http://pmse.scu.edu.cn

同轴电场驱动喷印及可弯曲柔性有机场效应晶体管器件制备

王大志[1,2], 陈志强[1], 陈 旭[1], 陈凯文[1], 范景景[1], 冯译文[1,2]
袁 航[3], 王振合[3], 赵 博[3], 刘 国[4], 陈 泷[4], 秦素文[4], 刘吉飞[4]
(1. 大连理工大学 机械工程学院,辽宁 大连 116024; 2. 高性能精密制造全国重点实验室,辽宁 大连 116024;
3. 航天特种材料及工艺技术研究所,北京 100074; 4. 大连长丰实业总公司,辽宁 大连 116038)

摘要:文中基于同轴电场驱动喷印技术制备了聚合物有机半导体微结构,并将其用于可弯曲有机场效应晶体管(OFET)器件制备。通过实验探究了外液黏度、喷印速度、工作电压和喷印高度 4 个工艺参数对聚-3 己基噻吩(P3HT)结构线宽的影响,实现了 P3HT 亚微米阵列线的可靠制备,平均直径 150 nm。通过调整喷印工艺参数,完成了聚合物有机半导体材料 P3HT/IDT-BT/PDVT-10 的亚微米阵列线制备。基于引达省二噻吩-苯并噻二唑(IDT-BT)亚微米阵线列制备了可弯曲 OFET,器件载流子迁移率可达 0.98 $cm^2/(V\cdot s)$,开关比可达 1.21×10^5,阈值电压为-12 V,在弯曲半径 5 mm 下,仍具有良好的电学性能,展示了同轴电场驱动喷印技术在柔性电子器件制造中的巨大应用潜力。

关键词:同轴电场驱动喷印;聚合物有机半导体;亚微米阵列线;柔性有机场效应晶体管
中图分类号:TN386 **文献标识码**:A **文章编号**:1000-7555(2025)10-0111-13

近年来,柔性有机场效应晶体管(OFET)等电子器件成为研究热点。与传统的有机半导体期器件相比,其将电子器件构建在柔性基底上,从而赋予其轻薄、可弯曲、可折叠甚至可拉伸的特性[1]。这使得柔性 OFET 等电子器件在可穿戴设备[2]、显示照明[3]、电池储能[4]、传感监测[5]、仿生电子[6]等领域有着广泛的应用。目前,通过光刻[7]、真空蒸镀[8]、旋涂[9]等方法制备的聚合物有机半导体薄膜被广泛用于制备有机场效应晶体管,然而光刻和真空蒸镀制造薄膜加工效率低、加工尺寸小、工艺复杂,旋涂法虽然能制造大面薄膜但存在薄膜分子取向性低,均一性差,不能图案化制造的问题。这在很大程度上限制了 OFET 的实际应用。因此,制备了宽度受限的微纳米线代替传统薄膜,以实现 OFET 中有机聚合物半导体的高分辨率、可控图案化加工[10]。Chen 等[11]以聚 3-己基噻吩(P3HT)为芯,聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)为壳,采用同轴静电纺丝技术制备了用于 OFET 的定向 P3HT 纳米纤维,其场效应迁移率达 0.19 $cm^2/(V\cdot s)$,开关比达 4.45×10^4。Wang 等[12]利用分子自主装技术以噻吩苯并二氮杂蒽共轭高分子(CDT-BTZ)为材料制备了宽度为 0.3~0.6 μm,长度在 5~20 μm 的聚合物微米线。Haruk 等[13]利用模版辅助的方法制造了直径约 18 nm 的 P3HT 纳米线阵列,表现出了优秀的晶体取向,促进了 OFET 器件阵列的构建。但这些制备纳米线的方法仍然存在产量较低,纳米线尺寸和位置可控性差的问题,导致所制得的器件性能较差、均一性不足。

本文基于同轴电场驱动喷印(CEFD)技术,制备了大面积、高分辨的亚微米级聚合物有机半导体阵列线。探究了喷印参数外液黏度、喷印速度、工作电压和喷印高度对 P3HT 阵列结构线径的影响。通过调整喷印参数,制备了不同类型的聚合物有机半导

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0188
收稿日期: 2025-02-18
通讯联系人: 王大志, 主要从事微纳制造器件研究, E-mail: d.wang@dlut.edu.cn

体亚微米线阵列，其中 P3HT 阵列线直径约为 120 nm，PDV-10 阵列线直径约 140 nm，IDT-BT 阵列线直径约 150 nm。基于 IDT-BT 亚微米阵列线制备了可弯曲 OFET 器件，器件载流子迁移率可达 0.98 $cm^2/(V·s)$，开关比可达 $1.21×10^5$，并分析了器件在不同弯曲半径下的电学性能变化。

1 实验部分

1.1 原料与设备

丙酮、异丙醇、环己烷、正己烷：分析纯，大连凯美化工有限公司；二甲基硅油：道康宁 PMX-200 系列，鼎海塑胶化工有限公司；聚二甲基硅氧烷（PDMS）：黏度为 5×10^3 cSt，上海科拉曼试剂有限公司；甲苯、邻二甲苯：色谱纯，阿拉丁试剂有限公司；氮气、氧气：纯度 99.999%，大连大特气体有限公司；银纳米线溶液：浓度为 0.01 mg/mL，江苏先丰纳米材料科技有限公司；IDT-BT，PDVT-10：郑州阿尔法化工有限公司；P3HT：大连凯美化工有限公司。

等离子清洗机：PT-10ST，机深圳市丰和波达机电设备有限公司；匀胶机：KW-4T 型，中科院微电子研究所。

1.2 喷印溶液制备

称取一定量的 P3HT 粉末加入邻二甲苯和甲苯（体积比 5∶1）的混合溶液中，配置质量浓度为 5 mg/mL 的 P3HT 溶液，并置于广口瓶中。加入洗净的磁力搅拌子，使用胶带密封，在磁力加热搅拌器上搅拌 4 h，温度设置为 80 ℃，得到深红色溶液，抽真空后，贴上标签备用。IDT-BT 和 PDVT-10 溶液的配置材料比例和方法相同，溶液浓度分别为 4 mg/mL 和 5 mg/mL。

1.3 同轴电场驱动喷印装置及机理

Fig.1 为同轴电场驱动喷印装置示意图，该装置主要包括同轴喷印喷头、2 个注射泵、1 个高压电源、1 个由计算机控制的 *X*-*Y*-*Z* 移动台和 1 个显微观测系统。同轴喷印喷头固定于 *Z* 轴，并连接到高压电源，入口连接到 2 个独立的注射泵。聚合物溶液和高黏度硅油溶液分别通过内针通道和外针通道输送。高压电源用于在针和基底电极之间提供电场，注射泵用于提供流体动力以将墨水/溶液推至针的出口。在喷印喷头与基底电极之间施加电压，形成稳定的同轴复合锥射流。

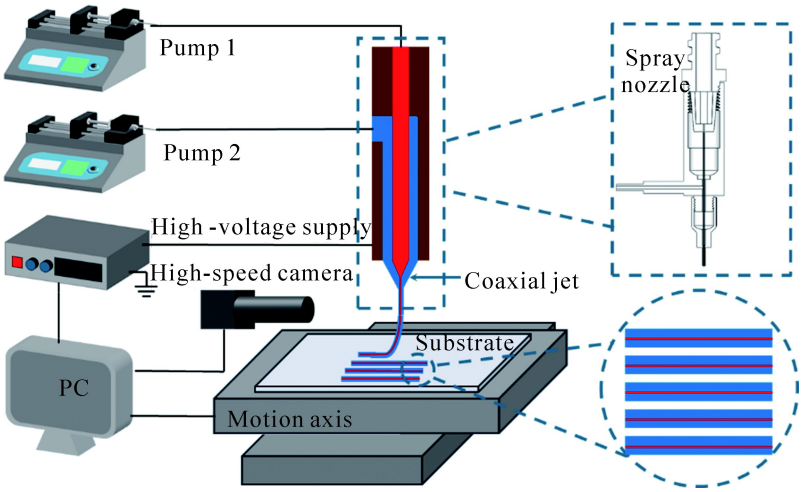


Fig. 1 Schematic of the CEFD printing equipment

Fig.2 为复合射流泰勒锥受力分析图。当施加电压时，液体内部会产生极化电荷。极化电荷与液体中的自由电荷在电场作用下向液体表面运动，并聚集在液体与空气的交界面上。表面电荷在电场作用下产生电场力，从而驱动液体改变其运动状态。液滴的形态从初始的椭球状拉伸为锥状，当电场力、表面张力、黏性力、重力、液体压力和介电力等达到平衡时，液体被稳定地聚焦并形成细长射流，形成稳定的泰勒锥。

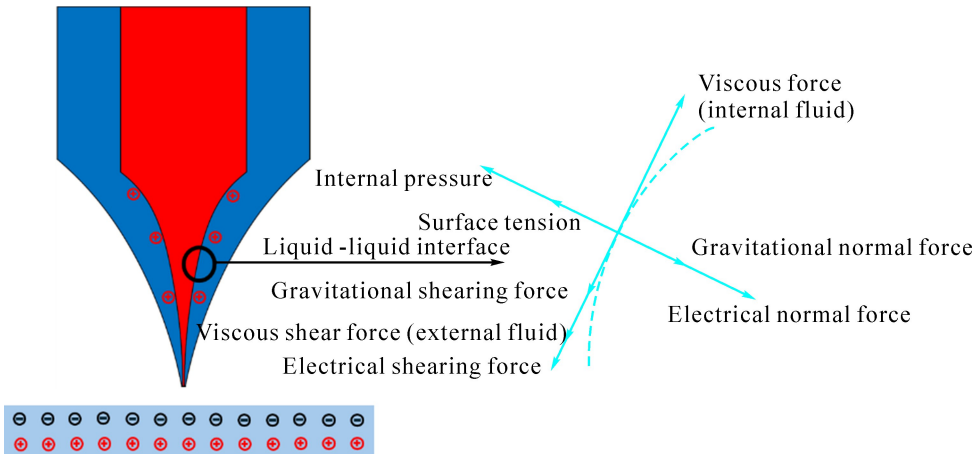


Fig. 2　Forces acting on the coaxial jet

1.4　聚合物有机半导体微结构的制备及外液去除

Fig.3 为聚合物微结构的制备及外液去除示意图。将喷印喷头与直流高压电源的正极连接,设定好 X,Y 轴运动转速和喷印喷头与喷印基板之间的高度,打开精密注射泵,向喷印针头提供一定流量比例的外液(硅油)和内液(聚合物有机半导体溶液),打开高压电源,调节适当的工作电压,当加载电压超过阈值时,产生同轴复合锥射流并沉积在喷印基底上,将喷印的样品放入 80 ℃的异丙醇溶液中浸没 30 min,溶解阵列线外层包裹的硅油,取出样品并将其加热至 110 ℃,保温约 2 min,使其表面残留的异丙醇溶液完全挥发,得到聚合物有机半导体阵列线微结构。

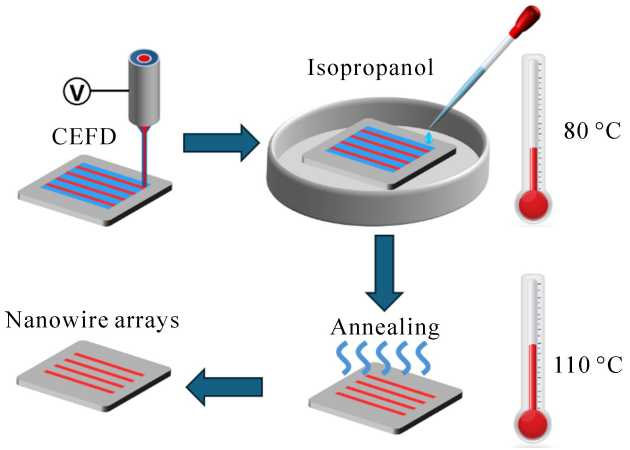


Fig. 3　Outer layer removal process of the package structure

1.5　喷印参数影响规律探究

实验考察了影响聚合物有机半导体亚微米阵列线直径的主要参数,即外液黏度、工作电压、喷印高度和喷印速度。喷印材料为浓度 5 mg/mL 的 P3HT 溶液,喷印基底材料为厚度 100 μm 的 PDMS 薄片。采用单一因素控制变量的方法,研究各工艺参数的单一影响趋势。所有实验单次喷印 50 根阵列线,随机选择其中 5 根阵列线,以其平均直径作为单次实验结果,所有实验均在(25±1) ℃,相对湿度 25%±3%进行。

1.6　基于聚合物有机半导体微结构的可弯曲 OFET 器件制备

相对于 P3HT 和 PDVT-10 ,IDT-BT 材料具有更高的载流子迁移率、更低的能带间隙、更优的溶解性和环境稳定性,这使得基于 IDT-BT 的有机场效应晶体管表现出更好的性能[14~16],因此,本文使用 IDT-BT 材料喷印制备可弯曲 OFET 器件的有机半导体功能层。

Fig.4 为 OFET 器件结构及其制备工艺流程示意图。将 PI 基底使用异丙醇溶液超声清洗并用氮气吹净,110 ℃喷涂银纳米线溶液 6 mL,固化后得到器件栅极(厚度 114 nm),等离子清洗之后,使旋涂 PDMS 预聚物、交联剂和环己烷的混合溶液 1 mL,在 80 ℃固化 1 h,得到器件介电层(厚度 579 nm)。等离子清洗后,取出并放置上掩膜板,在 110 ℃喷涂银纳米线溶液 12 mL,得到器件源漏电极(厚度 204 nm),使用同轴电场驱动喷印装置,在源漏电极之间喷印 IDT-BT 亚微线阵列(60 根),得到器件有机半导体层,最后将器件放入真空干燥箱中,在 110 ℃保温 2 h,完成 OFET 器件退火。

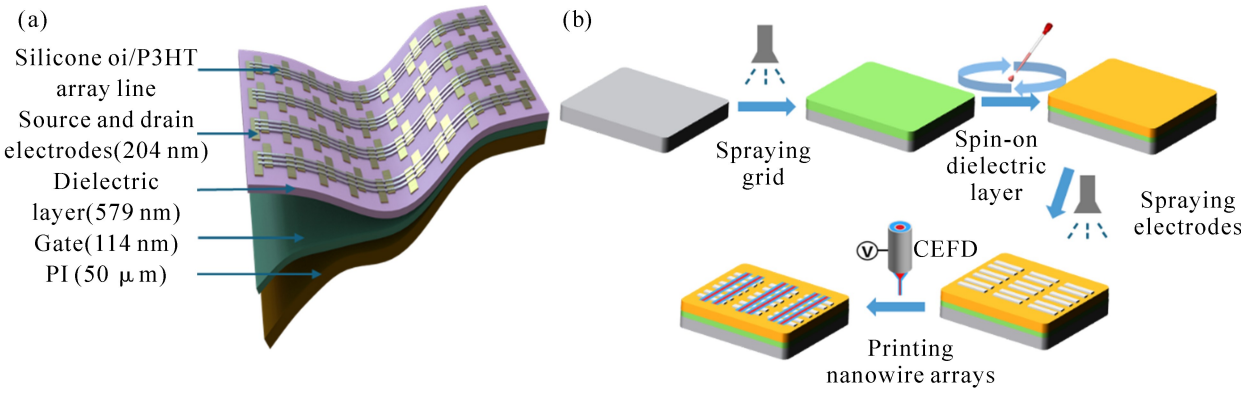


Fig. 4 OFET device structure and its fabrication process: (a) OFET device structure; (b) OFET preparation process

1.7 测试与表征

1.7.1 聚合物微结构表面形貌表征:将仅含有 P3HT 亚微米阵列线的样品用导电胶黏在铜基夹具上,将其放入磁控溅射仪对其进行喷金处理,在扫描电镜中观察纳米纤维膜的表面形貌,扫描电镜加速电压设置为 6.0 kV。应用 ImageJ 软件分析 SEM 照片中纳米纤维的结构线宽,每张照片随机选择测量 5 根 P3HT 亚微米阵列线的直径,取其平均值作为单次实验结果。

1.7.2 基于聚合物微结构的柔性器 OFET 件电学性能测试:Fig.5 为 OFET 器件电学性能测试原理图。栅极电压(V_G)设置为−80 V,源漏电压(V_{SD})设置为−60~0 V 扫描,得到器件输出特性曲线。V_{SD} 设置为−60 V,V_G 设置为−80~0 V 扫描,得到器件转移特性曲线。调整弯曲夹具,使 OFET 器件呈现不同的弯曲半径,重复上述测试步骤,得到器件在不同弯曲半径下的电学性能。

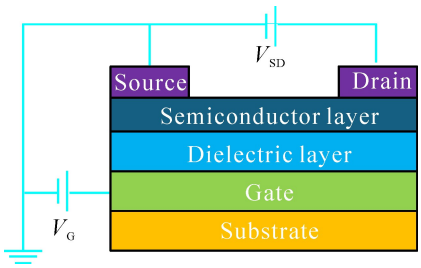


Fig. 5 Schematic diagram of the testing principle of OFET devices

2 结果与讨论

2.1 外液黏度对喷印工艺的影响

外液黏度决定了其对内射流的黏性剪切力和内压力的大小,从而直接影响了复合射流的稳定性和喷印精度。实验中喷印衬底为等离子体处理后的 PDMS 薄片(厚度 100 μm),喷印外液为 5 mg/mL 的 P3HT 溶液,流量为 300 nL/min,喷印电压 5.3 kV,喷印高度 2.0 mm,喷印速度为 400 mm/s。喷印内液为硅油,黏度依次为 500 cSt,1000 cSt,12500 cSt,30000 cSt 和 60000 cSt,流量为 3 μL/min。

Fig.6 为不同外液黏度下的硅油/P3HT 复合射流形貌图。当黏度≤1000 cSt 时,喷口处复合射流泰勒锥角很小,且左右对称度不高、稳定性差,界面存在不稳定射流产生旋转,底部射流旋转现象明显。随着外液黏度增加,黏滞阻力增加,而电场强度大小不变,因此,泰勒锥锥角变大,但外液的黏性剪切力显著增强,对内液流动的约束增强,复合射流泰勒锥对称度增加,当黏度≥30000 cSt 时,其锥射流能保证长时间稳定。

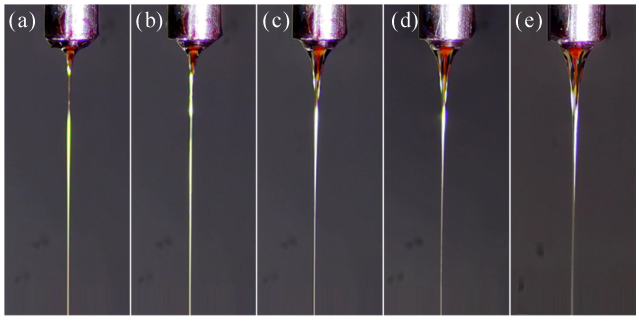


Fig. 6 Composite cone jet morphology at different external liquid viscosities: (a) 500 cSt; (b) 1000 cSt; (c) 12500 cSt; (d) 30000 cSt; (e) 60000 cSt

Fig.7(a~e)使用 P3HT 溶液和不同黏度硅油喷

印制备的 P3HT 微结构 SEM 图。可以看出,当黏度小于等于 1000 cSt 时,所得内液阵列线直径较大且表面粗糙。当黏度大于等于 30000 cSt,所得的 P3HT 微结构表面形貌较为光滑,微结构上下宽度较为均匀。由 Fig.7(f)可知,随着黏度增加,微结构平均线宽从 510 nm 减小至 220 nm,线宽误差从 60 nm 降低至 25 nm。其主要原因为:(1)增强了流体约束力和界面稳定性。外液硅油黏度的增加减缓了界面电荷的快速迁移,使电场力更集中于轴向拉伸,细化射流,使得 P3HT 内液线径减小。(2)改善了复合射流的铺展过程。随着外液硅油黏度提高,P3HT 内液在铺展时必须克服更大的界面摩擦力,这会显著减缓 P3HT 内液在衬底表面的铺展速度并限制内液的形态。同时外液硅油黏度提高,降低了喷印衬底的峰谷效应,避免喷印材料陷入凹槽或堆积于凸起,表面更加平滑。(3)提升了 P3HT 固化过程中的均匀性。P3HT 溶液的固化依赖有机溶剂的挥发,随着外液黏度增加,硅油的高分子链网络效应增强,表现出更高的内聚力,形成稳定的外壳结构,包裹 P3HT 溶液并减小了环境扰动,最终获得表面形貌光滑、结构线宽较为一致的喷印结构。

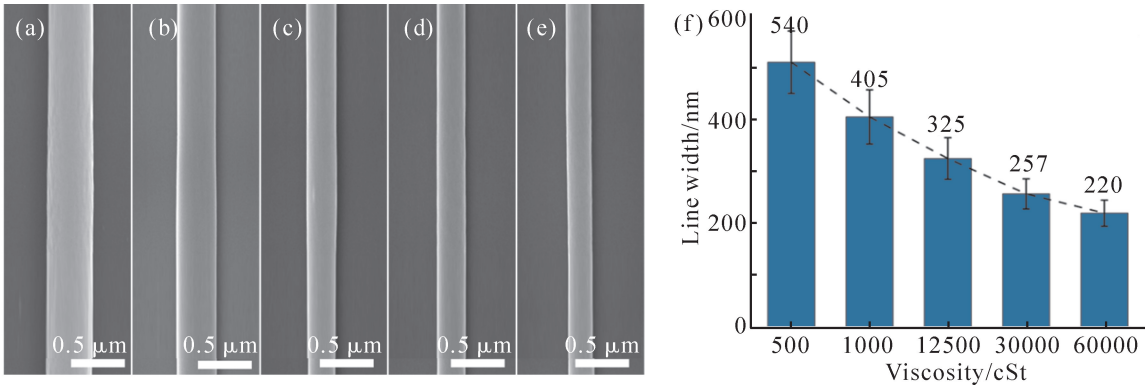


Fig. 7　Influence of external fluid viscosity on the printed structure: (a~e) SEM images of P3HT microstructure; (f) relationship of viscosity vs. line width

(a)500 cSt; (b) 1000 cSt; (c) 12500 cSt; (d) 30000 cSt; (e) 60000 cSt

2.2　喷印速度对喷印工艺的影响

喷印速度在同轴电场驱动喷印中起到了平衡沉积厚度、控制射流稳定性及调节沉积分辨率的重要作用。实验中喷印衬底为等离子体处理后的 PDMS 薄片(厚度 100 μm),喷印外液为 5 mg/mL 的 P3HT 溶液,流量为 300 nL/min,喷印内液为硅油,黏度为 60000 cSt,流量为 3 μL/min,喷印高度 1.8 mm,喷印电压 5.5 kV,喷印速度依次为 300 mm/s,350 mm/s,400 mm/s,450 mm/s 和 500 mm/s。

Fig.8 为不同喷印速度下硅油/P3HT 复合射流的形貌图。随着喷印速度的提高,射流与喷嘴轴线的夹角逐渐增大,同时复合射流稳定性也显著改善。当喷印速度设定为 300 mm/s 时,复合射流与喷头轴线方向之间的夹角较小,射流沉积区域可观察到一定的鞭动现象,此时复合射流稳定性较差。主要原因在于喷印速度小于复合射流的沉积速度,导致射流在与衬底接触时无法被充分拉伸,喷印材料在局部区域积聚,从而形成支撑点,并诱导后续复合射流发生偏移、弯曲现象。随着喷印速度逐步提升到 400 mm/s 以上时,复合射流与轴线之间的夹角明显增大,沉积路径趋于稳定,喷印衬底运动速度增强所带来的轴向拉伸力显著增加,能够有效牵射流引并抑制界面扰动。

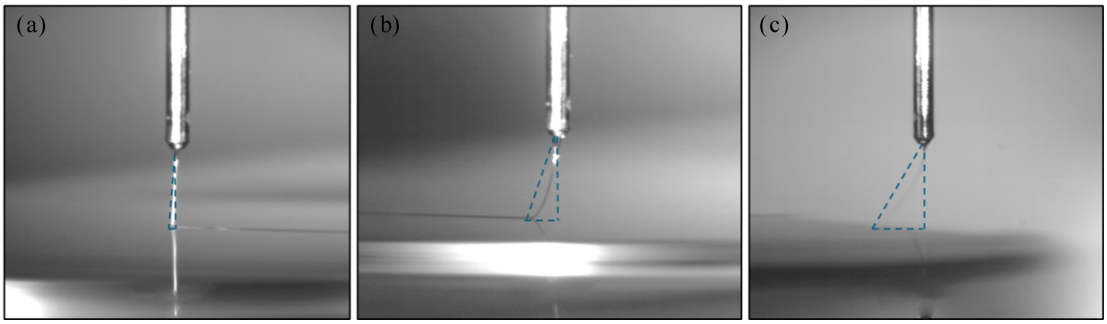


Fig. 8 Composite cone jet morphology at different speed: (a) 300 mm/s; (b) 400 mm/s; (c) 500 mm/s

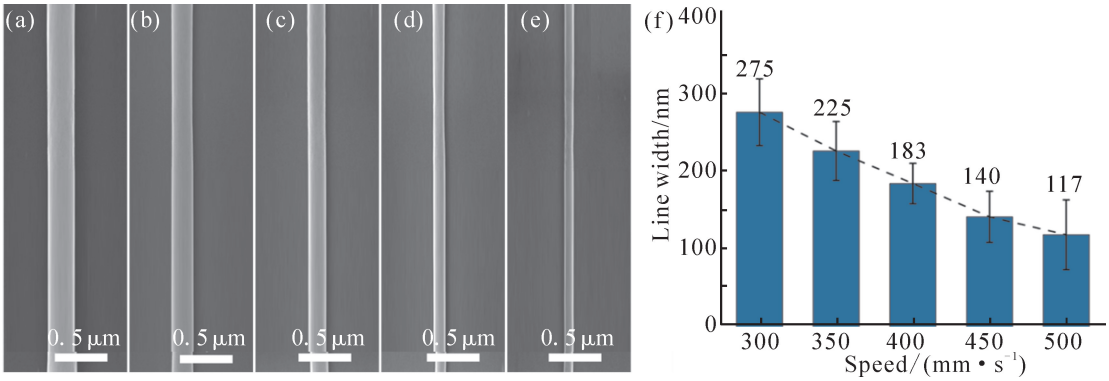


Fig. 9 Influence of printing speed on the printed structure ((a) 300 mm/s; (b) 350 mm/s; (c) 400 mm/s; (d) 450 mm/s; (e) 500 mm/s); (f) relationship of speed vs. line width

Fig.9(a~e)是在不同喷印速度下,使用硅油/P3HT 同轴电场驱动喷印制备的 P3HT 微结构 SEM 图。由 Fig.9(f)可知,随着喷印速度的提高,喷印所得的 P3HT 线径由 275 nm 减小至 117 nm,呈现出明显的减小趋势。这主要归因于喷印速度对单位时间内液体在衬底上的沉积量具有直接调控作用。在较高喷印速度下,材料单位面积上沉积时间明显缩短,单位面积材料的沉积量较少,同时,随着喷印速度的提升,复合射流的二次拉伸效应增强,因此,喷印制备的 P3HT 微结构尺寸减小。喷印线宽误差方面,当喷印速度在 300 mm/s 到 450 mm/s 之间时,随着喷印速度的提高,喷印线宽误差由 48 mm 降低至 26 nm,当喷印速度达到 500 mm/s,喷印线宽误差增大至 50 nm。这是因为喷印速度较低时,复合射流末端容易发生鞭动,导致喷印微结构边缘产生波动,线宽分布呈现出较大不均匀性,误差加大。随着速度提高,复合射流鞭动现象明显减弱,有助于提高复合射流沉积的连续性和一致性。但喷印速度过大,对喷印平台刚性要求显著提高。由于平台刚性不足,在喷印过程中引发喷头与喷印衬底之间的机械振动,这种振动会对高速运动下的射流形成扰动,导致其拉伸不均匀,从而使得喷印制备的 P3HT 微结构表面粗糙,线宽误差较大。

2.3 工作电压对喷印工艺的影响

在同轴电场驱动喷印中,喷印电压直接决定复合射流的形成稳定性与界面演化行为,进而影响射流成形特性及其在衬底上的沉积质量与分辨率。实验中喷印衬底为等离子体处理后的 PDMS 薄片(厚度 100 μm),喷印外液为 5 mg/mL 的 P3HT 溶液,流量为 300 nL/min,喷印内液为硅油,黏度为 60000 cSt,流量为 3 μL/min,喷印高度 2.0 mm,喷印速度为 400 mm/s,喷印电压依次为 3.8 kV,4.3 kV,4.8 kV,5.3 kV 和 5.8 kV。

Fig.10 是不同电压幅值下的硅油/P3HT 复合射流形貌图。当电压幅值为 3.8 kV 时,复合射流形成细长的轴向射流,但可观察到外液包覆形态略显不对称,泰勒锥呈现较宽的锥角,锥体较短,基部较宽。随着电压的升高,复合射流锥角减小,锥体拉伸变

长,基部收缩,同时复合射流的形态趋于稳定,内外液在喷嘴出口处形成清晰对称的锥体结构,射流轮廓均匀、连续,并具有良好的同轴性质,当电压增加到 5.8 kV 时,同轴复合射流受到的电场力过强,导致射流被过度拉伸,形成细长但张力脆弱的射流。同时液体表面的自由电荷密度随着电压增大而显著增加。一方面,局部电荷富集导致界面电压梯度变化,引起界面电张力的不均匀分布,使得复合射流产生不对称变形。另一方面,局部电荷富集致使同轴复合射流表面出现明显的排斥现象,部分外层硅油不再参与形成复合射流,开始单独喷射,使得单一的锥射流变成多股并伴随着强烈的鞭动现象。此外,受平板电极表面粗糙度和平板/喷针垂直度误差的影响,随着电压的增大,复合射流偏离喷头轴线方向的角度也明显增加。

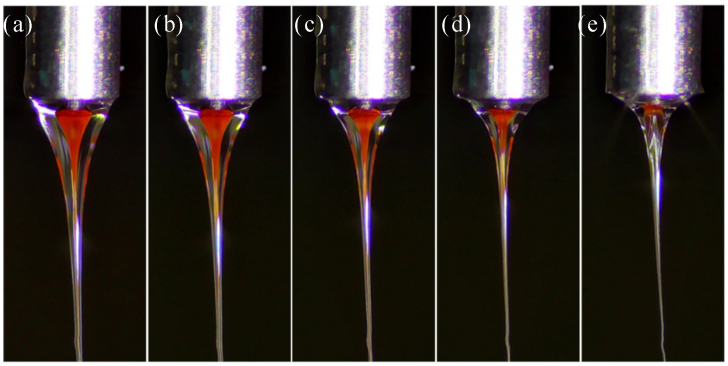


Fig. 10　Composite cone jet morphology at different voltages: (a) 3. 8 kV; (b) 4. 3 kV; (c) 4. 8 kV; (d) 5. 3 kV; (e) 5. 8 kV

Fig.11(a ~ e)为不同喷印电压下,使用硅油/P3HT 同轴电场驱动喷印制备的 P3HT 微结构 SEM 图,由 Fig.11(f)可知,3.8 kV 时 P3HT 微结构平均线宽为 305 nm,尺寸误差为 52 nm。随着电压的升高,P3HT 微结构线宽明显下降,尺寸误差也明显下降。当电压为 5.8 kV 时,P3HT 微结构平均线宽为 181 nm,但线宽误差增加至 55 nm。这是因为在当前喷印参数下,4.3 kV 至 5.3 kV 为稳定的泰勒喷射状态,随着电压的升高,复合射流聚焦作用增强,喷印结构线径降低。当电压为 3.8 kV 和 5.8 kV 时,复合射流都存在较为明显的鞭动现象,使得 P3HT 微结构出现了较大的尺寸误差。

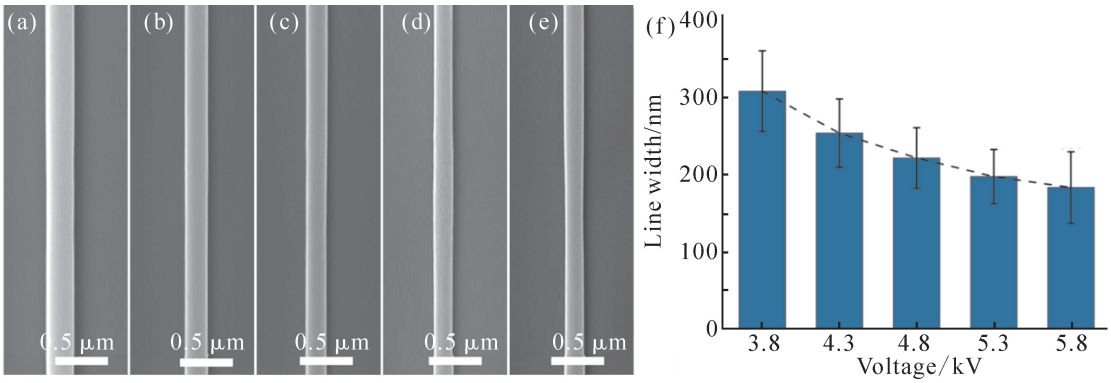


Fig. 11　Influence of voltage on the printed structure: (a~e) SEM images of P3HT microstructure; (f) relationship of voltage vs. line width

(a): 3. 8 kV; (b): 4. 3 kV; (c): 4. 8 kV; (d): 5. 3 kV; (e): 5. 8 kV

2.4 喷印高度对喷印工艺的影响

喷印高度作为同轴电场驱动喷印过程中的关键工艺参数之一,直接影响施加电场的空间分布及强度,同时决定复合射流在飞行过程中的时间尺度,对复合射流形态演化与沉积行为具有重要调控作用。实验中喷印衬底为等离子体处理后的 PDMS(厚度 100 μm),喷印外液为 5 mg/mL 的 P3HT 溶液,流量为 300 nL/min,喷印内液为硅油,黏度为 60000 cSt,流量为 3 μL/min,喷印电压 5.3 kV,喷印速度为 400 mm/s,喷印高度依次为 1.8 mm,1.9 mm,2.0 mm,2.1 mm 和 2.2 mm。

Fig.12 是不同喷印高度下硅油/P3HT 复合射流的形貌图。随着喷印高度的增加,喷头与喷射电极之间的距离增大,导致电场强度减弱,射流所受的外部电场力随之下降,导致泰勒锥的锥角增大,基部较宽,同时射流末端的鞭动现象显著增强。此外,喷头与平板电极之间的垂直度误差随着喷印高度增加而增大。随着鞭动现象增强和垂直度误差增大,复合射流偏离喷头轴线方向的角度增加,这对喷印中微结构的定位精度产生不利影响。

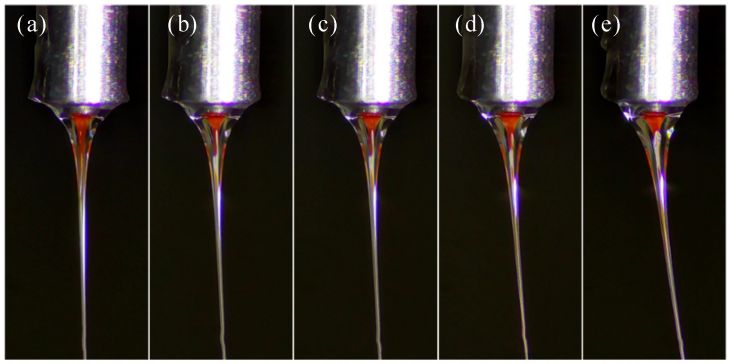


Fig. 12 Composite cone jet morphology at different printing heights: (a) 1.8 mm; (b) 1.9 mm; (c) 2.0 mm; (d) 2.1 mm; (e) 2.2 mm

Fig.13(a~e)是在不同喷印高度下,使用硅油/P3HT 同轴电场驱动喷印制备的 P3HT 微结构 SEM 图。由 Fig.13(f)可知,随着喷印高度的增加,P3HT 微结构线宽增加,平均线宽由 219 nm 增加到 343 nm,线宽误差由 25 nm 增加至 42 nm。其主要原因在于随着喷印高度的增加,电场强度显著下降,导致施加在复合射流上的电场力减弱,复合射流直径增大,最终 P3HT 微结构尺寸增加。此外,较低的电场强度也使得复合射流尾部鞭动现象增强,同时喷印高度的增加使得复合射流飞行距离增加,复合射流在飞行中更容易受到空气阻力等环境影响而发生波动,使得喷印线宽误差增加。

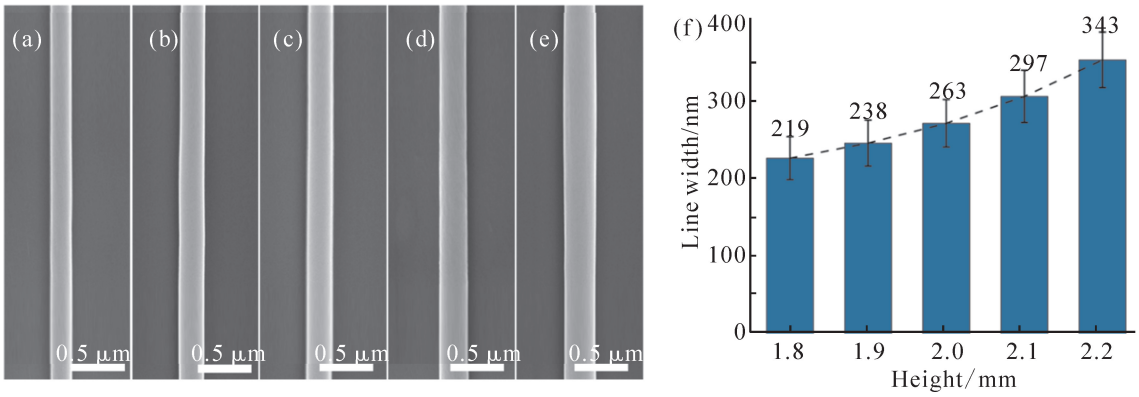


Fig. 13 Influence of height on the printed structure: (a~e) SEM image of P3HT microstructure; (f) relationship of height vs. line width

(a): 1.8 mm; (b): 1.9 mm; (c): 2.0 mm; (d): 2.1 mm; (e): 2.2 mm

2.5　聚合物材料的微结构制备

通过调节外液黏度、喷印速度、工作电压、喷印高度等工艺参数,分别使用 P3HT, IDT-BT 和 PDVT-10 3 种材料进行了微结构的喷印制备,结果如 Fig.14 所示,其中 P3HT 材料的最优工艺参数为外液黏度 60000 cSt、工作电压 5.2 kV、内液流量 300 nL/min,外液流量 3.0 μL/min、喷印速度 480 mm/s、喷印高度 2.0 mm,喷印的平均线径约 140 nm。PDVT-10 的最优工艺参数为外液黏度 60000 cSt、工作电压 5.6 kV、内液流量 320 nL/min,外液流量 3.0 μL/min、喷印速度 480 mm/s、喷印高度 2.2 mm,喷印的平均线径约 160 nm。IDT-BT 的最优工艺参数为外液黏度 60000 cSt、工作电压 6.1 kV、内液流量 350 nL/min,外液流量 3.0 μL/min、喷印速度 480 mm/s、喷印高度 2.2 mm,喷印的平均线径约 150 nm。这表明同轴电场驱动喷印制备聚合物有机半导体亚微米线微结构是一种普遍适用的方法。

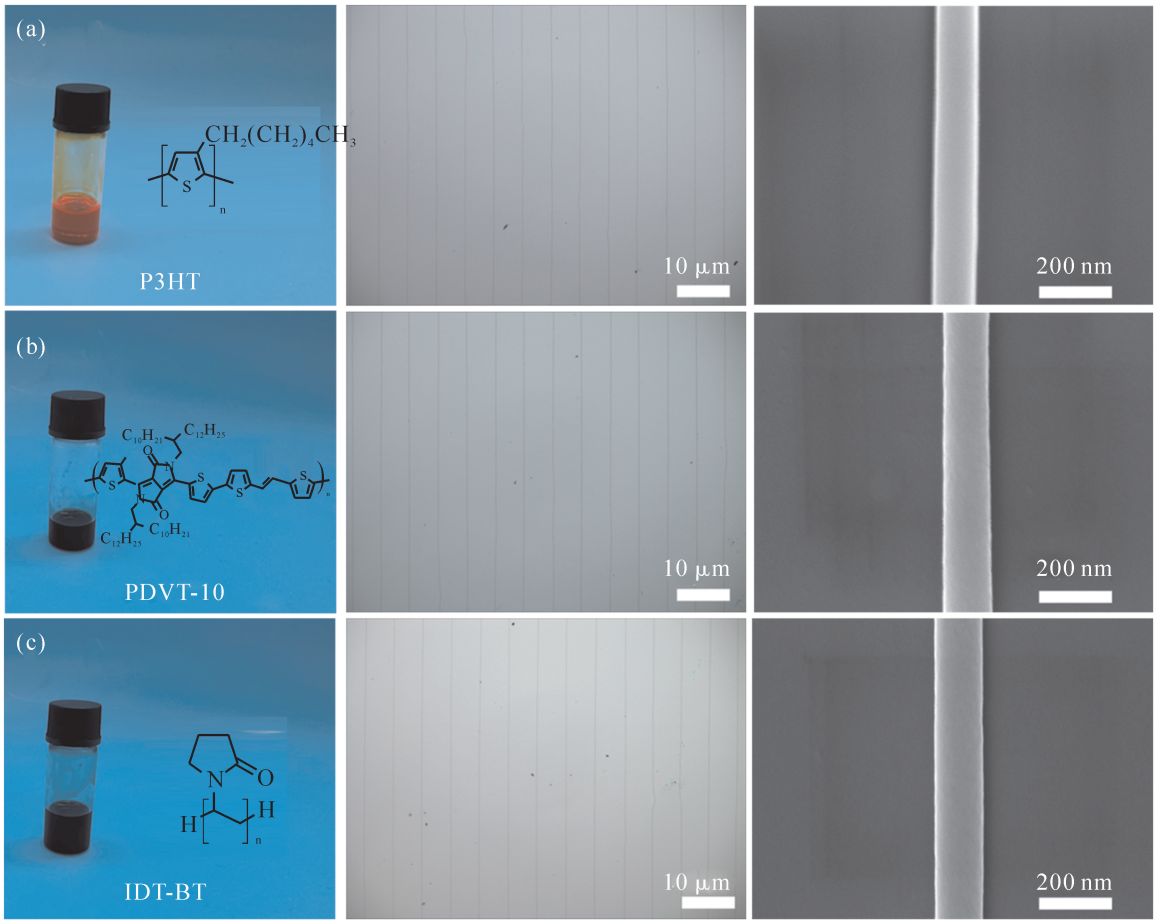


Fig. 14　Submicron wire arrays made of different polymer organic semiconductor materials: (a) P3HT; (b) PDVT-10; (c) IDT-BT

2.6　基于聚合物微结构的柔性 OFET 器件性能分析

常见的 OFET 结构类型可分为底栅底接触(BGBC)、顶栅底接触(BGTC)、底栅顶接触(TGTC)和顶栅顶接触(TGBC),其中 BGBC 结构具有以下几点优势[17~19]:(1)工艺过程简单。电极和半导体的对准相对简单,因为电极已经存在于衬底上,不需要后续的精确对准步骤。减少了对有机材料的机械压力和热处理的需求。(2)半导体层成型质量好。源极和漏极电极首先沉积在衬底上,然后在其上直接沉积有机半导体层。有机半导体的沉积可以不考虑电极上方的覆盖问题,减少了对有机半导体材料的损伤。(3)结构稳定性强。由于栅电极和绝缘层位于器件底部,可以更好地保护它们免受环境

中的湿气和氧气影响,底接触电极直接沉积在衬底上,减少了电极与衬底之间可能存在的附着力问题。(4)接触电阻低。源极和漏极电极直接接触半导体层,由于接触面积较大,接触电阻因而较低,这有利于提高器件的电流驱动能力和开关比。(5)寄生电容小。与顶栅结构相比,BGBC 结构的栅极电极位于半导体层下方,可以有效减少寄生电容的形成,特别是在高速应用中,减少了不必要的电荷耦合。因此,采用 BGBC 型 OFET 结构制备基于 IDT-BT 亚微米线阵列的 OFET,制得的 OFET 阵列及结构如 Fig.16 所示。

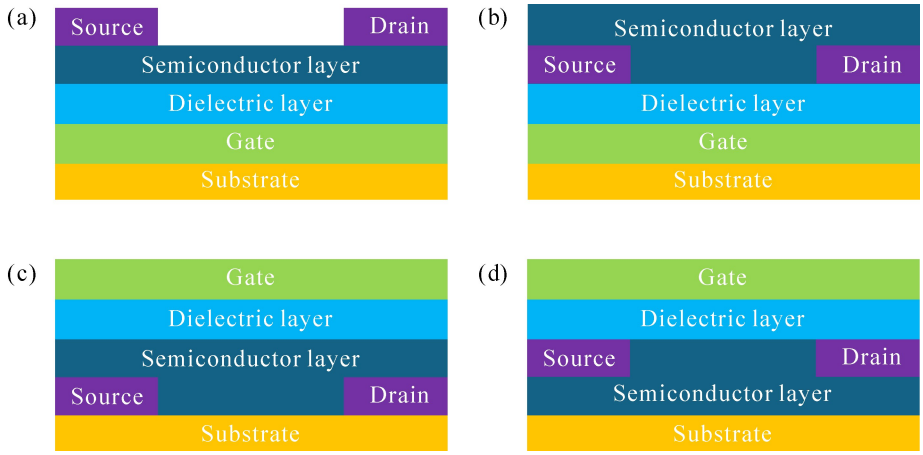


Fig. 15 Structure of organic field-effect transistor: (a) BGBC; (b) BGTC; (c) TGTC; (d) TGBC

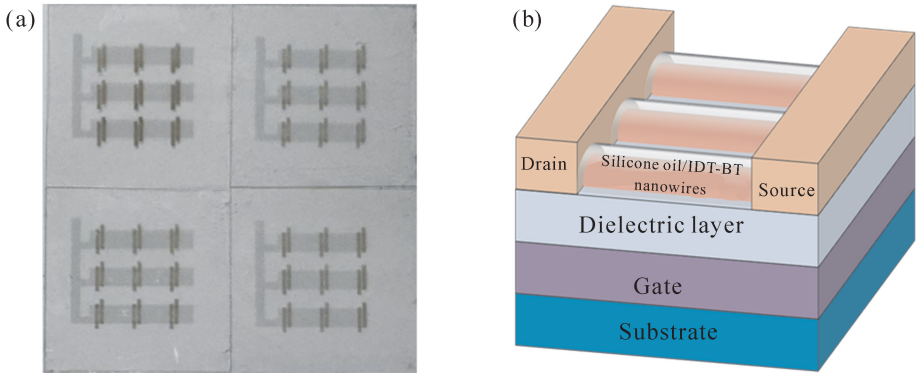


Fig. 16 OFETs fabricated based on IDT-BT submicron wire arrays: (a) bendable OFET array; (b) OFET device structure

器件关键性能指标包括阈值电压(V_{TH})、电流开关比(I_{ON}/I_{OFF})及场效应迁移率(μ)等,可通过输出特性曲线和转移特性曲线确定。阈值电压通过对转移特性曲线饱和区的线性拟合确定,拟合切线与横坐标轴交点处即为阈值电压,电流开关比为最大漏极电流与最小漏极电流之比,载流子迁移率由饱和区的输出曲线获得,其计算公式如式(1)所示[17]

$$\mu=\frac{2L}{WC_i}\left(\frac{\partial\sqrt{I_{ds}}}{\partial V_g}\right)^2 \tag{1}$$

式中:W——喷印的微纳米阵列线宽度总和,文中单根亚微米线直径约 150 nm,共计 40 根,因此,$W=60$ μm;L——源漏极沟道的长度,$L=200$ μm;C_i——介电层的电容率,PDMS 的 $C_i=2.7$;μ——载流子迁移率;V_g——栅极电压。

Fig.17(a)和 Fig.17(b)分别为使用半导体测试仪(B2912A,美国 Keysight)测量得到的可弯曲 OFET 器件转移特性曲线、输出特性曲线。随着源漏电极之间电压的增加,输出曲线上会出现一个线性区,然后逐渐趋于饱和,具有明显的场效应晶体管特性。可弯曲 OFET 器件开关比高达 0.98×10^5,阈值

电压低至−12 V,载流子迁移率为 0.98 $cm^2/(V\cdot s)$,具有良好的电学特性。制备的 6×6 OFET 阵列中所测得的迁移率分布情况如 Fig.17(c)所示,图中的颜色强度代表了每个 OFET 的迁移率大小,器件的最大迁移率为 0.98 $cm^2/(V\cdot s)$,最小迁移率 0.82 $cm^2/(V\cdot s)$,平均迁移率 0.89 $cm^2/(V\cdot s)$,可见,基于 IDT-BT 亚微米阵列制备的 OFET 器件有良好器件性能均一性。

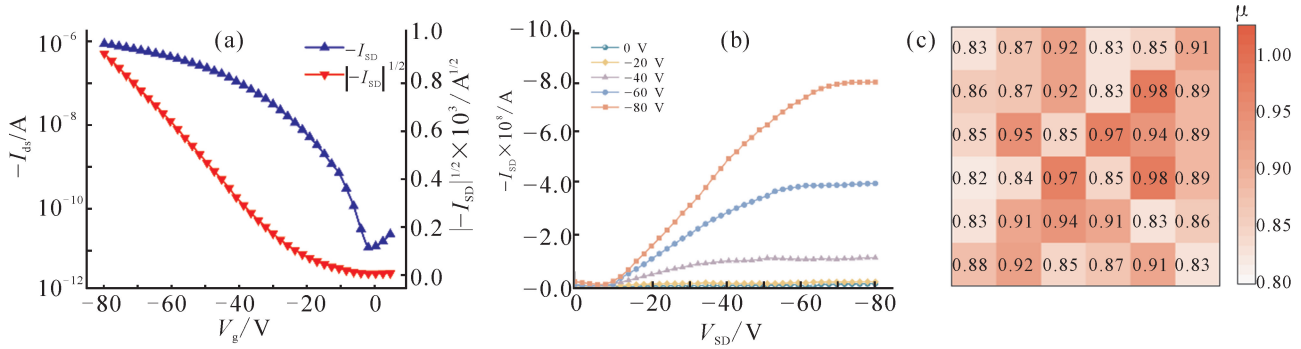


Fig. 17　Characterization of OFET device performance based on IDT-BT submicron wire array: (a) transfer curve; (b) output curve; (c) statistical distribution of migration rate

本文将同一器件进行了 3 组不同的弯曲半径下的电学测试,分别为 20 mm,10 mm 和 5 mm。Fig.18 为可弯曲 OFET 器件在不同弯曲半径下的外观状态图。Fig.19 为可弯曲 OFET 器件在不同弯曲半径下的输出曲线和转移曲线。由图可知,弯曲半径减小,器件最大饱和输出电流减小,载流子迁移率降低,器件的漏电流增大,这是由于随着弯曲半径减小,绝缘层的厚度逐渐减小,使得漏电流逐渐增大。Tab.1 为不同弯曲半径下的可弯曲 OFET 器件关键电学特性参数。由表可知,当弯曲后半径为 20 mm 时,器件载流子迁移率为 0.83 $cm^2/(V\cdot s)$,当弯曲后半径为 10 mm,器件迁移率为 0.56 $cm^2/(V\cdot s)$,当弯曲后半径 5 mm 时,器件迁移率下降为 0.47 $cm^2/(V\cdot s)$。

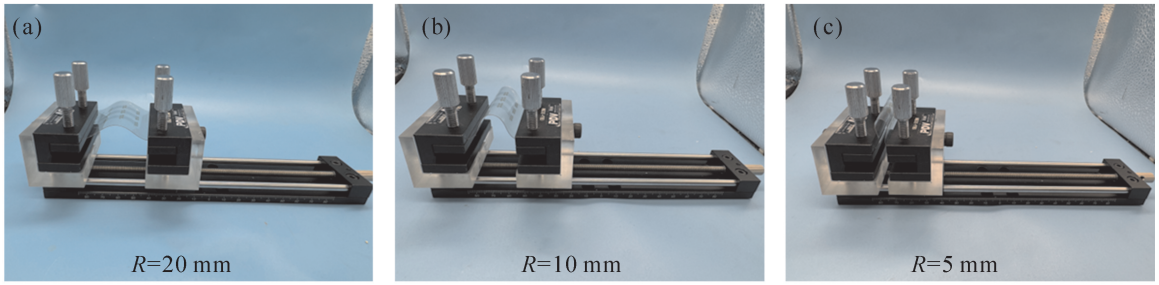
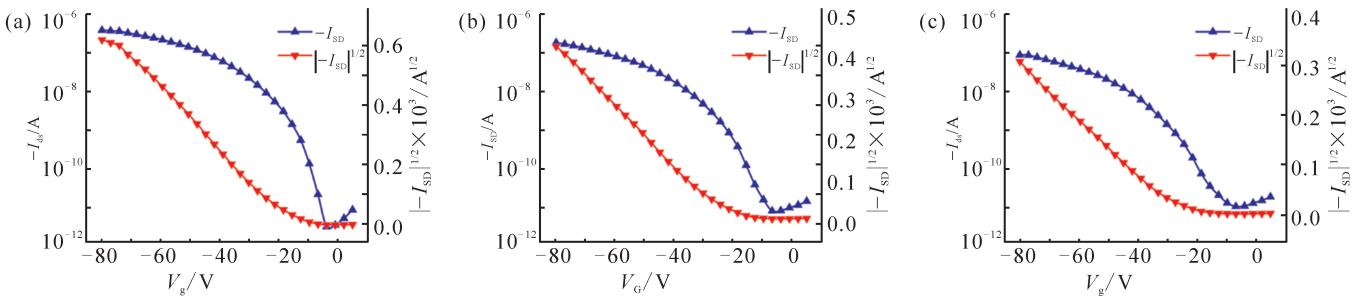


Fig. 18　Appearance of OFET at different bending radius: (a) 20 mm; (b) 10 mm; (c) 5 mm



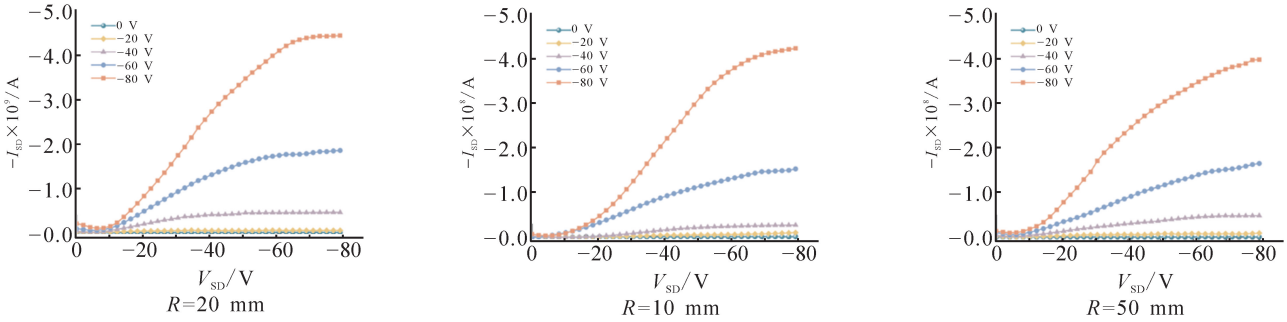


Fig. 19 Transfer characteristic curves and output characteristic curves of OFET prepared at different bending rates: (a) 20 mm; (b) 10 mm; (c) 5 mm

Tab. 1 Electrical characteristic parameters of OFETs at different bending radius

Bending/mm	V_{TH}/V	$(I_{ON}/I_{OFF})\times10^{-5}$	$I_{SD}\times10^{8}$/A	μ/($cm^2\cdot V^{-1}\cdot s^{-1}$)
Unbent	−12	1.21	8.13	0.98
20	−15	1.02	4.84	0.83
10	−19	0.623	4.47	0.56
5	−22	0.496	4.11	0.47

3 结论

本文采用同轴电场驱动喷印技术制备了聚合物有机半导体微结构,并将其用于可弯曲 OFET 器件制备。探究了关键喷印工艺参数对射流形貌和结构线宽的影响,其中亚微米阵列线的宽度随着外液黏度、喷印电压和喷印速度的增加而减小,随着喷印高度的增加而增大。最终实现了不同聚合物有机半导体材料(P3HT/IDT-BT/PDVT-10)阵列线微结构的可控喷印。基于 IDT-BT 亚微米阵列线微结构制备的可弯曲 OFET 器件载流子迁移率为 0.98 $cm^2/(V\cdot s)$,开/关比为 1.21×10^5,阈值电压为−12 V,具有较好的电学性能。以上结果表明,同轴电场驱动喷印技术在 OFET 等柔性电子器件制造中具有巨大应用潜力。

参考文献:

[1] Han Y, Cui Y, Liu X, *et al*. A review of manufacturing methods for flexible devices and energy storage devices[J]. Biosensors, 2023, 13: 896.

[2] Yoon H, Jeong S, Lee B, *et al*. A site-selective integration strategy for microdevices on conformable substrates[J]. Nature Electronics, 2024, 3: 383-395.

[3] Shi X, Zuo Y, Zhai P, *et al*. Large-area display textiles integrated with functional systems[J]. Nature, 2021, 591: 240-245.

[4] Chen Z, To J W F, Wang C, *et al*. A three - dimensionally interconnected carbon nanotube-conducting polymer hydrogel network for high-performance flexible battery electrodes[J]. Advanced Energy Materials, 2014, 4: 1400207.

[5] Zhao Q, Gribkova E, Shen Y, *et al*. Highly stretchable and customizable microneedle electrode arrays for intramuscular electromyography[J]. Science Advances, 2024, 10: eadn7202.

[6] Nie B, Liu S, Qu Q, *et al*. Bio-inspired flexible electronics for smart E-skin[J]. Acta Biomaterialia, 2022, 139: 280-295.

[7] Dadras T O, Khorrami M, Louis S T A S C, *et al*. Multiphoton lithography of organic semiconductor devices for 3D printing of flexible electronic circuits, biosensors, and bioelectronics[J]. Advanced Materials, 2022, 34: 2200512.

[8] Shibata M, Sakai Y, Yokoyama D. Advantages and disadvantages of vacuum-deposited and spin-coated amorphous organic semiconductor films for organic light-emitting diodes[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2015, 3: 11178-11191.

[9] Abdelsamie M, Zhao K, Niazi M R, *et al*. In situ UV-visible absorption during spin-coating of organic semiconductors: a new probe for organic electronics and photovoltaics[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2014, 2: 3373-3381.

[10] Lee Y, Oh J Y, Kim T R, *et al*. Deformable organic nanowire field-effect transistors[J]. Advanced Materials, 2018, 30: 1704401.

[11] Chen J Y, Kuo C C, Lai C S, *et al*. Manipulation on the morphology and electrical properties of aligned electrospun nanofibers of poly (3-hexylthiophene) for field-effect transistor

applications[J]. Macromolecules, 2011, 44: 2883-2892.

[12] Wang S, Kappl M, Liebewirth I, *et al*. Organic field-effect transistors based on highly ordered single polymer fibers[J]. Advanced Materials, 2012, 24: 417-420.

[13] Haruk A M, Fernando P S, Smilgies D M, *et al*. Freeing organic semiconductor nanowires from nanoporous aluminum oxide templates: effects on morphology, crystal structure, and molecular aggregation[J]. Crystal Growth & Design, 2021, 21: 721-728.

[14] Nikolka M, Hurhangee M, Sadhanala A, *et al*. Correlation of disorder and charge transport in a range of indacenodithiophene - based semiconducting polymers[J]. Advanced Electronic Materials, 2018, 4: 1700410.

[15] Persson N E, Chu P H, Mcbride M, *et al*. Nucleation, growth, and alignment of poly (3-hexylthiophene) nanofibers for high-performance OFETs[J]. Accounts of Chemical Research, 2017, 50: 932-942.

[16] Yuvaraja S, Surya S G, Chernikova V, *et al*. Realization of an ultrasensitive and highly selective OFET NO_2 sensor: the synergistic combination of PDVT-10 polymer and porphyrin-MOF [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12: 18748-18760.

[17] Kymissis I. Organic field effect transistors: theory, fabrication and characterization[M]. Springer Science & Business Media, 2008.

[18] Isyanto H, Chamdareno P G. The comparison of organic field effect transistor (OFET) structures[C]//2017 2nd International Conference on Frontiers of Sensors Technologies (ICFST). IEEE, 2017.

[19] Zhang C, Chen P, Hu W. Organic light-emitting transistors: materials, device configurations, and operations[J]. Small, 2016, 12: 1252-1294.

Coaxial Electric Field Driven Printing and Preparation of Flexible Organic Field Effect Transistor Devices

Dazhi Wang[1,2], Zhiqiang Chen[1], Xu Chen[1], Kaiwen Chen[1], Jingjing Fan[1], Yiwen Feng[1,2]
Hang Yuan[3], Zhenhe Wang[3], Bo Zhao[3], Guo Liu[4], Long Chen[4], Suwen Qin[4], Jifei Liu[4]
(*1. School of Mechanical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;*
2. National Key Laboratory of High Performance Precision Manufacturing, Dalian 116024, China;
3. Aerospace Special Materials and Technology Institute, Beijing 100074, China; 4. Dalian Changfeng Industrial Corporation, Dalian 116038, China)

ABSTRACT: Based on coaxial electric field driven printing technology, polymer organic semiconductor microstructures were prepared and used for the preparation of flexible organic field effect transistor (OFET) devices. The effects of four process parameters, namely, external liquid viscosity, printing speed, working voltage, and printing height, on the line width of poly-3-hexylthiophene (P3HT) structure were experimentally investigated, and the reliable preparation of P3HT submicron array lines with an average diameter of 150 nm was achieved. By adjusting the printing process parameters, the preparation of submicron array lines of polymer organic semiconductor material P3HT/IDT-BT/PDVT-10 was also completed. Based on the indazone dithiophene-benzothiadiazole (IDT-BT) submicron array, a flexible OFET was prepared. The device carrier mobility reaches 0.98 $cm^2/(V\cdot s)$, the on-off ratio reaches 1.21×10^5, and the threshold voltage is −12 V. It still has good electrical performance at a bending radius of 5 mm, demonstrating the great application potential of coaxial electric field driven printing technology in the manufacture of flexible electronic devices.

Keywords: coaxial electric field driven printing; polymer organic semiconductor; submicron wire array; flexible organic field effect transistor