



同濟大學

TONGJI UNIVERSITY

# 柔性半导体和电子器件的 科研及应用

黄佳

同济大学

# 电子产品柔软可弯曲化的意义

- 柔软可弯曲的电子产品能解决一个重要的问题：便携化所需要的产品小而轻与使用时所需要的大面积之间的矛盾

柔性电子产品带来的其他好处：

比如对于柔性显示屏而言：

**轻薄：**传统的LCD屏幕一般采用6层架构，而柔性屏幕只有4层架构，因此柔性屏幕更加轻薄。

**耐用：**柔性屏幕避免了采用玻璃材质，要比传统屏幕更加耐用，不用再担心摔坏屏幕了。三星甚至称其屏幕牢不可破。

**设计自由：**柔性显示屏提供了设计上的自由。有了柔性屏幕，厂商可以开发“佩戴式”设备。例如，诺基亚概念设备Morph就采用了原纤维蛋白制成的一款手表和手机混合体，它可以自由移动和弯曲成各种形状。

柔性屏可以是未来屏幕的发展方向，因为它有传统屏幕无法比拟的优势，符合显示设备大而轻的发展趋势。但是还需要有许多技术上的难题需要攻克，其实用性也有待验证，从而赢得消费者的支持。

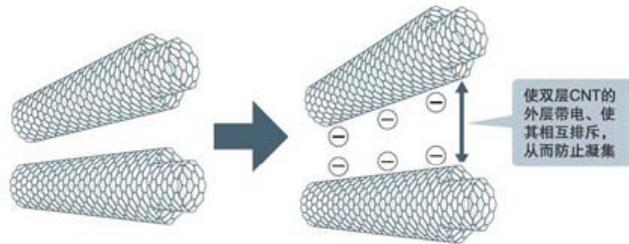
柔性电子器件所需的关键材料：  
柔性导电材料、柔性半导体材料



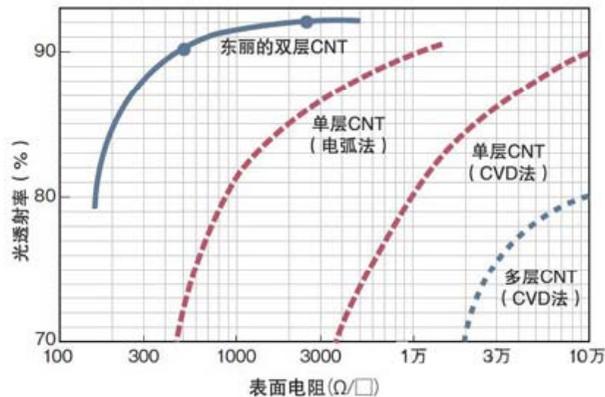
诺基亚Morph概念手机

# 透明可弯曲的导电层

- 在电子纸、柔性显示器及柔性太阳能电池领域，透明电极除原有的性能外，还需要具备抗弯性和抗拉伸性。
- 常用的透明导电材料比如ITO: I:In, T:Sn, O:O, Indium 是**稀缺元素**，大量使用的ITO潜藏着**不可持续的问题**
- 东丽2012年发布了用于双层碳纳米管的透明导电薄膜量产技术，实现了90%的光透射率、以及500  $\Omega$  以下的表面电阻值。



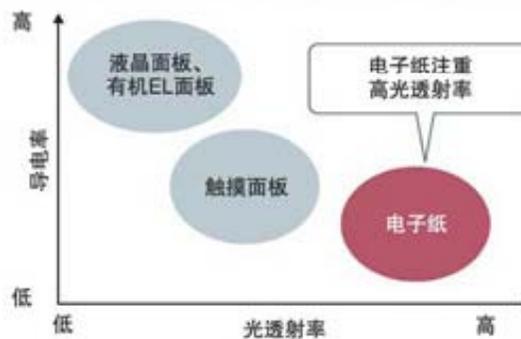
通过让双层CNT的外层带有极性，能够防止凝聚问题出现。双层CNT分布在溶液中形成弥散，然后涂布在PET薄膜上。



(a) 双层CNT薄膜与其他透明导电薄膜的比较

薄膜种类	东丽开发的双层CNT薄膜	溅射法制造的普通ITO薄膜	PEDOT/PSS薄膜	金属纳米粒子薄膜
光透射率	90~92%	78~88%	88~89%	80%
表面电阻值	500~2500 $\Omega/\square$	100~500 $\Omega/\square$	800~1000 $\Omega/\square$	0.1~0.2 $\Omega/\square$
颜色	基本无色	略显发黄	略显发蓝	略显发蓝
耐弯曲性	高	低	高	略低
耐拉伸性	高	低	高	略低
按键耐久性	高	略低	高	略低
耐湿热性	高	略低	低	略低

(b) 不同用途对导电率和光透射率的要求条件



# 柔软可弯曲的半导体：有机半导体



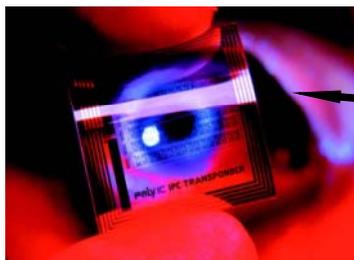
Sony有机电视机



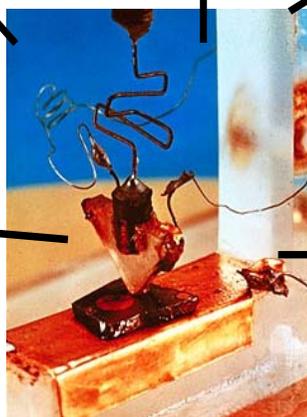
有机电路(PolyIC)



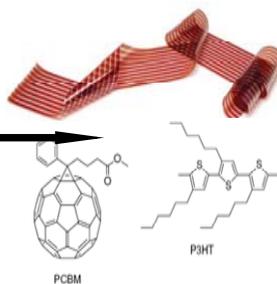
基于有机半导体的压力传感器



有机半导体RFID-tag  
MRS Bulletin 2004



世界上第一个晶体管  
1947 Bell Lab



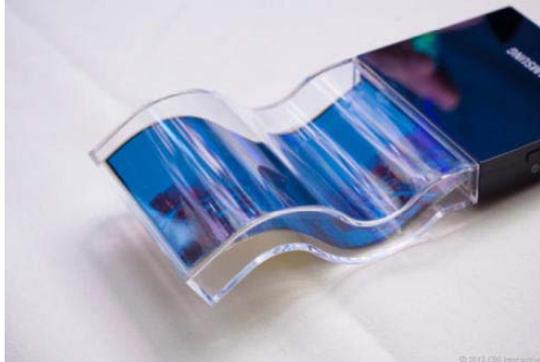
有机太阳能电池  
MRS Bulletin 2008

➤有机半导体是具备半导体电学性能的有机材料

➤有机半导体是当前国内外研究热点之一

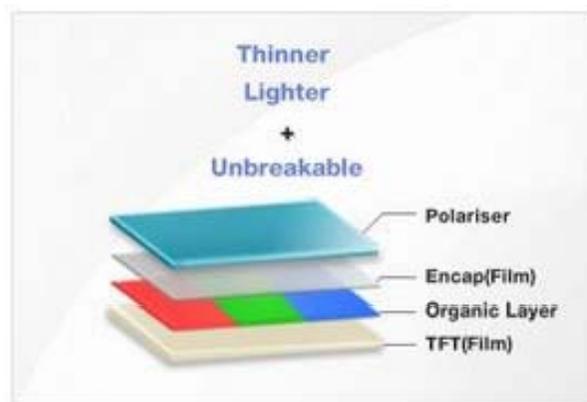
➤**优点**：可以大面积低成本制备，原料器件无限而且重量轻，柔软性好

# 柔性显示器件

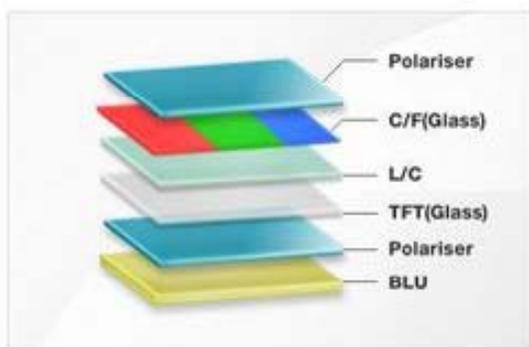


三星在2013年度CES展出柔性显示屏

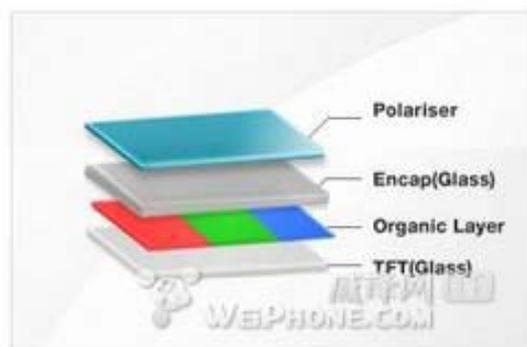
# 三星可弯曲、透明化的OLED触控面板：YOUM



YOUM



LCD



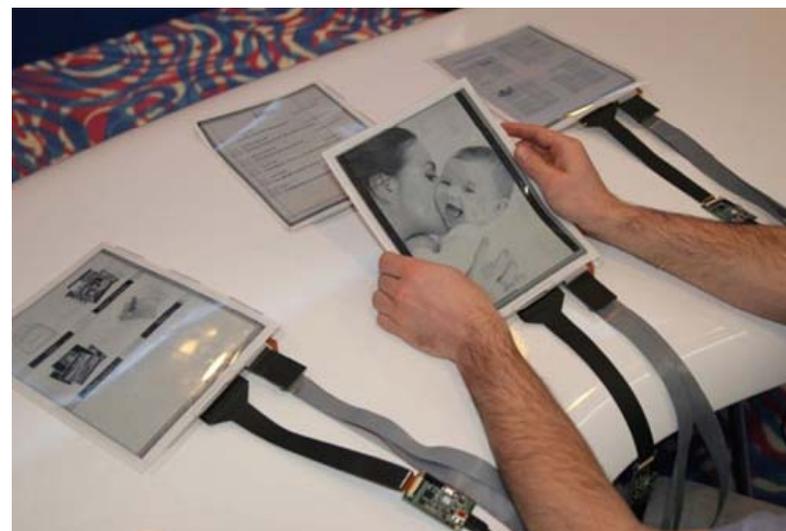
OLED

# 三星发布全球首款可弯曲大屏幕OLED电视



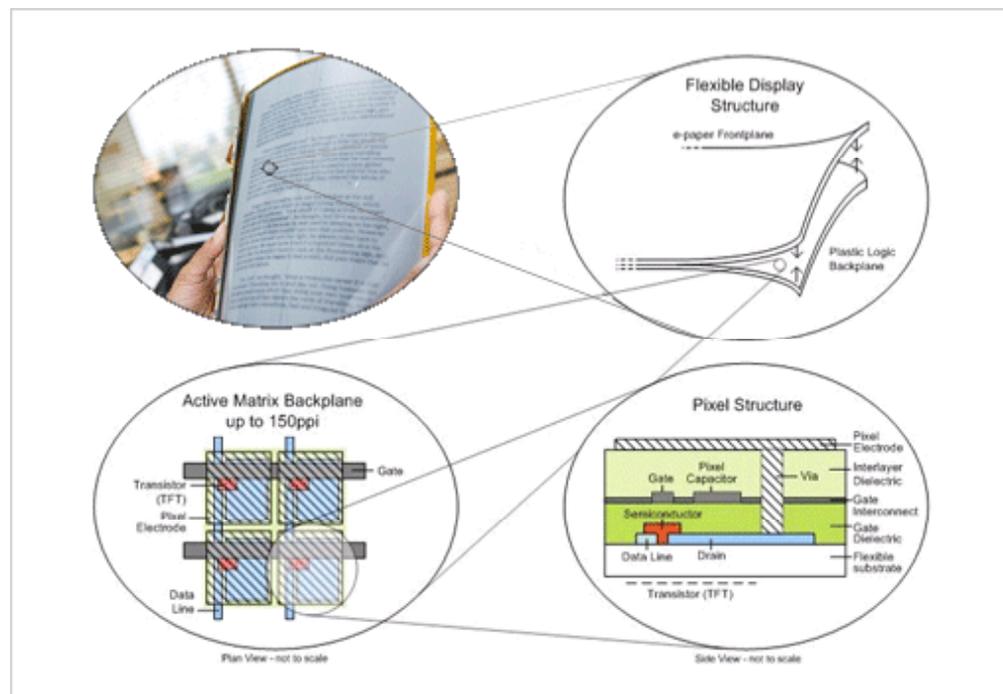
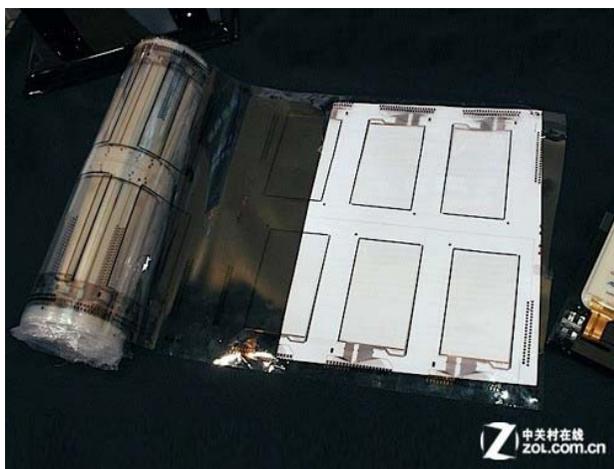
CES 2013国际消费电子展

# 可卷曲、可折叠的电子产品正在导引着电子产品便携化的潮流



2013年CES上英特尔和Plastic Logic展出的柔性屏幕平板

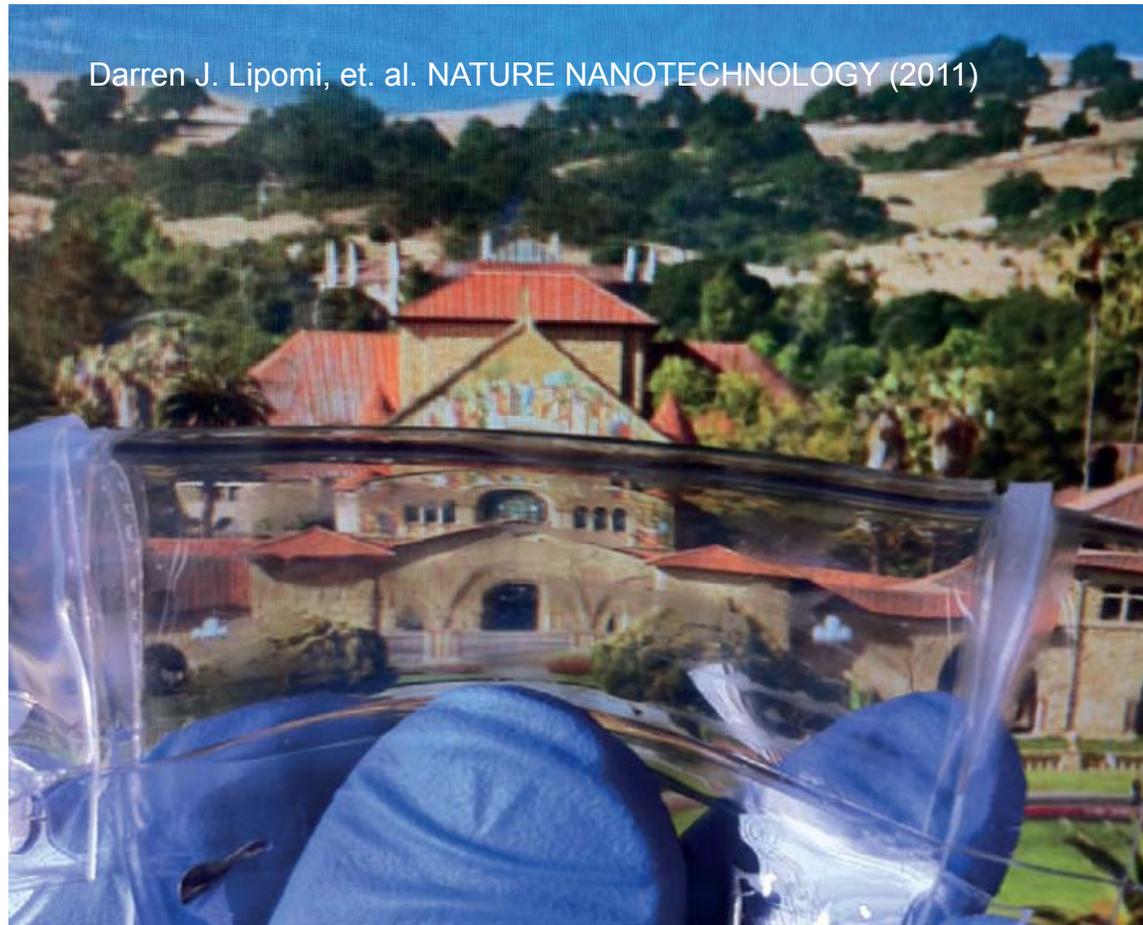
CES 2013国际消费电子展上Atmel公司的柔性显示器



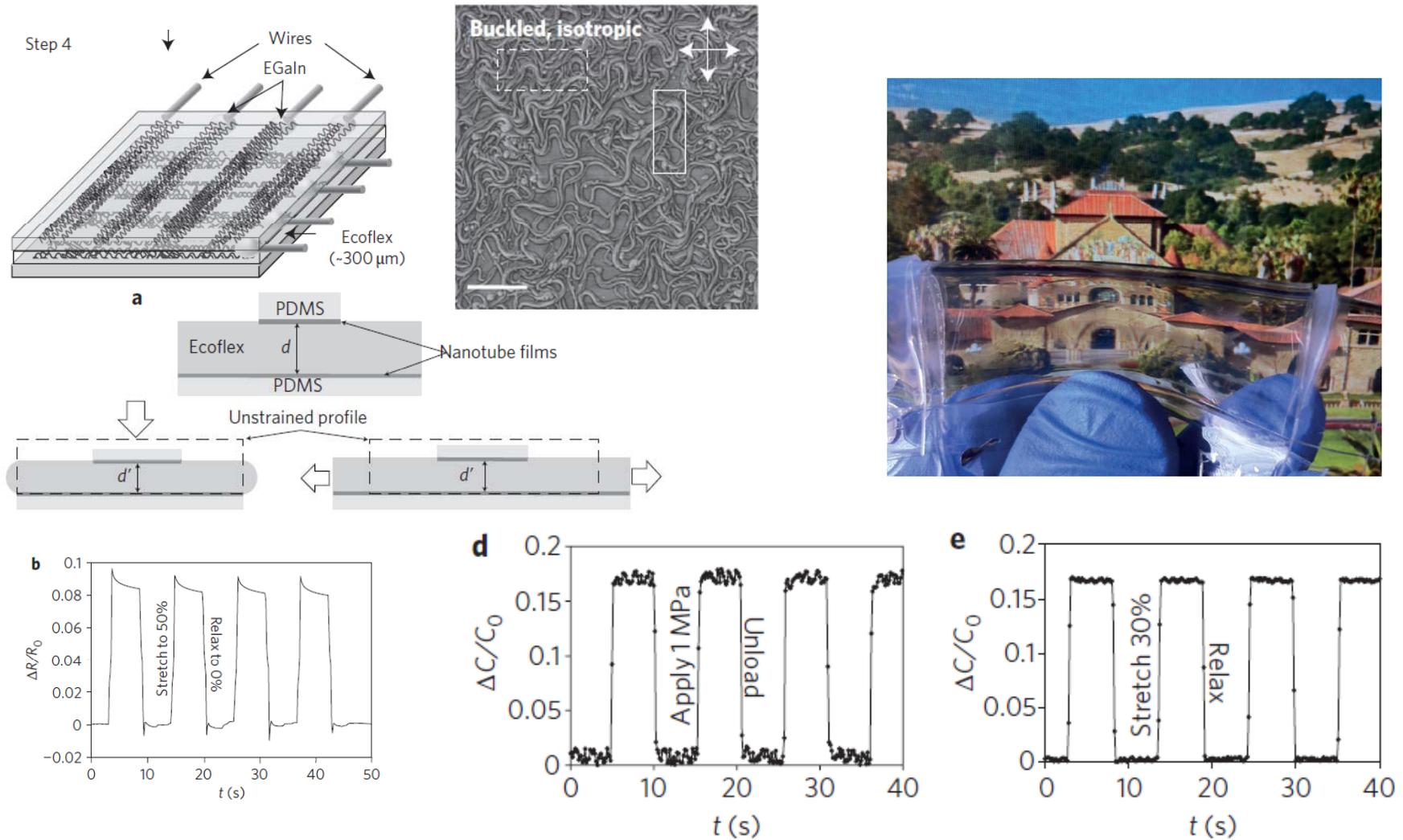
# 英特尔公司、Plastic Logic、三星公司等机构研制的柔软屏幕



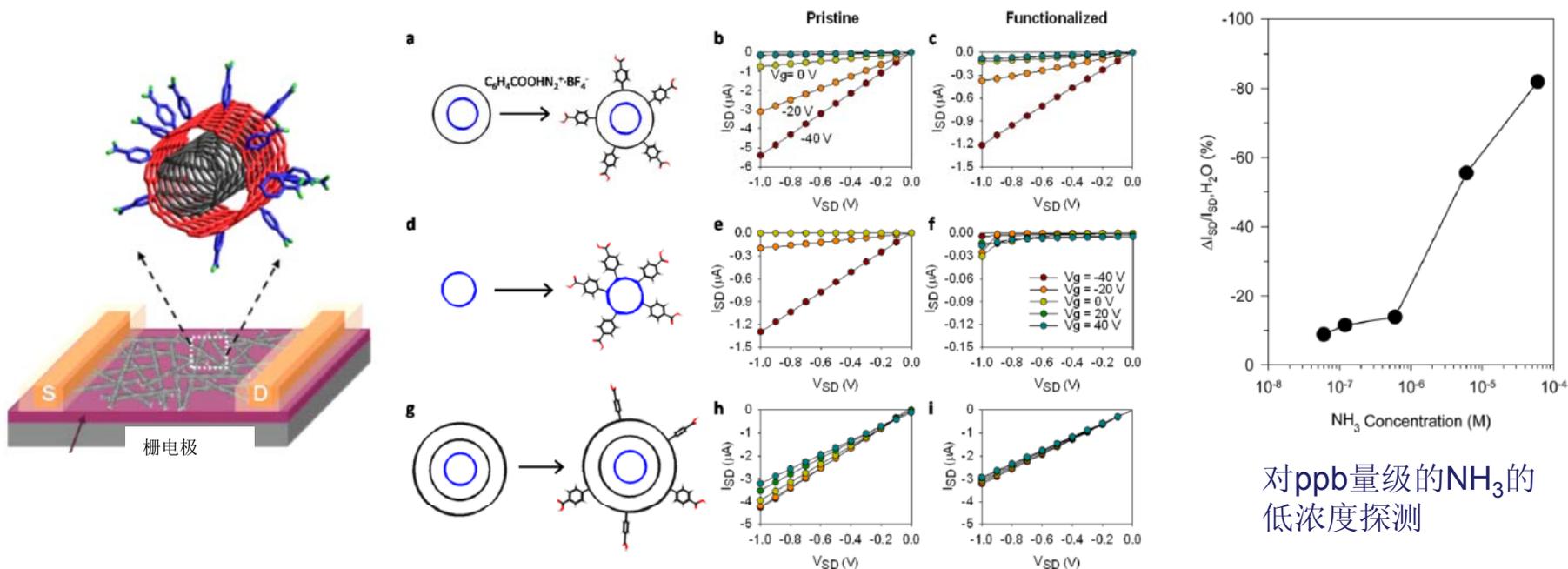
# 柔性电子传感、监测器件



# 能感应压力和伸缩力的传感皮肤



# 基于双壁碳纳米管的晶体管对溶液中小分子的探测



对ppb量级的 $NH_3$ 的低浓度探测

双壁碳纳米管独特的双层碳壁结构使得其外层碳管被高密度基团表面修饰以后，其内层碳管仍能保持完整，因此仍能较好地保持总体的导电能力。

而双壁碳纳米管本身可以有较好的半导体性能。

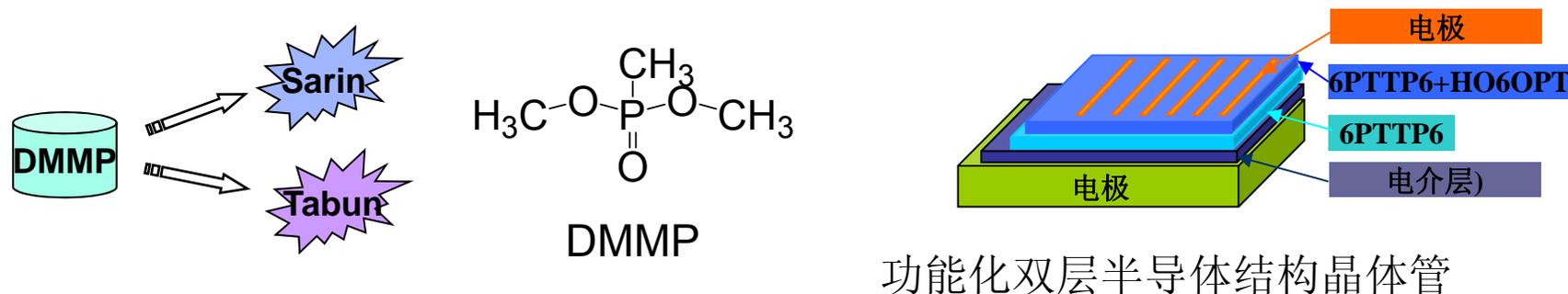
纯粹的单壁碳纳米管在表面被高密度的基团修饰后几乎完全失去了导电能力。

纯粹的多壁碳纳米管在表面修饰前后都不具备优良的半导体性能，而是更接近于金属性导体。

而双壁碳纳米管在表面被高密度的基团修饰后还能保持很好的半导体性能。

# 基于功能化双层半导体结构的有机晶体管气体传感器

- 化学气体传感器在国防军事，工业生产，医疗卫生，环境监测以及日常生活中都有着越来越重要的作用
- 应用于高选择性高性能的磷基有毒气体探测传感器



减小自由载流子浓度 → 改变阈值电压

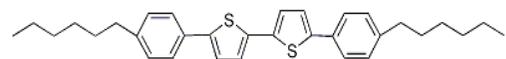
降速

$$I_{sat(DMMP)} / I_{sat} = \left(1 + \frac{\Delta\mu}{\mu_{sat}}\right) \left[1 - \left(\frac{\Delta V_t}{V_g - V_t}\right)\right]^2$$

$$I_{sat} = \frac{W}{2L} C \mu_{sat} (V_g - V_t)^2$$

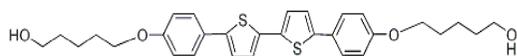
$$I_{sat(DMMP)} = \frac{W}{2L} C (\mu_{sat} + \Delta\mu) [V_g - (V_t + \Delta V_t)]^2$$

# 基于功能化双层半导体结构的有机晶体管气体传感器



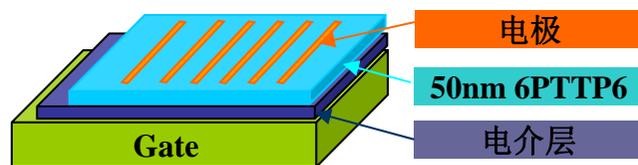
**6PTTP6**

5, 5'-bis (4-n-hexyl-phenyl)-2,2'-bithiophene

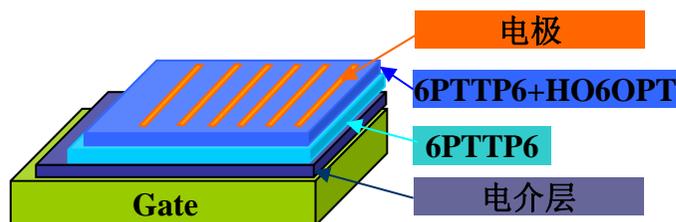


**HO6OPT**

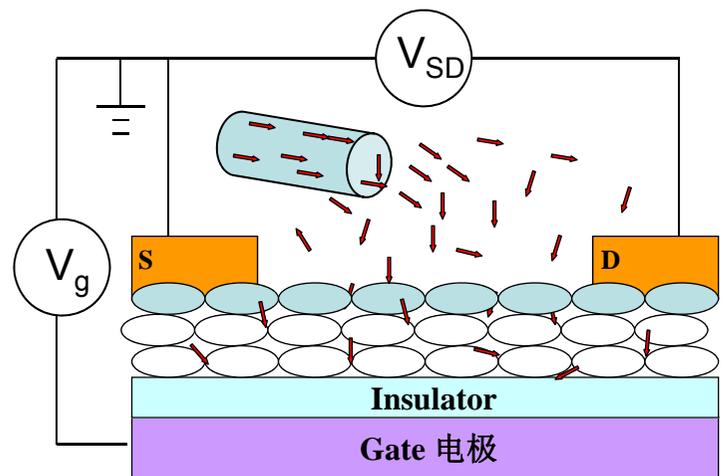
5,5'-bis(4-hydroxyhexyloxyphenyl)-2,2'-bithiophene



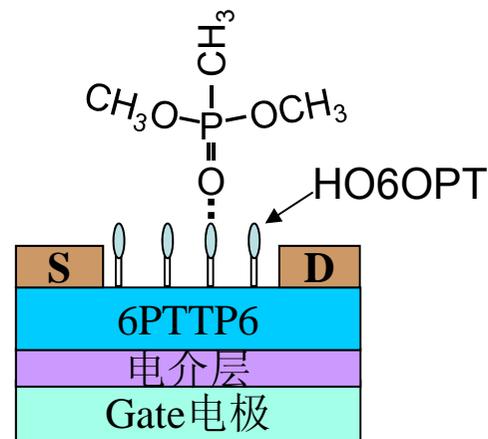
6PTTP6 晶体管



功能化双层半导体结构晶体管

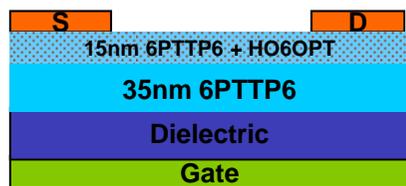


- 常规有机半导体
- 功能化的有机半导体
- DMMP 分子 (模拟有害磷基气体)

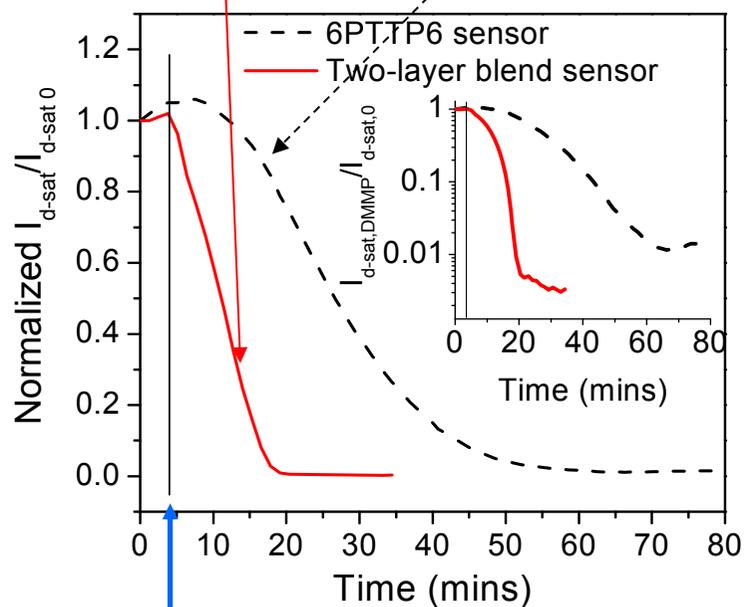
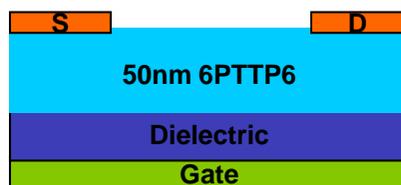


# 基于功能化双层半导体结构的有机晶体管气体传感器

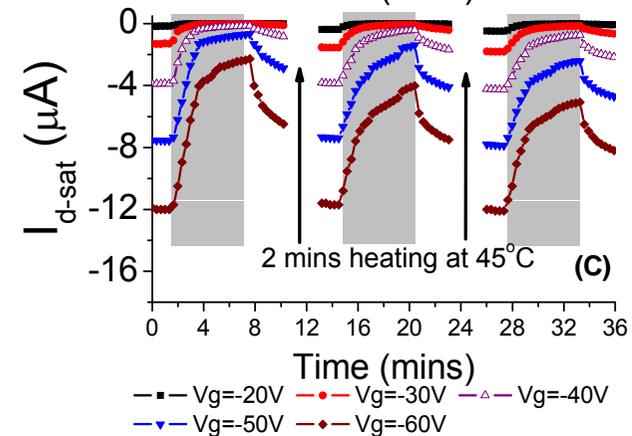
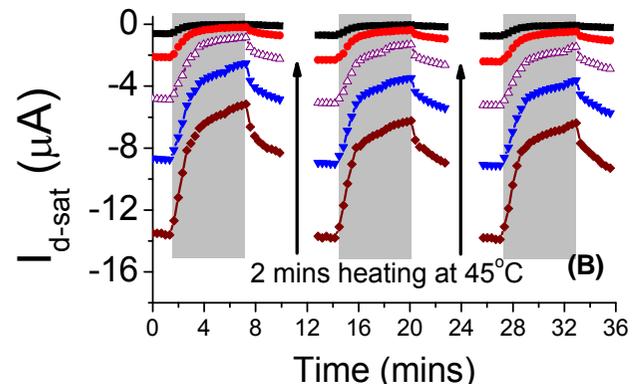
功能化的双层结构晶体管



6PTTP6 晶体管



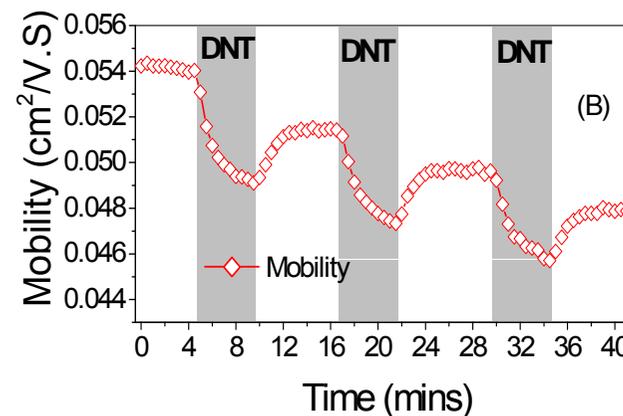
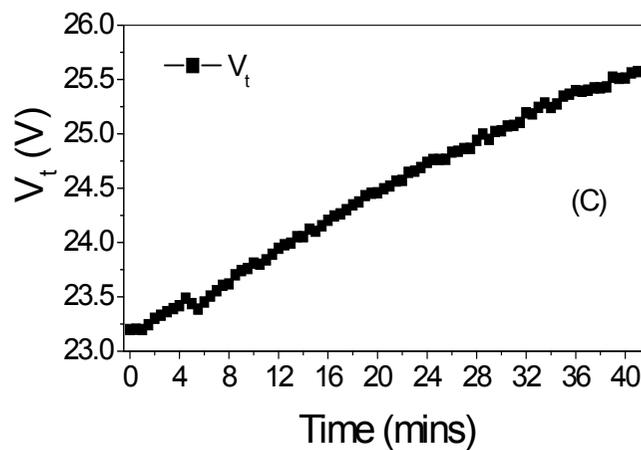
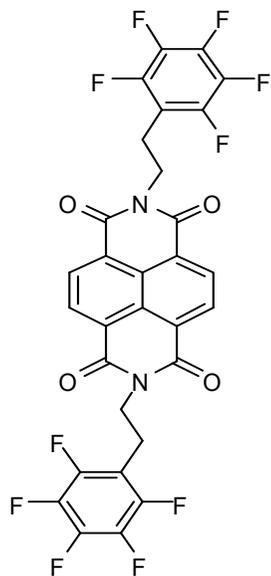
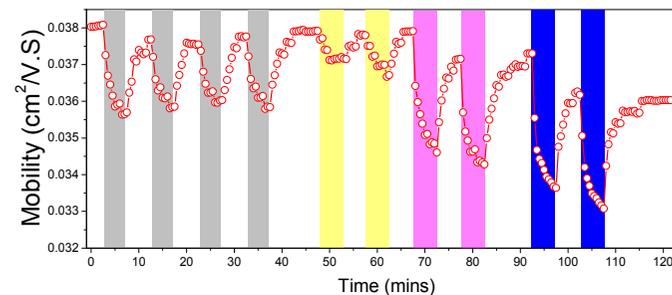
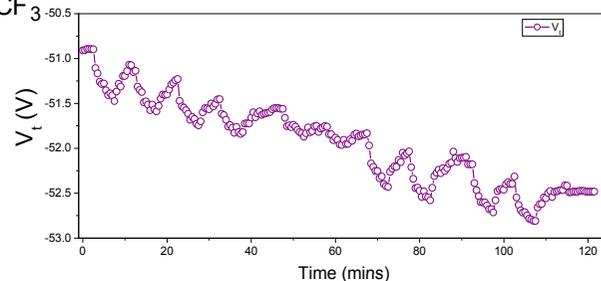
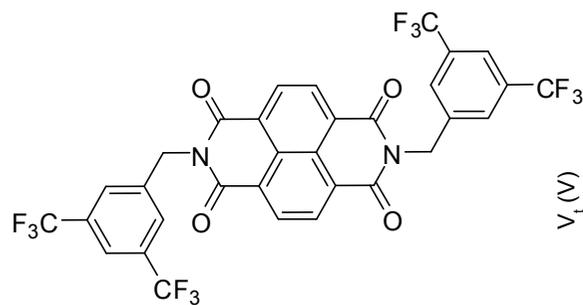
缓慢增加DMMP浓度



功能化的双层结构晶体管对150 ppm DMMP 的可逆可重复转响应

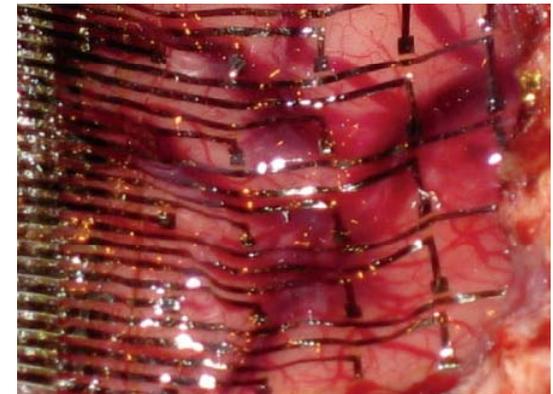
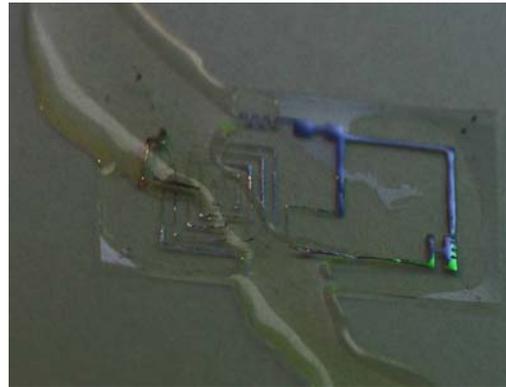
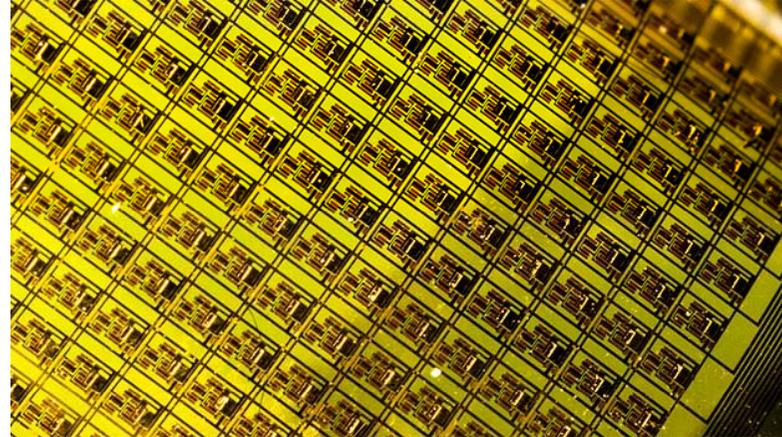
# 基于功能化双层半导体结构的有机晶体管气体传感器

能有效探测亿分之一浓度级别的炸药气体



$\text{C}_2\text{PhF}_5$  NTCDI

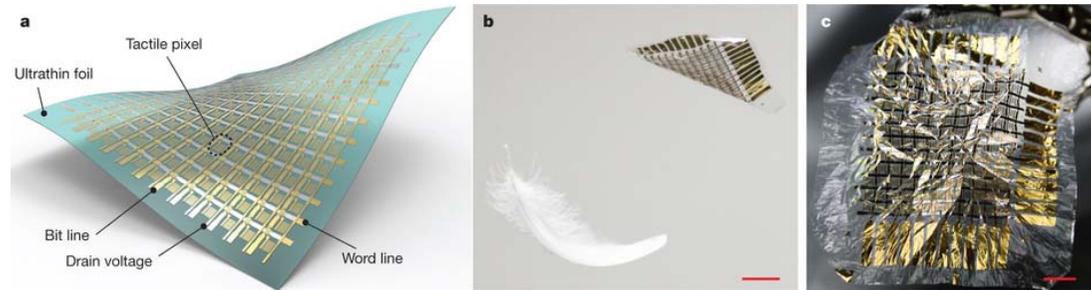
# 柔性表皮电子传感、监测器件



John Rogers group, UIUC  
Zhenan Bao group, Stanford

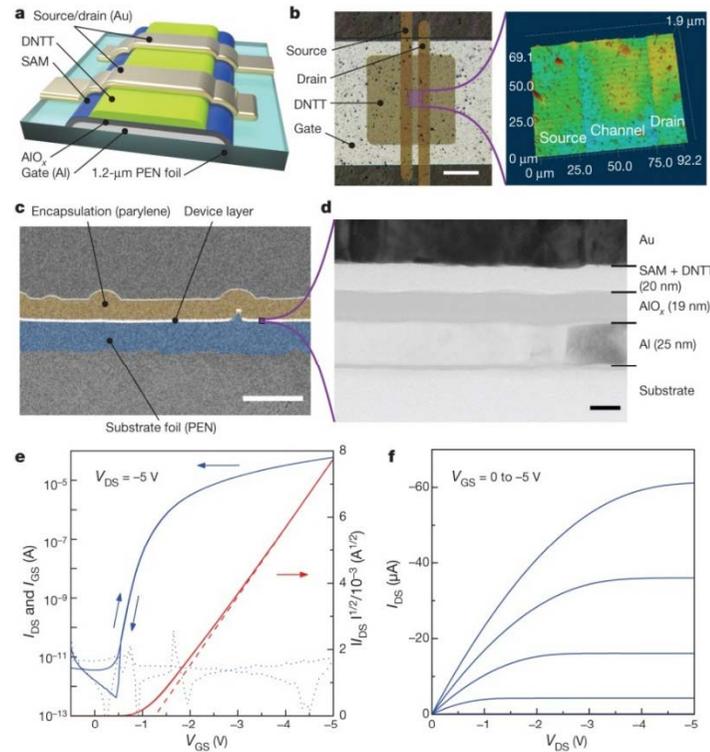
基于丝绸衬底的可  
生物降解传感器

# Tissue-Thin Electronics That Float on the Breeze



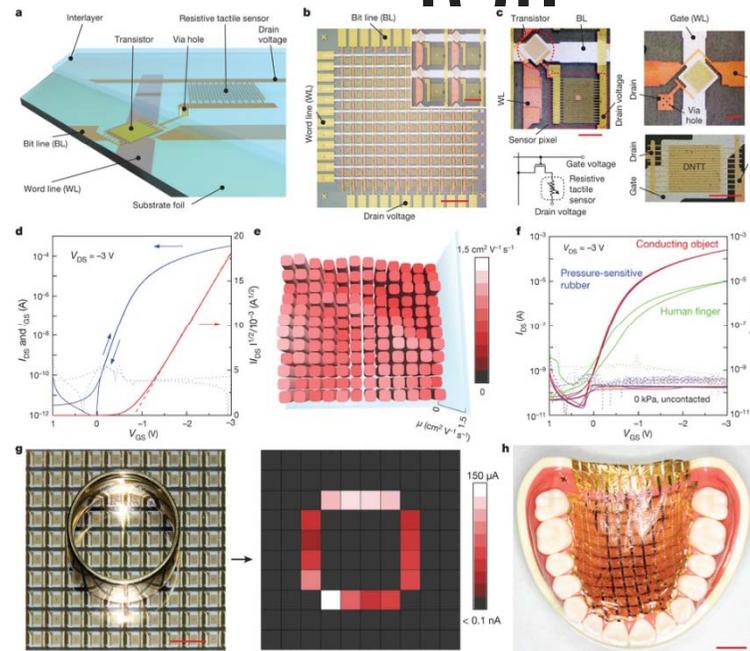
[Takao Someya](#). *Nature* **499**, 458–463 (25 July 2013)

# Thin-film transistors on 1.2- $\mu\text{m}$ PEN foils



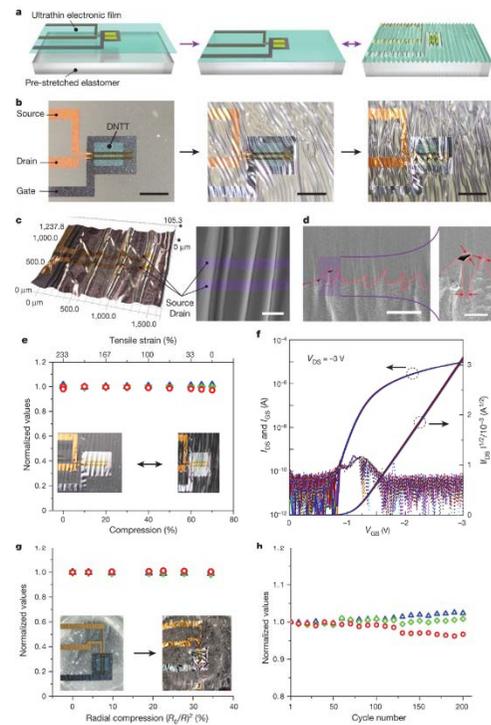
[Takao Someya](#). *Nature* **499**, 458–463 (25 July 2013)

# Active-matrix tactile sensing foil



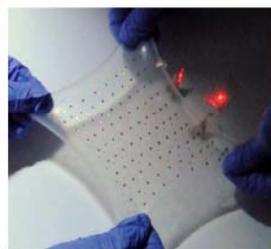
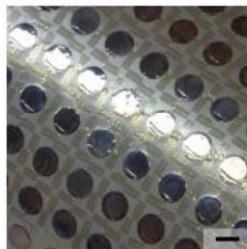
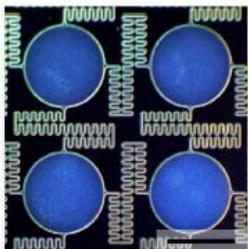
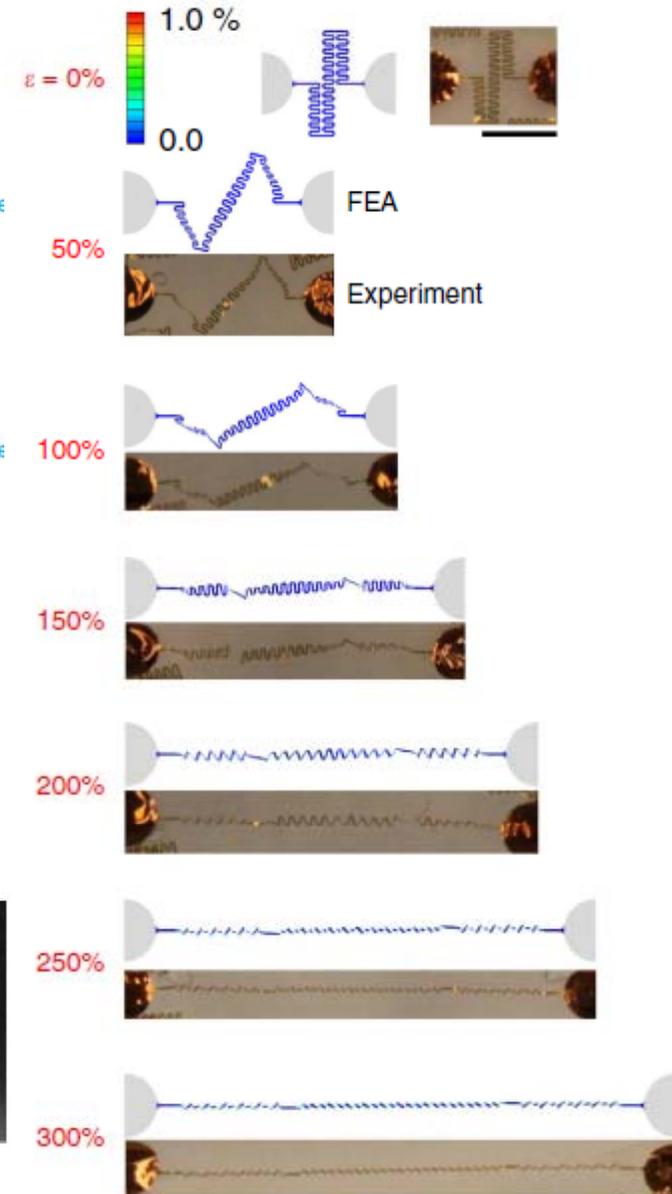
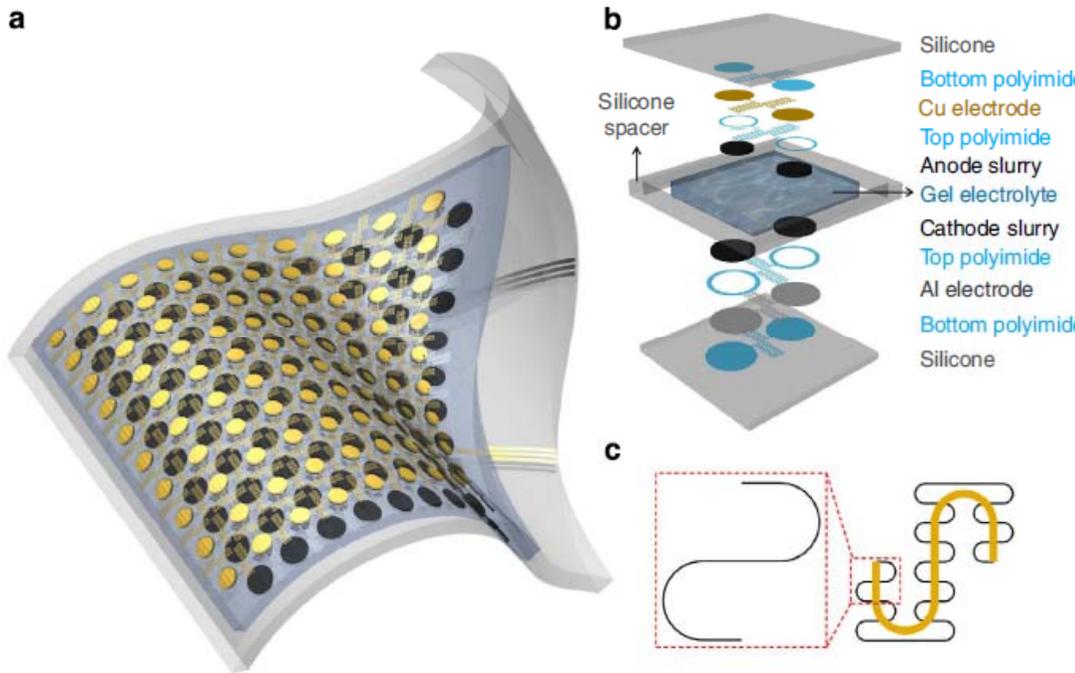
[Takao Someya](#). *Nature* **499**, 458–463 (25 July 2013)

# Stretch-compatible ultraflexible transistors.

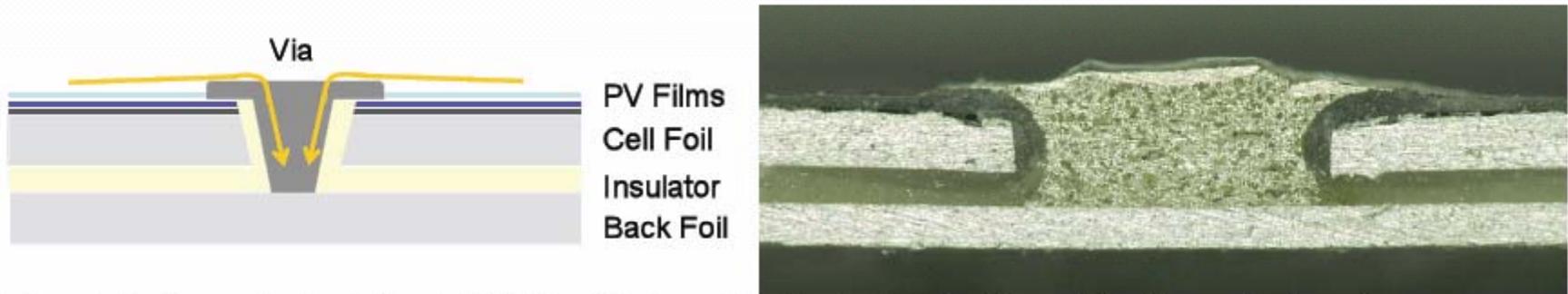


[Takao Someya](#). *Nature* **499**, 458–463 (25 July 2013)

# 可弯曲、可伸缩的锂电池



# Nanosolar 柔性太阳能电池



**Figure 14:** Nanosolar Back-Contact Cell Architecture: Two laminated aluminum foils with conductive vias.



**Figure 15:** Nanosolar MWT back-contact cells are interconnected into electrical circuits via tabs on each cell that are simply the overhang of one of the two laminated aluminum foils. Dr. Mike McGehee, Stanford university

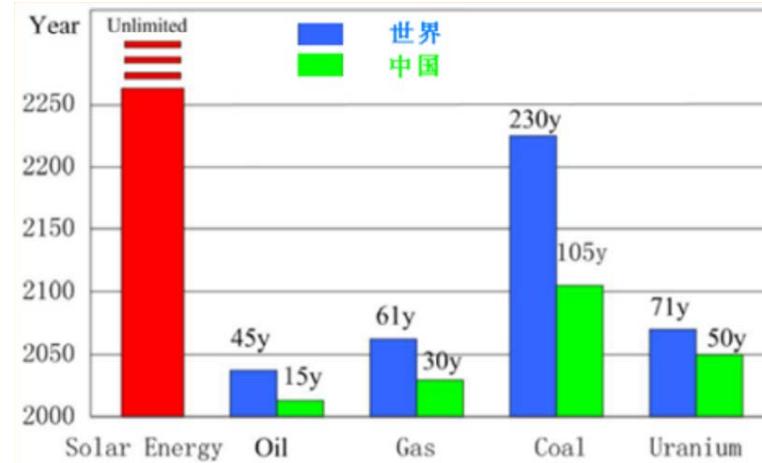
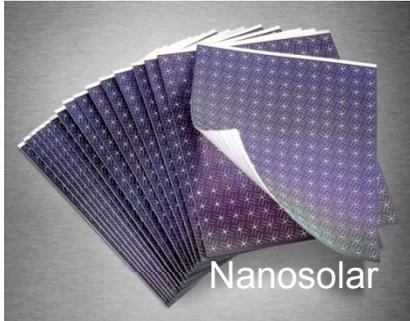
# 柔性晶体硅太阳能电池：



John Rogers group, UIUC

特定方向可弯曲，总体转换效率降低，成本增加

# 柔性太阳能电池



能源问题：我国能源枯竭速度快于世界平均值

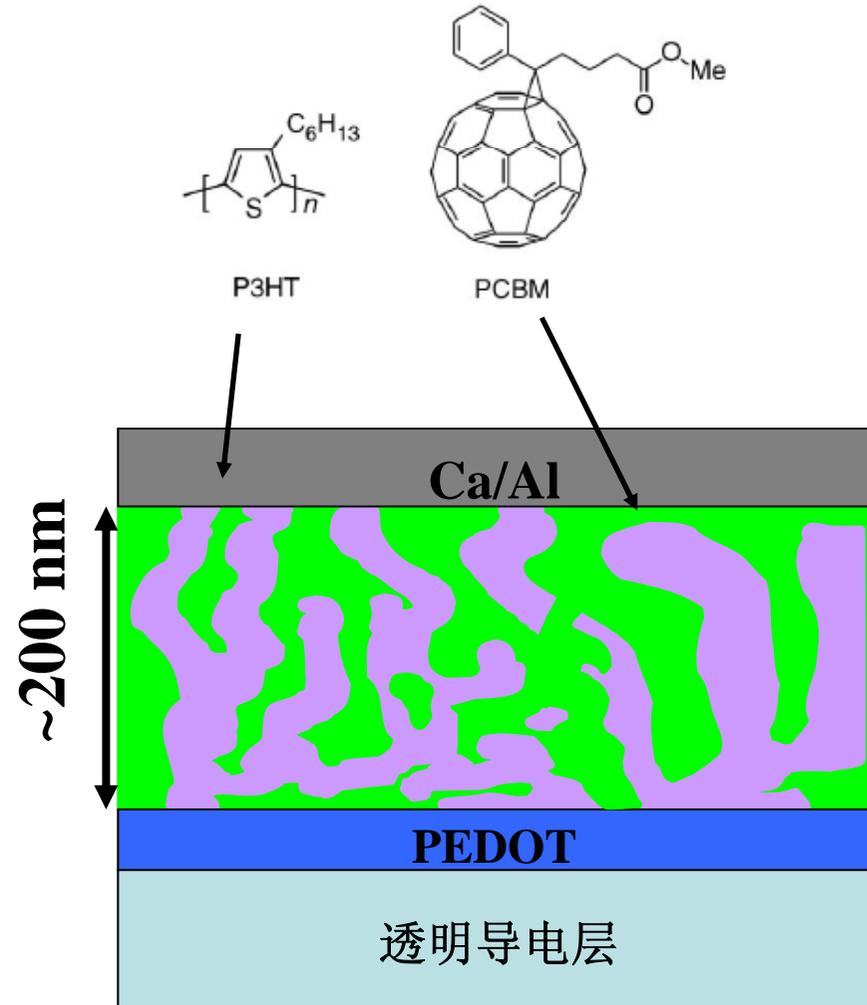
➤ 太阳能电池发电是一种可再生的环保发电方式，发电过程中不会产生二氧化碳等温室气体，不会对环境造成污染。

➤ 但是太阳能电池的生产制备过程不一定是绿色环保的。

➤ 轻薄柔软的太阳能电池能降低系统安装费用、支撑结构费用，应用自由度高，有很大的潜在市场

# 有机太阳能电池

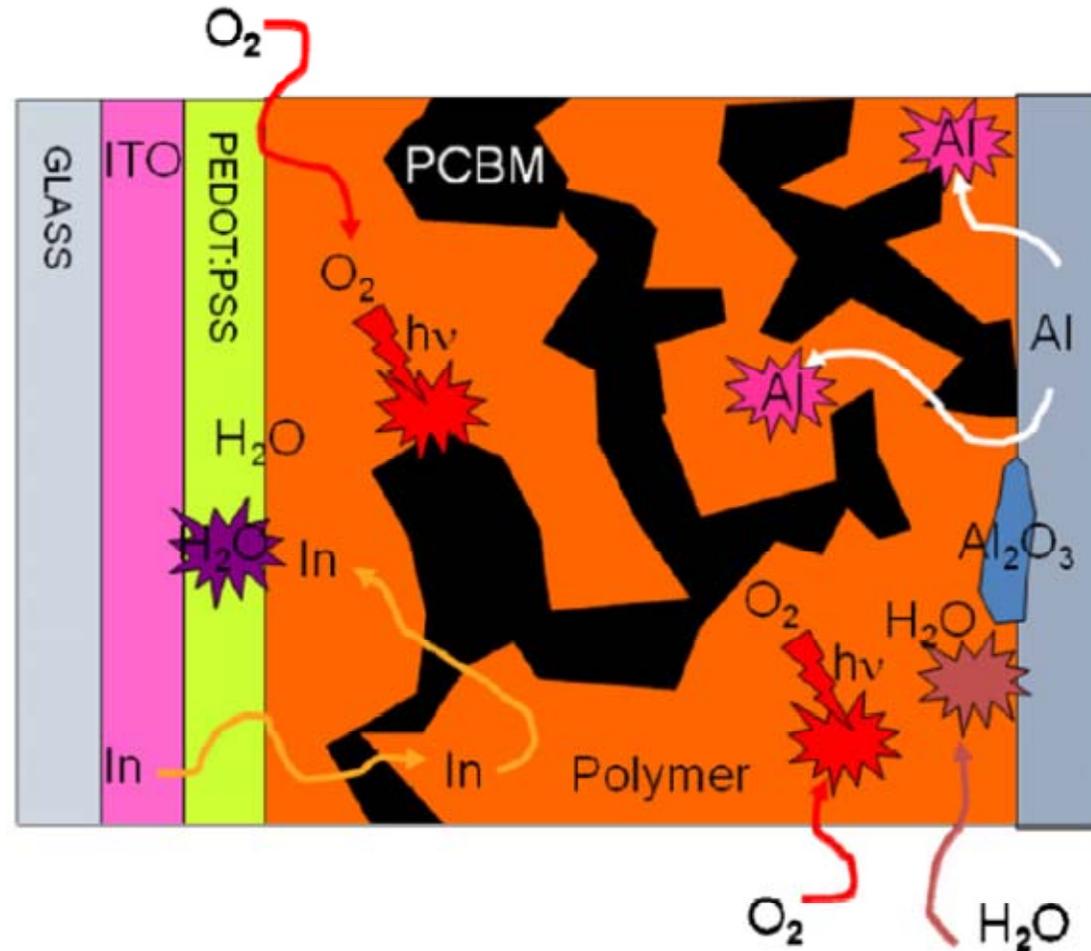
- 可以通过打印、喷涂等低成本方式在塑料衬底上制备低成本的柔性有机太阳能电池
- 不需要使用稀缺的元素，或则是有毒的元素，符合可持续发展的要求
- 当前能量转换效率比较低~10%



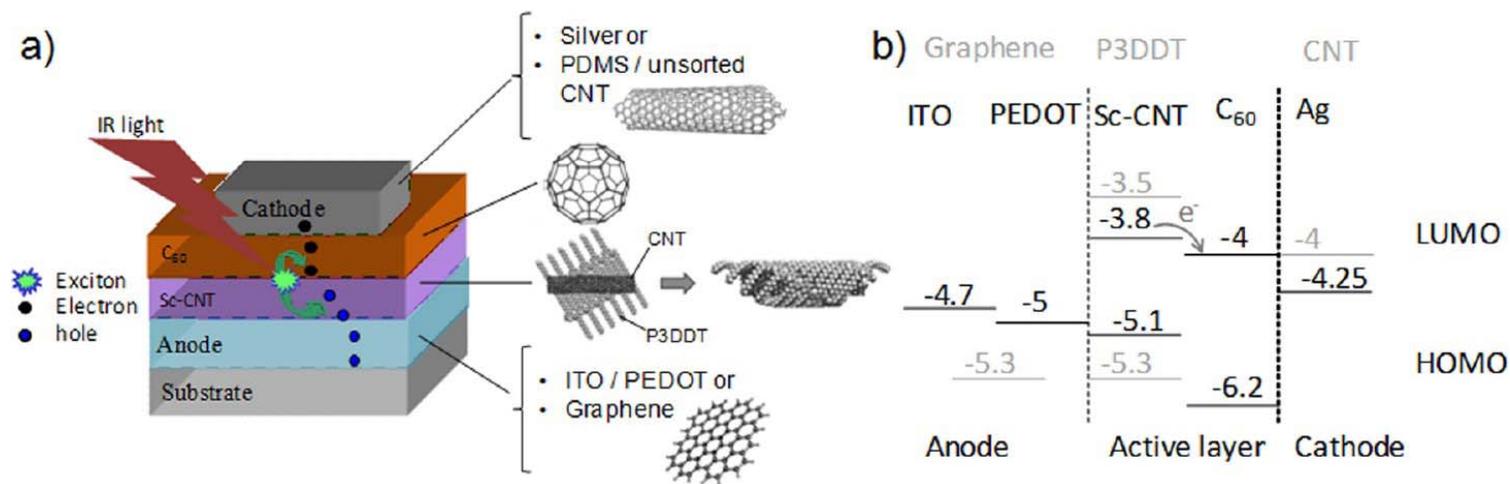
目标: 15 % 转换效率, 低于 \$50/m<sup>2</sup>的制备成本 (\$0.33/W)

# 有机太阳能电池性能随时间衰减，使用寿命短

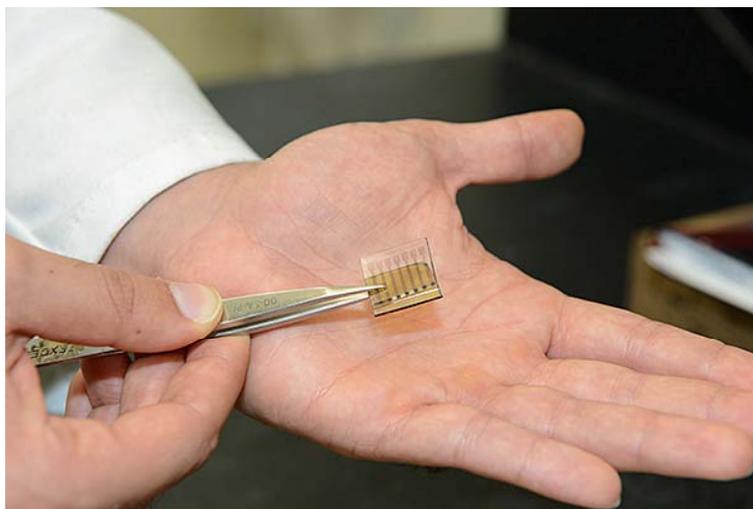
- 需要保护层阻挡空气中的氧气、水分，以及阳光中的紫外线



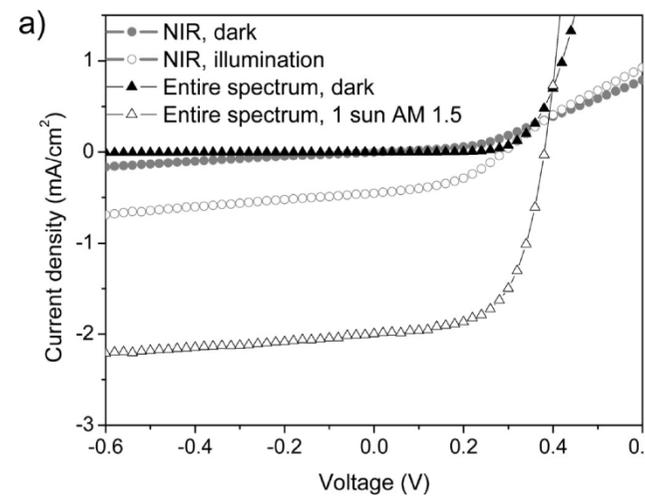
# 全碳基太阳能电池



所有电极材料和p型以及n型半导体材料都可以采用碳基材料，包括有机半导体、石墨烯和碳纳米管等。



Marc P. Ramuz, et. al, ACS nano, VOL. 6, pp10384–10395 (2012)

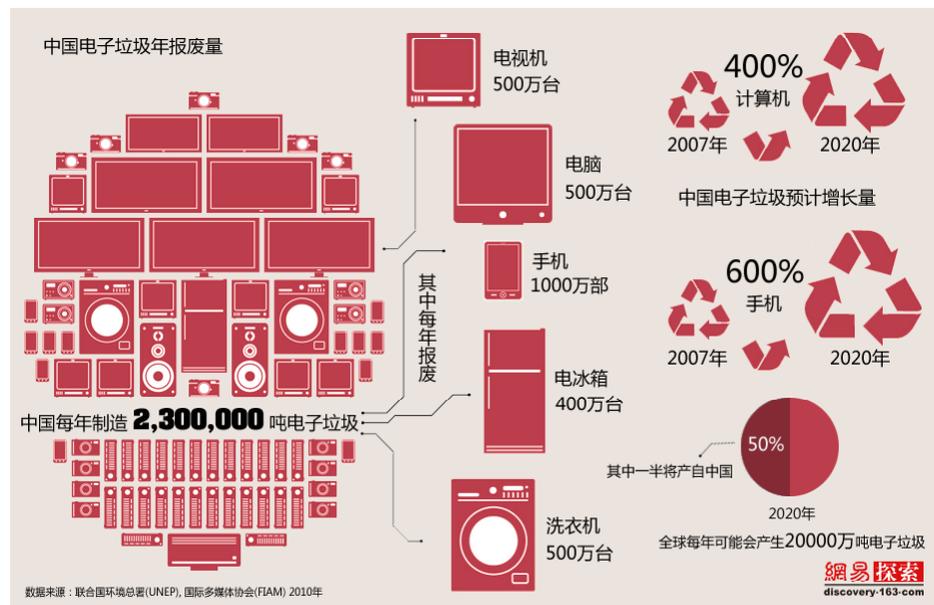


# 柔性、透明、环保可降解的纳米纸有机晶体管

- 现有的可弯曲电子产品大多采用塑料衬底材料，塑料无法降解，最终会产生出大量的电子垃圾
- 可降解的环保型电子产品有助于减少电子垃圾，降低污染 采用可降解的纳米纸材料



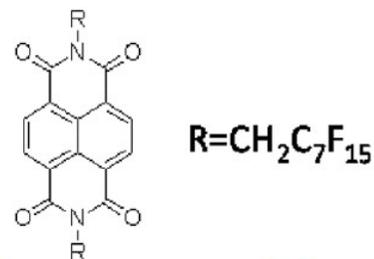
电子垃圾已经成为我国社会面临的一大问题



# 柔性、透明、环保可降解的纳米纸有机晶体管 半导体材料：有机半导体

- 便携化、低成本化、可弯曲、绿色环保，这些都是当前电子产品的重要的发展趋势。本项目最大的创新点和难点，是将透明、可弯曲折叠、环保可降解这几大特性同时整合在一个半导体器件上
- 晶体管是电子产品的最基本、同时也是最重要的元件之一。普通的晶体管一般基于无机半导体材料，比如晶体硅，是坚硬而不可弯曲的。而要制备可弯曲的晶体管，首先所使用的半导体材料就需要可弯曲。
- 有机半导体是一种具备半导体电学性能的有机材料，具有常规无机半导体所不具备一系列优点和特性：
  - 柔软可弯曲
  - 可以通过有机合成来大规模低成本地制备合成
  - 可以通过廉价的沉积方式来制备成器件、加工工艺简单
  - 容易实现大面积器件的制备
  - 很大一部分有机半导体溶于溶剂，因而与纸的亲合力强，能用多种低成本的沉积方式在纸上成膜，包括印刷、打印、旋涂、蒸镀等

本项目选用透明的有机半导体：NTCDI-F15



# 柔性、透明的纳米纸有机晶体管

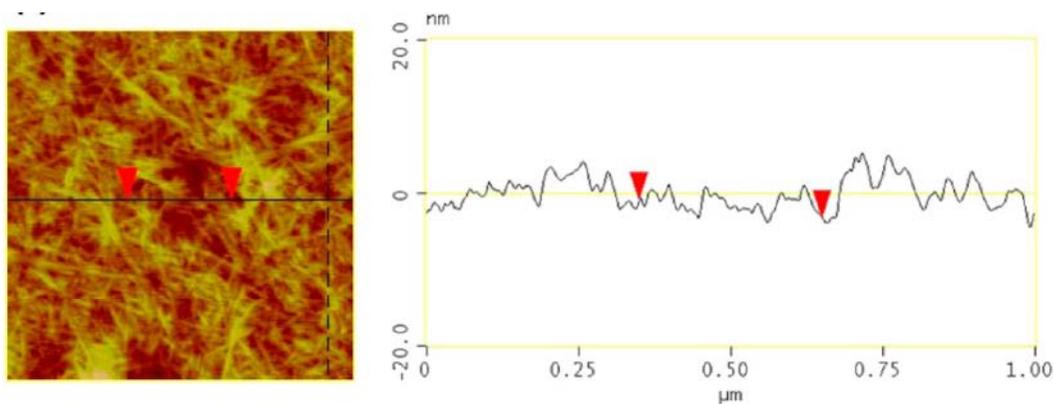
衬底材料：纳米纸



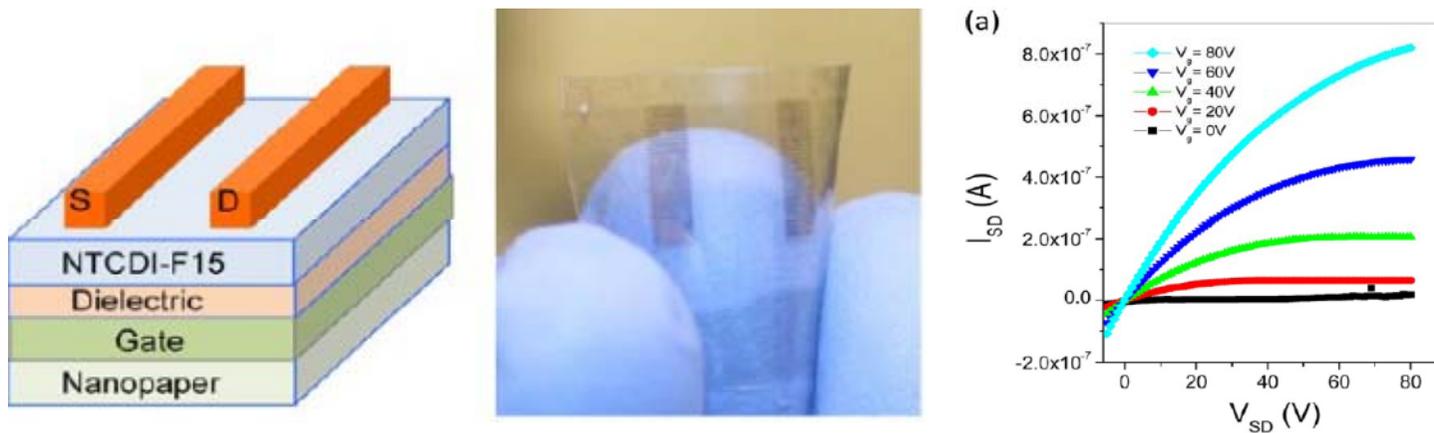
□ 电子垃圾已经成为我国社会面临的一大问题 → 使用可降解的纸作为代替塑料的衬底材料，使得器件的具备绿色环保的优点。

□ 普通纸张粗糙、不透明，要在上面制备半导体层，很难形成完整、连续、均匀的半导体层，并且还容易导致晶体管漏电 → 使用“纳米纸”：

➤ “纳米纸”是一种透明光滑的特殊纸。其制备过程是将普通造纸所用的木浆纤维经特殊处理，使其纤维尺度达到纳米量级，远小于可见光的波长。如此制作出来的“纳米纸”可有效减少对光的吸收和散射，不仅变得透明，而且其表面有如塑料一般光滑，这为接下来在它上面制备性能优良的晶体管奠定了重要基础。



# 柔性、透明的纳米纸有机晶体管 迈向纸质电子产品的重要一步



纳米纸晶体管选用透明、可弯曲的有机半导体代替无机半导体，并以同样透明可弯曲的“纳米纸”和碳纳米管分别作为衬底材料和电极，就形成了**整体可弯曲、透明化、并且环保可降解**的纳米纸晶体管器件。

# 柔性、透明的纳米纸有机晶体管

## 透明、可弯曲、可降解

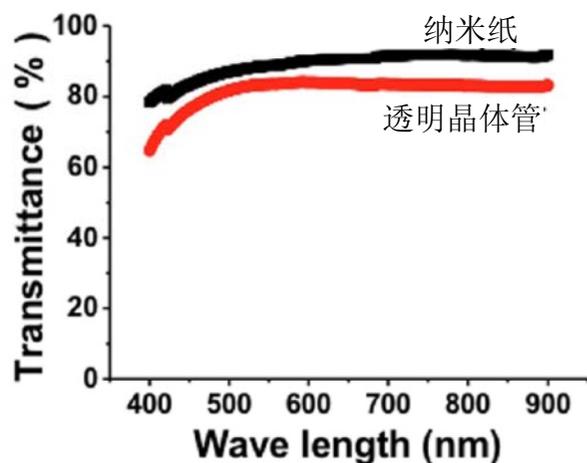


图1. 纳米纸以及透明晶体管的透光率

制备完成后纳米纸有机晶体管的总体透明度比较高

当前半导体电子器件的一个重要的发展趋势是轻薄短小，要求电子产品便携化、低成本、高性能，这就需要半导体材料本身具备低成本、柔性可弯曲、易制备等特点。而纳米纸和有机半导体的一系列特性和优点使这一组合在新一代电子器件中有广泛的应用前景

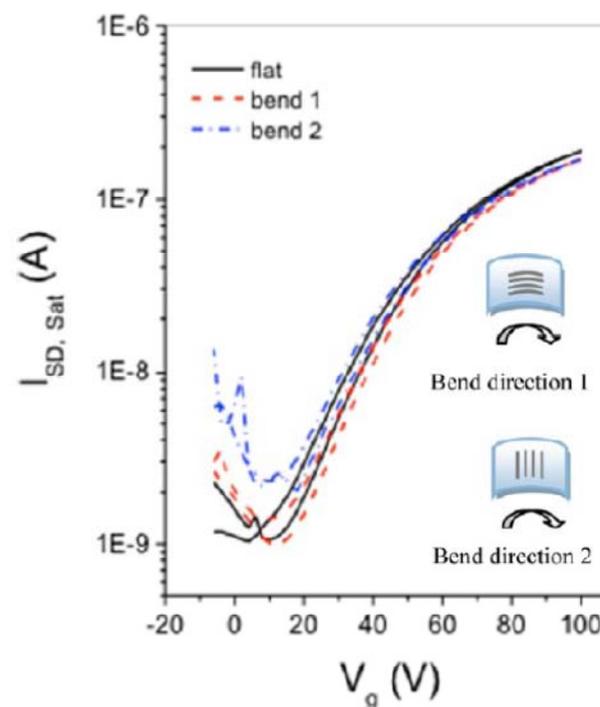


图2. 纳米纸透明有机晶体管弯曲前后的转移特征曲线 (transfer characteristics)

即便将整个器件以3.5毫米半径弯曲起来卷成细圆筒时，器件仍能保持优良的工作性能

# 有机半导体/石墨烯复合半导体

有机半导体优点：  
成本低，  
大面积制备相对简单  
柔软性好  
电流开/关比例高

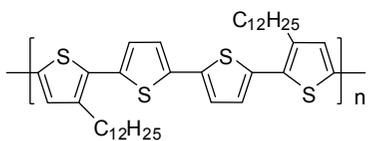
石墨烯优点：载流子迁移率高，

石墨烯缺点：电流开/关比很低，  
很难关闭电流

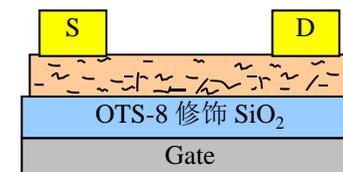
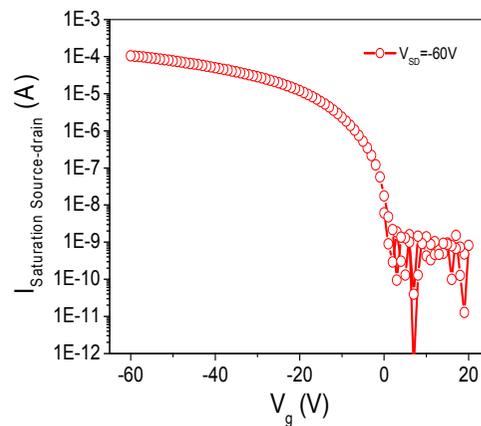
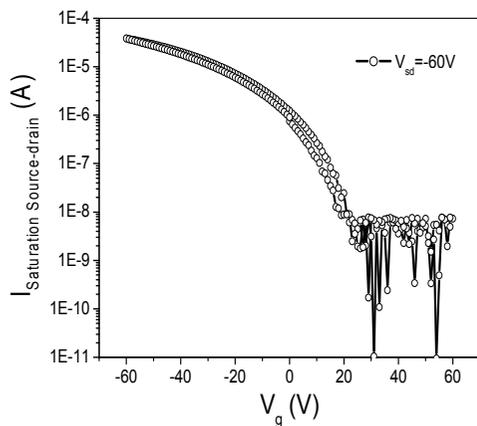
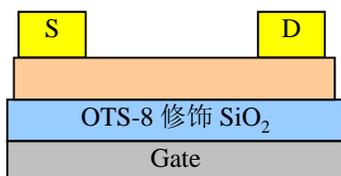
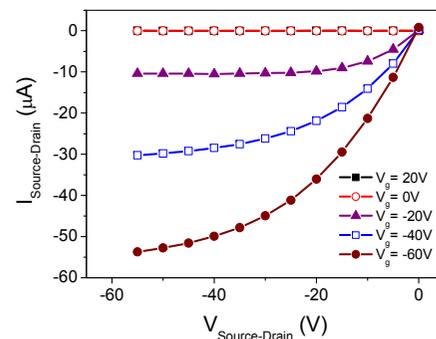
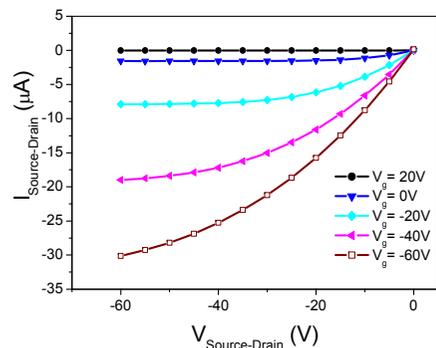
有机半导体缺点：  
载流子迁移率低

有机半导体 + 石墨烯  
= 高迁移率，高开/关比例？？？

# 有机半导体/石墨烯复合半导体



PQT 12



PQT-12 晶体管

载流子迁移率:  $0.15 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$

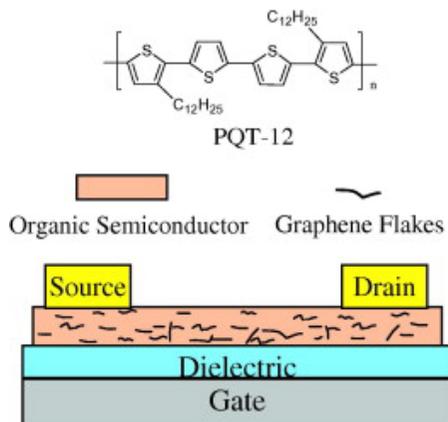
电流开/关比:  $10^4$

PQT-12/石墨烯复合半导体晶体管

载流子迁移率:  $0.55 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$

电流开/关比:  $10^5$

# 有机半导体/石墨烯复合半导体



复合晶体管结构示意图

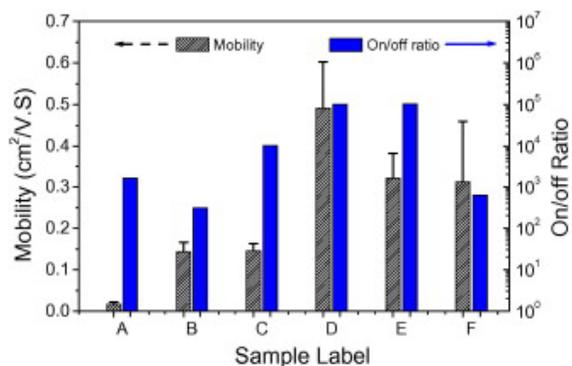
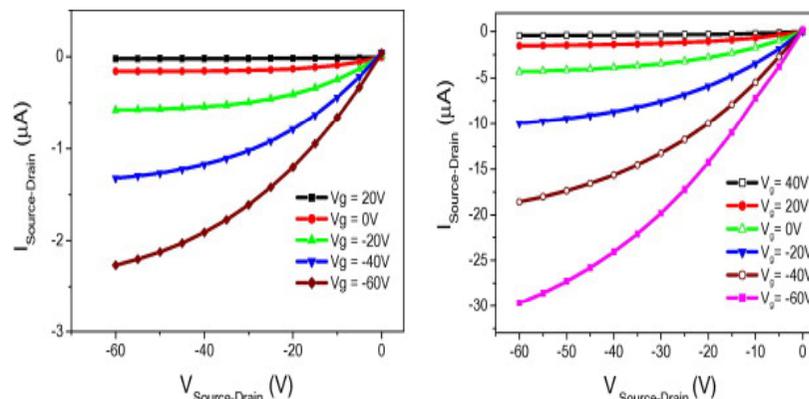


Fig. 4. Summary of mobilities and on/off ratio of all PQT-12 transistors with/without graphene: (A) PQT-12 FET no OTS8 and no annealing. (B) PQT-12/graphene FET no OTS-8 and no annealing. (C) PQT-12 FET with OTS-8 and annealing. (D) PQT-12/graphene FET with OTS-8 and annealing. (E) PQT-12/4×-graphene FET with OTS and annealing. (F) PQT-12/10×-graphene FET with OTS and annealing.



对比晶体管的电流输出曲线  
(左) 常规有机晶体管; (右) 复合晶体管

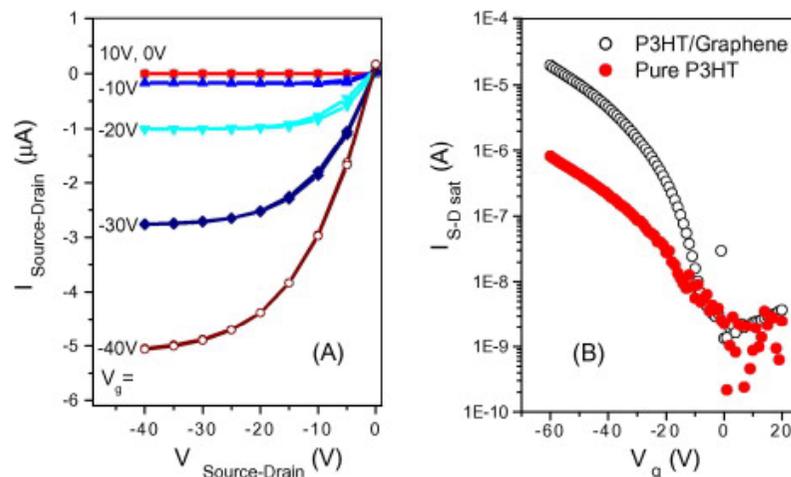


Fig. 5. (A) Source-drain  $I-V$  curve of a P3HT/graphene hybrid FET. (B) Transfer characteristics of pure P3HT and P3HT/graphene hybrid FET.

谢谢！

问题？ ？ ？