。该离子凝胶介电层表现出较高的离子电导率和有效电容,为高性能晶体管制备奠定了基础。Molina-Lopez

等^[46]通过喷墨印刷技术制备了本征可拉伸、低电压操作的仿突触晶体管阵列(图 5b)。PVDF-HFP 离子凝胶的高分辨与图案化印刷对 SWCNT 基电解质门控晶体管的低电压($\sim 1 \text{ V}$)操作、高电流密度($0.2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-1}$)的实现至关重要。突触晶体管阵列的印刷制备为下一代的全贴合脑机界面以及可穿戴生物电子的开发打开了全新局面。Gao 等^[73]以共轭聚合物筛分的 s-SWCNT 作为有机晶体管的活性层,采用聚对乙烯苯酚(PVP)、离子液体[EMIm][TFSI]、交联剂三聚氰胺-co-甲醛(PMF)的混合溶液作为离子凝胶墨水,通过喷墨印刷覆盖在栅极表面作为介电层。该晶体管在 $-0.75 \sim +0.5 \text{ V}$ 的栅压范围内展示出 $\sim 6.6 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 的迁移率、 10^6 的开关比以及低至 $95 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ 的亚阈值摆幅。

4.3 有机电化学晶体管

有机电化学晶体管与前两者不同,电解质溶液中的离子并非仅在介电层-沟道界面处积累,而是直接渗透进沟道聚合物的体相并对之进行电化学掺杂,在工作原理上与前两类晶体管有着本质差别。由于有机电化学晶体管能够在水溶液中操作、具有极高的跨导等特征,被视为下一代生物电子领域的核心元件,并被广泛应用于生理电信号的采集^[6]、细胞组织堆积状况检测^[74]、生物传感^[75]等前沿研究中^[76]。为了获得较高的器件性能,用于沟道活性层的有机半导体材料需要有较好的亲水性,以便于离子和水对聚合物体相的渗透和掺杂。常见的材料包括 PEDOT:PSS^[77]、P(g2T-TT)^[78]、P(g2T-T)^[79]等聚噻吩体系以及 P(bgDPP-MeOT2)^[80]、BBL^[81]等 D-A 共轭聚合物体系。为了实现有机电化学晶体管的全印刷制程,不仅需要相继印刷晶体管的源漏极、图案化的沟道活性层、电解质介电层、非极化栅极,还需要印刷额外的保护层以屏蔽源漏极之间的跨电解质导通。值得注意的是,电解质介电层这一部件常可省略,在生物电子的相关应用中可借助外源电解质溶液(体液、淋巴液、血液等)作为电解质介电层。

Schmatz 等^[82]发展了一类接枝有光照可裂解官能团的 D-A 共轭聚合物 P(DPP-DTT-MS),该聚合物水解之后可溶于水,其水溶液加工特征便于转换为印刷油墨,采用刮涂法将聚合物的水-异丙醇(1:1)溶液转移至图案化臭氧处理的亲水区域,干燥之后的聚合物薄膜经 302 nm 紫外光曝光 10 min,并用甲醇洗掉裂解产物,获得了 p 型聚合物沟道,之后相继印刷 P(VDF-HFP)与离子液体[EMIm][TFSI]构成的离子凝胶介电层与 PEDOT:PSS 非极化栅极,该有机电化学晶体管在 -1 V 栅压下获得了高达 1.1 mS 的跨导(图 5c)。该工作大幅度推动了有机电化学晶体管的印刷工艺进步,并为绿色印刷制程提供了

新思路。Ersman 等^[83]进一步拓展了有机电化学晶体管的大面积印刷制程及其集成电路的组装(图 5d)。具体地,该电化学晶体管采用传统的 PEDOT:PSS 分别作为沟道活性层与非极化栅极,以耗散模式运行。其中源漏极采用商业可购买的碳墨水进行印刷,电解质介电层采用聚二烯丙基二甲基氯化铵的水溶液作为介电性墨水以及用于屏蔽源漏极与电解质的绝缘性墨水。这些墨水通过丝网印刷的方式进行堆叠加工,对齐分辨率约为 $\pm 25\ \mu\text{m}$ 。通过批量化印刷可以获得一组 3 个有机电化学晶体管阵

列(图 5e),并可进一步扩展至 4~7 个解码器,每个解码器都包含上百个印刷有机电化学晶体管,该研究为大面积、高度集成的有机电化学晶体管及其阵列的印刷制程提供了一个崭新的技术策略。除了传统的 p 型有机电化学晶体管能够通过印刷工艺进行大面积制备以外,Yang 等^[54]也发展了基于 BBL 的 n 型可印刷有机电化学晶体管,其采用甲醇溶剂作为半导体共轭聚合物油墨进行溶液加工的策略,也有助于绿色印刷工艺在电化学晶体管及其阵列的大面积制备中的快速发展。

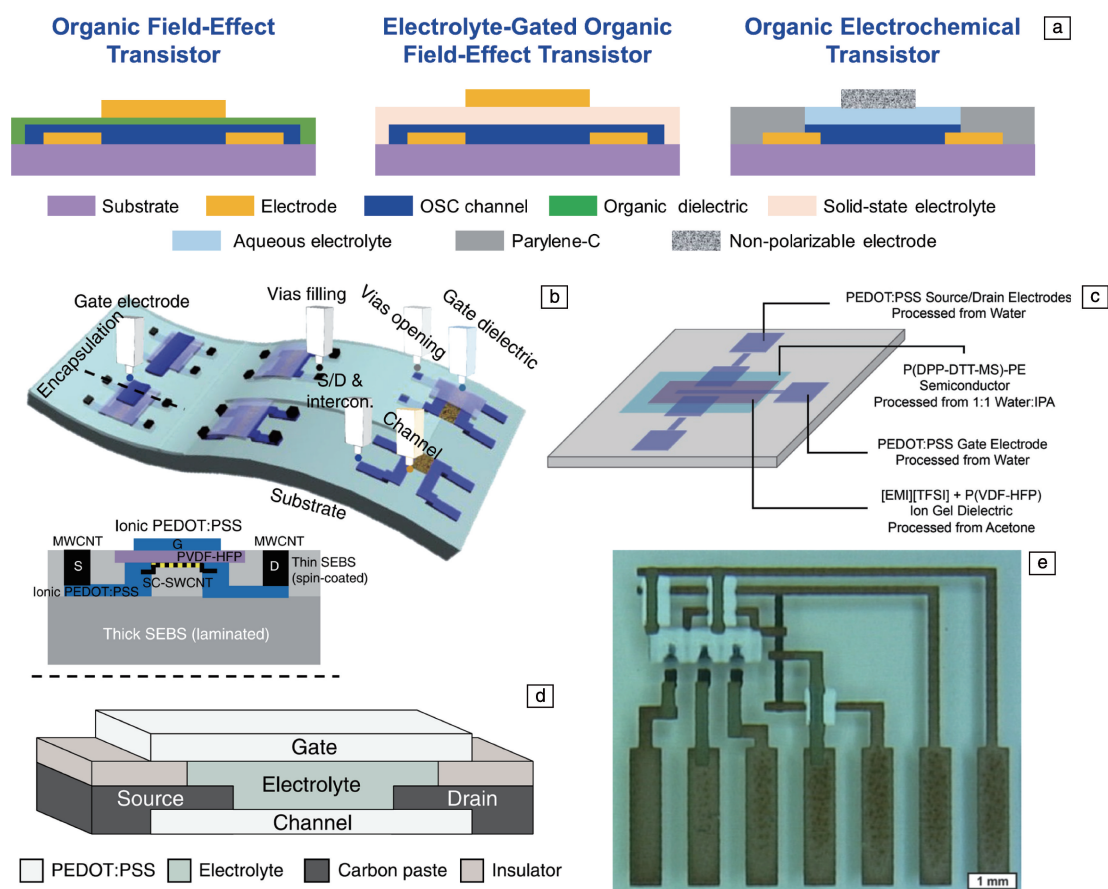


图 5 印刷有机薄膜晶体管的 3 种器件类型,包括有机场效应晶体管、电解质门控有机晶体管、有机电化学晶体管(a);基于喷墨印刷技术制备的本征可拉伸电解质门控晶体管阵列(b)^[46];采用绿色溶剂实现 DPP 基 D-A 共轭聚合物沟道的有机电化学晶体管的全印刷制备(c)^[82];基于 PEDOT:PSS 聚合物沟道的有机电化学晶体管及其阵列的全印刷制备(d, e)^[83]

Fig. 5 Three device types of printed organic thin-film transistors, including organic field-effect transistors (OFETs), electrolyte-gated organic transistors (EGTs), and organic electrochemical transistors (OECTs) (a); intrinsically stretchable EGT array obtained through inkjet printing technique(b)^[46]; fully printed OECTs with green solvent processable DPP-based D-A conjugated polymer channel(c)^[82]; all printed OECT and OECT array with PEDOT:PSS channel(d, e)^[83]

随着有机薄膜晶体管的快速发展,相继出现了包括电解质门控有机晶体管、有机电化学晶体管等新型有机晶体管器件,其较低的操作电压、水溶液操作性、界面双电层/体相掺杂等特征使这类晶体管在生物电子、神经形态元件等领域大放异彩。实现这类新型晶体管的全印

刷制程有助于大幅度降低器件的制备成本,有效推动这类晶体管商业化进程。相较于场效应型晶体管所采用的结构复杂且后处理困难的介电材料,这类新型晶体管往往采用易于印刷成型的凝胶介电材料,甚至无需印刷介电层,大幅度降低了全印刷制程的工艺复杂度,有效

拓展了印刷电子领域的器件多样性和集成空间。

5 结 语

有机薄膜晶体管的全印刷制备在过去数 10 年间吸引了科学界与工业界的广泛关注，特别是其低成本、高通量、大面积、低温加工、增材制造等诸多优势，为有机薄膜晶体管及其集成电路的工业化生产提供了更多可能。科学界与工业界在印刷策略变革、兼容印刷工艺的油墨材料开发，以及新型有机薄膜晶体管的印刷拓展等方面开展了大量的研究并取得了斐然的成果与突破，大幅度提升了有机薄膜晶体管在全印刷制程中的印刷效率及其印刷工业化的可行性。

然而，值得注意的是，有机薄膜晶体管全印刷制程的实现绝仍面临诸多重大挑战，同时也为未来的相关研究提出了更多有价值的研究方向：① 用于制备有机薄膜晶体管的大多数印刷策略仍面临图案分辨率非常有限和印刷图案尺寸过大等问题，图案尺寸往往在数十到数百微米级，不利于晶体管器件的微型化，难以进一步提升一定基底面积内的有效晶体管密度。需要发展全新的印

刷策略来进一步提升印刷图案的分辨率，特别是降低晶体管的沟道尺寸；② 对于部分印刷策略而言，如丝网印刷、刮涂印刷等，为实现晶体管各部位的图案化，掩模版仍然是非常必需的工具。掩模版的使用使真正的全印刷制程无法实现，同时也伴随了印刷电子油墨的加工浪费。因此，进一步发展高分辨与高精度喷墨印刷、凹版印刷制程，以及其他无掩模版参与的印刷策略是非常必要的；③ 如何在多层堆叠印刷过程中保证较好的对齐精度是非常关键的科学问题，在实际印刷过程中需要着重考虑光学引导和放置基底平移台之间的高度协调；④ 印刷制备薄膜晶体管时膜厚往往难以控制，不利于器件微型化。这往往是由油墨液滴的挤出量、液滴在基底表面的铺展状况、挥发速度等因素决定的。因而，对电子油墨在多个维度的参数调控也是至关重要的科学问题；⑤ 部分新发展的高性能有机半导体材料、介电材料和电极材料等，仍需采用传统的热蒸发或化学气相沉积等策略转移至基底表面。可以通过对这类材料引入官能团、助溶侧链和配合物等策略来获得较好的溶液加工性，以期实现高质量的器件印刷。

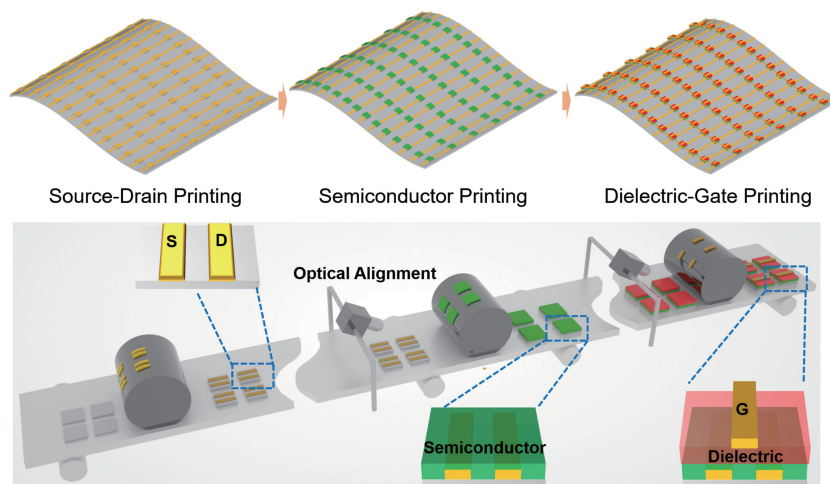


图 6 基于卷对卷法实现有机薄膜晶体管的全印刷制备示意图

Fig. 6 Schematic of the fully printed organic thin-film transistors based on R2R technique

综上，为了实现有机薄膜晶体管的高通量、大面积、高度对齐、环境友好的印刷制备，高性能材料的油墨化、油墨粘度的调控、用于引导的光学对准系统、不同油墨材料的正交印刷、油墨溶剂的环境友好性都需要进一步优化印刷物化参数(图 6)。新型印刷工艺的开发与拓展也为未来的全印刷有机薄膜晶体管提供了新的工具和工业化生产的可能。此外，非场效应型晶体管的全印刷也为廉价和大规模制备可用于传感或电生理信号采集的植入式/可穿戴生物电子、并行运算或类脑逻辑门的神经形态器件开辟了全新思路。

参考文献 References

- [1] CHUNG S, CHO K, LEE T. Advanced Science [J], 2019, 6 (6): 1801445.
- [2] FUKUDA K, SOMEYA T. Advanced Materials [J], 2017, 29 (25): 1602736.
- [3] LU S, FRANKLIN A D. Nanoscale [J], 2020, 12(46): 23371–23390.
- [4] LU C, JI Z, XU G, et al. Science Bulletin [J], 2016, 61(14): 1081–1096.
- [5] CHOI S, JO W, JEON Y, et al. NPJ Flexible Electronics [J],

- 2020, 4(1): 33.
- [6] KHODAGHOLY D, DOUBLET T, QUILICHINI P, *et al.* Nature Communications[J], 2013, 4: 1575.
- [7] GAO W, EMAMINEJAD S, NYEIN H Y Y, *et al.* Nature[J], 2016, 529(7587): 509–514.
- [8] MATSUHISA N, KALTENBRUNNER M, YOKOTA T, *et al.* Nature Communications[J], 2015, 6: 7461.
- [9] LIU X, LIU C, SAKAMOTO K, *et al.* NPG Asia Materials[J], 2017, 9(7): e409.
- [10] TANG W, HUANG Y, HAN L, *et al.* Journal of Materials Chemistry C[J], 2019, 7(4): 790–808.
- [11] FUKUDA K, TAKEDA Y, YOSHIMURA Y, *et al.* Nature Communications[J], 2014, 5: 4147.
- [12] MA L, ZHANG S, WANG J, *et al.* Chemical Communications[J], 2020, 56(92): 14337–14352.
- [13] SEKITANI T, NAKAJIMA H, MAEDA H, *et al.* Nature Materials[J], 2009, 8(6): 494–499.
- [14] TONG S, SUN J, YANG J. ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2018, 10(31): 25902–25924.
- [15] ALEEVA Y, PIGNATARO B. Journal of Materials Chemistry C[J], 2014, 2(32): 6436–6453.
- [16] HYUN W J, SECOR E B, HERSAM M C, *et al.* Advanced Materials[J], 2015, 27(1): 109–115.
- [17] ZARE BIDOKY F, TANG B, MA R, *et al.* Advanced Functional Materials[J], 2019, 30(20): 1902028.
- [18] DUAN S, GAO X, WANG Y, *et al.* Advanced Materials[J], 2019, 31(16): e1807975.
- [19] LIU X, KANEHARA M, LIU C, *et al.* Advanced Materials[J], 2016, 28(31): 6568–6573.
- [20] PIERRE A, SADEGHI M, PAYNE M M, *et al.* Advanced Materials[J], 2014, 26(32): 5722–5727.
- [21] KIM K, NAM K, LI X, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2019, 11(45): 42403–42411.
- [22] KIM Y J, LEE S, NIAZI M R, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2020, 12(32): 36417–36427.
- [23] DIAO Y, TEE B C, GIRI G, *et al.* Nature Materials[J], 2013, 12(7): 665–671.
- [24] SUN J, PARK H, JUNG Y, *et al.* ACS Omega[J], 2017, 2(9): 5766–5774.
- [25] HOMENICK C M, JAMES R, LOPINSKI G P, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2016, 8(41): 27900–27910.
- [26] VAKLEV N L, STEINKE J H G, CAMPBELL A J. Advanced Materials Interfaces[J], 2019, 6(11): 1900173.
- [27] SIRRINGHAUS H, KAWASE T, FRIEND R H, *et al.* Science[J], 2000, 290(5499): 2123–2126.
- [28] MINEMAWARI H, YAMADA T, MATSUI H, *et al.* Nature[J], 2011, 475(7356): 364–367.
- [29] CHANG J, CHI C, ZHANG J, *et al.* Advanced Materials[J], 2013, 25(44): 6442–6447.
- [30] GEORGAKOPOULOS S, PÉREZ-RODRÍGUEZ A, CAMPOS A, *et al.* Organic Electronics[J], 2017, 48: 365–370.
- [31] YU X, ZHOU N, HAN S, *et al.* Journal of Materials Chemistry C[J], 2013, 1(40): 6532.
- [32] HUNTER B S, WARD J W, PAYNE M M, *et al.* Applied Physics Letters[J], 2015, 106(22): 223304.
- [33] MATTANA G, LOI A, WOYTASIK M, *et al.* Advanced Materials Technologies[J], 2017, 2(10): 1700063.
- [34] MINARI T, KANEHARA Y, LIU C, *et al.* Advanced Functional Materials[J], 2014, 24(31): 4886–4892.
- [35] LI L, LI W, SUN Q, *et al.* Small[J], 2021, 17(26): e2101754.
- [36] LI X, LEE G S, PARK S H, *et al.* Organic Electronics[J], 2018, 62: 357–365.
- [37] HAN Y H, WON J Y, YOO H S, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2016, 8(2): 1156–1163.
- [38] NORITA S, KUMAKI D, KOBAYASHI Y, *et al.* Organic Electronics[J], 2015, 25: 131–134.
- [39] ZUCCA A, YAMAGISHI K, FUJIE T, *et al.* Journal of Materials Chemistry C[J], 2015, 3(25): 6539–6548.
- [40] SHI H, LIU C, JIANG Q, *et al.* Advanced Electronic Materials[J], 2015, 1(4): 1500017.
- [41] LYU B, IM S, JING H, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2020, 12(15): 17799–17805.
- [42] LIANG L, LIU X, KANEHARA M, *et al.* Organic Electronics[J], 2018, 55: 75–81.
- [43] SUN Q, GAO T, LI X, *et al.* Small Methods[J], 2021, 5(8): 2100263.
- [44] LU J, DADVAND A, CHU T Y, *et al.* Organic Electronics[J], 2018, 63: 267–275.
- [45] KITAHARA G, INOUE S, HIGASHINO T, *et al.* Science Advances[J], 2020, 6(41): eabc8847.
- [46] MOLINA-LOPEZ F, GAO T Z, KRAFT U, *et al.* Nature Communications[J], 2019, 10(1): 2676.
- [47] HA M, XIA Y, GREEN A A, *et al.* ACS Nano[J], 2010, 4(8): 4388–4395.
- [48] LI X, REN Y, WANG X, *et al.* Advanced Electronic Materials[J], 2021, 7(3): 2001025.
- [49] LU S, CARDENAS J A, WORSLEY R, *et al.* ACS Nano[J], 2019, 13(10): 11263–11272.
- [50] TREAT N D, NEKUDA MALIK J A, REID O, *et al.* Nature Materials[J], 2013, 12(7): 628–633.
- [51] ZHAO Y, DI C A, GAO X, *et al.* Advanced Materials[J], 2011, 23(21): 2448–2453.
- [52] WANG G, HUANG W, EASTHAM N D, *et al.* Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America[J], 2017, 114(47): E10066–E10073.
- [53] PARK K S, KWOK J J, DILMURAT R, *et al.* Science Advances[J], 2019, 5(8): eaaw7757.
- [54] YANG C Y, STOECKEL M A, RUOKO T P, *et al.* Nature Communications[J], 2021, 12(1): 2354.
- [55] WANG B, HUANG W, CHI L, *et al.* Chemical Reviews[J],

- 2018, 118(11): 5690–5754.
- [56] SHIN E Y, CHOI E Y, NOH Y Y. *Organic Electronics*[J], 2017, 46: 14–21.
- [57] JEONG J, MARQUES G C, FENG X, *et al.* *Advanced Materials Interfaces*[J], 2019, 6(21): 1901074.
- [58] WANG J, LEI T. *Polymers*[J], 2020, 12(7): 1548.
- [59] YANG T, DAI F, IINO H, *et al.* *Organic Electronics*[J], 2018, 63: 184–193.
- [60] KIM J O, LEE J C, KIM M J, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2018, 30(29): e1800647.
- [61] KHIM D, LUZIO A, BONACCHINI G E, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2018, 30(20): e1705463.
- [62] GU X, SHAW L, GU K, *et al.* *Nature Communications*[J], 2018, 9(1): 534.
- [63] DE LA FUENTE VORNBROCK A, SUNG D, KANG H, *et al.* *Organic Electronics*[J], 2010, 11(12): 2037–2044.
- [64] YANG J, ZHAO Z Y, WANG S, *et al.* *Chem*[J], 2018, 4(12): 2748–2785.
- [65] ZEGLIO E, INGANAS O. *Advanced Materials*[J], 2018, 30(44): e1800941.
- [66] RIVNAY J, INAL S, SALLEO A, *et al.* *Nature Reviews Materials*[J], 2018, 3(2): 17086.
- [67] PAULSEN B D, TYBRANDT K, STAVRINIDOU E, *et al.* *Nature Materials*[J], 2020, 19(1): 13–26.
- [68] SELE C W, VON WERNE T, FRIEND R H, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2005, 17(8): 997–1001.
- [69] NOH Y Y, ZHAO N, CAIRONI M, *et al.* *Nature Nanotechnology*[J], 2007, 2(12): 784–789.
- [70] YAN H, CHEN Z, ZHENG Y, *et al.* *Nature*[J], 2009, 457(7230): 679–686.
- [71] JIANG C, CHOI H W, CHENG X, *et al.* *Science*[J], 2019, 363(6428): 719–723.
- [72] KIM S H, HONG K, XIE W, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2013, 25(13): 1822–1846.
- [73] GAO T, DENG J, LI X, *et al.* *Journal of Materials Chemistry C*[J], 2021, 9(21): 6852–6862.
- [74] YAO C, XIE C, LIN P, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2013, 25(45): 6575–6580.
- [75] PAPPAS A M, OHAYON D, GIOVANNITTI A, *et al.* *Science Advances*[J], 2018, 4(6): eaat0911.
- [76] JIA H, LEI T. *Journal of Materials Chemistry C*[J], 2019, 7(41): 12809–12821.
- [77] KHODAGHOLY D, RIVNAY J, SESSOLO M, *et al.* *Nature Communications*[J], 2013, 4: 2133.
- [78] GIOVANNITTI A, SBIRCEA D T, INAL S, *et al.* *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*[J], 2016, 113(43): 12017–12022.
- [79] NIELSEN C B, GIOVANNITTI A, SBIRCEA D T, *et al.* *Journal of the American Chemical Society*[J], 2016, 138(32): 10252–10259.
- [80] JIA H, HUANG Z, LI P, *et al.* *Journal of Materials Chemistry C*[J], 2021, 9(14): 4927–4934.
- [81] SUN H, VAGIN M, WANG S, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2018, 30(9): 1704916.
- [82] SCHMATZ B, LANG A W, REYNOLDS J R. *Advanced Functional Materials*[J], 2019, 29(44): 1905266.
- [83] ANDERSSON ERSMAN P, LASSNIG R, STRANDBERG J, *et al.* *Nature Communications*[J], 2019, 10(1): 5053.

(编辑 吴 锐)



特约撰稿人贾哈钰



特约撰稿人刘旭影

贾哈钰：男，1989 年生，理学博士，2011 年本科毕业于郑州大学化学系，2018 年博士毕业于中国人民大学化学系。2017 年受国家留学基金

委资助前往美国韦恩州立大学开展为期 8 个月的联合培养，2018 年赴北京大学开展博士后研究，获“博雅博士后”项目资助。2021 年以“求

是计划”青年教师加入郑州大学材料科学与工程学院。主要开展基于离子液体、导电聚合物、有机电化学晶体管及其柔性电子与生物电子领域的应用研究。已在 *Advanced Materials*, *ACS Macro Letters*, *Advanced Electronic Materials*, *Journal of Materials Chemistry C*, *ACS Sensors*, *Langmuir* 等知名期刊发表第一作者 SCI 论文 9 篇，署名论文 14 篇。累计被引用 444 次，H 因子 10。获授权

国家发明专利 3 项。

刘旭影：男，1985 年生，郑州大学教授，高分子材料所副所长，国家青年人才计划入选者。2008 年本科毕业于河南科技大学包装工程专业，2010 年和 2014 年分别在北京印刷学院材料物理与化学专业和东京工业大学(日本)电子与应用物理专业获硕士和博士学位，后进入日本国立物质材料科学研究机构(NIMS)传感器-致动器研究中心印刷柔性电子研

究室工作，历任博士后研究员、ICYS 研究员(Tenure Track 职位)等职。2019 年 4 月被聘为郑州大学特聘教授。长期从事绿色数字化印刷、高分辨柔性电路、传感器制备与器件集成封装工艺开发工作，专注于利用印刷技术实现大面积化的柔性可穿戴集成电路与器件的研发，在国际权威期刊上发表论文 80 余篇，申请发明专利 5 项，获国家自然科学基金等多项自然科学基金项目资助。