

# 应用石墨烯的薄膜晶体管专利技术综述

张文星

(国家知识产权局专利局,北京 100088)

**摘要:**石墨烯具有极高的载流子迁移率、优良导热性、高透光率以及优异的力学性质,因而在薄膜晶体管领域中,显示出了巨大的应用潜力。本文通过检索应用石墨烯的薄膜晶体管领域的专利,对该领域的专利申请进行了多方面统计分析,探究了该领域的发展现状,并对未来发展趋势进行了合理的预测。

**关键词:**石墨烯;薄膜晶体管;专利申请

**中图分类号:**G306;TB383.2

**文献标识码:**A

**文章编号:**1003-5168(2020)27-0121-05

## 1 引言

二维晶体在平面内具有无限重复的周期结构,但在垂直于平面的方向只具有纳米尺度,因此,二维晶体可以看做是具有宏观尺度的纳米材料,可表现出许多独特的性质。但是如何制备二维晶体材料一直被认为是个难以逾越的障碍。直到 2004 年,英国曼彻斯特大学的 Geim 教授与 Novoselov 博士采用简单的微机械剥离法制备了单原子厚度的碳膜<sup>[1]</sup>,一种全新的材料——石墨烯就此诞生。完美的石墨烯为碳单原子层结构,其在迁移率<sup>[2]</sup>、量子霍尔效应<sup>[3]</sup>、透光性、柔性表现出一些非凡的特性,这些特性也使得石墨烯在电子器件具有很大的应用潜力。近年来,越来越多的科研工作者、企业研发机构致力于把石墨烯材料引入电子器件,期望利用其特性制作出各种功能的电子器件,如将石墨烯用于薄膜晶体管(Thin-Film Transistor, TFT)等。

薄膜晶体管作为平显示面板的核心元件,其性能决定显示效果的优劣。传统的薄膜晶体管中存在或多或少的缺陷,如:a-Si 薄膜晶体管存在迁移率低、光稳定性差的缺点;多晶硅薄膜晶体管由于晶界的存在导致了器件的均匀性较差;氧化物半导体薄膜晶体管存在氧化物半导体不稳定的问题;有机薄膜晶体管的低迁移率和较差的器件稳定性也限制了其发展。此外,随着器件尺寸的变小,短沟道效应和介质隧穿效应对器件的影响越来越明显,而且内在的机械性能、化学稳定性也是薄膜晶体管所亟需提升的课题。

而对于石墨烯有源器件而言,其由单原子层构成,厚度仅 0.35nm 左右,很好的克服了短沟道效应,同时能够

减小器件尺寸,降低损耗,加快响应速度。石墨烯的优势不仅在于应用于沟道区,由于其具有非常好的导电性以及力学性能,使用石墨烯代替传统电极材料,正慢慢成为一种趋势。此外,对石墨烯进行氧化或者氟化的改性<sup>[4]</sup>,也可以改变其禁带宽度和导电性能。

## 2 专利申请现状分析

为研究应用石墨烯的薄膜晶体管专利技术的发展状况,本文采用的专利文献数据主要来自国家知识产权局专利检索与服务系统,专利文献源数据库为:CNABS、DWPI、SIPOABS 等数据库。通过 IPC 分类号和关键词组合的检索策略,去除明显的噪音,而后以同族数据聚类,并结合专利检索与服务系统中的统计命令,从申请量趋势、申请人区域分布、技术分布角度等进行可视化分析。统计的时间节点 2020 年 1 月 1 日。

### 2.1 专利申请趋势和对向分析

本小节主要对石墨烯在薄膜晶体管中的应用领域的全球专利申请状况的趋势以及专利流向等外部特性进行分析。

图 1 的柱状图显示了石墨烯在薄膜晶体管中的应用领域的全球专利申请的发展趋势。图 1 中的饼图显示了石墨烯在薄膜晶体管中的应用领域的各申请人所在国家或地区在全球申请量中的占比。

申请量的趋势与科研和工业界对石墨烯的热度是息息相关的。石墨烯第一次剥离出来是 2004 年,而将其应用到薄膜晶体管领域仅用了不到三年时间,这对于一种新材料来说是很短暂的。之后,专利申请量进入了快速增长期,而 2011 年专利申请量的爆发式增长应当在很大

收稿日期:2020-03-28

作者简介:张文星(1988—),男,硕士,研究方向:半导体领域专利审查。

程度上得益于 Geim 教授与 Novoselov 博士获得了 2010 年的诺贝尔物理学奖,这一至高无上荣誉的颁发极大地鼓舞了科研和工业界的热情。而考虑到专利公开的滞后性,从 2012 年至今,申请量呈现了平稳发展的态势。可以预计,随着石墨烯技术的逐渐发展,石墨烯在薄膜晶体管中的应用的专利申请量在未来一年内仍会保持一个较稳定的数量。

而申请人所在国家或地区在全球申请量中的占比中,中国大陆(29%)、韩国(27%)、日本(21%)、美国(10%)分列前四,并占据了全球申请量的 90% 以上,这与薄膜晶体管领域的专利申请现状是基本匹配的,中、韩、日、美也是半导体领域科研实力最为强劲的四个国家。因而可以预见,在未来的应用石墨烯的薄膜晶体管器件及显示面板的市场也将被以上四个国家垄断。

基于前述申请量占比分析,笔者统计了中国大陆、韩国、美国、日本等该领域的四个国家或地区的申请来源与申请去向。图 2 示出了石墨烯在薄膜晶体管中的应用领域的全球专利申请主要来源与目标国家或地区对向图。

对向图分布呈现了与全球专利申请占比图完全不同的信息。在该领域中,美国申请人虽然在全球专利申请占比中位列第四位,然而却是全球最大的专利申请目标国,这反映出业界对美国市场的重视程度,同时也从侧面反映出美国专利的认可度。尤其值得注意的是,韩国在美国专利申请量占据了统治性的地位,其申请量超过了中、美、日三国总和,可以预见,在未来的应用石墨烯的薄膜晶体管的市场中,其他国家不可避免地要遭遇韩国所布置的专利壁垒。与此相对的是中国申请人虽然在该领域拥有最多的申请量,但是申请却集中在国内申请。中国虽然在石墨烯研究领域具备很强的研发实力,但对

拓展海外市场的意愿并不强烈,对海外市场知识产权的重视力度仍有待提高,另一方面也反应出该领域中国的申请的质量与韩国、美国等相比仍存在很大差距,核心技术研发方面仍处于跟随状态。在抢占技术制高点方面还有很长的路要走。不过值得欣慰的是,中国申请 PCT 数量依然在中、韩、日、美四国中位列首位。而在流向韩国的专利申请中,来自韩国本土的申请人占据垄断地位,来自中国申请人的申请极少,而在流向日本的专利申请也存在同样的分布。可见,中国在应用石墨烯的薄膜晶体管的专利申请方面应加快专利布局,以寻求未来的国外市场中占得先机。

### 2.2 主要申请人分析

图 3 示出了石墨烯在薄膜晶体管中的应用的全球主要专利申请人。在全球专利申请量前十的申请人中,来自于中国、韩国、日本的中请人各有 3 家,美国申请人为 1 家,这与该领域的全球专利申请量的分布是相称的,其中排名前四的申请人也分别来自于韩、中、日、美。三星电子株式会社作为全球最主要的显示面板供应商,其在应用石墨烯的薄膜晶体管领域也保有了全球最大的申请量。京东方科技集团股份有限公司作为中国最大的显示面板厂商,其在该领域的申请量也位居全球第二位。分别位列第三位和第四位的富士通微电子株式会社、国际商业机器公司均为传统的半导体制造领域巨头,也是较早进行石墨烯研究的公司,因而也很快地进行了该领域的专利布局。而深圳市/武汉华星光电技术有限公司作为国内另一大显示面板领域的巨头,其申请量也跻身全球第八位,表现出了具备国际显示面板行业领军企业的潜力。西安电子科技大学作为国内唯一进入申请量前十的高校在该领域表现除了不俗的科研实力,这使得我们

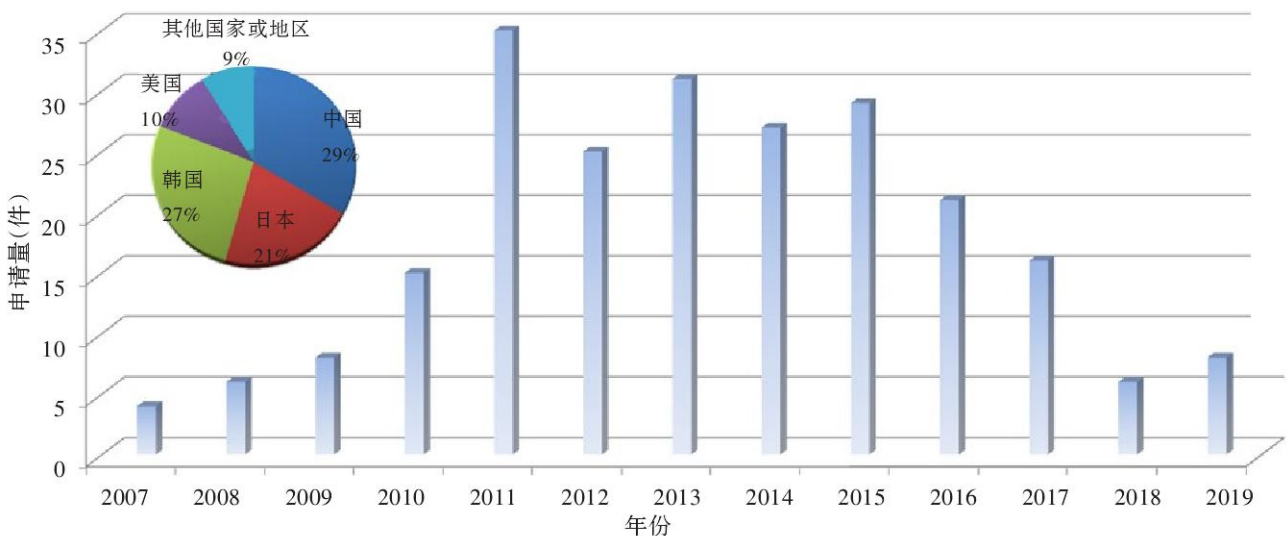


图 1 全球专利申请发展趋势及各国家或地区占比

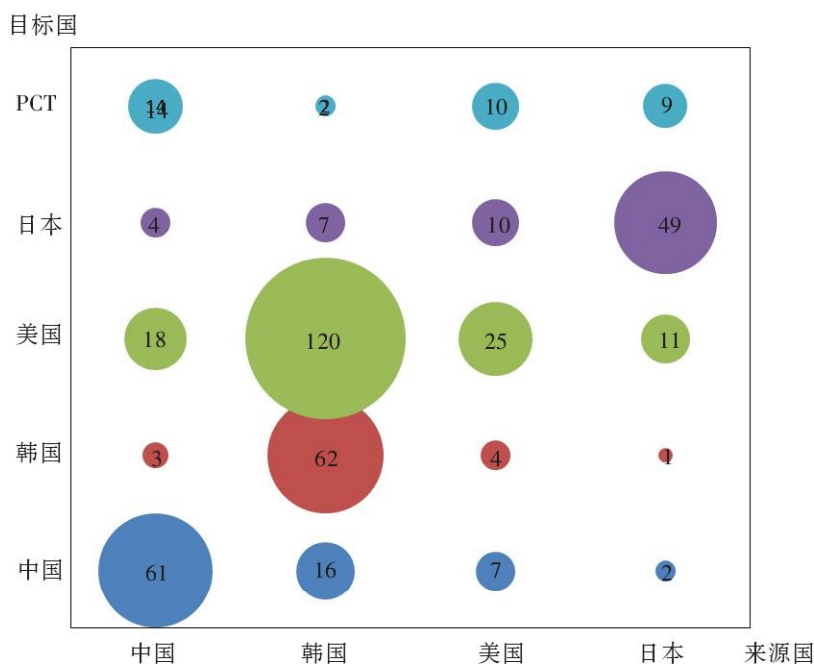


图 2 全球专利申请主要来源与目标国家或地区对向图

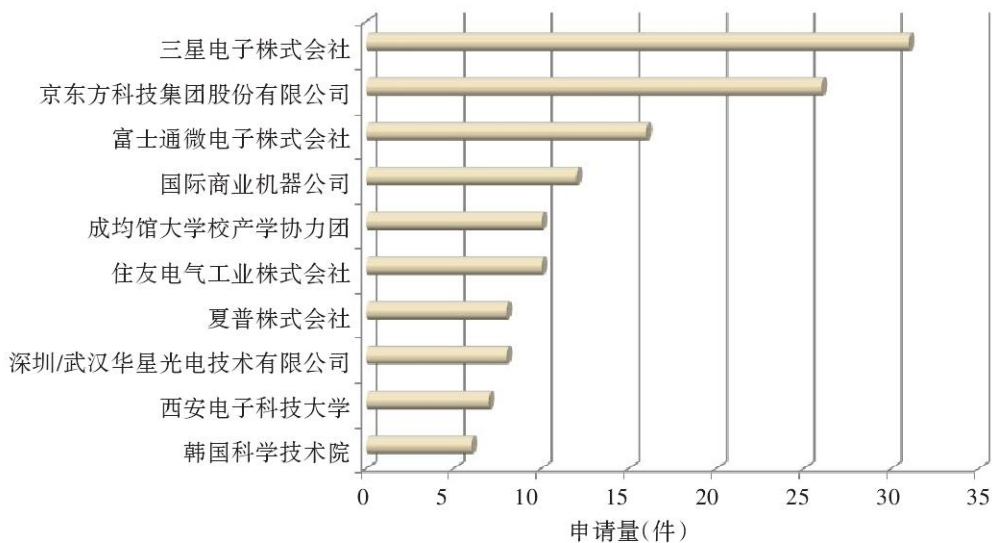


图 3 主要专利申请人申请分布

对其产学研研究以及应用的前景充满期待。

### 3 石墨烯在场效应晶体管中应用专利技术发展路线

本节对石墨烯分别作为薄膜晶体管中的有源层的应用、电极的应用、界面材料的应用进行技术路线的梳理。图 4 示出了应用石墨烯的薄膜晶体管的专利技术发展路线。

#### 3.1 石墨烯作为薄膜晶体管有源层的应用

第一件应用石墨烯的薄膜晶体管专利申请由富士通微电子株式会社于 2007 年提出(申请号: JP2007040775A)。在该申请中,发明人使用导电衬底作

为栅极,在栅极上形成栅绝缘层,在栅绝缘层形成石墨烯层作为晶体管的有源层,在石墨烯层的两侧分别设置源漏电极。由于石墨烯层的厚度仅为纳米量级,其可以实现快速开关动作,从而用于高频电路中。这篇专利成为了使用石墨烯层作为薄膜晶体管有源层这一技术路线的开山之作,之后的申请人围绕着如何改善有源层的迁移率、稳定性能进行了一系列的工作。

3.1.1 打开带隙。由于石墨烯没有带隙,因此使用单层石墨烯作为沟道的晶体管不能夹断,只能用于射频电路领域。为了实现夹断,需要在石墨烯中引入带隙。三星电子株式会社提出了在使用石墨烯作为有源层时,

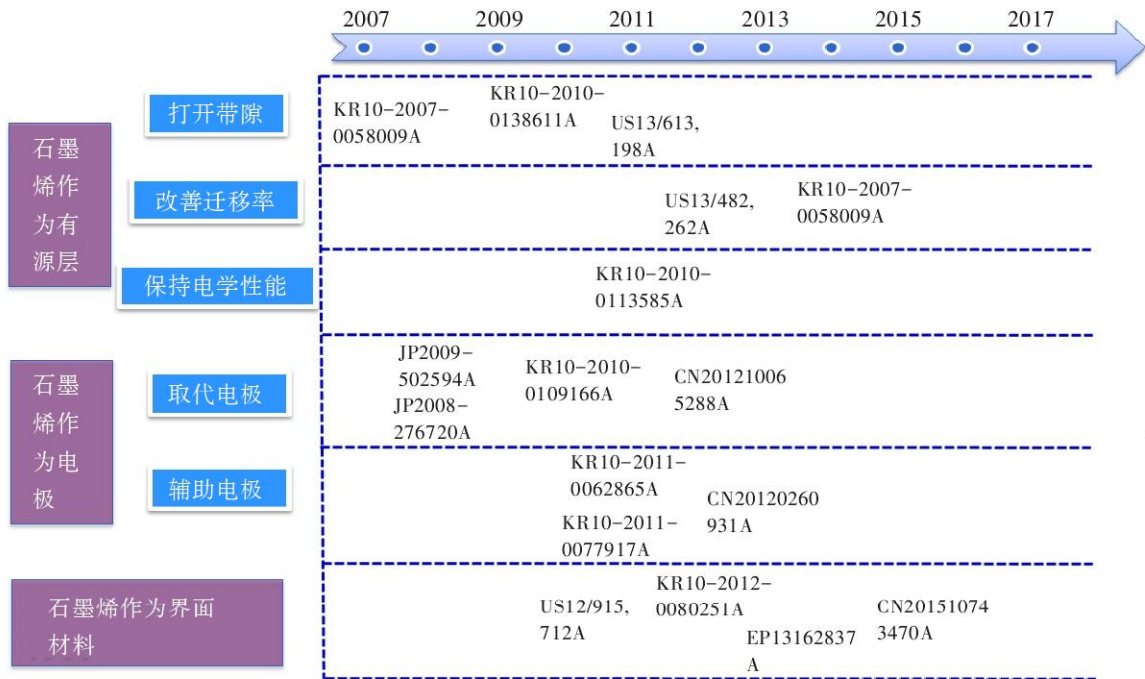


图4 应用石墨烯的薄膜晶体管的专利技术发展路线

设置石墨烯层的宽度小于源区和漏区宽度,从而施加的电压调控沟道区的带隙而实现双极性沟道(申请号:KR10-2007-0058009A)。三星电子株式会社还于2010年提出,可以使用B和N部分取代作为有源层中的石墨烯中的C,从而调节石墨烯中的带隙(申请号:KR10-2011-0138611A)。

3.1.2 改善迁移率。将石墨烯材料与传统的硅材料或者氧化物半导体材料结合,用石墨烯材料的高迁移率性能去弥补传统材料的缺陷。国际商业机器公司于2012年提出,使用石墨烯与超薄硅层的叠层共同作为薄膜晶体管器件的有源层,从而调节器件的迁移率(申请号:US13/482,262)。京东方科技集团股份有限公司于2014年提出在氧化物半导体上覆石墨烯层共同作为有源层,在提高迁移率的同时改善有源层的致密性(申请号:CN201410836507A)。

3.1.3 保持电学性能。石墨烯薄膜因为仅具有数个原子层的厚度,因而较为脆弱,特别在制备过程中容易受到图案化工艺中光刻胶和显影液的污染,从而导致电学性能下降。京东方科技集团股份有限公司提出了对石墨烯有源层和源漏金属通过一次构图工艺处理形成有源层图案和源极与漏极图案,从而避免了石墨烯有源层性能的下降(申请号:CN201410841859A)。三星电子株式会社则提出设置盖层覆盖源极电极和漏极电极的上表面并在源极电极与漏极电极之间的石墨烯沟道之上形成空气间隙,从而避免电学性能的下降(申请号:KR10-2011-0113585A)。

## 3.2 石墨烯作为薄膜晶体管电极的应用

在薄膜晶体管中,对源极、漏极和栅极电极有很高的要求,一方面要求电极具有良好的导电性,另一方面还要求与玻璃基板具有良好的接触特性。此外,电极材料还应当与有源层材料之间形成较好的接触,即形成欧姆接触或者具有很小的接触势垒。特别是,对于柔性器件,其不仅要求有源层为柔性的,相应地要求电极材料也具备一定的柔性。而石墨烯材料具有的高导电性和柔性也使得其在薄膜晶体管中的应用成了一个重要的技术分支路线。

3.2.1 取代金属电极。株式会社岛津制造所于2008年提出,使用导电石墨烯作为源漏电极,从而避免了使用半导电的石墨烯作为有源层时,金属电极与石墨烯有源层的接触问题(申请号:JP2009-502594A)。日立化成株式会社于同年提出栅极与源极和漏极均使用石墨烯材料(申请号:JP2008-276720A)。在将石墨烯用作栅极或源漏电极之后,三星电子株式会社将其应用拓展到像素电极领域,利用石墨烯的高导电性和高透明性将石墨烯用作与薄膜晶体管漏极连接的像素电极(申请号:KR10-2010-0109166)。而深圳市华星光电技术有限公司也提出相近的构思,将石墨烯作为像素电极,利用石墨烯的高导电性将静电导出,解决了显示面板中需防静电产生的高标要求(申请号:CN201210065288A)。

3.2.2 辅助电极。金属制作的源漏电极在于有源层接触时往往存在金属原子向有源层扩散的问题,三星电子株式会社与京东方科技集团股份有限公司则分别于

2011 年和 2012 年提出了使用石墨烯作为有源层和源漏电极之间的中间层来避免了扩散的发生(申请号:KR10-2011-0062865A, CN201210260931A)。三星电子株式会社还提出使用石墨烯作为源漏电极上方的辅助层,以防止源电极和漏电极与钝化层接触时产生的翘曲(申请号:KR10-2011-0077917A)。京东方科技集团股份有限公司则于 2014 年提出,可以还用石墨烯在作为源漏电极的欧姆接触层的同时作为有源层的保护层,使得有源层在源漏电极的刻蚀工艺中不被破坏。

### 3.3 石墨烯作为界面材料在薄膜晶体管中的应用

有源层与栅介质层的界面形成陷阱或陷阱态是影响薄膜晶体管的稳定性一个重要因素。对于氧化物半导体薄膜晶体管而言,由于金属氧化物是无定形的,导致其与栅介质层界面处形成的陷阱或陷阱态极易深入带隙中,载流子在界面深阱中的捕获和释放使得阈值电压偏移。希百特股份有限公司于 2010 年提出,使用石墨烯作为氧化物半导体有源层和栅极介质层之间的低陷阱密度材料,以控制器件的特性和稳定性(US12/915,712)。对于多晶硅薄膜晶体管,多晶硅有源层与栅极介质层的界面亦存在一定的界面粗糙度和界面缺陷态密度,京东方科技集团股份有限公司于 2015 年提出了可以在多晶硅有源层和栅绝缘层之间设置改性的氧化石墨烯作为界面材料,以降低界面粗糙度和界面态缺陷密度(CN201510743470A)。而在石墨烯作为有源层的器件时,其与栅介质层的界面同样会产生缺陷,使得器件的特性退化。三星电子株式会社于 2012 年提出了使用改性的氟化石墨烯作为栅介质层的一部分以改善石墨烯作为有源层时与栅介质之间缺陷的产生(KR10-2012-0080251A)。随后,IMEC 非营利协会于 2013 年提出了采用改性的氧化石墨烯作为栅介质层的一部分的构思(EP13162837A)。

## 4 结语

石墨烯相关的研究方兴未艾,产业化发展持续升温。通过上述专利申请现状分析,中国、韩国、日本、美国等传统的半导体领域强国走在了将石墨烯应用到薄膜晶体管的研究的最前列,而中国在该领域的研究比较活跃,且中国对重点企业的研发投入也在迅速加大。但需要注意的是,中国的专利申请虽然占据了全球第一位,但是中国申请人的专利申请多集中于本国申请,核心专利的缺失以及低端产能的扩张过快、产品同质化严重等很有可能使中国的面板行业陷入低端陷阱。另外值得警惕的是在全球专利布局方面已远远落后韩国,中国的面板行业的制造商们在未来的国际市场将不可避免地遭遇来自韩国设置的专利壁垒,如何破解这一困局是中国面板行业亟需通过科技创新来解决的难题。希望本文可以对我国的薄膜晶体管领域的研发者提供专利布局的依据,为研究的方向提供参考,以促进应用石墨烯的薄膜晶体管的产业化,提升我国面板行业的竞争力。

### 参考文献:

- [1] NOVOSELOV K S, GEIM A K, et al., Electric field effect in atomically thin carbon films [J]. *Science*, 2004, 306 (5696): 666-669.
- [2] HRNEICHSEN H H, BOGGILD P., Graphene electrodes for n-type organic field-effect transistors [J]. *Microelectron Eng*, 2010, 87(5):1120-1122.
- [3] JIANG H J, Chemical preparation of grapheme-based nanomaterials and their applications in chemical and biological sensors [J]. *Small*, 2011, 7(17):2413-2427.
- [4] Stankovich S, Dikin D A, Dommett G H B, et al. Graphene-based composite materials [J]. *Nature*. 2006, 442(7100): 282-286.