



Eike Becker (Autor)

Technologien für organische Feldeffekttransistoren in der Displaytechnik



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/2006>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen,
Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: <https://cuvillier.de>

1 Einleitung

Die Funktion von Dünnschicht-Transistoren mit organischen Halbleitern (*organic thin-film transistor*, OTFT) beruht auf der Anreicherung von Ladungsträgern in einem Material, das zwar Ladung transportieren kann, selbst aber nicht über freie Ladungsträger verfügt. Die Ladungsanreicherung erfolgt durch das Feld einer Gate-Elektrode ähnlich wie in einem Kondensator, wobei das Gate die eine, das organische Material die andere Kondensatorplatte bildet. Dessen als „Feldeffekt“ bezeichnete Leitfähigkeitsänderung wird genutzt, um den Stromfluss von der Source- zur Drain-Elektrode zu modulieren, zwischen denen sich in Abhängigkeit von der Gate-Spannung ein leitfähiger Kanal ausbildet.

Der erste Versuch, Dünnschichttransistoren mit einem organischen Halbleitermaterial herzustellen, wurde 1983 bei einer Untersuchung der elektrischen Eigenschaften von Polyacetylen gemacht [1]. Das elektrische Verhalten des von *Ebisawa, Kurokawa* und *Nara* präparierten Feldeffekttransistor mit Polyacetylen als Halbleiter-Schicht, Polysiloxan als Gate-Isolator und Drain/Source-Kontakten aus Gold war aber noch unbefriedigend: Der Drainstrom wies eine lineare Abhängigkeit von der Drain/Source-Spannung auf und ließ sich durch die Gatespannung nur um 16% modulieren, vermutlich wegen einer zu hohen Leitfähigkeit des Polyacetylens, die durch das Gate-Feld nur in geringem Umfang beeinflusst werden konnte.

Von *Kudo, Yamashina* und *Moriizumi* wurde 1984 eine Bauteilstruktur eingesetzt, die auch heute noch bei der Untersuchung grundlegender physikalischer Eigenschaften von OTFTs verwendet wird [2]. Ein hochdotierter Silizium-Wafer diente gleichzeitig als Substrat und als Gate-Elektrode, eine thermische Oxidschicht bildete den Gate-Isolator. Drain- und Source-Kontakte aus Gold mit Chrom als Haftvermittler wurden fotolithographisch strukturiert und anschließend das Halbleitermaterial durch Aufdampfen im Vakuum aufgebracht. Das Ziel der Untersuchung war aber nicht die Demonstration eines Feldeffekttransistors, sondern die Ermittlung der Ladungsträgerbeweglichkeit bei Merocyanin-Farbstoffen, die in organischen Solarzellen eingesetzt werden sollten. Es konnten Feldeffektbeweglichkeiten von 1×10^{-7} bis $1,5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bestimmt werden. Auch wenn die Struktur bereits alle Elemente eines Feldeffekttransistors aufwies, konnte die typische Sättigung des Drainstroms noch nicht beobachtet werden.

Dies gelang erst 1986 durch *Tsumura, Koezuka* und *Ando* im *Materials and Electronic*

Devices Laboratory der *Mitsubishi Electric Corporation* [3]. Der von ihnen hergestellte organische Feldeffekttransistor basierte auf der Struktur von *Kudo et al.*, als Halbleiter wurde jedoch elektrochemisch abgeschiedenes Polythiophen verwendet. Dieser Transistor zeigte alle charakteristischen Merkmale eines Feldeffekttransistors wie Sättigung, Modulation des Drainstroms um zwei bis drei Größenordnungen und eine quadratische Abhängigkeit des Drainstroms von der Gatespannung. Aus den Kennlinien wurde die noch sehr geringe Feldeffektbeweglichkeit von $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ermittelt.

In der Folgezeit wurde eine große Anzahl von organischen Materialien auf ihre Eignung als aktives Material in OTFTs untersucht ([4] und darin enthaltene Referenzen). Im Bereich der aus Lösung prozessierten Polymere konnten mit Poly(3-hexylthiophen) (P3HT) die besten Ergebnisse mit einer Feldeffektbeweglichkeit von $0,1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ erzielt werden. Bei den kleinen Molekülen, die durch Sublimation im Vakuum aufgebracht werden, konzentrierte sich die Entwicklung zunächst auf Oligothiophene. Durch Substitution von Alkylgruppen an den α - und ω -Positionen konnte eine kristalline Anordnung der Moleküle in den aufgedampften Filmen und damit ein verbesserter Ladungstransport erreicht werden. Die maximalen Feldeffektbeweglichkeiten lagen im Bereich von $0,2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

Die Verwendung von Pentacen zusammen mit optimierten Bedingungen bei der Deposition durch *Lin et al.* [5] im Jahr 1997 ermöglichte zum ersten Mal die Herstellung von OTFTs mit Feldeffektbeweglichkeiten von $1,5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Im Bereich der organischen Dünnschichttransistoren werden mit Pentacen-OTFTs auch heute noch die höchsten Feldeffektbeweglichkeiten erreicht, im Einzelfall bis zu $6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [6]. Als obere Grenze für optimierte Bauelemente werden im Allgemeinen jedoch $1,5\text{-}3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [7,8] betrachtet.

Diese Werte sind mit amorphem, Wasserstoff-abgesättigtem Silizium vergleichbar, das heute in großem Umfang bei der Herstellung von Aktiv-Matrix-Displays eingesetzt wird. Hier zeichnet sich auch ein erstes Anwendungsgebiet für OTFTs ab. Da organische Feldeffekttransistoren bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen hergestellt werden können, ermöglichen sie die Verwendung von Kunststoffsubstraten. Gegenüber den bisher aufgrund der hohen Temperatur bei der Silizium-Abscheidung erforderlichen Glas-Substraten bieten sich erhebliche Vorteile im Hinblick auf Gewicht des Displays und mechanische Flexibilität.

Ziel und Gliederung der Arbeit

Auch wenn die erforderlichen elektrischen Eigenschaften heute mit OTFTs auf Basis von Pentacen erreicht werden können, fehlen in vielen Bereichen noch die erforderlichen Technologien für eine zur Integration in ein Display geeignete Herstellung der Bauelemente. Dies trifft insbesondere auf Displays aus organischen Leuchtdioden (*organic light emitting*

devices, OLEDs) zu, die als zukünftiger Ersatz für die heute weit verbreitete Flüssigkristall-Technologie betrachtet werden.

Ziel dieser Arbeit ist es daher, die Eignung organischer Feldeffekttransistoren für die Displaytechnik zu untersuchen, durch die Entwicklung geeigneter Prozesstechnologien Optimierungsmöglichkeiten für die Bauelementherstellung aufzuzeigen und Integrationskonzepte für Aktiv-Matrix-Displays aus organischen Leuchtdioden mit OTFT-Ansteuerung zu demonstrieren.

Nach einer kurzen Erläuterung der physikalischen Grundlagen des Ladungstransports in organischen Materialien steht im ersten Kapitel die mathematische Beschreibung von OTFTs im Vordergrund. Dabei werden Modelle vorgestellt, die unterschiedliche Annahmen über die physikalischen Mechanismen des Ladungstransports in einem OTFT machen. Die Rolle der Kontakte für die Funktion des Bauelements und seine messtechnische Charakterisierung werden ebenso diskutiert wie die besonderen Eigenschaften des organischen Halbleiters Pentacen.

Das folgenden Kapitel gibt einen Überblick über die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Prozesse zur Herstellung von OTFTs. Mit Hinblick auf den Einsatz in der Displaytechnik werden hier nur Verfahren für so genannte *bottom contact*-Pentacen-OTFTs untersucht. Da der Gate-Isolator als Substrat für das Wachstum der Pentacen-Schicht auf deren Morphologie einen besonderen Einfluss hat und damit die Leistungsfähigkeit des Bauelements bestimmt, werden unterschiedliche Gate-Isolatoren sowie besonders angepasste Strukturierungsverfahren vorgestellt, die das Ziel haben, die Gate-Isolator-Oberfläche vor schädlichen Einflüssen bei der Prozessierung zu schützen. Zusätzlich werden zwei Verfahren zur Strukturierung von organischen Schichten ohne den Einsatz von Fotolithographie-Prozessen beschrieben, zu denen in dieser Arbeit grundlegende Experimente durchgeführt wurden.

Im nächsten Kapitel werden die bisher realisierten Anwendungen von OTFTs als Ansteuerung für Aktiv-Matrix-Displays betrachtet. Im Bereich der Flüssigkristall-Displays existieren bereits Prototypen von hochauflösenden Displays mit OTFTs. Auch elektrophoretische Anzeigen werden mit OTFT-Treibern ausgerüstet. Die Untersuchung der Eignung für den Einsatz in OLED-Displays erfordert eine genauere Betrachtung der erforderlichen Leistungsdaten, um abschätzen zu können, ob die Anforderungen mit OTFTs erfüllt werden können. Weiterhin werden die zur Aktiv-Matrix-Ansteuerung von OLEDs existierenden Schaltungskonzepte zusammengefasst.

Das letzte Kapitel beschreibt die in dieser Arbeit entwickelten Technologie zur monolithischen Integration von OTFTs mit OLEDs. Der besondere Vorteil des beschriebenen Prozesses liegt in der Vermeidung von Schattenmasken, die besonders bei hochauflösenden

Displays nicht eingesetzt werden können. Die Ergebnisse der messtechnischen Charakterisierung der präparierten Bauelemente werden diskutiert.

Die Arbeit schließt mit einer Zusammenfassung.

2 Organische Feldeffekttransistoren

In diesem Kapitel werden die Grundlagen der Funktion organischer Dünnschichttransistoren (OTFTs), ihre mathematische Modellierung und messtechnische Charakterisierung beschrieben. Ausgehend von einer kurzen Beschreibung der besonderen Molekülstruktur organischer Ladungstransportmaterialien und der sich daraus ergebenden Besonderheiten des Ladungstransports erfolgt die Diskussion der mathematischen Modellierung von OTFTs. Hierzu wird zunächst ein sehr einfaches Modell, daran anschließend drei komplexere Modelle vorgestellt, die von unterschiedlichen Annahmen über die Ladungstransportmechanismen im organischen Material ausgehen.

Neben dem Ladungstransport ist die Injektion von Ladungsträgern in den Kanal wichtig für die Funktion eines OTFT. Besonders bei so genannten *bottom-contact*-OTFTs haben die Kontakte einen wesentlichen Einfluss. Die Einbindung von Kontakteffekten in die mathematische Beschreibung des Bauelements und die physikalischen Grundlagen der Ladungsträgerinjektion werden erläutert.

Anschließend werden die messtechnische Charakterisierung und die Parameterextraktion aus den Messdaten angesprochen, zusammen mit einer kurzen Beschreibung des Standards IEEE 1620, durch den die Vergleichbarkeit von Ergebnissen der OTFT-Charakterisierung verbessert werden soll.

Der letzte Abschnitt des Kapitels befasst sich mit den besonderen Eigenschaften von Pentacen, dem in dieser Arbeit verwendeten organischen Material.

2.1 Molekulare Struktur organischer Ladungstransportmaterialien

Die Fähigkeit einiger organischer Materialien, elektrische Ladungen zu transportieren, beruht auf den besonderen Bindungseigenschaften des Kohlenstoffatoms [9]. In der so genannten sp^2 -Konfiguration liegen die drei sp^2 -Hybridorbitale in einer Ebene und schließen einen Winkel von 120° ein. Senkrecht zu dieser Ebene steht das hantelförmige p_z -Orbital.

Zwei Kohlenstoffatome können nun über die sp^2 -Orbitale eine kovalente Bindung eingehen. Dies ist in Abbildung 2.1 (links) gezeigt. Die Energieniveaus der Elektronen für die Orbitale des Einzelatoms spalten sich in zwei Niveaus auf, die einem bindenden (σ) und

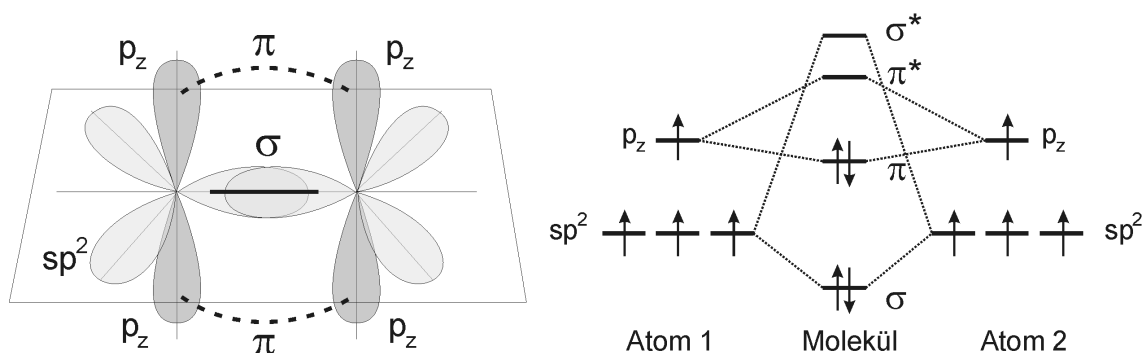


Abbildung 2.1: Ausbildung von σ - und π -Orbitalen zwischen zwei Kohlenstoffatomen (links) und Aufspaltung der Energieniveaus (rechts).

einem anti-bindenden (σ^*) Molekülorbital entsprechen (Abbildung 2.1 (rechts)). Auch die p_z -Orbitale treten in Wechselwirkung und bilden ein bindendes π - bzw. anti-bindendes π^* -Orbital. Die energetische Aufspaltung ist jedoch deutlich geringer als bei den σ -Orbitalen. Sowohl das σ - als auch das π -Orbital können jeweils zwei Elektronen mit entgegengesetztem Spin aufnehmen.

Über die sp^2 -Orbitale können die Kohlenstoffatome weitere Bindungen eingehen. Hierbei können lineare Ketten oder Ringe entstehen, auch unter Einbindung von Heteroatomen wie Schwefel oder Stickstoff. Im Fall des Benzolrings bilden sechs Kohlenstoffatome über σ -Bindungen einen Ring. Aufgrund der Symmetrie sind alle Bindungswinkel gleich groß und die Bindungen äquivalent.

Daher gibt es keine ausgeprägten π -Bindungen, sondern ein delokalisiertes π -Elektronensystem oberhalb und unterhalb der Ring-Ebene. Je ausgedehnter das π -Elektronensystem, desto geringer ist die energetische Aufspaltung von π - und π^* -Niveau.

Bei vielen organischen Molekülen liegt sie im sichtbaren Spektralbereich, so dass Absorption und Fluoreszenz bei Übergängen zwischen den Niveaus beobachtet werden können. Für die optischen und elektronischen Eigenschaften eines Moleküls mit einem solchen delokalisierten Elektronensystem ist besonders die energetische Lage des höchsten besetzten und des niedrigsten unbesetzten Energieniveaus wichtig (Abbildung 2.2). Sie werden als HOMO (*highest occupied molecular orbital*) bzw. LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) bezeichnet und relativ zum Vakuumniveau angegeben. Das HOMO entspricht dabei näherungsweise dem Ionisationspotential, also der Energie, die aufgewendet werden muss, um ein Elektron aus dem Molekül herauszulösen, was zu dessen positiver Ionisierung führt. Eine negative Ionisierung erfolgt, wenn dem neutralen Molekül ein Elektron zugefügt wird. Die dabei frei werdende Energie ist die Elektronenaffinität.

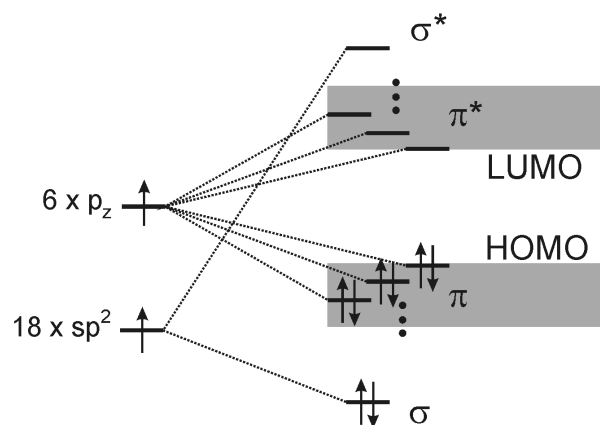


Abbildung 2.2: HOMO und LUMO in einem delokalisierten Elektronensystem.

Die delokalisierten Elektronen sind innerhalb des π -Systems verschiebbar. Damit ist ein Ladungstransport möglich, wie er z.B. bei Graphit parallel zu den in Gitterebenen angeordneten Kohlenstoffatomen beobachtet wird, die über ein ausgedehntes Elektronensystem verfügen.

2.1.1 Ladungstransport in organischen Materialien

In einem organischen Festkörper wird der Ladungstransport nicht primär durch den Transport entlang der ausgedehnten Elektronensysteme einzelner Moleküle bestimmt, sondern durch die Ladungsübertragung von Molekül zu Molekül. Da die Wechselwirkung der Elektronensysteme der Moleküle von ihrer Anordnung zueinander abhängt, kann man in kristallinen Materialien oft eine starke Anisotropie der Transporteigenschaften in Abhängigkeit von der Kristallrichtung beobachten [10].

Haftstellen

Einen starken Einfluss auf den Ladungstransport besitzen so genannte Haftstellen, zusätzliche Zustände in der Nähe der Transportniveaus [11]. Sie entstehen durch den Einbau von Fremdmolekülen oder durch strukturelle Defekte, z.B. an Korngrenzen in polykristallinen Systemen. Fremdmoleküle besitzen im Allgemeinen ein anderes Ionisationspotential und eine andere Elektronenaffinität, so dass es energetisch vorteilhaft sein kann, wenn ein solches Molekül einen freien Ladungsträger aufnimmt.

Strukturelle Defekte führen zu einer lokalen Änderung der Polarisierbarkeit aufgrund einer Änderung der Dichte des Materials und damit zu einer Verschiebung der Energien der

möglichen Zustände. Die Vielfalt der Einflüsse besonders bei strukturellen Defekten führt dazu, dass üblicherweise keine scharf definierten Energieniveaus der Haftstellen vorliegen, sondern breite energetische Verteilungen. Bei der Freigabe eines eingefangenen Ladungsträgers aus einer Haftstelle handelt es sich um einen thermisch aktivierten Prozess, dessen Wahrscheinlichkeit durch die *Boltzmann*-Verteilung gegeben ist. Eine Haftstelle wird deshalb durch ihren energetischen Abstand zum Transportniveau des Ladungsträgers charakterisiert.

Polaronen

Nicht nur strukturelle Defekte können die Polarisierbarkeit des organischen Materials lokal verändern, schon die Gegenwart einer zusätzlichen Ladung bewirkt eine Veränderung der Ladungsverteilung der umgebenden Moleküle und damit eine Störung ihrer Anordnung. Ein Ladungsträger kann auf diese Weise seine „eigene“ Haftstelle erzeugen (*self-trapping*).

Ein erstes Modell für diese Lokalisierung von Ladungsträgern wurde von *Holstein* [12] entwickelt. Das Modell beschreibt die Bildung von so genannten Polaronen, Quasi-Teilchen bestehend aus einem Ladungsträger und der durch die zusätzliche Ladung verursachten Polarisierung. Dabei wird von der vereinfachten Situation eines eindimensionalen Systems (z.B. eine lineare Polymerkette) ausgegangen und nur ein Elektron betrachtet. Ein wichtiger Parameter des Modells ist die Polaronen-Bindungsenergie E_b , die den Energiegewinn durch die von dem Ladungsträger verursachte Polarisierung und Verformung des Gitters beschreibt. Es ergibt sich folgender Ausdruck für die Beweglichkeit des Elektrons:

$$\mu = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{ea^2}{\hbar} \frac{J^2}{\sqrt{E_b}} (kT)^{-3/2} \exp\left(-\frac{E_b}{2kT}\right). \quad (2.1)$$

Dabei ist a die Gitterkonstante und J die Energie der Transferwechselwirkung des Elektrons.

MTR-Modell

Ein in einer Haftstelle gefangener Ladungsträger kann nicht zum Ladungstransport durch das Material beitragen. Ein für die Beschreibung des Transports in einem System mit einer breiten Haftstellenverteilung häufig verwendetes Modell ist das MTR- (*multiple trapping and release*)-Modell [13]. Dabei wird angenommen, dass für die Ladungsträger ein schmales, delokalisiertes Transportband zusammen mit einer hohen Konzentration stark lokalisierter Haftstellen existiert. Ladungsträger, die sich in dem Transportband bewegen,

treten mit den Haftstellen in Wechselwirkung und werden eingefangen bzw. wieder freigesetzt. Die Wahrscheinlichkeit für den Ladungsträgereinfang ist dabei nahezu Eins, das Freisetzen ist dagegen ein thermisch aktivierter Prozess. Die resultierende Driftbeweglichkeit μ_D steht mit der Beweglichkeit μ_0 im Transportband in folgendem Zusammenhang:

$$\mu_D = \mu_0 \alpha \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right). \quad (2.2)$$

Dabei entspricht E_t dem energetischen Abstand des Haftstellenniveaus von der Transportbandkante. α ist das Verhältnis der effektiven Zustandsdichte an der Transportbandkante zur Konzentration der Haftstellen.

In einigen Variationen des MTR-Modells wird von einer energetischen Verteilung der Haftstellenniveaus ausgegangen. In diesem Fall muss zur Bestimmung von α eine effektive Haftstellendichte berechnet werden.

Raumladungsbegrenzte Ströme

Viele Untersuchungen zum Transport in organischen Materialien wurden an Schichten und Kristallen durchgeführt, die kaum freie Ladungsträger aufweisen. Der Stromfluss wird hier ausschließlich durch die injizierten Ladungsträger getragen. Die Abschirmung des elektrischen Feldes durch die injizierte Ladung zwischen den Kontakten führt zu einer Begrenzung der Stromdichte J . Der Zusammenhang

$$J = \frac{9}{8} \epsilon_r \epsilon_0 \mu \frac{U^2}{d^3} \quad (2.3)$$

mit der Spannung U , absoluter und relativer Dielektrizitätszahl ϵ_0 und ϵ_r , der Beweglichkeit der injizierten Ladungsträgersorte μ und der Probendicke d wird als *Mott-Gurney-Gesetz* bezeichnet.

Das Vorhandensein freier Ladungsträger und zusätzlicher Haftstellen (auch mit besonderen energetischen Verteilungen) bewirkt charakteristische Stromdichte-/Spannungsverläufe. Durch die Interpretation raumladungsbegrenzter Ströme sind daher oft Rückschlüsse auf die Transportmechanismen in einem Material möglich.

In organischen Feldeffekttransistoren liegen jedoch im Allgemeinen andere Verhältnisse vor, da hier die Konzentration der freien Ladungsträger durch das Gate künstlich stark erhöht wird und die Feldstärken in Transportrichtung besonders im linearen Betriebsbereich sehr gering sind.