

第一章 引言

电子技术的高度发展使人类进入了信息化时代, 以此为代表的电子工业从 1998 年起已经超过汽车产业而成为世界最大产业。作为电子工业核心的半导体产业也得到了迅猛的发展。人们研究半导体器件的历史已经超过 130 年, 目前的高速发展要归功于早期的几个里程碑式的发现。1874 年, Braun 发现并研究了金属-半导体 (M-S) 紧密接触的整流性质^[1], 由此开启了半导体器件研究的先河。1947 年, Bardeen 和 Brattain 发明了点接触式的晶体管, 把人类文明带入了现代电子时代^[2]。1960 年, Kahng 和 Atalla 发明的金属-氧化物-半导体场效应晶体管(MOSFET)是最重要的单元器件^[3], 目前占有半导体市场 90% 的份额。随着现代信息技术的发展, 基于无机半导体材料的微电子和光电子技术已经不能满足人们对低成本, 柔性, 便携和日常生活中广泛使用的电子产品的需求。因此, 近 20 年来有机光电子技术受到广泛的关注, 有机发光二极管(organic light-emitting diodes, 简称 OLED)^[4-6], 有机薄膜晶体管(organic thin film transistors, 简称 OTFTs)^[7-9], 有机太阳能电池(organic photovoltaic cells, 简称 OPV)^[10-12], 光波导(waveguide)^[13]等电子器件已经面世, 尤其是 OLED 的商业化和 OTFTs 驱动的液晶显示屏演示器件的展示^[14-16]表明有机光电子技术已经接近实用化和商业化。像无机电子工业中 MOSFET 是无机光电子大厦的基石一样, OTFTs 是有机电子器件的基本组成单元, 是构成有机显示, 逻辑电路和探测器的关键性元件。

本章我们首先介绍 OTFTs 的基本概念, 发展历程以及应用和工作原理, 然后对 M-S (金属-有机) 接触作简单评述, 最后说明一下论文的基本框架。

§ 1.1 有机薄膜晶体管 (OTFTs) 介绍

半导体导电能力随外加电场变化而改变的现象称为“场效应”。利用外加电场控制半导体导电能力和电流的器件称为场效应器件。晶体管是一种三终端的场效应器件, 由于具有输入阻抗高, 噪音低, 功耗小的优点, 是目前集成电路中最重要的元件。

有机薄膜晶体管是利用有机材料（聚合物，小分子，金属络合物以及杂化材料）作为有源层的 MOSFET，由于通常被制备成薄膜形式，因此也被称为有机薄膜晶体管。论文中，我们统一采用 OTFTs 这个称谓。

§ 1.1.1 OTFTs 的发展历程

1964 年，G. H. Heilmeier 等人在酞菁铜薄膜上第一次发现了场效应特征^[17]。1983 年，F. Ebisawa 等第一次在聚乙炔薄膜中观察到了场效应现象^[18]。但直到 1986 年，Tsumura 等才利用电化学方法制备的聚噻吩制成了具有真正意义的有机薄膜晶体管（迁移率为 $10^{-5} \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ；阈值电压为 -13V；开关态电流比为 10^3 ）^[7]。表 1.1 列举了 1964~2006 年报道的有代表性的有机半导体材料的电学参数。图 1.1 是几种有代表性的 P 型有机半导体材料的场效应迁移率随时间发展的演化图。这 20 年的发展大体可以分为三个阶段：

第一阶段：1986~1993 年

研究有机半导体的性质和器件工作机制，更多是现象的发现。比较代表性的工作有：

1986 年 Tsumura^[7]等利用电化学聚合噻吩的方法制备了第一个有机薄膜晶体管。

1988 年 Tsumura^[8]等系统的分析了器件的工作机理。

1989 年 Garnier^[9]等第一次利用有机小分子齐聚六噻吩制备了有机薄膜晶体管。

1991 年 Akimichi^[52]等人研究了取代的齐聚噻吩与分子有序对迁移率的影响。发现端基取代的齐聚噻吩比未取代的噻吩迁移率高 100 倍。为人们通过利用分子设计来改善薄膜有序程度进而提高器件性能提供了思路。

1991 年 G. Horowitz^[51]等提出了 OTFTs 的较完整的器件模型。

第二阶段：1994~1997 年

研究重点集中于薄膜形态控制，载流子传输机制，新的器件构型和制备方

法。代表性的工作有:

1994年 Garnier^[54]等人利用打印技术(Printing)制备了全塑有机薄膜晶体管。

1995年 Dodabalapur^[55]等人制备了由 α -6T 与 C₆₀ 组成的双极型的薄膜晶体管。

1995年 Dodabalapur^[56]等人的研究结果表明有机薄膜晶体管中载流子是二维传输的机理。

1996年 Zhanan Bao^[30]等人通过改变基底温度在空气稳定性较高的金属酞菁中获得了较高的迁移率 $0.02 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 。

1997年 Brown^[57]等人对有机薄膜晶体管的一些基本概念与操作机理作了系统的阐述, 并利用液相加工的方法制备了一系列的逻辑电路。

第三阶段: 1997~2005

研究重点集中于新材料的合成, 器件性质的优化, 器件集成等。尤其值得关注的是有机双极型晶体管在最近两年得到了很大发展。代表性工作有:

1997年 Y. Y. Lin^[33] 等人利用修饰绝缘层控制并五苯 (Pentacene) 的薄膜生长, 将并五苯多晶薄膜的迁移率提高到了 $0.62 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 。

1998年 Dodabalapur^[60]等人利用有机薄膜晶体管驱动有机发光二极管制成有机智能像素。

1998年 Drury^[61]等人成功制备低成本全塑型集成电路。

1999年 Dimitrakopoulos^[64]等人利用高介电常数的绝缘层将有机薄膜晶体管的阈值电压降低到了 5V 左右。

2000年 Crone^[62]等人成功制备基于有机晶体管的大规模互补型集成电路。

2000年 Rogers^[69]等人利用微接触打印工艺实现了在塑料衬底上制备有机智能像素, 为这一领域在柔性显示方面开拓了道路。

2001年 Philips^[8]制备出 2 英寸 64×64 像素的有机薄膜晶体管驱动的

AMLCD 显示屏, 并实现了静态视频显示。

2003 年 Meijer^[66] 等人报道了一系列的双极型有机半导体材料。并且认为有机半导体材料普遍具有双极型。

2004 年我们组^[70] 报道了夹心型有机薄膜晶体管。利用这种构型, 将基于单金属酞菁的有机薄膜晶体管的迁移率提高到了 $0.11 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。

2005 年我们组报道了利用有机异质结构实现匹配的双极传输的双极型晶体管^[71]。

表 1.1 1986~2006 有代表性的有机半导体电学参数

时间	迁移率 ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)	材料(制备工艺)	开关态 电流比	参考文 献*
1986	10^{-5}	Polythiophene (s)	10^3	[7]
	10^{-4}	Polyacetylene(s)	10^5	[19]
1988	10^{-3}	Phthalocyanine(v) Poly(3-hexylthiophene)	NR	[20]
	10^{-4}	(s)	NR	[21]
1989	10^{-3}	Poly (3-alkylthiophene) (s)	NR	[22]
	10^{-3}	- ω -hexathiophene (v)	NR	[9]
1990	10^{-3} (e)	PcTm	NR	[23]
1992	0.027	- ω -hexathiophene(v)	NR	[24]
	2×10^{-3}	Pentacene (v)	NR	[25]
1993	0.05	- ω -di-hexyl-hexathiophene(v)	NR	[26]
1994	0.06	- ω -dihexyl-hexathiophene (v)	NR	[27]
1995	0.038	Pentacene (v)	140	[28]
	0.3 (e)	C60 (v)	NR	[29]
	0.02	Phthalocyanine (v)	2×10^5	[30]
1996	0.045	Poly (3-hexylthiophene) (s)	340	[31]
	0.13	- ω -dihexyl-hexathiophene (v)	$>10^4$	[32]
	0.62	Pentacene (v)	10^8	[33]
1997	1.5	Pentacene (v)	10^8	[34]
	0.05	Bis(dithienothiophene) (v)	10^8	[35]
	0.1	Poly (3-hexylthiophene) (s)	$>10^8$	[36]
1998	0.23	- ω -dihexyl-quatertiophene(v)	NR	[37]
	0.03(e)	F ₁₆ CuPc	5×10^4	[38]
1999	2.1	Pentacene (v)	$>10^5$	[39]
2000	0.02(e)	DHF-6T	10^5	[41]
2001	0.6(e)	PTCDI-C8	10^5	[42]
2002	3.3	Pentacene (v)	10^5	[43]
	0.89	Pentacene (s)	10^7	[44]
	~8	Rubrene(single crystal)	10^5	[45]
2003	0.5(e)	C60 (v)	10^8	[46]
	0.2	Poly (3-hexylthiophene) (s)	400	[47]
	1.1	-dihexyl-sexithiophene	10^4	[48]
2004	15.4	Rubrene(single crystal)	10^5	[49]
	0.11	Phthalocyanine (v)	10^5	[70]

+ (e) 为 n 型材料的电子迁移率。(v) 为真空升华, (s) 为 溶液工艺。* 表中 $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ 值是在不同栅压范围内测得的, 因此相互之间没有可对比性。读者可参考所引用文献中的相关细节。

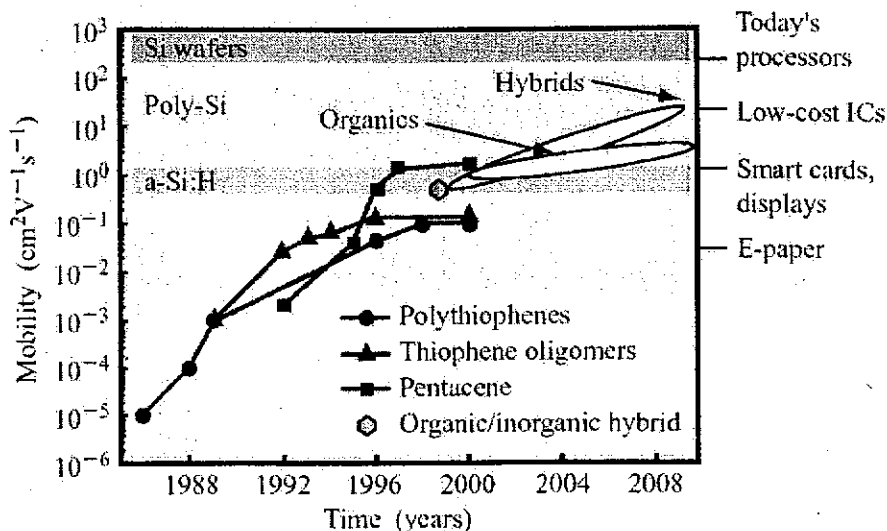


图 1.1 从第一个有机场效应晶体管发明到 2004 年, 迁移率的提高过程。图中也给出了传统的非晶硅、多晶硅以及单晶硅的迁移率作为对比, 右半轴标出了实际应用中对迁移率的要求。

从图 1.1 可以发现材料的迁移率已经达到目前商用的非晶硅 (α -Si:H) 水平, 距离大规模实用仅一步之遥。

§ 1.1.2 有机半导体材料特点与 OTFTs 应用领域

§ 1.1.2.1 有机半导体材料

有机半导体材料从结构上可以分为两类: 一类是高分子聚合物, 主要为共轭聚合物; 另一类为小分子, 主要包括共轭低聚物及一些富含 π 电子的有机小分子。其结构共同点为富含 π 电子的共轭体系, 可以通过较规整的分子排列形成各个共轭体系的耦合而进行电子的传输。

§ 1.1.2.2 有机半导体材料特点

有机半导体材料在分子聚集态上与无机半导体材料有很大差别。一般对于无机半导体材料例如硅 (Si), 基本上各原子间是以强的共价键相连接, 其原子间的键能约为 76kcal/mol, 能形成长程有序的三维结构, 形成较宽的导带和价带,

半导体性质表现为整体的特点，从而导致无机半导体材料具有较大的载流子迁移率 ($\mu \gg 1\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)，例如单晶硅的载流子迁移率可达 $10^3\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ，在这种晶体里，带传输起主要作用。另外，无机半导体材料对化学杂质比较敏感，这主要是因为其表面存在较多的悬键，使其易与化学杂质发生反应，影响其表面状态和电学特性。

表 1.2 OTFTs 与 α -Si:H TFT 的比较

特点		OTFTs	α -Si:H TFT
材料来源 (有源层)		容易	一般
与柔性衬底的结合性		优	好
大面积均匀成膜性		优	优
器件性能	迁移率 ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)	$10^{-5}\sim 5$	0.1~1
	开关态电流比	$\sim 10^5$	$>10^6$
制备工艺特点	制备温度 ($^{\circ}\text{C}$)	<150	>300
	工艺复杂程度	低	高
	制备成本	低	高
	制备设备	简单	复杂
于大规模集成电路的兼容性		好	好

对于有机半导体材料而言，在形成半导体薄膜时，分子多以集团形式存在，分子间的结合力为较弱的范德华力 (Van der Waals forces)，其能量仅为 10kcal/mol 。由于分子间的相互作用力较小，有机材料整体的电学特性一般由单个分子的电学特性决定，载流子的传输主要是在独立的局域态之间进行跳跃 (hopping)，其被散射的几率较高。尽管有机半导体材料的载流子迁移率不高，但由于跳跃机制是在声子辅助之下进行的，因此其迁移率随温度的升高而升高。Time-of-flight 实验证明，温度为 300K 时，有机分子晶体的迁移率上限一般在 $1\sim 10\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 之间^[72]。

尽管有机半导体材料存在载流子迁移率低，电学特性较差等缺点，但其结构

特点决定了有机半导体具有材料广泛, 性质可以通过改变官能团而调节, 适度扭曲而光电性质无明显改变的特点。可利用大面积旋涂、真空蒸发等方式来降低制备成本, 同时一般有机材料均可低温制备, 适用于耐热性较差的塑料衬底, 使得即轻便又坚韧的柔性显示成为可能。

表 1.2 对 OTFTs 和其竞争对手商用 α -Si:H TFT 进行了比较, 可以看出尽管 OTFTs 在器件性能上略差, 但综合性能上却优于 α -Si:H TFT, 尤其是材料广泛, 工艺设备简单, 制备温度低等特点可以大大降低生产成本。特别是与需要低温加工工艺的塑料衬底相容性良好, 可以实现低重量和耐折, 耐适度弯曲的柔性电子器件。

§ 1.1.2.3 OTFTs 的应用领域

OTFTs 的应用目前主要是在有源矩阵显示, 集成电路上做开关元件和气体探测器。有机半导体材料的特点决定了 OTFTs 特别适用于低端的电子消费市场, 如作为开关元件应用于大面积有源矩阵平板显示领域 AMLCDs^[14,15]、AMOLEDs^[73]以及传感器阵列, 需要柔性衬底的大规模集成电路中的应用, 包括智能卡、智能价格及库存标签、无线电子鉴别标签、商品防盗标签以及电子条形码等。

图 1.3, 1.4^{[74][75]}是 Philips 公司与 2001 年和 2002 年报道的基于 OTFTs 技术的静态显示和集成电路器件, 其性能已经接近实用。

§ 1.1.3 OTFTs 的工作原理

§ 1.1.3.1 OTFTs 的基本构型

OTFTs 是由基底、栅电极、绝缘层、有源层 (半导体层)、源漏电极五个部分组成的三终端场效应器件。按照源漏电极和半导体层沉积顺序的不同可以分为顶接触构型器件和底接触构型器件。(图 1.5)

一般认为顶接触构型的 OTFTs 器件性能要好于底接触构型, 原因在于顶接触构型器件的载流子注入效率和界面传输要好一些。由图 1.6 可以看出, 两种构型中载流子传输路径和成膜方式是不同的。

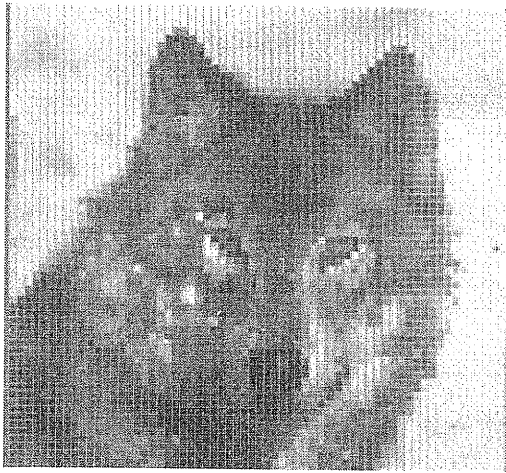


图 1.3 Philips 的 256 灰度级 OTFTs

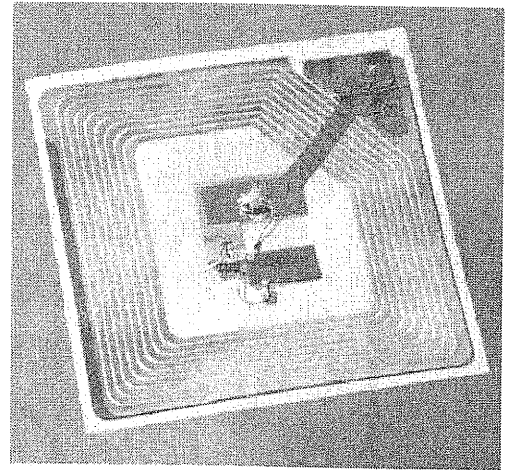
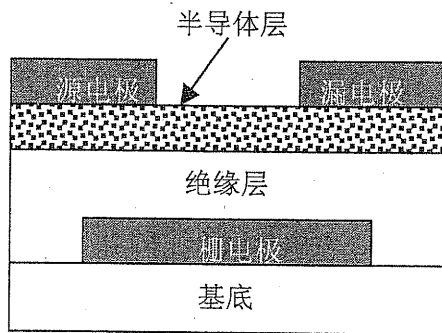
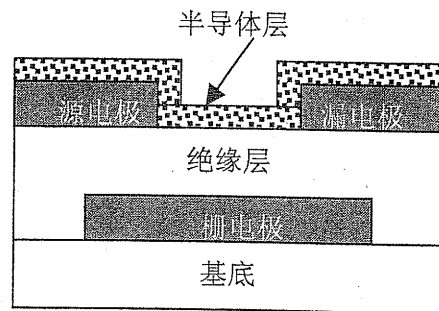


图 1.4 Philips 的 OTFTs 柔性集成电路

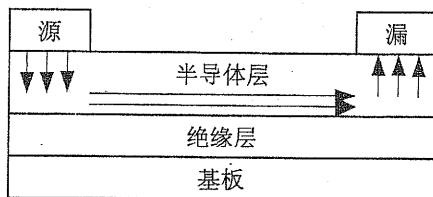


(a)

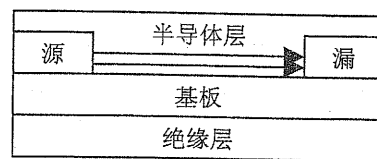


(b)

图 1.5 有机场效应晶体管的器件构型：(a)顶接触器件, 源漏电极沉积在有机半导体层上面；(b)底接触器件, 有机半导体层覆盖在包含源漏电极和栅绝缘层的基底上。



(a) 顶接触 OTFTs 电流传输路径



(b) 底接触 OTFTs 电流传输路径

图 1.6 OTFTs 中载流子传输路径

从传输路径看顶接触构型中载流子由源电极注入后,先穿越金属-有机界面,再经过有机层的空间电荷区,经过半导体层导电沟道后,再次穿越空间电荷区和有机-金属界面由漏电极引出。其中金属-有机(M-S)界面是限制步骤。通常金属蒸发至有机层时会发生原子扩散,导致较好的接触^[76]。底接触构型中,由于是有机向金属和绝缘层蒸发,故界面性质不好^[76]。同时注入发生在金属电极侧壁,接触面积要远小于顶接触构型(接触面积为整个电极)^[77]。

从成膜方式看顶接触构型中,有机膜生长在平坦均匀的绝缘膜上,成膜均匀,界面性质较好。底接触构型中,有机膜生长在两种基底上(金属和绝缘层),故交界处的有机膜生长不均匀,一般认为很可能存在大的孔洞导致不连续^[78]。

因此顶接触构型器件的性质要好于底接触构型。但底接触构型在制备方法上简单,可以在制备有机膜前完成复杂的源漏电极图案化工艺(尤其是避免了有机膜接触图案化工艺中的有害有机溶剂)。本论文中,我们都采用顶接触构型探讨 M-S 的接触效应以避免由于有机膜生长等因素的影响。

§ 1.1.3.2 OTFTs 工作原理

OTFTs 工作原理与 α -Si:H TFT 的原理十分类似,都是增强型的工作模式(单晶硅 MOSFET 采用的是反型的工作模式,即通过源-漏电极与半导体间的不同类型的掺杂形成 P-N 结,利用其反向的高电阻作为关态。而开态则是通过半导体在栅压作用下形成反型导电沟道破坏源-漏电极与半导体间的 P-N 结从而形成整个的导电沟道)。很低的关态电流由半导体材料的本征高电阻来实现的^[51]。

OTFTs 的工作原理可以理解为一个平板电容器,我们以 P 型材料为例参照图 1.7 简单说明一下。

不加栅极电压 V_G : 此时由于有机半导体材料本征的电导率都很低(通常 $<10^{-10}\text{S}\cdot\text{cm}$),因此源漏电极间即使加电压 V_D ,也没有电流 I_D 流过,此时即器件处于关闭状态,即“关态”。(严格讲,只有 $V_G > V_T$, V_T 为器件的阈值电压,才会有明显的电流流过,而关闭状态流过的只是材料的本体漏电流)

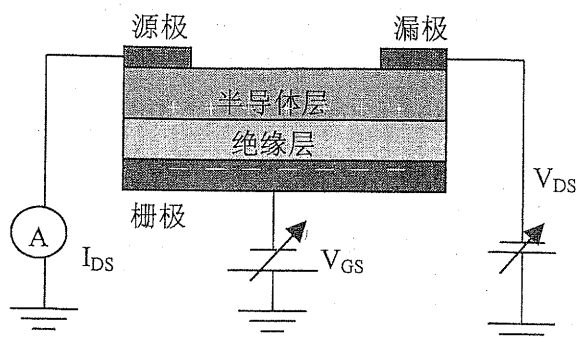


图 1.7 OTFTs 工作原理示意图

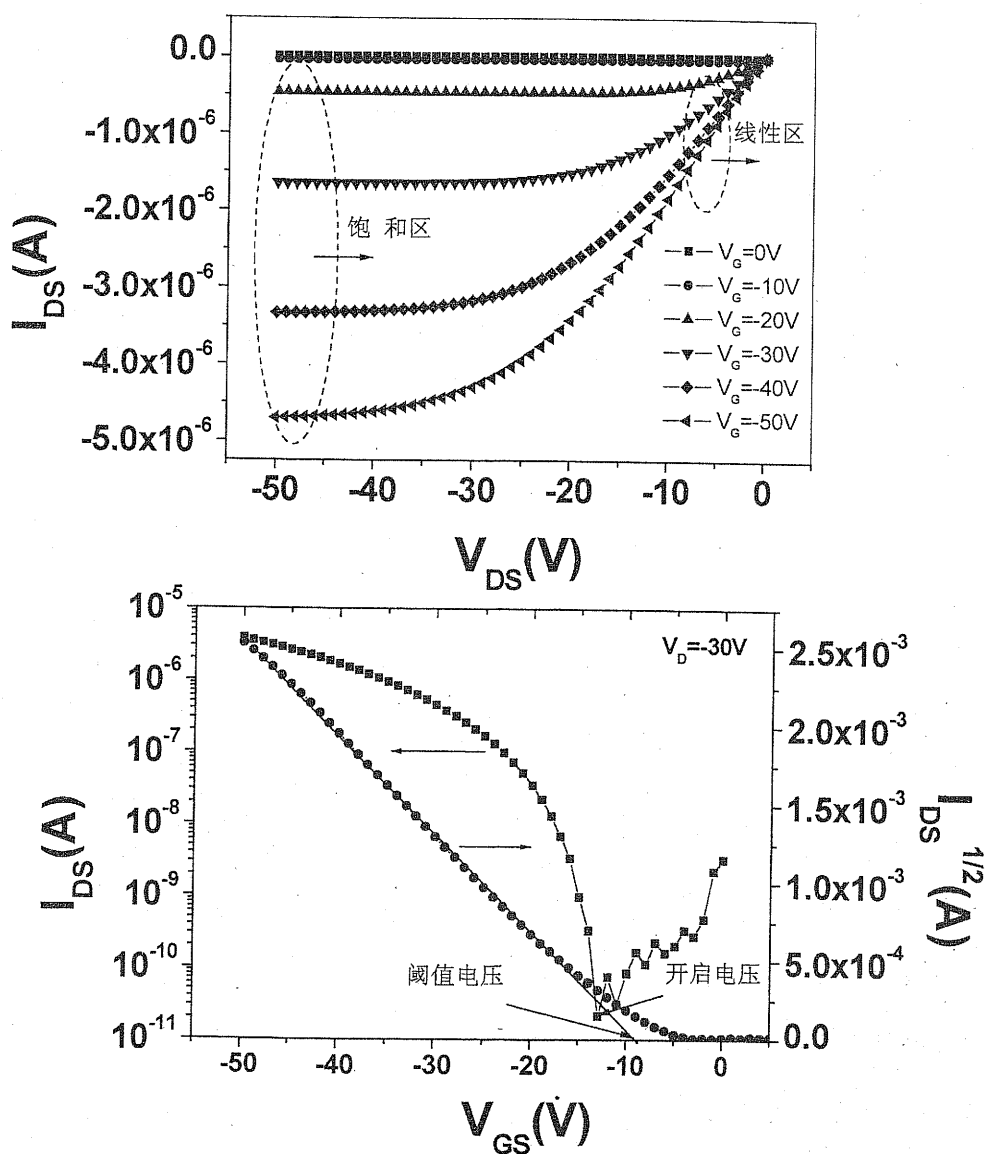


图 1.8 上图：输出特性曲线。下图：转移特性曲线。

加负的栅极电压: 此时作为绝缘层的电介质两端将累积不同的电荷, 像平板电容器充电一样。栅极一端由栅极提供负电荷, 而半导体与绝缘层界面处半导体一端的感应正电荷由源漏电极提供, 感应正电荷的数量由栅极电压决定 ($Q=C_i \cdot V_G$) 如图 1.6 所示。随栅极电压增大, 正电荷增多, 当栅极电压大于阈值电压时, 导电沟道形成, 源漏电极间有明显的电流流过, 器件由关态转变至开态。随栅压进一步增加, 导电沟道增厚, 电阻减小, 电流进一步增加, 从而实现栅极电压控制源漏电极间电流大小的“场效应”。

加正的栅极电压: 由于是 P 型半导体, 实际上半导体是处于耗尽状态, 即源漏间电流进一步减小。由于半导体和绝缘层界面的缺陷以及半导体本身对电子或空穴的选择性束缚的影响, 一般很难观察到有机半导体的反型工作模式。

加足够的负栅压 (指大于阈值电压): 此时导电沟道形成。随源漏电压逐渐增加, 首先是进入线性区, 此时 I_D 随 V_D 线性增加。当 $|V_D| > |V_G - V_T|$ 时, 由于漏电极处的耗尽使得曲线达到饱和, 即进入饱和区。(参见图 1.8 上图)

简单说就是栅压诱导载流子在有机-绝缘层界面纵向累积而形成导电沟道, 源漏电压推动载流子横向传输形成电流。器件工作取决于两个驱动 (V_G, V_D), 而器件性质很大程度取决于两个界面的接触性质 (决定载流子的传输)。

§ 1.1.3.3 OTFTs 的参数提取

目前通用的 OTFTs 电流-电压公式为^[51]:

$$I_D = \frac{W}{L} \mu C_i \left(V_G - V_T - \frac{V_D}{2} \right) V_D \quad (1.1) \quad \text{线性区}$$

$$I_D = \frac{W}{2L} \mu C_i (V_G - V_T)^2 \quad (1.2) \quad \text{饱和区}$$

电流-电压公式是在理想条件下推导出的, 要满足下面几个假设^[79]:

1. 器件沟道打开后的载流子迁移率不变。但在 OTFTs 中, 通常会发现迁移率 (μ) 随栅压增加而增大的现象。多认为与有机-绝缘层界面的陷阱态分布随栅压变化以及 M-S 间的接触电阻随栅压变化有关。
2. 缓变沟道假设: 即纵向电场强度远远大于横向电场强度, 此时沟道处的累积电荷完全由栅极电压所产生的电场感应产生, 适用于长沟道器件。

3. 仅考虑多子的漂移, 忽略少子的扩散。
4. 反向的漏电流可以忽略。
5. 沟道内的杂质均匀分布。
6. 栅极与绝缘层界面无界面陷阱, 固定电荷和功函数差。

器件的电学参数通常由图 1.8 (b) 中提取。将公式 (1.2) 改写为

$$\mu = \frac{2L}{W \cdot C_i} \left(\frac{\partial(\sqrt{I_D})}{\partial V_G} \right)^2$$

将图中 (右侧坐标) 的 $I_D^{1/2}-V_G$ 进行线性拟合并外推至电流为零, 与 V_G 轴交点即阈值电压。利用直线的斜率即可得到迁移率 μ 。开关态电流比是转移特性曲线上由某条曲线的最大电流与最小电流的比值。

参数的意义: OTFTs 通常被用作电子开关元件, 因此人们普遍关注的是与开关速度和开关比相关的参数。

迁移率 (μ) — 单位电场下的载流子漂移速度。是决定器件的开关速度的主要因素, 也是决定材料性质的最重要评判指标。

阈值电压 (V_T) — 反映器件的开关位置 (在 V_G 上)。对功耗有很大影响, 对便携设备而言, 应不超过 5V。

开关态电流比 (I_{on}/I_{off}) — 反映了器件的开关性能, 对功耗有很大影响。

亚阈值斜率 (S) — 反映器件开关的敏感程度。

通常讨论器件性质用到的指标是前三项。值得注意的是参数提取采用理想条件下推导的公式, 包含一些假设, 因此在假设不符合时应用要按实际情况分析, 所测得的参数实际上是器件的表观参数, 与本征性质并不完全等同。

§ 1.2 OTFTs 中的金属电极—半导体 (M-S) 接触效应简介

人类研究半导体器件的历史已经超过 130 年, 迄今为止的 60 种主要器件和超过 100 种的变异器件均可由 4 种基本结构组成。其中研究得最早和较多的是金属—半导体(M-S)间的界面接触。M-S 间的界面接触可分为整流接触和欧姆接触, 后者是几乎所有外引电极的基础, OTFTs 中的源漏电极即是采用欧姆接触。或许由于 OTFTs 研究历史较短的原因, 源漏电极与半导体之间的接触性质研究

得很少。但 OTFTs 中 M-S 接触性质对器件性质的影响还是相当大, 通常接触电阻为 $10\text{k}\Omega$ — $10\text{M}\Omega$ 之间, 与无机半导体器件基本相当^[80]。

§ 1.2.1 OTFTs 中 M-S 接触的影响

OTFTs 中电流—电压公式 (1.1) (1.2) 的推导是基于 M-S 间是欧姆接触, 即接触电阻与半导体主体或串连电阻相比可以忽略不计, 此时通过电流时在接触部位的电压降远小于有源区的电压降。

在 OTFTs 中, 通常情况下 M-S 间存在较大的接触势垒, 导致了不可忽略的接触电阻 (如图 1.9^[85])。一般对于微米级的沟道长度, 接触电阻(R_C)要占源漏电极间总电阻(R_t)的 70% 以上。因此, 加载在导电沟道上的有效源漏电压要小于表观的源漏电压 V_D 。由此按照公式 (1.1) (1.2) 所提取的器件电学参数与本征参数偏差很大。我们认为 OTFTs 中 M-S 间接触效应的影响主要体现在以下 3 个方面:

1. 影响半导体材料与器件性质评估

接触电阻 R_C 较大, 当外加电压时, 很大一部分电压降落在金属电极与半导体的接触部分, 导致加载在半导体部分的电压降与外加电压偏差较大, 结果失真。

2. 器件性质下降

由于 OTFTs 中接触效应的限制, 器件性质下降, 特别是迁移率下降很多, 尤其是高迁移率材料和短沟道器件。

3. 影响器件物理的理解

栅压 V_G 对接触电阻 R_C 有很大影响, V_G 对 I_D 的场效应调制作用会被 V_G 对 R_C 的调制所掩盖, 对器件工作机制的理解和物理模型的建立有很大影响。

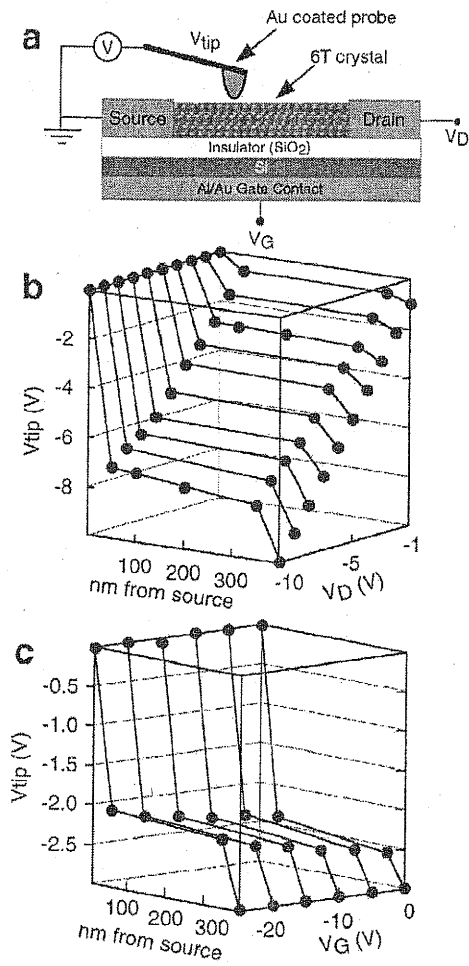


图 1.9 非接触式电位测量的接触电阻

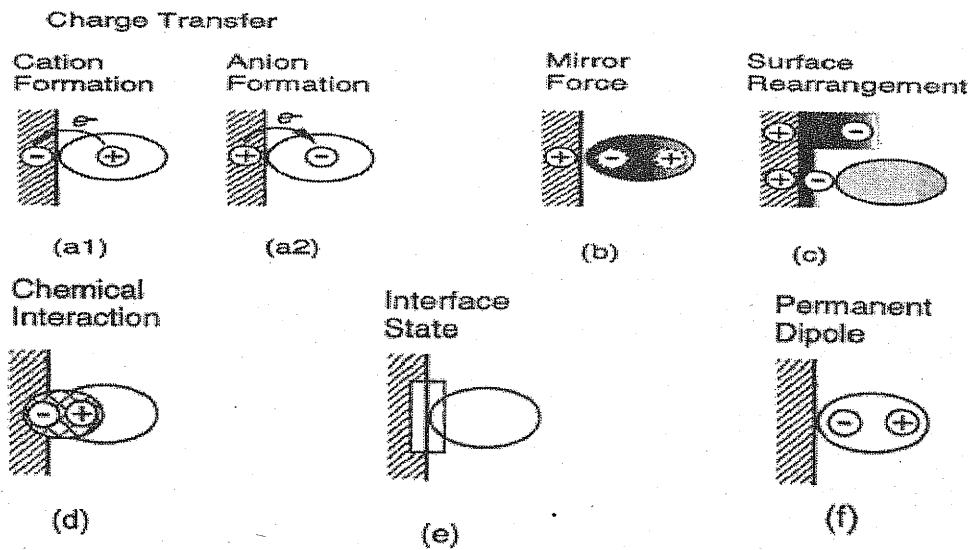


图 1.10 界面偶极的形成

§ 1.2.2 接触电阻产生的原因

无机电子学的理论基础是半导体的能带理论,认为接触电阻源于金属电极与半导体材料间的功函数匹配不好所导致的接触势垒。有机电子学很大程度上沿袭了无机电子学的理论,但仍具有其自身的特点。一般认为接触电阻的产生有以下几种原因^[81]:

1. 功函数匹配不好:指金属材料的费米能级与半导体材料的导带(n型材料)或价带(p型材料)的能级不很匹配。这是目前占主流的看法,由于可以选择的金属十分有限,通过分子设计来合成与金属功函数匹配的有机物有着广阔的前景。
2. 界面偶极的影响:通常认为界面偶极源于表面电子态重构导致的表面真空能级的变化。一般由电荷转移,镜像电荷,表面重构,化学反应,界面态和永久偶极所引起(图 1.10)。

但在有机材料体系中,M-S 接触产生的界面偶极很大原因是金属表面的电子云有外逸趋势(向外呈指数形式衰减),但与有机材料紧密接触时,外逸的电子云被有机材料所压缩,由此导致金属功函数降低(Pillow 效应)。这发生在界面很薄的区域内,用一个附加的偶极来表示。一般在有机物沉积在金属表面时发生较明显,而金属沉积在有机物表面时,由于金属原子向有机物中扩散引起的极化效应和界面处能级的台阶效应会弥补界面偶极,因此接触势垒要小一些。

2. M-S 间的界面污染与热损伤

当采用顶接触构型时,金属向有机物沉积时,由于较短时间内,大量的凝华热释放,很可能导致有机材料的热损伤,从而形成大的接触电阻。有报道建议降低基板温度,延长基板与蒸发源的距离和沉积时间以减小有机膜的热损伤。界面污染也很容易导致界面处形成低迁移率区域,而使接触电阻增大。

以上是针对顶接触构型的 OTFTs 而言,底接触构型器件更大可能性是有机膜在金属电极附近的生长与其它区域不同,从而造成接触区域附近的低迁移率。

§ 1.2.3 目前研究状况

由于有机电子学已经接近实用化边缘,器件性质优化与模拟的研究逐渐显现

出其重要性。一直以来，因为金属一半导体的接触性质严重限制甚至决定了 OLED 的器件性质，因此 M-S 接触效应的研究在 OLED 中占很重要的地位，但 OTFTs 中的研究相对较少，尽管其影响并不小。我们从以下三个方面回顾一下研究状况

1) OTFTs 中接触电阻的测量主要有两种方法

其一是总体电学参数的测量结合模型化：即测量器件的电学参数后，带入事先预定的考虑了接触电阻（有文献亦称为寄生电阻或串联电阻）的模型中考察其性质。目前大多研究都采用这种方法。L. Torsi 等早在 1995 年就参照无机 TFTs 的模型提出了短沟道的 OTFTs 模型，其中就引入了源漏电极的接触电阻，并对齐聚噻吩 OTFTs 进行了模拟^[82]。1999 年，G. Horowitz 等详细讨论了接触电阻对迁移率—栅压依赖性的影响。但他们都没有给出接触电阻的实际测量值，只是作为拟合参数来使用^[83]。直到 2003 年，H. Klauk 等通过 TLM（transfer line method）法测量出了 Pentacene—OTFTs 的接触电阻并讨论了其性质^[84]。

其二是非接触式的电位测量和四探针法电位测量，这是最直接的办法。Frisbie 等于 2000 年第一次报道了非接触式的电位测量，首次在不加任何假设条件下直接得到了接触电阻（图 1.9）^[85]。2003 年，V. Podzoro 等报道了利用古老的四探针法测量沟道中的电位降，进而求出接触电阻（图 1.11）^[86]。

总之，接触电阻的提取是比较困难的，尤其是要结合测量器件的制备。非接触式的电位测量由于昂贵的测试设备而应用很有限，尽管其测量直观而准确。

2) OTFTs 中接触电阻的性质

最主要的性质就是接触电阻明显受栅压调制，栅压越大接触电阻越小。（图 1.12）其次是迁移率随沟道长度增加而增加，原因在于沟道变长，沟道电阻增大，接触电阻在总电阻（沟道电阻与接触电阻之和）中比例减小，其负面影响减弱。

3) OTFTs 中接触效应的改善

与无机半导体材料相比，有机材料对有机溶剂，热，离子注入的抗蚀性较差，因此无机电子工业中常用的离子注入，金属合金化等方法很难适用。

1997年, Gilles. Horowitz 最早报道了在齐聚噻吩(4T) OTFTs 中将吸电子的 TCNQ 夹在金属电极与有机半导体之间以降低接触电阻(通过调节半导体功函数),从而提高了器件的迁移率^[87]。

1999年, T. N. Jackson 报道了用吸电子的 MNB 修饰 Au 源漏电极以改善底接触构型的 Pentacene OTFTs 的接触性质^[88]。

2004年, H. Klauk 的专利中提出采用对金属-半导体接触区域进行反应性掺杂来降低接触势垒。要点在于进行化学反应以固定掺杂剂,防止掺杂剂扩散^[89]。

2005年,我们组报道了用高电导的双酞菁材料作电极和半导体间的缓冲层,大大降低了接触电阻^[90]。

另外的思路是改变金属电极制备方法。2003年, J. A. Rogers 利用类似微接触打印的方法(soft contact lamination)制备 Au 电极,由于避免了有源层 pentacene 的热损伤,接触效应得到了改善^[69]。2003年, Bell 实验室的 G. Maltezos 等利用液态金属汞作为金属电极,同样取得了很好的效果^[91]。新的,广泛适用于有机半导体体系的 M-S 接触改善方法一直是人们梦寐以求的。

§ 1.3 本论文的主要工作

1998年开始,我们组就对有机半导体材料酞菁铜(CuPc)的制备和性质进行了初步的研究与探索,同时也开始了对 CuPc-OTFTs 器件性质的研究。2000年,我们组开始了 OTFTs-AMLCD 的研究,其有源层材料采用的是 CuPc,研究中发现 OTFTs 中 M-S 间的接触电阻是一个较关键性的影响因素。本论文正是在这种背景下展开的,目的是对 OTFTs 中 M-S 间的接触效应给出一个比较定量的表征,同时找到可行的改善方案。

§ 1.3.1. 试验材料

我们采用 CuPc 和 F₁₆CuPc 作为主体试验材料,一方面是由于研究历史较长,数据比较充分,另一方面是实际需要(两种物质的化学,物理性质稳定,原料便宜易得,成膜性良好,空气中的稳定性也不错)。两种材料购于美国 Aldrich

化学公司，使用前经过通过真空升华（320°C， 10^{-2} Pa）提纯两次。通过对提纯前后样品的 X 射线光电子能谱（XPS）和热失重谱（TGA）的分析表明，两次提纯后的样品已基本满足本实验对样品纯度的要求。

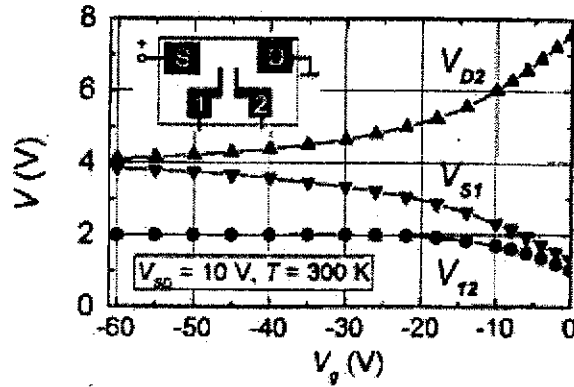


图 1.11 四探针法示意图

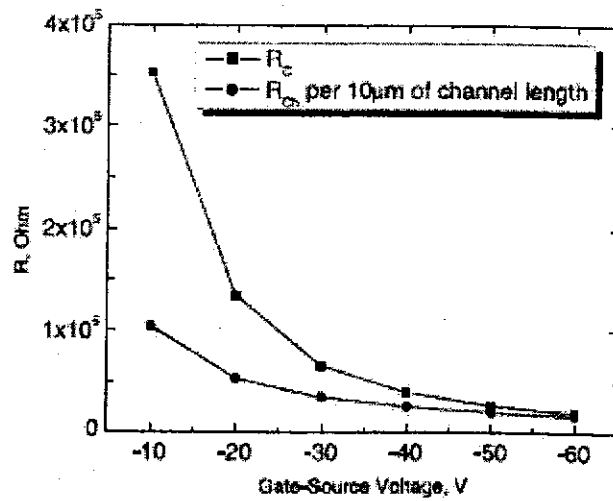


图 1.12 R_C - V_G 关系

§ 1.3.2 论文思路

如前面 1.2.1 部分所述, OTFTs 中 M-S 接触效应对器件性质影响很大, 如何表征接触电阻的大小和如何去改善它是本论文的主要任务。我们的思路是首先找到接触电阻的测量方法, 能够给出定量化的数据, 然后采用垫加缓冲层的办法减小接触电阻。

1. 接触电阻的测量 我们试图给出定量化的接触电阻, 因此模型化的拟合参数不是我们所追求的。非接触式的电位测量需要十分昂贵和专用的设备而被我们排除。结合我们组一直采用的光刻法的图形转移技术, 我们采用 TLM 法提取接触电阻。尽管采用真空蒸镀法结合剥离工艺制备顶接触型 OTFTs 器件一直是个难点, 至今没有好的解决方案。

2. 接触电阻的减小 为实用性起见, 我们不打算改变金属电极制备方法。垫加缓冲层以改善接触是十分有吸引力的, 制备方法简单而且适用性较广。但应该注意的是缓冲层应仅仅垫加在金属电极下面, 同时防止缓冲层分子在电场作用下扩散, 造成器件性质变坏。我们采用大有机分子构成的高电导异质结电接触材料作缓冲层以防止分子扩散。

§ 1.3.3 论文内容概要

第一章 引言

我们简要介绍有机薄膜晶体管的发展历史, 材料及其特点以及应用领域。同时对 OTFTs 中的金属电极—有机膜 (M-S) 间接触效应的表现, 原因和目前研究状况进行了回顾, 最后简单介绍了论文的背景, 思路和论文的结构。

第二章 M-S 间接触电阻的提取—TLM 法

我们通过光刻工艺实现了顶接触构型 OTFTs 的金属电极图案化, 成功制备了沟道长度为 $5\mu\text{m}$ 的 Au 电极, 同时保持了有机膜的半导体性质。并制备了适合于 TLM 法测试的器件, 提取了接触电阻, 对其性质进行了讨论。对器件的迁移率进行了接触电阻的修正, 发现通常所观察到的线性区迁移率低于饱和区迁移率的现象很大程度是源于接触电阻的影响。

第三章 有机异质结电接触材料及其性质

将我组报道的 CuPc/F₁₆CuPc 异质结结构的界面高电导特性拓展到了其它有机体系,发现 P 型与 N 型半导体的紧密接触很多都可以形成不同于无机半导体的 P-N 结耗尽性质的高电导有机异质结。并对有机异质结的形成机制和对 M-S 间接触的改善机制进行了详细讨论。

第四章 有机异质结电接触材料在 OTFTs 中应用

利用有机异质结电接触材料作缓冲层改善了 OTFTs 的接触性质,提高了器件的性质,尤其是 N 型材料 F₁₆CuPc 的迁移率比目前所报道的最好结果高出一倍以上。同时对改善机制进行了深入探讨。

参考文献

- [1] F. Braun, "Über die Stromleitung durch schwefelmetalle" *Ann. Phys. Chem.* 1874, (153), 556
- [2] J. Bardeen, W. H. Brattain, "The Transistor, a Semiconductors Triode," *Phys. Rev.* 1948, (71), 230
- [3] D. Kahng, M. M. Atalla, "Silicon-silicon Dioxide Surface Device," In IRE Device Research Conference, Pittsburgh, 1960
- [4] C. W. Tang and S. A. Vanslyke, Organic electroluminescent diodes, *Appl. Phys. Lett.*, 1987, **51**, 913-915.
- [5] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, and A. B. Holmes, Light-emitting diodes based on conjugated polymer, *Nature (London)*, 1990, **347**, 539.
- [6] J. R. Sheats, H. Antoniadis, M. Hueschen, W. Leonard, J. Miller, R. Moon, D. Roitman, and A. Stocking, Organic electroluminescent diodes, *Science*, 1996, 271, 884-888.
- [7] A. Tsumura, H. Koezuka, and T. Ando, macromolecular electronic device: field-effect transistor with a polythiophene thin film, *Appl. Phys. Lett.* 1986, **49** 1210-1212.
- [8] Tsumura, H. Koezuka and T. Ando, Polythiophene Field-Effect Transistor: Its Characteristics and Operation Mechanism, *Synth. Met.*, 1988, **25**, 11-23.
- [9] G. Horowitz, D. Fichou, Xuezhou Peng, Zhigang Xu and F. Garnier, A Field-Effect Transistor based on Conjugated Alpha-Sexithienyl, *Solid State Commun.*, 1989, **72** 381-384.
- [10] C. W. Tang, Two-layer organic photovoltaic cell, *Appl. Phys. Lett.*, 1986, **48**, 183-185.
- [11] J. H. Schon, Ch. Kloc, and B. Batlogg, Efficient photovoltaic energy conversion in pentacene-based heterojunctions, *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **77**, 2473-2475.

- [12] J. J. M. Halls, C. A. Waish, N. C. Greenham, E. A. Marsegila, R. H. Friend, S. C. Moratti, and A. B. Holmes, Efficient photodiodes from interpenetrating polymer networks, *Nature*, 1995, **376**, 498-450.
- [13] Y. Yamada, and H. Yanagi, Polarized blue light-emitting from epitaxially oriented bis (phenyloxazolyl) benzene crystals, *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **76**, 3406-3408.
- [14] K. Ziemelis, "putting it on plastic", *Nature* 1998, **393**, 619-620.
- [15] H. E. A. Huitema, G. H. Gelinck, J. B. P. H. Van der Putten, K. E. Kuijk, C. M. Hart, E. Cantatore, P. T. Herwig, A. J. J. M. van Breemen, D. M. de Leeuw, "Plastic transistors in active-matrix displays", *Nature* 2001, 414, 599.
- [16] Gerwin H. Gelinck, H. Edzer A. Huitema, Erik van Veenendaal, Eugenio Cantatore, Laurens Schrijnemakers, Jan B. P. H. van der Putten, Tom C. T. Geuns, Monique Beenhakkers, Jacobus B. Giesbers, Bart-Hendrik Huisman, Eduard J. Meijer, Estrella Mena Benito, Fred J. Touwslager, Albert W. Marsman, Bas J. E. van Rens, Dago M. de Leeuw, "Flexible active-matrix displays and shift registers based on solution-processed organic transistors", *Nature Material* 2004, 3, 106.
- [17] G. H. Heilmeyer, and L. A. Zaroni, "Surface studies of -copper phthalocyanine films", *J. Phys. Chem. Solids* 1964, 25, 603-611.
- [18] F. Ebisawa, T. Kurokawa, and S. Nara, "Electrical properties of polyacetylene/polysiloxane interface", *J. Appl. Phys.* 1983, 54, 3255.
- [19] K. Kudo, M. Yamashina, T. Moriizumi, *Jpn. J. Appl. Phys* 1984, 23, 130.
- [20] C. Clarisse, M. T. Riou, M. Gauneau, and M. Le Contellec, Field-Effect Transistor with Diphthalocyanine Thin Film, *Electron. Lett.*, 1988, 24, 674.
- [21] A. Assadi, C. Svensson, M. Willander, and O. Inganäs, Field-Effect Mobility of Poly(3-hexylthiophene), *Appl. Phys. Lett.*, 1988, 53, 195.
- [22] J. Paloheimo, E. Punkka, H. Stubb, and P. Kuivalainen, *Proceedings of NATO ASI, Spetses, Greece*, R. M. Mertzger, Ed., Plenum Press, New York,

- 1989.
- [23] G. Guillaud, M. Al Sadound, M. Maitrot, "Field-effect transistors based on intrinsic molecular semiconductors", *Chem. Phys. Lett.* 1990, 167, 503—506.
- [24] G. Horowitz, X. Peng, D. Fichou, and F. Garnier, Role of the semiconductor/insulator interface in the characteristics of π -conjugated-oligomer-based thin-film transistors, *Synth. Met.*, 1992, 51, 419-424.
- [25] G. Horowitz, X. Peng, D. Fichou, F. Garnier, "Role of the semiconductor/insulator interface in the characteristics of π -conjugated oligomer-based thin-film transistors", *Synth. Met.* 1992, 51, 419-424.
- [26] F. Garnier, A. Yassar, R. Hajlaoui, G. Horowitz, F. Deloffre, B. Servet, S. Ries, and P. Alnot, Engineering of Organic Semiconductors: Design of Self-Assembly Properties in Conjugated Thiophene Oligomers, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115, 8716.
- [27] F. Garnier, R. Hajlaoui, A. Yassar, and P. Srivastava, All-Polymer Field-Effect Transistors Realized by Printing Techniques, *Science*, 1994, 256, 1648.
- [28] C. D. Dimitrakopoulos, A. R. Brown, and A. Pomp, Molecular Beam Deposited Thin Films of Pentacene for Organic Field Effect Transistor Applications, *J. Appl. Phys.*, 1996, 80, 2501.
- [29] R. C. Haddon, A. S. Perel, R. C. Morris, T. T. M. Palstra, A. F. Hebard, R. M. Fleming, "C₆₀ thin film transistors", *Appl. Phys. Lett.* 1995, 67, 121-123.
- [30] Z. Bao, A. J. Lovinger, and A. Dodabalapur, Organic Field-Effect Transistors with High Mobility Based On Copper Phthalocyanine, *Appl. Phys. Lett.*, 1996, 69, 3066-3068.
- [31] Z. Bao, A. Dodabalapur, and A. J. Lovinger, Soluble and Processable Regioregular Poly(3-hexylthiophene) for Thin Film Field-Effect Transistor Applications with High Mobility, *Appl. Phys. Lett.*, 1996, 69, 4108-4110.

- [32] C. D. Dimitrakopoulos, B. K. Furman, T. Graham, S. Hegde, and S. Purushothaman, Field-Effect Transistors Comprising Molecular Beam Deposited α - ω -Di-hexyl-hexathienylene and Polymeric Insulators, *Synth. Met.*, 1998, 92, 47.
- [33] Y. -Y. Lin, D. J. Gundlach, and T. N. Jackson, High Performance Pentacene Organic Thin-Film Transistors, 54th Annual Device Research Conference Digest, 1996, 80
- [34] Y. -Y. Lin, D. J. Gundlach, S. Nelson, and T. N. Jackson, Stacked Pentacene Layer Organic Thin-Film Transistors with Improved Characteristics, *IEEE Electron Device Lett.*, 1997, 18, 606.
- [35] H. Sirringhaus, R. H. Friend, X. C. Li, S. C. Moratti, A. B. Holmes, and N. Feeder, Bis(dithienothiophene) Organic Field Effect Transistors with High ON/OFF Ratio, *Appl. Phys. Lett.*, 1997, 71, 3871.
- [36] H. Sirringhaus, N. Tessler, and R. H. Friend, Field-Effect Integrated Optoelectronic Devices Based On Conjugated Polymers, *Science* 1998, 280, 1741.
- [37] H. E. Katz, A. J. Lovinger, and J. G. Laquindanum, α - ω -Dihexylquaterthiophene: A Second Thin Film Single-Crystal Organic Semiconductor, *Chem. Mater.*, 1998, 10, 475.
- [38] Z. Bao, A. J. Lovinger, J. Brown, "New Air-Stable n-Channel Organic Thin Film transistors", *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 207-208.
- [39] D. J. Gundlach, C. C. Kuo, S. F. Nelson, T. N. Jackson, Organic Thin Film Transistors with Field Effect Mobility $> 2 \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, 57th Device Research Conference Digest, June 1999, 164-165.
- [40] Christine Videlot, Jorg Ackermann, Philippe Blanchard, Jean-Maruel Raimundo, Pierre Frere, Magali Allain, Remi de Bettignies, Eric Levillain, and Jean Roncali, "Field-effect transistors based on oligothiénylenevinylenes : Form solution Π -dimers to high-mobility organic semiconductors", *Adv. Mater.* 2003, 15, 306.

- [41] A. Facchetti, Y. Deng, A. Wang, Y. Koide, H. Sirringhaus, T. J. Marks, R. H. Friend, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000, 39, 4547.
- [42] P. R. L. Malenfant, C. D. Dimitrakopoulos, J. D. Gelorme, L. L. Kosbar, T. O. Graham, A. Curioni, W. Andreoni, "N-type organic thin-film transistor with high field-effect mobility based on a N,N'-dialkyl-3,4,9,10-perylene tetracarboxylic diimide derivate", *Appl. Phys. Lett.* 2002, 80, 2517-2519.
- [43] Tommie Wilson Kelley, Larry D. Boardman, Timothy D. Dunbar, Dawn V. Muires, Mark J. Pellerite, and Terry P. Smith, "High-performance OTFTs using surface-modified alumina dielectrics", *J. Phys. Chem. B* 2003, 107, 5877-5881.
- [44] Ali Afzali, Christos D. Dimitrakopoulos, and Tricia L. Breen, "High-performance, Solution-processed organic thin film transistors from a novel pentacene precursor", *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 8812-8813.
- [45] V. Podzrov, S. E. Sysoev, E. Loginova, V. M. Pudalov, and M. E. Gershenson, "Single-crystal organic field effect transistors with the hole mobility ~ 8 cm²/Vs", *Appl. Phys. Lett.* 2003, 83, 3504-3506.
- [46] S. Kobayashi, T. Takenobu, and S. Mori, "Fabrication and characterization of C₆₀ thin film transistors with high field-effect mobility", *Appl. Phys. Lett.* 2003, 82, 4581-4583.
- [47] Guangming Wang, James Swensen, Daniael Moses, and Alan J. Heeger, "Increased mobility from regiorregular poly(3-hexylthiophene) field effect transistors", *J. Appl. Phys.* 2003, 93 6137-6141.
- [48] Marcus Halik, Hagen Klauk, Ute Zschieschang, Gunter Schmid, Sergei Ponomarenko, Stephan Kirchmeyer, and Werner Weber, "Relationship between molecular structure and electrical performance of oligothiophene organic thin film transistors", *Adv. Mater.* 2003 15 917-922.
- [49] Vikram C. Sundar, Jana Zaumseil, Vitaly Podzorov, Etienne Menard, Robert L. Willett, Takao Someya, Michael E. Gershenson, John A. Rogers,

- “Elastomeric Transistor Stamps: Reversible Probing of Charge Transport in Organic Crystals”, *Science*, 303 1644 2004.
- [50] D. J. Gundlach, Y.-Y. Lin, and T. N. Jackson, “Oligophenyl-based organic thin film transistors”, *Appl. Phys. Lett.* 1997, 71, 3853.
- [51] Gilles Horowitz, Philippe Delannoy, “An analytical model for organic -based thin-film transistors.” *J. Appl. Phys.* 1991, 70, 469-475.
- [52] H. Akimichi, K. Waragai, S. Hotta, H. Kano, and H. Sakaki, Field-effect Transistors using alkyl substituted oligothiophenes, *Appl. Phys. Lett.*, 1991, 58(14), 1500-1502.
- [53] Xuezhou Peng, G. Horowitz, D. Fichou, F. Garnier, All-organic thin film transistors made of alpha-sexithienyl semiconducting and various polymeric insulating layers, *Appl. Phys. Lett.*, 1990, 57 (19)2013-2015.
- [54] F. Garnier, R. Hajlaoui, A. Yassar, P. Srivastava, All-polymer field-effect transistor Realized by printing techniques, *Science*, 1994, 265, 1684-1686.
- [55] Dodabalapur, H.E. Katz, L. Torsi, and R.C. Haddon, Organic field-effect bipolar transistors, *Appl. Phys. Lett.*, 1996, 68(8), 1108-1110.
- [56] A. Dodabalapur, L. Torsi, H. E. Katz, “organic transistors: Two-Dimensional transport and improved electrical characteristics” *Science*, 1995, 268, 270-271.
- [57] A.R. Brown, C.P. Jarrett, D.M. De Leeuw, M. Matters, Field-effect transistors made from solution-processed organic semiconductors, *Synth. Met.*, 1997, 88, 37-55.
- [58] D. J. Gundlach, Y.-Y. Lin, and T. N. Jackson, “Oligophenyl-based organic thin film transistors”, *Appl. Phys. Lett.* 1997, 71, 3853.
- [59] F. Ebisawa, T. Kurokawa, and S. Nara, “Electrical properties of polyacetylene/polysiloxane interface”, *J. Appl. Phys.* 1983, 54, 3255.
- [60] Dodabalapur, Z. Bao, A. Makhijia, J.G. Laquindanum, V.R. Raju, Y. Feng, H.E. Katz and Rogers, Organic smart pixels, *Appl. Phys. Lett.*, 1998, 73(2),

- 142-144.
- [61] C.J. Drury, C.M.J. Mutsaers, C.M. Hart, M. Matters and D.M. De Leeuw, Low-cost all-polymer integrated circuits, *Science*, 1998, **73** (1), 108-110.
- [62] Crone, A. Dodabalapur, Y.-Y. Lin, R.W. Filas, Z. Bao, A. LaDuca, R. Sarpeshkar, H.E. Katz & W. Li, Large-scale complementary integrated circuits based on organic transistors, *Nature*, 2000, **430**, 521-523.
- [63] D. J. Strike, M. G. H. Meijerink, and M. Koudelka-Hep, Electronic noses: a mini review, *J. Anal. Chem.*, 1999, 364, 499.
- [64] C. D. Dimitrakopoulos, S. Purushothaman, J. Kymissis, A. Callegari, and J. M. Shaw, Low-Voltage Organic Transistors on Plastic Comprising High-Dielectric Constant Gate Insulators, *Science*, 1999, 283, 822.
- [65] Chin-Tsou Kuo, Shou-Zheng Weng, Rung-Lung Huang, "Field-effect transistor with polyaniline and poly(2-alkylaniline) thin film as semiconductor" *Synth. Met.* 1997, 88, 101.
- [66] E. J. Meijer, D. M. De Leeuw, S. Setayesh, E. Van Veenendaal, B.-H. Huisman, P. W. M. Blom, J. C. Hummelen, U. Scherf And T. M. Klapwijk, "Solution-processed ambipolar organic field-effect transistors and inverters", *nature materials*, 2003, 2, 678.
- [67] D. J. Gundlach, Y.Y.Lin, and T. N. Jackson, "Oligophenyl-based organic thin film transistors", *Appl. Phys. Lett.* 1997, 71, 3853.
- [68] Reid J. Chesterfield, Christopher R. Newman, Ted M. Pappenfus, Paul C. Ewbank, Michael H. Haukaas, Kent R. Mann, Larry L. Miller, and C. Daniel Frisbie, "High electron mobility and ambipolar transport in organic thin film transistors", *Adv. Mater.* 2003, 15, 1278.
- [69] J. A. Rogers, Z. Bao, V. R. Raju, "Nonphotolithographic fabrication of organic transistors with micron feature sizes", *Appl. Phys. Lett.* 1998, **72**, 2716
- [70] Jian Zhang, Jun Wang, Haibo Wang, and Donghang Yan, Organic thin-film transistors in sandwich configuration, *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **84**, 142-144

- [71] Jun. Wang, Haibo. Wang, Xuanjun Yan, Haichao Huang, Donghang Yan, Organic heterojunction and its application for double channel field-effect transistors, *Appl. Phys. Lett.* 2005, 87, 090537.
- [72] C. D. Dimitrakopoulos, and D. J. Mascaró, *IBM J. RES. & DEV.* 2001, 45, 11-23
- [73] J. A. Rogers, Z. Bao, A. Dodabalapur, and A. Makhija, *IEEE Electron Device Letters* 2000,21(3),100
- [74] H. E. A. Huitema, G. H. Gelinck, J. B. P. H. van der Putten, K. E. Kuijk, C. M. Hart, E. Cantatore, P. T. Herwig, A. J. J. M. van Breemen, D. M. de Leeuw, *Nature*, plastic transistors in active displays, 2001, 414, 599
- [75] Cheap and cheerful circuits, *Nature*, 2000,407, 442-444.
- [76] Gilles Horowitz, Organic thin film transistors: From theory to real devices, *J. Mater. Res*, 2004, 19, 1946-1962.
- [77] R. A. Street and A. Salleo., Contact effect in polymer transistors, *Appl. Phys. Lett.* 2002, 81, 2887-2889
- [78] Yueh-Lin Loo, Takao Someya, Kirk W. Baldwin, Zhenan Bao, Peter Ho, Ananth Dodabalapur, Howard E. Katz, John A. Rogers, Soft, conformable electric contacts for organic semiconductor: High-resolution plastic circuits by Lamination, *PNAS*, 2002, 99, 1052-1056.
- [79] 施敏, “半导体器件物理与工艺”第二版, 苏州市: 苏州大学出版社, 2002, 182.
- [80] L. Burgi, T. J. Richards, R. H. Friend, and H. Sirringhaus, “Close look at charge carrier injection in polymer field-effect transistors”, *J. Appl. Phys.* 2003, 94, 6129-6137..
- [81] Hisao Ishii, Kiyoshi Sugiyama, Eisuke Ito, and Kazuhiko Seki. “Energy level alignment and interfacial electronic structures at organic/metal and organic /organic interfaces” *Adv. Mater.* 1999, 11, 605-625
- [82] L. Torsi, A. Dodabalapur, and H. E. Katz, “An analytical model for short-channel organic thin-film transistors”, *J. Appl. Phys.* 1995, 78,

1088-1093.

- [83] Gilles Horowitz, Riadh Hajlaoui, Denis Fichou, and Ahmed El Kassmi, "Gate voltage dependent mobility of oligothiophene field-effect transistors", *J. Appl. Phys.*, 1999, 85, 3202-3206
- [84] Hagen Klauk, Gunter Schmid, Wolfgang Radlik, Werner Weber, Lisong Zhou, Chris D. Sheraw, Jonathan A. Nichols, Thomas N. Jackson, "Contact resistance in organic thin film transistors", *Solid-State electronics*, 2003, 47, 297-301.
- [85] Kannan Seshadri, C. Daniel Frisbie, "Potentiometry of operating organic semiconductor field-effect transistor", *Appl. Phys. Lett.*, 2001, 78, 993-995.
- [86] V. Podzoro, V. M. Pudalov, M. E. Gershenson, "Field-effect transistors on rubrene single crystals with parylene gate insulator" *Appl. Phys. Lett.* 2003, 82, 1739-1741.
- [87] R. Hajaoui, G. Horowitz, F. Garnier "Improved Field-effect mobility in short oligothiophenes: Quaterthiophene and Quinquethiophene", *Adv. Mater.*, 1997, 9, 398-391.
- [88] J. wang, D. J. Gundlach, C. C. Kuo, T. N. Jackson, "Improved contacts for organic electronic devices using self-assembled charge transfer materials", *41st Electronic materials conference digest* 1999, 16.
- [89] H. Klauk 美国专利 US 6806124 B2
- [90] Jun Wang, Haibo Wang, Jian Zhang, Xuanjun Yan, and Donghang Yan, "Organic thin-film transistors with improved characteristics using lutetium bisphthalocyanine as a buffer layer", *J. Appl. Phys.*, 2005, 97, 026106.
- [91] George Maltezos, Robert Nortrup, Seokwoo Jeon, Jana Zaunseil, John A. Rogers, "Tunable organic transistors that use microfluidic source and drain electrodes" *Appl. Phys. Lett.*, 2003, 83, 2067-2069.

第二章 OTFTs 中 M-S 接触电阻的 TLM 法提取

§ 2.1 TLM 法介绍

§ 2.1.1 研究背景

1992 年, S. Luan 等第一次用 Transfer-Line Method (TLM)给出了 α -Si:H 晶体管 Metal-Semiconductor 间的接触电阻, 并对其性质给予了详细的讨论^[1]。2003 年, T. N. Jackson 组首先将 TLM 方法引入到 Pentacene-OTFTs 中, 提取了 M-S 间的接触电阻^[2], 同时对不同金属 (Au, Pd), 不同的构型 (TC, BC) 的 OTFTs 的接触电阻性质进行了讨论, 认为接触电阻不仅依赖于源漏电极金属和器件构型的选择, 而且还与源漏电压和栅极电压有很强的依赖性^[3]。

§ 2.1.2 基本假设

TLM 法测量 OTFT 的接触电阻是建立在以下三条基本假设的基础上

- 1) OTFT 器件源漏电极间的总电阻由接触电阻和沟道电阻组成;
- 2) 沟道电阻与沟道长度成正比;
- 3) 各个不同沟道长度的器件间性质均匀, 具有可比性。

其中第三条假设保持各个器件具有均匀性和可比性最为关键。它对测试器件的制备提出了很高的要求。

TLM 法实际上是利用图解法提取接触电阻:

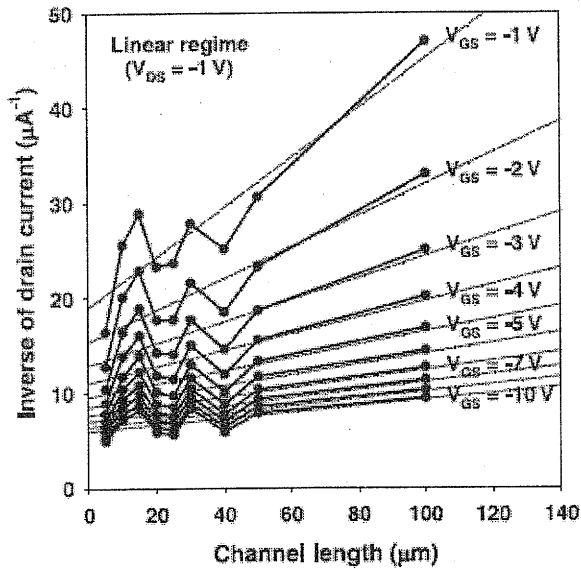
$$R_t = R_c + R_{ch(L)} \times L$$

R_t : 总电阻, R_c : 接触电阻, $R_{ch(L)}$: 单位沟道长度电阻, L : 沟道长度。

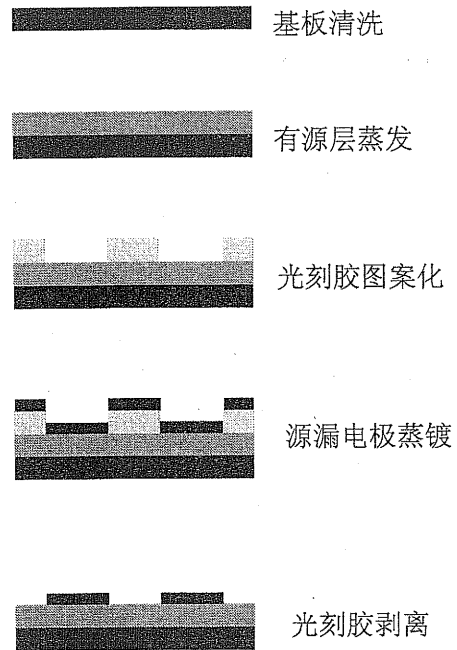
此时, R_t 与 L 是变量, 截距给出接触电阻。

§ 2.1.3 基本提取方法

在同一个基板上制备不同沟道长度的系列器件。测量线性区电学性质, 提取各个器件的线性区总电阻 (源漏电压(V_D)应在输出特性曲线的线性区范围)。在总电阻—沟道长度图上, 对相同栅压的总电阻进行线性拟合, 外推沟道至长度至零, 得到接触电阻。(参见图 2.1^[2])



2.1 接触电阻提取示意图



2.2 器件制备流程示意图

本章我们将讨论接触电阻的性质以及影响,为后面的 M-S 接触电阻改善打下基础。

§ 2.2 器件制备过程

§ 2.2.1 研究背景

文献中报道的 TLM 法提取接触电阻的测试器件大都采取底接触构型,原因在于制备简单,复杂的源漏电极图案化可以直接在无机绝缘膜上进行,避免了有机半导体与图案化过程中有机溶剂的直接接触所导致的有机半导体的性质降低甚至失效。但如前面所述(第一章),底接触构型器件中产生 M-S 接触势垒的原因比顶接触构型更为复杂,不同基底(绝缘膜和金属电极)上的有机膜生长行为不同,交界处更为复杂^[4]。因此,我们很难对其原因进行区分。另一方面,顶接触构型器件则对器件的制备工艺提出了更高的要求,如何避免有机薄膜在图案化源漏电极中化学溶剂的污染一直没有很好的解决方案。因此,一些研究组采用漏板来进行金属电极的图案化(包含一系列长度的源漏电极),^[5]但众所周知,漏板的精度很有限,通常在 100 μm 以上,同时不适合于实用性器件的制备。2003 年,John A. Rogers 利用类似微接触打印的方法(soft contact lamination)制备顶接触型的 Au 电极,达到了很高的精度(5 μm 的沟道长度)^[6],并避免了有机溶剂于有源层 Pentacene 的直接接触。本论文中我们采用传统的光刻法来对 Au 电极的图案化,采用垫加保护层的办法避免图案化过程中有机溶剂与有源层的直接接触,成功制备了一系列具有不同沟道长度的高精度的顶接触构型 OTFTs 器件。从而通过传统的光刻的方法实现了了顶电极 OTFT 的接触电阻的定量提取,从而为研究 OTFT 中金属和有机半导体的接触提供了新的途径。

§ 2.2.2 器件制备过程(以 CuPc 作有源层为例)

掩模板为五个沟道长度的工字型金属 Cr 板,长度分别为 5 μm , 10 μm , 25 μm , 50 μm 和 100 μm , 器件宽度为 1000 μm 。具体的工艺步骤分为以下几个部分:

基板清洗:

经过切割的热氧化 SiO₂ 基板(厚度为 150nm,重掺杂的单晶硅作衬底和栅极)

和反应性磁控射频溅射的 Ta_2O_5 (厚度为 300nm), 分别用酒精, 丙酮淋洗三次, 再用去离子水淋洗, 高纯氮气吹干后置于烘箱中 100°C 烘干备用。

有源层蒸发:

采用真空气相沉积的方法。基板温度为 150°C, CuPc 薄膜的厚度和蒸发速度由石英晶振薄厚测试仪控制。CuPc 样品是从美国的 ALDRICH 公司购买的, 并且使用前通过真空升华的方法经过 3 次纯化。CuPc 的厚度为 30nm, 蒸发速度为 $1\text{Å}/\text{s}$, 背景真空为 $3-1 \times 10^{-4}\text{Pa}$ 。

光刻胶图案化:

我们采用旋涂法涂覆 RZJ-304 型正性光刻胶, 厚度约 $1\mu\text{m}$ 。烘箱中 90°C 烘干后, 深紫外曝光 15 秒, 浸入 0.4% 的 NaOH 溶液 (显影液) 中显影 40 秒。去离子水淋洗三次, 高纯氮气吹干。置于烘箱中于 110°C 烘干 15 分钟。

源漏金属电极的蒸镀:

采用真空热蒸发法蒸镀。原料为 $\Phi 0.3$ 的高纯 Au 丝, 蒸镀的本底真空为 $8.0 \times 10^{-4}\text{Pa}$, Au 电极厚度为 40nm。

光刻胶的剥离:

原理如图 2.3 所示。去胶后, 经丙酮, 酒精, 去离子水淋洗, 氮气吹干后, 烘箱中 100°C 烘干。最后, 器件在真空中 ($7.5 \times 10^{-4}\text{Pa}$) 经 120°C 退火 3 小时以去除残余水分和溶剂。

§ 2.3 接触电阻提取实例

我们以顶接触构型的 CuPc-OTFTs 为例, 介绍如何利用 TLM 法提取源漏电极与 CuPc 有源层间的接触电阻。

§ 2.3.1. 输出特性曲线的测试

线性区测试的源漏电压 V_D 扫描范围为 $0 \sim -5\text{V}$ (扫描点为 50 个), 以保证器件工作于线性区范围。栅压 V_G 扫描范围是 $0 \sim -50\text{V}$, 步长为 10V。(图 2.4 下图)

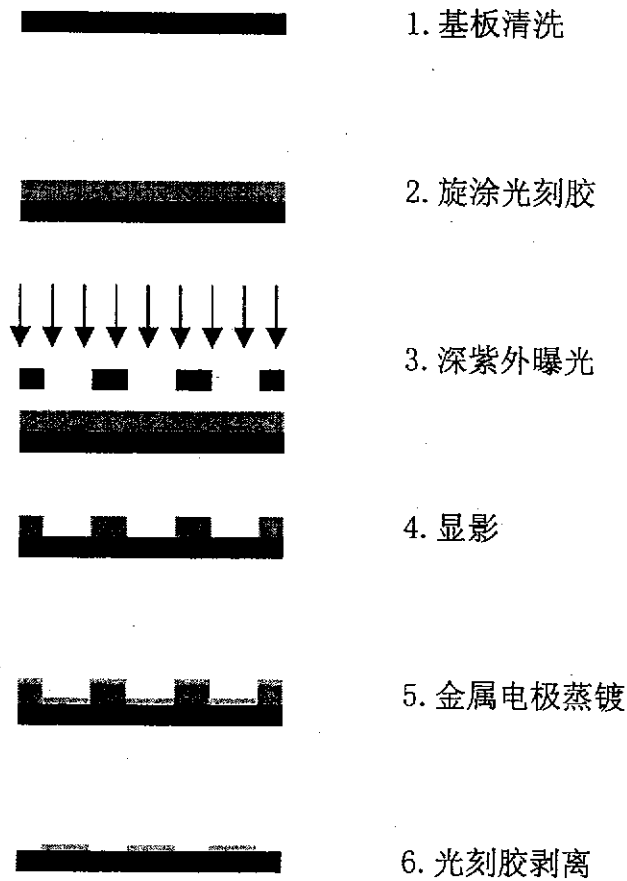


图 2.3 剥离法原理示意图

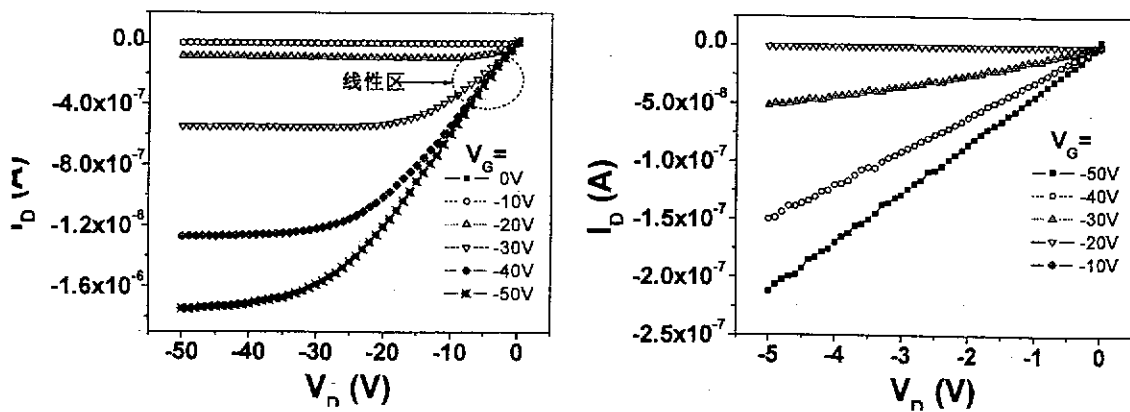


图 2.4 CuPc OTFTs 输出特性曲线 ($100\mu\text{m}$ 沟道)。上图为标准的输出特性曲线 (其中的线性区用点线画出), 下图为线性区的输出特性曲线。

§ 2.3.2. 总电阻的提取

在图 2.4 的线性区输出特性曲线中, 例如取 V_G 为 -50V 的测试曲线。进行线性拟合, 求得其斜率。再转化为电阻即为器件在 -50V 栅压下线性区的总电阻。

§ 2.3.3. 接触电阻的提取

将提取的各个栅压下不同沟道长度的总电阻与沟道长度作图, 并将相同栅压的总电阻进行线性拟合。由于沟道电阻与沟道长度成正比且总电阻由沟道电阻与接触电阻组成, 因此将拟合的直线进行外推, 沟道长度为零时, 即得到接触电阻 (图 2.5)。由此, 我们得到 SiO_2 基板上 CuPc OTFTs 中源漏电极与 CuPc 有源层 (M-S) 间的接触电阻, 如表 2.1 中所示。

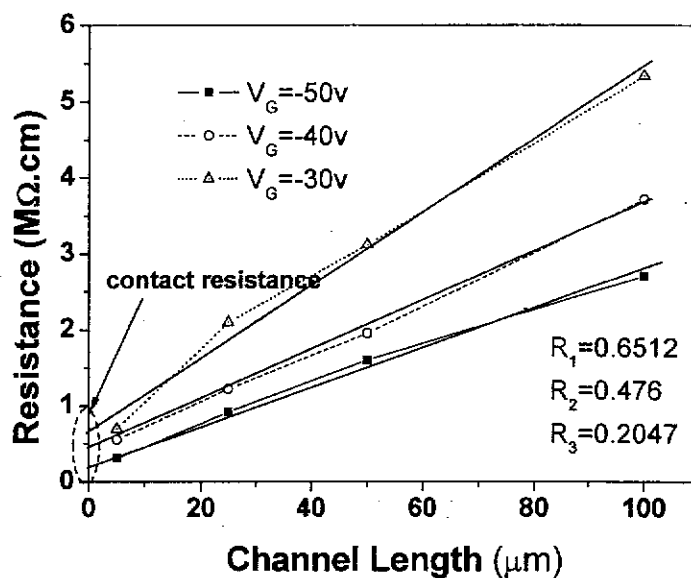


图 2.5 接触电阻的提取, 总电阻—沟道长度图

表 2.1 CuPc—OTFTs 接触电阻

栅压 V_G (V)	-30V	-40V	-50V
接触电阻 (MΩ.cm)	0.6512	0.476	0.2047

§ 2.4 迁移率的接触电阻修正

§ 2.4.1 背景

由图 2.5 中可以看出,接触电阻在低栅压和短沟道时在总电阻中所占比例是很大的。通常 OTFTs 电流—电压公式(第一章公式 1.1 和 1.2)中未考虑接触电阻,认为所有源漏电压 V_D 全加在有源层沟道上是不合适的。这导致由公式 1.1 和 1.2 所推导出的迁移率实际是在一个小于实际 V_D 的条件下得出的,尤其是线性区迁移率的偏差很大。(注:按照 1.1,线性区迁移率与 V_D 成反比,因此实际上我们通常高估了 V_D ,导致提取的表观迁移率要低于有机半导体的本征迁移率。)

§ 2.4.2. OTFTs 中迁移率修正的原理

按下面的图 2.6 所示,我们将界面污染与金属蒸发时的有机膜灼烧, M-S 间接触势垒和有源层电极下面垂直方向的空间电荷区统统归结于接触电阻。因此,源漏电极间的电阻可以简单分为沟道电阻和接触电阻。

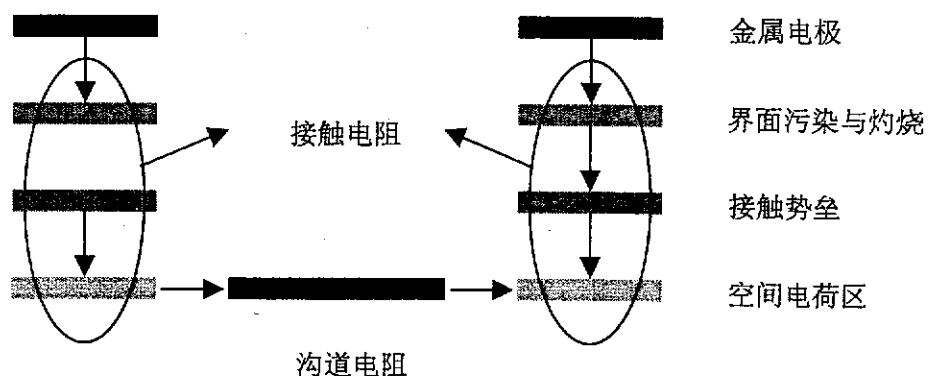


图 2.6 OTFTs 中接触电阻示意图

源漏电压 V_D 可以分为沟道电阻上的电压降 (V_{ch}) 和接触电阻上的电压降 (V_c), 且有如下关系:

$$V_D = V_{ch} + V_c \quad (2.1)$$

我们将某一栅压接触 V_G 下的总电阻分为沟道电阻和接触电阻, 分别求得上

面的电压降, 将沟道电阻的电压降 V_{ch} 带入公式 1.1, 即可得到进行了接触电阻修正的迁移率。

§ 2.4.3. 迁移率的接触电阻修正

我们分别对 $\text{SiO}_2, \text{Ta}_2\text{O}_5$ 作绝缘膜的 CuPc-OTFTs 器件进行了迁移率的接触电阻修正, 同时对阈值电压和开启电压进行了考察。

开启电压 V_{so} : 文献^[7]定义为转移特性曲线上待考查的 V_D 上电流最低点的栅极电压。一般认为不随温度变化, 是比阈值电压更好的参考参数。

a. SiO_2 基板上修正结果:

表-2.2 SiO_2 基板接触电阻修正结果

沟道长度 (μm)	5	10	25	50	100
线性区迁移率 ($\times 10^{-2} \text{cm}^2/\text{V.s}$)	1.71	2.085	2.46	2.855	2.897
修正的线性区迁移率 ($\times 10^{-2} \text{cm}^2/\text{V.s}$)	2.479	2.549	2.63	2.89	3.04
饱和区迁移率 ($\times 10^{-2} \text{cm}^2/\text{V.s}$)	2.67	2.775	2.73	2.92	3.18
阈值电压 V_T (V)	-11.25	-12.5	-12.56	-12.8	-12.56
开启电压 V_{so} (V)	-1.5	-2.0	-1.8	-2.0	-2.4

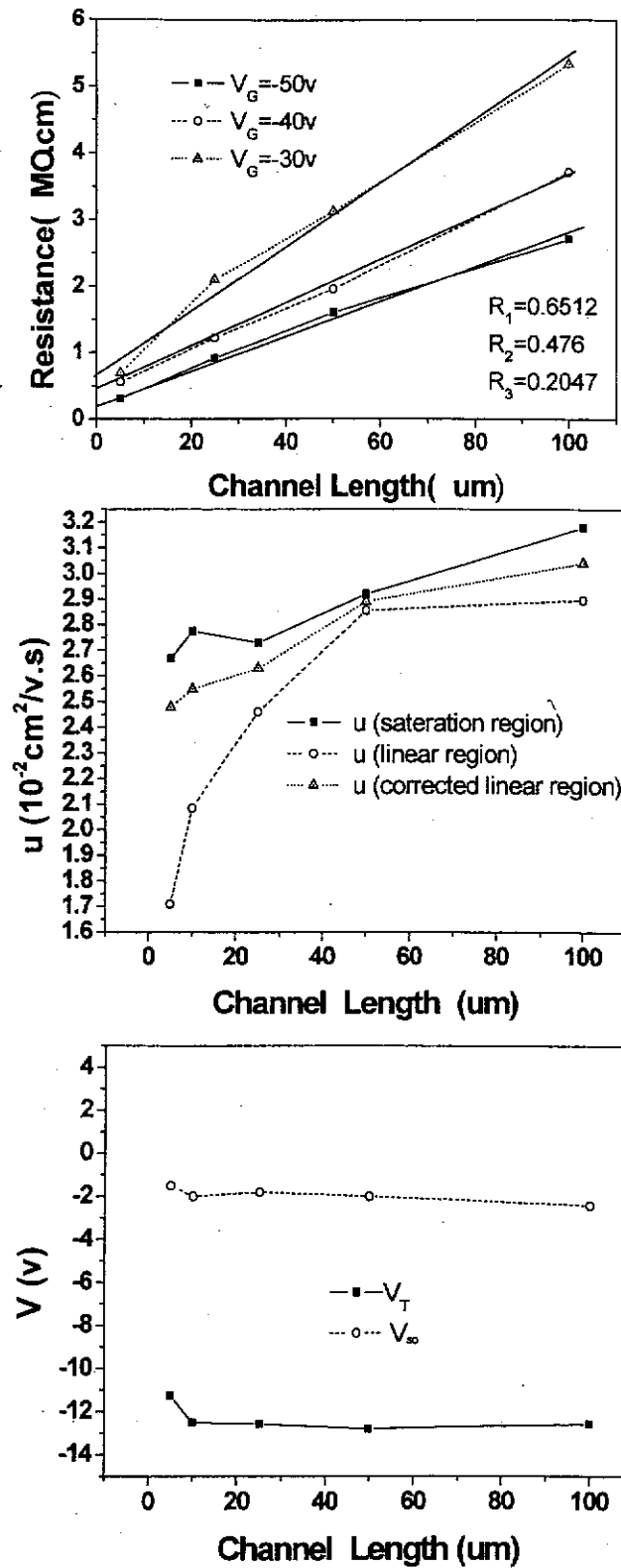


图 2.7 SiO_2 基板上迁移率的接触电阻修正
 上图接触电阻提取, 中图迁移率修正,
 阈值电压与开启电压与沟道长度关系

由图 2.7 和表 2.2 可以看出如下规律:

1. 所有迁移率随沟道长度增大都表现出增加趋势。
2. 饱和区迁移率大于线性区迁移率, 且随沟道长度增大而差别减小。
3. 修正后的迁移率处于线性区迁移率与饱和区迁移率之间。
4. 阈值电压与开启电压随沟道长度变化的变化不大, 在误差范围之内。

b. Ta₂O₅ 基板上修正结果:

表 2.3 Ta₂O₅ 基板接触电阻修正结果

沟道长度 (μm)	5	10	25	50	100
线性区迁移率 ($\times 10^{-2} \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)	0.981	1.359	2.187	2.69	2.72
修正的线性区迁移率 ($\times 10^{-2} \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)	1.625	2.296	2.447	2.876	2.91
饱和区迁移率 ($\times 10^{-2} \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)	2.17	2.73	3.05	3.27	3.32
阈值电压 V_T (V)	-13.16	-13.6	-13.34	-13.8	-13.45
开启电压 V_{so} (V)	-5.1	-5.30	-5.25	-5.8	-5.6

由表 2.3 和图 2.8, 我们可以发现与前面相同的规律:

1. 所有迁移率随沟道长度增大都表现出增加趋势。
2. 饱和区迁移率大于线性区迁移率, 且随沟道长度增大而差别减小。
3. 修正后的迁移率处于线性区迁移率与饱和区迁移率之间。
4. 阈值电压与开启电压随沟道长度变化的变化不大, 在误差范围之内。

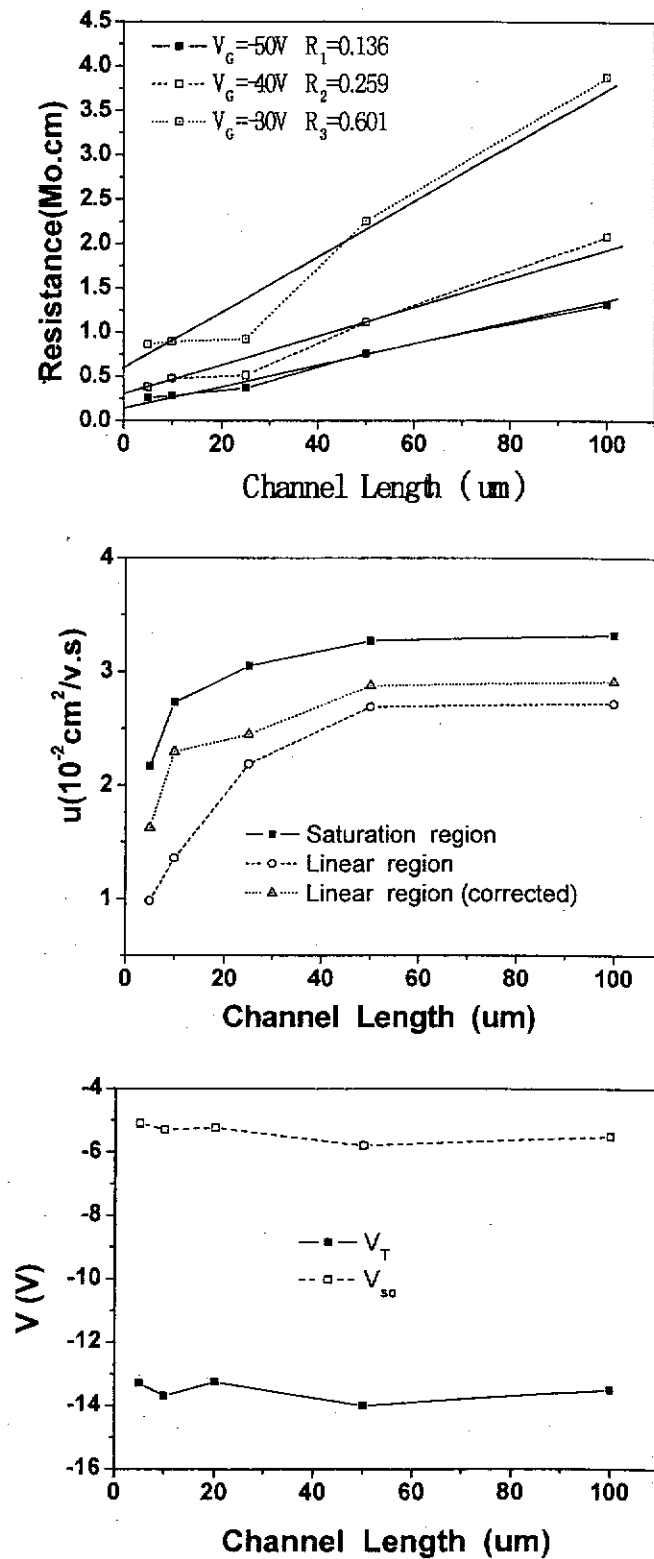


图 2.8 Ta_2O_5 基板上迁移率的接触电阻修正, 上图接触电阻提取, 中图迁移率修正, 下图阈值电压与开启电压与沟道长度关系

§ 2.5. 结果与讨论

§ 2.5.1. OTFTs 中接触电阻的单位

一般而言, 电阻的单位应该是 Ω , 但考虑到 OTFTs 中器件源漏电极的宽度各不相同, 故通常采用归一化的宽度, 定义接触电阻单位是 $\Omega\cdot\text{cm}$, 即厘米宽度的电阻。

严格讲, 接触电阻应归一化接触面积, 但实际上接触面积很难界定。如底接触构型中, 接触面积应定义为源漏电极的侧面积, 但由于涉及接触部位可能的孔洞和低迁移率区域, 归一化接触面积意义不大。对顶接触构型而言, 接触面积不能简单定义成源漏电极的面积, 显然接近沟道处的电极的注入效率要高于远离沟道处的电极, 否则简单增加电极面积足以改善 M-S 间的接触。我们采用比较通用的 $\Omega\cdot\text{cm}$ 作为接触电阻的单位。

§ 2.5.2. OTFTs 中接触限制的概念

有机电子学中, 接触限制较多的出现于 OLED 中, 指金属电极与有机半导体间的接触带来的影响超过了半导体的本体影响, 通常薄膜, 金属与半导体接触性质不好时容易产生接触限制。

OTFTs 中, 由于长久以来一直没有将接触效应与其他因素区分开, 加上器件性质的影响因素太多, 不同研究组的结果相差甚远, 接触限制一直被忽略。2003 年, H. Sirringhaus^[8] 等提出将接触电阻等于沟道电阻定义为接触限制的临界点, 由此定义接触电阻的特征沟道长度作为短沟道效应的界限。

定义接触电阻的特征沟道长度 $L_c = ne\mu R_c$, 即 $R_c = R_{ch}$ 时的沟道长度。 $L > L_c$ 时, 器件主要显示半导体本体性质; $L < L_c$ 时, 器件主要显示接触的性质即接触限制的行为, 如 V_G 对 I_D 调制作用主要体现为 V_G 对 R_c 的调制。

一般 R_c 范围是 $10\text{k}\Omega\cdot\text{cm}$ - $10\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ 之间, $R_c < 50\text{k}\Omega\cdot\text{cm}$ 可被认为接触极好。我们按照上述概念来推算 CuPc-OTFTs 的等效沟道长度: 我们通常的 CuPc 顶接触器件, 其器件参数如下

$$\mu = 2.2 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{v.s}, \quad R_c = 0.20 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm},$$

$$n = C_{ix} V_G = 7.18 \times 10^{12} / \text{cm}^2 \quad (V_G \text{ 为 } -50 \text{ v 时})$$

求得特征沟道长度 $L_c = ne\mu R_c = 50.6 \mu\text{m}$

即当器件沟道长度小于 $50.6 \mu\text{m}$ 时，器件性质受接触的影响很大。因此在短沟道和高迁移率器件中，接触限制是较为普遍的现象。从图 2.7 和 2.8 中我们同样可以看到，沟道长度大于 $50 \mu\text{m}$ 时，器件的迁移率趋于平缓，变化很小，而低于 $50 \mu\text{m}$ 时，迁移率曲线很陡峭。同时，也可以看出我们光刻法制备的顶接触构型器件的接触电阻范围一般在 $100 \text{K}\Omega$ — $700 \text{K}\Omega$ 之间，基本处于正常范围。

§ 2.5.3. 栅压 V_G 对接触电阻的影响

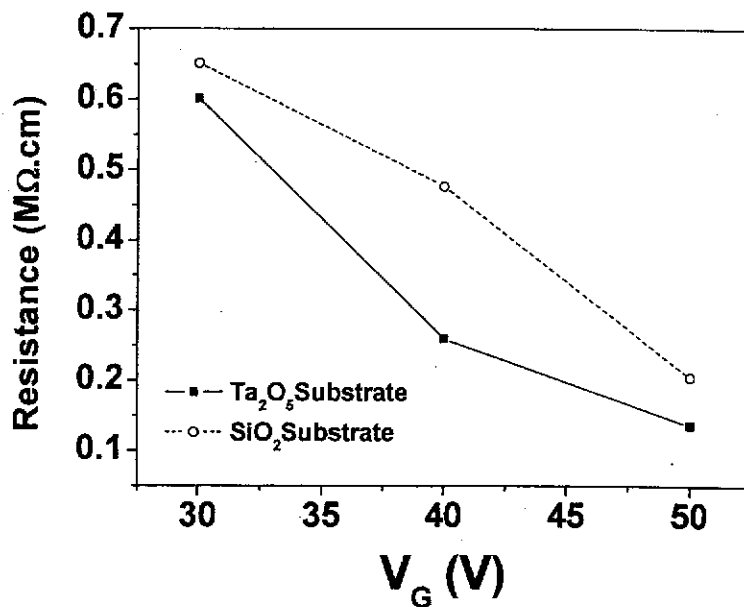


图 2.9 接触电阻—栅压变化

由图 2.9 可以看出，基本上随栅极电压增大，接触电阻随之降低。由于我们所得到的数据较少，很难从中找到更为清晰的规律。但我们仍可以作一些定性的探讨。

我们知道接触电阻由三部分组成—金属电极与有机膜间的界面污染和热烧灼，界面势垒以及空间电荷区。（详细解释可参见后面的金属—半导体接触模型

介绍)

界面污染与热烧灼 一般认为是一层阻隔层,通常情况下可以理解为是一个不变量。(是与器件制备工艺相关的量)

界面势垒 通常理解为一个 Schottky-Mott 势垒,即金属的费米能级与半导体层的最高占据分子轨道(HOMO, P 型材料中)或最低未占据分子轨道(LUMO,N 型材料中)的差值所导致的载流子输运的能量壁垒。

总的 Schottky 二极管电流密度方程 (Bethe 的热电子发射理论)^[9]

$$J = J_0 \left[\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right]$$

$$\text{其中 } J_0 = A^* T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_B}{kT}\right) \quad (2.1)$$

可见电流随加在界面处的电压的增加呈指数增长。从漂移扩散理论中也可以得出类似结论。总之,在界面势垒部分,随 V_G 的增加,电流密度增加,接触电阻降低。

空间电荷区^[9]由于有机膜很薄,而上面承载的电场强度很大,已经达到空间电荷限制电流区域。因此电流密度遵循空间电荷限制电流(SCLC)方程。

$$J = \frac{9}{8} \varepsilon^* \varepsilon_0 \mu E^2 / L \quad (2.2)$$

同样电流密度随空间电荷区厚度减小而增大,随电场强度增加而呈二次方增长。因此,随栅极电压的增加,电流密度呈二次方增长,接触电阻随之减小。

注意

以上仅仅是简单的定性讨论,实际上源漏电压 V_D 和栅源电压 V_G 在接触界面和空间电荷区的分配很难区分,同时公式 2.1 和 2.2 通常适用于比较理想的情况,如 2.1 要求没有界面态,界面偶极和镜像力的影响。2.2 是在体相完全没有陷阱态时才适用,但总体的趋势还是明显的,即电压增加,接触电阻减小。

另外, V_G 在器件各层的分配还与制备工艺息息相关, 绝缘层性质以及有机—绝缘层界面性质甚至栅极金属的选择都影响到阈值电压, 从而对电压的分配产生决定性作用。有文献^[2]称接触电阻随栅压增加而减小的现象为“栅压调制掺杂”。

§ 2.5.4. 接触电阻对迁移率的影响

由前面图 2.7 和 2.8 以及表 2.2 和 2.3 我们可以看出如下的变化趋势:

- 1) 所有迁移率随沟道长度增大都表现出增加趋势。
- 2) 饱和区迁移率大于线性区迁移率, 且随沟道长度增大而差别减小。
- 3) 修正后的迁移率处于线性区迁移率与饱和区迁移率之间。

我们界定源漏电极间的总电阻由沟道电阻和接触电阻构成, 由于器件是同时制备在同一基板上, 因此迁移率随沟道长度增大的增加趋势显然是接触电阻所导致(沟道长度变化已经由器件的宽长比所包含和归一化), 这也是 TLM 法的精髓。随沟道长度增大, 接触电阻在总电阻中所占比例逐渐降低, 影响随之减弱, 器件逐渐由较短沟道长度的接触限制转变为体相限制(这是相对接触限制而言, 另外还可分为有机—绝缘层界面, 半导体体相性质等)。从前面的接触限制标准可以看出, 我们的 CuPc-OTFTs 在沟道长度大于 $50\mu\text{m}$ 时转入非接触限制, 迁移率随沟道长度增大而增加的趋势明显减小。

输出特性曲线的线性区指 $V_D < V_G - V_T$ 部分(参见图 2.4 的上图), 一般是 V_D 很小的区域。由图 2.10 可以观察到 V_D 低于 2V 时, 输出曲线有明显的弯曲, 这个现象在非晶硅晶体管中也经常发生, 这种线性区的非欧姆行为一般被认为是 M-S 间的接触势垒所致^[10]。通常导致线性区的电流下降, 由此导致所测得的器件表观迁移率降低于有机半导体的本征迁移率。饱和区迁移率一般对接触电阻不敏感^[11], 因此线性区迁移率普遍低于饱和区迁移率。拟合直线与源漏电流(I_D)为零的坐标轴的交点可以简单理解为 V_D 在 M-S 接触界面的电压降。随沟道长度增加, 并非接触电阻减小, 而是接触电阻在总电阻中所占比重降低, 其影响也减弱, 线性区迁移率与饱和区迁移率的差别也减小。

经过接触电阻修正的线性区迁移率明显大于实测的表观迁移率,但仍低于饱和区迁移率。一般认为饱和区工作的器件对接触电阻不很敏感^[11],因此理论上若没有其它影响因素,经过修正的线性区迁移率应与饱和区迁移率相等,同时应与沟道长度没有关系。事实上我们的试验结果显示,不仅修正后的线性区迁移率略低于饱和区迁移率,而且仍表现出与沟道长度的正向相关性。我们认为下面三个因素会对修正结果产生偏差:

- 1) 不同沟道长度器件在输出特性测试时采用了相同的条件,导致不同器件在接触部位的电压分配不同,接触电阻随之变化,简单认为系列沟道长度的测试器件接触电阻相同会产生误差。
- 2) 线性区迁移率和饱和区迁移率提取自不同曲线(分别来自传输曲线和转移曲线),而试验发现通常传输曲线上的电流要小于同种情况下的转移特性曲线,可能源于不同的界面态填充方式。因此,即便没有接触电阻的影响,所测得的线性区迁移率也会小于饱和区迁移率。
- 3) 短沟道效应的影响:尽管接触电阻是短沟道效应中的重要因素,但其它因素,如源漏电极间的强电场导致的载流子速度饱和效应,沟道变短效应以及其它寄生电阻,电容的影响,同样会对器件性质产生难以预计的影响。

我们在不同的绝缘膜(SiO_2 和 Ta_2O_5)上得到的近乎相同的结果显示接触性质是材料与金属间的比较本征的性质,它严重影响了器件的性能和对器件以及材料性质的评估。我们认为修正后的迁移率更为接近材料的本征迁移率,对以后有机半导体材料的筛选有很大帮助。同时通过测试接触电阻,可以使我们了解 M-S 接触改进的上限。

§ 2.5.5. TLM 法的局限性

TLM 法的局限性主要在于它的几条基本假设是否满足

1. 器件源漏电极间的总电阻由接触电阻和沟道电阻组成。
2. 沟道电阻与沟道长度成正比。

3. 各个不同沟道长度的器件间的性质均匀。

我们界定的接触电阻实际包含多个部分, 其中空间电荷区和界面污染与热灼烧明显不属于通常所理解的接触电阻范围。当这两部分所占比重偏大时, 可能对整个器件性质的变化产生难以预料的影响。

当沟道长度很短时, 不仅很多短沟道行为出现 (指不满足缓变沟道假设的情况, 或者说沟道的二维传输), 而且由于我们所生长的 CuPc 薄膜是多晶膜, 晶粒尺寸多接近或超过 $1\mu\text{m}$, 因此沟道长度在微米量级时, 晶界在沟道内的不均匀分布会导致沟道电阻与沟道长度不成正比。这可能是我们对 $5\mu\text{m}$ 和 $10\mu\text{m}$ 器件进行迁移率修正结果不是很好的原因。

Horowitz 认为 TLM 法最大的问题在于各个器件间的可比性。由于 OTFTs 目前仍处于实验室阶段, 其工艺控制不像工业生产一样严格精准, 器件制备多少会出现可比性的偏差^[5]。

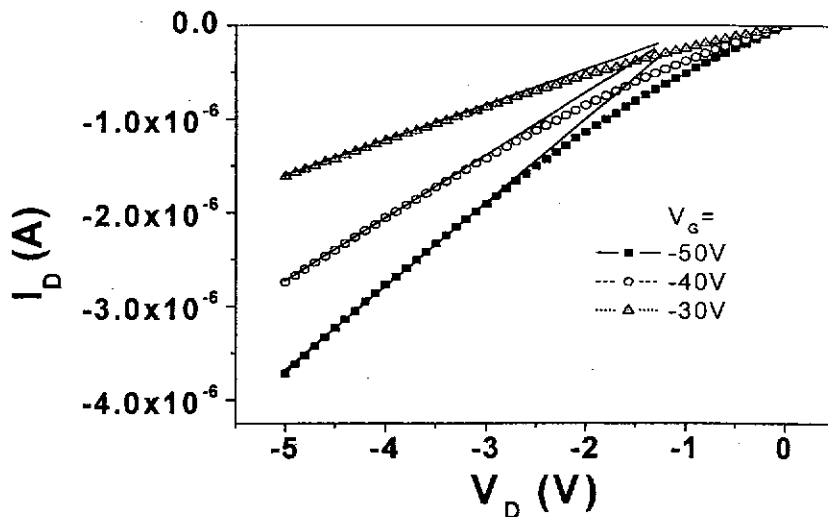


图 2.10 短沟道器件 ($10\mu\text{m}$) 的接触限制

另外, TLM 法原则上只适用于从线性区提取接触电阻。同时对于 M-S 间 Schottky 势垒较大的接触 (如 Cr, Al 等), 线性区的选择有一定随意性 (参见图 2.10)。饱和区的接触电阻毕竟没有直接的提取手段, 简单认定饱和区接触电阻与线性区相同还缺乏直观的证据, 尽管从理论上讲没有问题。

尽管存在种种局限性, TLM 法仍不失为一个简单有效的提取接触电阻的方

法, 对我们理解 OTFTs 的微观物理图景, 建立器件模型以利于集成器件的模拟都极有帮助。

§ 2.5.6. 双酞菁缓冲层改善 M-S 接触的例子

我组在 2005 年报道了新的顶接触构型 OTFTs 器件, 通过在金属电极与有源层间引入薄层双酞菁 (LuPc₂) 以改进 M-S 间的接触^[12]。这里我们将对引入缓冲层前后的接触电阻进行提取和比较。

器件制备基本与前面所述相同, 只是在光刻胶图案化后, Au 电极蒸镀前, 常温蒸发一薄层双酞菁, 同样采取剥离的方法得到图案化的金属电极, 同时保证双酞菁仅仅局限在电极下面。(即同时完成电极和双酞菁的剥离工艺图案化, 参见图 2.11 的器件制备流程)

由表 2.4 和图 2.12 对比可知, 引入双酞菁作为缓冲层后, 器件的接触电阻有了明显的减小。

由于双酞菁是电导率很高的有机材料^[13], 类似有机导体, 引入到源漏电极和有源层间可以有效降低 M-S 间的注入势垒, 同时双酞菁的分子体积较大, 被限制在接触区域后, 在外加电场作用下不会发生类似 FeCl₃ 或 I₂ 等小分子掺杂剂 (用于改善 M-S 间的接触) 随电场作用而迁移的现象^{[14],[15]}, 关态电流 I_{off} 仍保持在很低水平。(低于 10⁻¹⁰A)

这启示我们能否利用高电导, 较大分子体积的有机材料作为金属电极与有机半导体间的缓冲层, 改善 M-S 间的接触性质, 进而改善和优化有机电子器件的性质。这正是后两章所要讨论的问题。

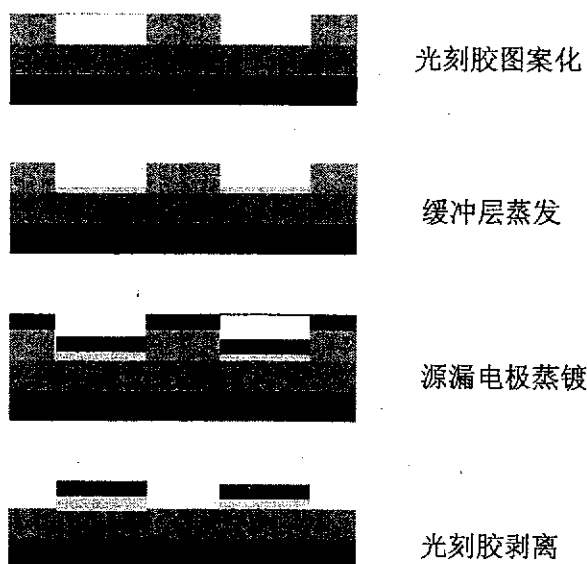


图2.11器件制备流程图

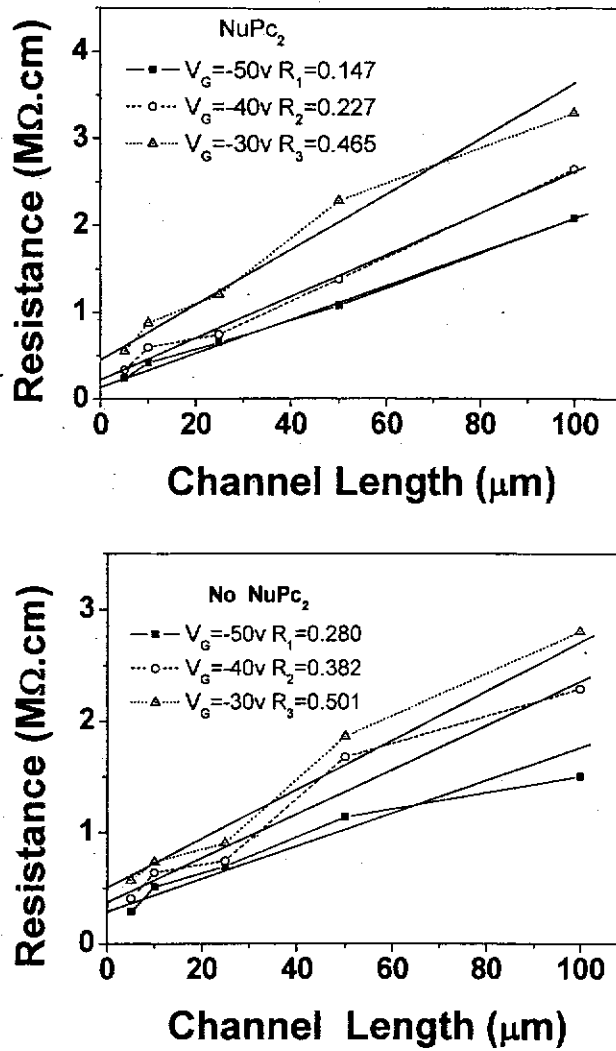


图 2.12 双酞菁缓冲层器件接触电阻的提取

表 2.4 双酞菁器件接触电阻

栅极电压 V_G (V)	-30V	-40V	-50V
双酞菁器件	0.465 MΩ.cm	0.227 MΩ.cm	0.147 MΩ.cm
参比器件	0.501 MΩ.cm	0.382 MΩ.cm	0.280 MΩ.cm

§ 2.6. 本章小结

1. 第一次利用光刻法制备了高精度的顶接触型 OTFTs 器件。由于光刻技术是目前半导体工业的通用图形转移技术, 我们所建立的适用于 CuPc 等有机半导体材料的光刻图案化技术对有机半导体的产业化有着重要意义。所转移图形的间距达到 $5\mu\text{m}$, 精度达到 $1\mu\text{m}$ 。
2. 首次对顶接触构型 CuPc-OTFTs 器件进行了接触电阻的修正, 说明以往所观察到的线型区迁移率低于饱和区迁移率的现象是由于接触电阻的影响所致。
3. 对 TLM 法的使用局限性进行了分析, 对于我们理解 OTFTs 的微观物理图景, 建立器件的模型有重要意义。
4. 对我组在电极与半导体间引入双酞菁作缓冲层的新构型器件的接触性质给出了定量的表征。说明引入高电导, 大分子体积材料改善金属与有机半导体间的接触是一个很好的思路。

参考文献

- [1] Shengwen. Luan, and Gerold W. Neudeck, "An experimental study of the source/drain parasitic resistance effects in amorphous silicon thin film transistors", *J. Appl. Phys.*, 1992, 72, 766-772.
- [2] Hagen Klauk, Günter Schmid, Wolfgang Radlik, Werner Weber, Lisong Zhou, Chris D. Sheraw, Jonathan A. Nichols, Thomas N. Jackson, "Contact resistance in organic thin film transistors", *Solid-State electronics*, 2003, 47, 297-300.
- [3] Peter V. Necliudov, Michael S. Shur, David Gundlach, Thomas N. Jackson, "contact resistance extraction in Pentacene thin film transistors", *Solid-State electronics*, 2003, 47, 259-262..
- [4] Yueh-Lin Loo, Takao Someya, Kirk W. Baldwin, Zhenan Bao, Peter Ho, Ananth Dodabaoapue, Howard E. Katz, John A. Rogers, Soft, conformable electric contacts for organic semiconductor: High-resolution plastic circuits by lamination, *PNAS*, 2002, 99, 1052-1056.
- [5] Gilles Horowitz, Organic thin film transistors: From theory to real devices, *J. Mater. Res.*, 2004, 19, 1946-1962.
- [6] Jana Zaumseil, Kirk W. Baldwin, John A. Rogers, "Contact resistance in organic transistors that use source and drain electrodes formed by soft contact lamination", *J. Appl. Phys.*, 2003, 93, 6117-6124.
- [7] E. J. Meijer, C. Tanasw, P. W. M. Blom, E. Van Veenendaal, B. H. Huisman, d. M. de Leeuw, T. M. Klapwijk, "Switch-on voltage in disordered organic field-effect transistors" *Appl. Phys. Lett.* 2002, 80, 3838-3840.
- [8] L. Burgi, T. J. Richards, R. H. Friend, and H. Sirringhaus, "Close look at charge carrier injection in polymer field-effect transistors", *J. Appl. Phys.* 2003, 94, 6129-6137.
- [9] 施敏, "半导体器件物理" 第二版, 电子工业出版社, 1981, 172-187.
- [10] J. Kanick, F. R. Libsch, J. Griffith, and R. Polastre, "Performance of thin

- hydrogenated amorphous silicon thin-film transistors”, *J. Appl. Phys.*, 1991, 69, 2339-2345.
- [11] H. Peisert, M. Knupfer, T. Schwieger, J. M. Auerhammer, M. S. Golden, and J. Fink, “Full characterization of the interface between the organic semiconductor copper phthalocyanine and gold”, *J. Appl. Phys.*, 2002, 91, 4872-4874.
- [12] Jun Wang, Haibo Wang, Jian Zhang, Xuanjun Yan, and Donghang Yan, “Organic thin-film transistors with improved characteristics using lutetium bisphthalocyanine as a buffer layer”, *J. Appl. Phys.*, 2005, 97, 026106.
- [13] J. Padilla and W. E. Hatfield, *Inorg. Chim. Acta*, 1991, 185, 131.
- [14] Y. Y. Lin, D. J. Gundlach, T. N. Jackson, “Contact dependence of a-sexythienyl thin film transistor characteristics”, *Mat. Res. Soc. Sym. Proc.*, 1996, 413, 413-418.
- [15] R. Schroeder, L. A. Majewski, and M. Grell, “Improving organic transistor performance with schottky contacts”, *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 84, 1004-1006.

第三章 有机异质结电接触材料

§ 3.1 背景

电接触材料是广泛应用于电子工业的一类材料, 主要应用于各种电器开关以加强其触点的电接触性能。目前通用的电接触材料是银基复合材料, 包括银与氧化锡, 氧化锌, 碳的合金。我们这里所讨论的电接触材料指可以用于有机电子器件中改善金属-有机半导体间电接触性质的材料。

目前半导体工业中改善金属-半导体间的电接触性质通用办法是采用半导体掺杂和金属合金化。需要复杂的离子扩散和注入技术, 以及将金属与半导体加热至固熔点, 退火激活掺杂剂等, 加工温度至少在 400°C 以上。由于有机材料抗蚀性较差, 加工温度较低 (低于 200°C), 目前的通用技术对有机体系并不适合。探索加工工艺简单, 有效, 广泛适用于有机材料体系的电接触材料是十分必要的。

目前, 有机体系中电接触性质改善的分类不是很清晰, 一般从改善机制上可以分为两类

1. 减小界面偶极

1997 年, Gilles.Horowitz 最早报道了在齐聚噻吩 (4T) -OTFTs 中将带有吸电子性质的 TCNQ 夹在金属电极与有机半导体之间以降低接触电阻, 从而提高了器件的迁移率^[2]。1999 年, T.N.Jackson 报道了用吸电子的 MNB 修饰 Au 源漏电极以改善底接触构型的 Pentacene-OTFTs 的接触性质^[3]。从最近的文献报道看^[18], 两者都是采用吸电子的有机材料调节金属的功函数, 从而减小了界面偶极。

2. 加强 M-S 界面的隧穿过程

2004 年, Hagen Klauk 在专利中提出采用对金属-半导体接触区域进行反应性掺杂来降低接触势垒宽度, 加强界面的隧穿过程^[4]。2005 年, 我们组报道

了用高电导的双酞菁材料作电极和半导体间的缓冲层, 大大降低了接触电阻^[5]。

事实上, 有些方法难以分类, 两种机制可能都参与了改善。但有一点是共同的, 即普遍都采用了在金属电极和有源层间添加缓冲层的办法。按照缓冲层的不同, 又可以分为电极修饰^[2]、^[3], 界面掺杂^[4]和垫加高电导材料^[5]三类。

2005年, 我们组报道了 CuPc/F₁₆CuPc 有机异质结界面具有高电导性, 并利用有机异质结实现了常开型和双极型场效应晶体管^[6]。

结合我们组前期的工作, 利用有机异质结界面的高电导性质来改善金属-有机半导体间的接触性质无疑是很有吸引力的。因此本章着重讨论异质结界面的高电导现象的形成机制, 材料体系拓展, 以及如何利用异质结的性质去改善 M-S 间的接触性质。

§ 3.2 有机异质结的一些概念

§ 3.2.1 材料的表面^[7]

理想表面:

指材料原子规则排列所中止的平面。(如图 3.1) 通常涉及的半导体材料都是单晶薄膜或多晶薄膜, 原子排列呈现出长程有序。对有机薄膜而言, 是指分子呈现出规则的排列。非晶的薄膜实际上缺乏长程有序, 但仍然具有短程有序, 虽然不像理想的单晶一样形成完整的能带结构, 也可以用子能带来描述。因此可以认为非晶薄膜表面是指相的界面。通常由于表面暴露于外, 不可避免有其它原子和分子吸附甚至氧化。在高真空和超净条件下获得的与理想表面接近的表面称清洁表面, 以区别于一般条件下获得的真实表面。我们的薄膜是在超净环境和高真空 (低于 10^{-3} Pa) 条件下制备的, 其表面比较接近理想表面。

界面: 由不同表面紧密接触而形成。

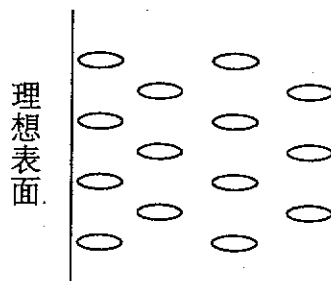


图 3.1 理想表面示意图

§ 3.2.2 异质结^[8]

人类研究半导体器件的历史已经超过 130 年, 迄今为止的 60 种主要器件和超过 100 种的变异器件均可由下面 4 种基本界面结构组成。

金属—半导体接触: 可以分为使电流单向流过的整流接触和使电流双向流过, 且落在接触上电压降可以忽略的欧姆接触。对于 OTFTs 的源漏电极制备而言, 良好的欧姆接触是十分关键的。

P-N 结: 由 P 型 (带正电的多数载流子, 空穴) 和 N 型 (带负电的多数载流子, 电子) 半导体紧密接触形成的结。是大部分无机电子器件的基础, 特点在于正负载流子在界面区域复合形成的空间电荷区可以由外电场控制其厚度和导电能力。

金属—氧化物—半导体 (MOS) 结构: 可以看作金属—氧化物与氧化物—半导体两个界面的结合。

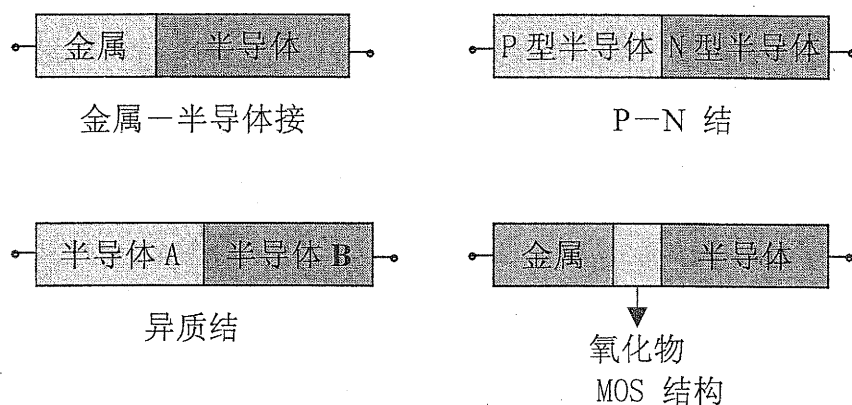


图 3.2 半导体器件基本结构

异质结: 是由两种不同半导体材料紧密接触形成的结。由于不同材料间的性质差异包括禁带宽度, 介电常数, 功函数, 电子亲和能, 以及晶格常数都可能导致其紧密接触时产生不同于本体的特殊性质。

§ 3.2.3 有机异质结

由两种有机半导体材料紧密接触而成。由于有机材料是由弱的分子间作用力堆积而成的, 材料仍然保持着组成分子的性质。因此有机异质结应该具有完全不同于无机 P-N 结和异质结的性质。

2001年, Kahn报道了所谓“电掺杂”现象,在 ZnPc 与 α -NPD 间垫加一层强吸电子材料 F₄-TCNQ (共混结构掺杂剂),提高了界面载流子输运能力^[9]。

图 3.3 和 3.4 中, ZnPc 和 α -NPD 的 HOMO 与 F₄-TCNQ 的 LUMO 很接近, Kahn 认为正是这种匹配良好的电子结构导致电子由 P 型半导体 ZnPc 和 α -NPD 转移至 N 型半导体 F₄-TCNQ,使得 P 型半导体中富集空穴载流子,从而体系的导电率增加,形成“电掺杂”现象。同时,有机材料保持分子特性的特点允许引入较多剂量的掺杂剂而不会改变有机材料的本体性质^[10]。

2005年, Norbert. Koch 报道了在 Au 电极与有源层 (6P, 6T, α -NPD) 间引入 F₄-TCNQ 缓冲层的 UPS 研究结果,认为强吸电子的 F 基团提高了金属功函数,从而优化了空穴注入^[18]。

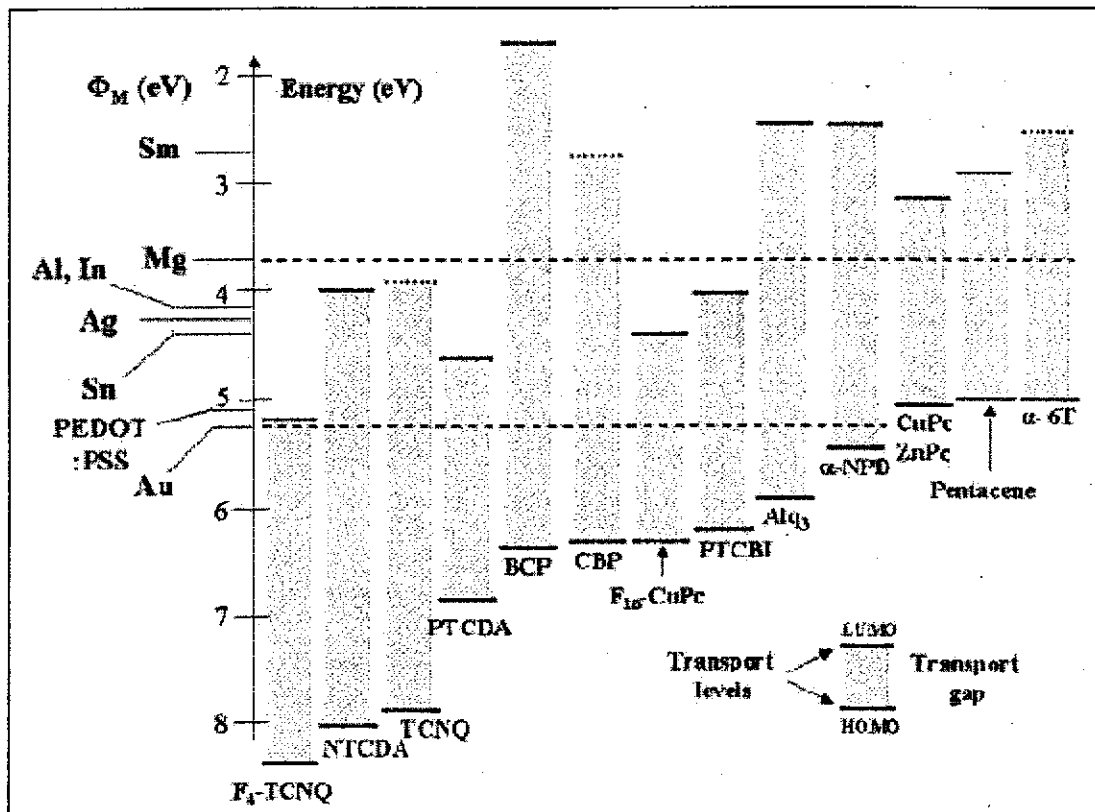
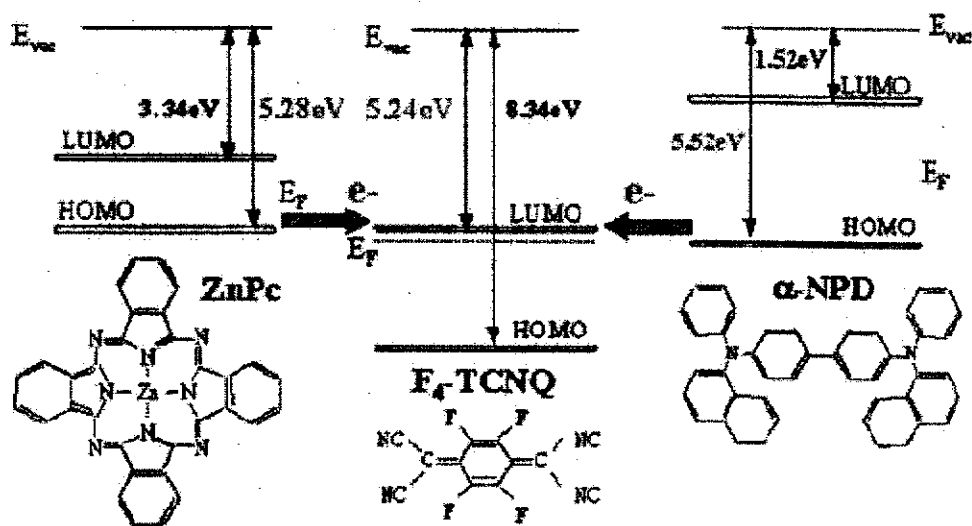


图 3.3 典型金属, 有机半导体的能带

图 3.4 ZnPc, F4-TCNQ, α -NPD 能级匹配示意图

我们组前期的工作显示, CuPc 与 F_{16} CuPc 可以形成不同于无机 P-N 结的异质结性质的结构, 具有高电导的界面特征。与我组合作的香港城市大学对 CuPc/ F_{16} CuPc 的 UPS 试验结果也显示界面由于载流子迁移导致存在高电导特性。^[19]但图 3.3 显示 CuPc 与 F_{16} CuPc 并不具备 Kahn 所述的良好的电子结构匹配, 究竟是 CuPc 与 F_{16} CuPc 具有特殊的性质还是其它机制在起作用? 这种异质结结构的高电导特性是否具有普遍性? 这些正是本章要讨论的。

§ 3.3 器件制备

我们组前期的工作是以平面型二极管作为测试器件。^[7]如图 3.5 所示, 两个 Au 电极处于同一个平面, 电压分别加在两个电极上测量下面 CuPc/ F_{16} CuPc 异质结结构的电流—电压关系。这种结构十分适用于讨论由有机异质结构成有源层的 OTFTs 的性质。但对于讨论金属电极—有源层界面接触不太合适, 因此我们选择经典的垂直构型二极管作为测试器件 (图 3.6)。

由于有源层和有机异质结层厚度较薄, 加上顶层的金属电极原子在蒸镀过程中不可避免的向有机层扩散, 器件在测量过程中容易击穿。因此器件制备过程中要防止底电极上留有容易引起尖端放电的尖刺。

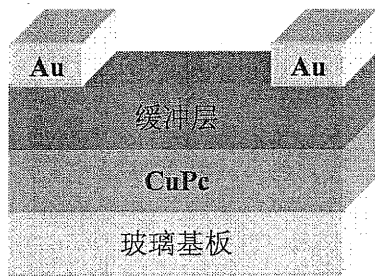


图 3.5 平面构型二极管

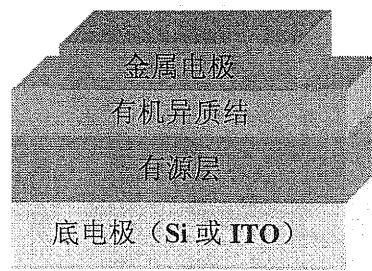


图 3.6 垂直构型二极管

§ 3.3.1 底电极

Si 基板一切割后, 依次用丙酮, 酒精, 去离子水分别淋洗三次, 在 10% 的氢氟酸中浸泡 20 秒以去除表面的氧化层。去离子水淋洗后, 氮气吹干, 烘箱中 100°C 烘干 10 分钟。清洗后的 Si 基板应尽早使用, 以防止表面再次被氧化。

ITO 一切割后, 先用麻制纱布搓揉表面, 置于热丙酮中超声 15 分钟, 取出依次用丙酮, 酒精, 去离子水分别淋洗三次。再用氮气吹干, 烘箱中 100°C 烘干 10 分钟。烘干的 ITO 基板用氧气等离子体轰击 10 分钟以清洗表面, 同时提高 ITO 的功函数。

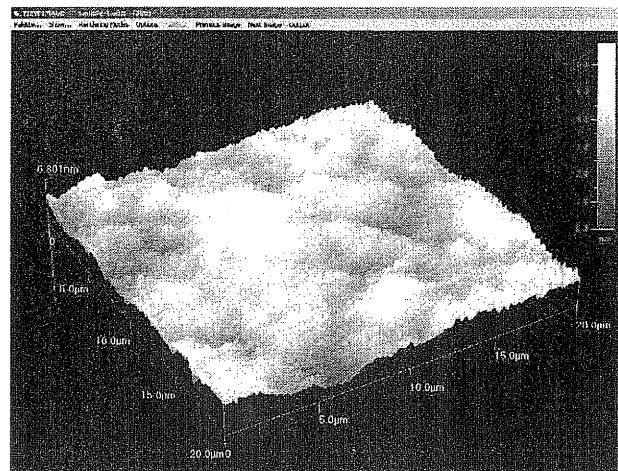


图 3.7 清洗后的 ITO 表面 AFM 图

基板清洗后, 用原子力显微镜表征表面粗糙度, 我们以 $20 \times 20 \mu\text{m}$ 范围的表面 RMS 低于 1nm 为标准。试验表明, 只有表面 RMS 小于 1nm ($20 \times 20 \mu\text{m}$),

并且最高的尖刺低于 10nm 才能有效保证器件不在测试中击穿。

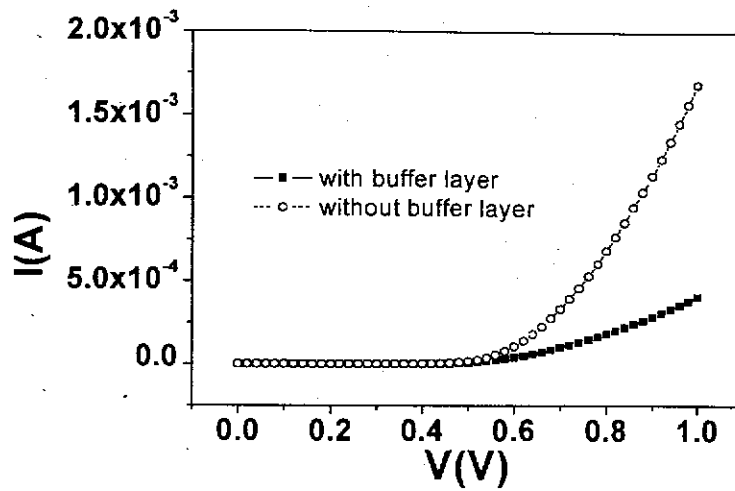


图 3.8 CuPc (50nm) 二极管测试结果。

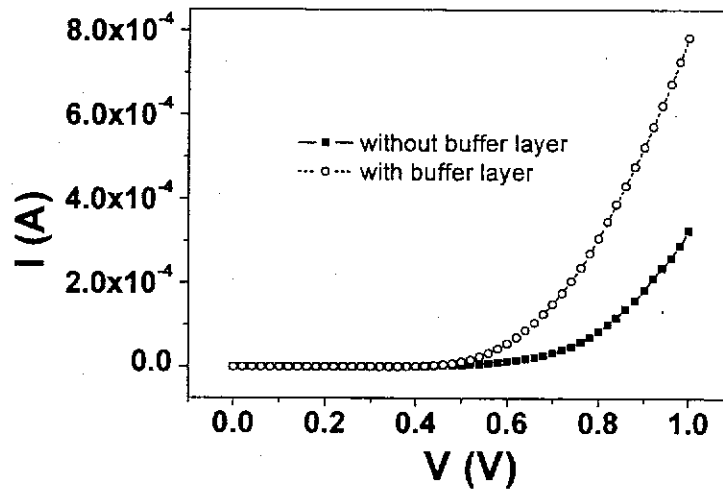


图 3.9 CuPc (70nm) 二极管测试结果。

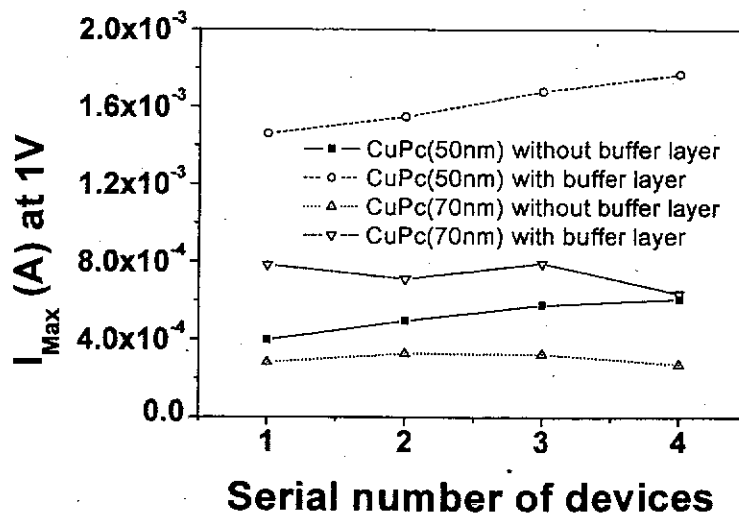


图 3.10 CuPc 二极管数据统计图

§ 3.3.2 有源层蒸发

我们采用与 OTFTs 器件相同的工艺条件来制备有源层, 以保证二极管测试结果能够有效表征 OTFTs 器件中金属-有机的接触性质。具体工艺条件如下:

基片温度: 150°C 厚度: 50nm

本底真空: $<2.0 \times 10^{-4}$ Pa

§ 3.3.3 缓冲层(有机异质结层)的蒸发

制备工艺条件与有源层基本相同, 具体工艺条件如下:

基片温度: 23°C 厚度: 2nm

本底真空: $<2.0 \times 10^{-4}$ Pa

§ 3.3.4. 金属电极的蒸镀

采用真空热蒸发法进行金属的漏板蒸镀。原料为 $\Phi 0.3$ 的高纯度金属丝, 钨丝电加热和钼舟电加热方式蒸镀, 蒸镀的本底真空为 8.0×10^{-4} Pa, 金属电极厚度为 40nm。金属漏板为直径 2mm 的系列圆点。

§ 3.4 测试结果

§ 3.4.1 CuPc 体系

用 N-型重掺杂单晶硅片作底电极和基板, CuPc 作有源层, F_{16} CuPc 作缓冲层(CuPc 与 F_{16} CuPc 组成有机异质结), Au 作顶电极。测试设备为一台 Keithley 2400 测试系统。扫描电压为 0~1V, 扫描点为 50 个。

图 3.8 给出了 50nm CuPc 作有源层二极管的测试结果。金属电极与有源层间垫加了有机异质结缓冲层的器件在 1V 处的电流比未加缓冲层器件的电流增大了四倍以上。由于两组器件作在同一块基板上, 同时加工, 可以认为有源层性质是相同的, 因此电流增大现象是引入了有机异质结所致。同时有机异质结的厚度很薄 (F_{16} CuPc 本身才 2nm, 界面层更薄), 难以想象其对有源层会产生什么影响。 F_{16} CuPc 是一种本体电阻很高的材料(电导率 $<10^{-10}$ S.cm), 即便其电导率很高, 最多可以算是增加了金属电极的厚度, 因此垫加有缓冲层产生的效

应决不像仅仅垫加一层高电导材料一样简单, 它应与异质结界面性质, 异质结—有机层界面性质, 异质结—金属界面性质有着密不可分的关系。

图 3.9 给出了有源层 CuPc 厚度为 70nm 时的二极管测试结果。从中可以看到与 50nm CuPc 器件结果相似的现象, 但电流明显减小, 同时缓冲层导致的电流增加效果也减弱了不少 (增大了不到三倍)。

图 3.10 统计了另外几组 CuPc 二极管试验的结果, 从中可以发现尽管数据存在一定的偏差, 但考虑到底电极尤其是有源层本身起伏较大 (AFM 上 $20 \times 20 \mu\text{m}$ 范围的 RMS 通常 $> 3\text{nm}$), 会导致金属蒸镀时扩散不均, 总体上结果还相当吻合。普遍上, 50nm 厚度的 CuPc 器件在引入有机异质结缓冲层后, 电流增加 4 倍, 而 70nm 厚度的 CuPc 器件引入有机异质结缓冲层后, 电流增加接近 3 倍。同时, 50nm 厚度 CuPc 器件比 70nm 厚度器件的电流大了接近一倍, 而且前者引入缓冲层增加电流的效果比后者要好。我们认为有源层 CuPc 厚度的增加的确会导致两个电极间总电阻的增加, 但不能理解为简单的线性叠加关系。

假定两个电极间的电阻符合欧姆定律: 即

$$R_t = R_c + R_a \quad R_t \text{—总电阻, } R_c \text{—接触电阻, } R_a \text{—有源层电阻。}$$

并且有源层电阻与其厚度成正比, 同时认为器件的 M-S 间的接触改善后仍有一个固定的接触电阻 R (可以理解为金属蒸镀时的热灼烧和界面污染), 则可以通过下面四个方程联立计算出 R_c 与 R_a 。(R_c 由 $I-V$ 曲线中的斜率的倒数给出)

$$R_{t_n} = R_{a_n} + R_{c_n}$$

(n : 取值 1, 2, 3, 4。分别代表 50nm 的器件, 50nm 带缓冲层器件, 70nm 的器件和 70nm 带缓冲层器件)

$$R_{c_n} = R + R_{c_n}$$

(接触电阻 R_{c_n} 分解为固定的电阻 R 和 M-S 改善部分电阻 R_{c_n})

计算结果总结为下面表 3.1。

表 3.1 器件各层电阻计算结果

器件有源层	缓冲层	Rt (Ω)	Rc(Ω)	Ra(Ω)
50nm CuPc	无	893	346	547
	F ₁₆ CuPc(2nm)	201	-346	
70nm CuPc	无	1247	481	766
	F ₁₆ CuPc(2nm)	420	-346	

从中可见, 计算结果很不合理, 问题出在欧姆定律的假设和假定接触电阻随电压变化不敏感上。当 CuPc 有源层的厚度为 50nm 时, 两个电极间的电场强度为 $2 \times 10^5 \text{V/cm}$, 已经进入了空间电荷限制电流区域, 此时电流-电压不再成正比 (理想情况下与电压的平方成正比), 因此欧姆定律的假设不合理。另外由 50nm 和 70nm 器件的接触电阻差异较大看, 接触电阻随上面加载的电压有一定关系 (随电压增加而减小), 这也佐证了第二章中界面势垒和空间电荷区的定性讨论。但引入有机异质结后总电阻的减小还是很明显的, M-S 间接触的改善很显著。

§ 3.4.2 F₁₆CuPc 体系

我们利用与 3.4.1 中相同的工艺条件制备了 Si 为底电极, F₁₆CuPc 为有源层 (厚度为 300nm), CuPc 作缓冲层 (CuPc 与 F₁₆CuPc 组成有机异质结), Au 作顶电极的二极管器件。测试设备为一台 Keithley 236 测试系统。扫描电压为 0~1V, 扫描点为 50 个。

图 3.11 给出了 30nm F₁₆CuPc 作有源层二极管的测试结果。金属电极与有源层间垫加了有机异质结缓冲层的器件在 1V 处的电流比未加缓冲层器件的电流增大了九倍以上。由于有源层厚度减小, 单位电流密度比前面增加了不少, 结合图中的超线性线型, 说明空间电荷限制电流在起作用, 而不是简单的欧姆定律的电流线性叠加。

§ 3.4.3 其它体系的拓展

我们的器件是以双层构型为基础的, 不同于 Kahn 的共混掺杂, (CuPc 与 F₁₆CuPc 共混体系没有效果, 实际上共混体系表现出很高的电阻, 与 CuPc 和 F₁₆CuPc 本体差不多), 虽然 CuPc 与 F₁₆CuPc 的电子结构匹配并不好, 但仍然表

现出界面的高电导性质。这引导我们考虑这种层状的有机异质结结构的高电导特性是否是基于另外一种形成机制,而且是一种普遍存在的现象。

我们选择不同的金属电极,有源层以及有机异质结缓冲层材料。采用与前面所述相同的制备工艺条件,在 ITO 基板上制备了有源层厚度为 50nm,缓冲层厚度为 2nm 以及电极厚度为 40nm 的二极管测试器件。测试设备为一台 Keithley 2400 测试系统,扫描电压为 0~1V,扫描点共 50 个。将实际测量得到的曲线斜率转化为电导率,总结为表 3.2。

所有器件都采用了相同的制备工艺条件,这意味着器件的制备没有经过优化。但不同功函数的金属,有源层材料和有机异质结材料组成的器件都表现出了相同的变化趋势,引入有机异质结缓冲层后器件的电导率都有所提高。由于对比器件制备于同一块基板,同时加工,有源层的性质应该是相同的,因此电导率的增加归因于有机异质结的引入导致的金属电极与有源层间的接触的改善。另一个值得注意的现象是总体上低功函数金属作电极的器件在引入有机异质结缓冲层后, M-S 间的接触改善效果要好于高功函数金属作电极的器件。如 Pt (功函数为 5.65) 作金属电极的 ZnPc 器件,引入 ZnPc/F₁₆CuPc 作缓冲层后,接触改善效果并不很明显。

§ 3.5 结果与讨论

§ 3.5.1 金属—半导体接触理论

在进行有机异质结形成机制和接触改善原因讨论之前详细介绍一下金属—半导体的接触理论是十分必要的。金属—半导体的接触按照与偏置极性的相关性可以分为整流接触和欧姆接触。

(1) 表面电子态^[7]:

无限晶体中电子在严格周期性势场下运动可以用布洛赫波函数描述:

$$\psi_k = \exp\{ik \cdot r\}u_k(r) \quad k = k_r + ik_i$$

广延态: 晶体电子在整个晶体中传播, K 为实数, 能量处于许可带范围。

局域态：波函数在空间衰减，局域于某个区域， K 为复数，禁带范围中。

表面电子态：

晶体表面上，垂直于表面方向上不再有周期性，电子波函数不满足布洛赫波函数条件，波矢 K 可以为复数，即波函数不沿垂直方向传播，局域于表面，但可以沿平行方向传播，称表面电子态。其原因为垂直方向上周期性势场中断，即周期性边界条件破坏。亦可理解为表面悬挂键的价键轨道电子态与体内电子态不同形成表面态。

(2) 理想条件下的金属—半导体接触^[11]：

理想条件下的 M-S 接触具有以下特点

- a. 金属与半导体在原子尺度紧密接触，两者之间没有任何形式的夹层。
- b. 金属与半导体间有清晰的界面，没有互扩散和混合。
- c. M-S 界面没有吸附的杂质或表面电荷。

注释：

V_C ：真空能级， Φ_M ：金属的功函数， A_S ：半导体的电离能， Φ_S ：半导体的功函数， ΔE_{MS} ：金属和半导体的 Schottky 势垒。

功函数^[12]：

定义为费米能级与真空能级之差，指电子由体内逸出到表面外真空所需的能量，与材料的化学势相等。值得注意的是同一材料不同晶面的功函数不一定相同。（可以理解为不同晶面处电子的束缚能不同，逃逸至外真空所需的能量也不同）半导体中费米能级随掺杂情况而变化，但通常情况下电离能是个不变的本征量。

一般情况下金属与半导体的功函数不同，因此紧密接触的热平衡要求两者的费米能级相等或者拉齐。此外，真空能级也必须是连续的。这两项要求决定了理想金属—半导体能带图的画法。

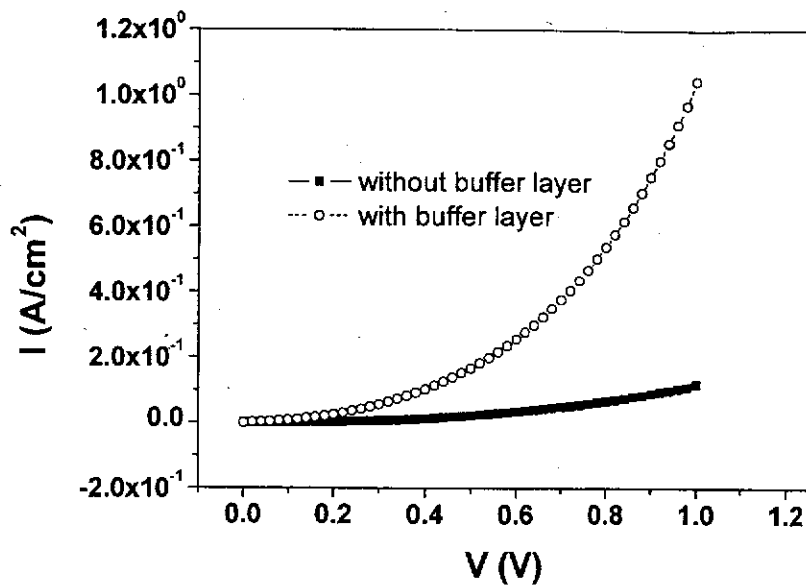
图 3.11 $F_{16}CuPc$ (70nm) 二极管测试结果。

表 3.2 不同体系二极管测试结果

缓冲层	电极金属	电极功函数	电导率 (1)	电导率 (2)
ZnPc/ $F_{16}CuPc$	Al	4.28	8×10^{-8}	1.6×10^{-7}
ZnPc/ $F_{16}CuPc$	Ag	4.26	5.2×10^{-10}	1.6×10^{-9}
CuPc/ $F_{16}CuPc$	Au	5.1	1.0×10^{-7}	1.1×10^{-7}
ZnPc/ $F_{16}CuPc$	Pt	5.65	1.2×10^{-6}	1.2×10^{-6}

注: 电导率 (1) — 没有缓冲层器件的总电导率。电导率 (2) — 带有缓冲层器件的总电导率

图 3.11 给出了理想条件下金属—半导体接触前后的能带图。(半导体为 N 型, 故半导体的费米能级 $E_F(s)$ 很靠近导带, 即电离能所处能级)

金属与半导体紧密接触时, 费米能级必须拉齐(否则达不到热平衡), 图 3.11 中由于金属功函数 Φ_M 大于半导体的电离能 A_s , 即金属的费米能级低于半导体的费米能级, 电子会由半导体流向金属一方, 直到费米能级拉齐。在半导体的一侧形成空间电荷区, 空间电荷区由带正电的离子实组成。此时, 空间电荷区的价带自接触界面的电离能处开始向下弯曲, 直至半导体的费米能级与金属相同。(导带与价带平行弯曲)

注: 能带的弯曲只能发生在半导体一侧, 原因在于半导体一侧自由载流子少, 无论流出还是流进, 电子态都会发生明显变化, 即能带弯曲。金属一侧由于自由电子众多, 即便流出或流进, 电子态不会发生明显变化(实际金属可以看作水平面高度为费米能级的“电子海”)。

费米能级拉齐的代价是界面处出现由于能带弯曲形成空间电荷区内建电场所导致的势垒, 1938 年, Schottky 提出金属—半导体的整流作用可能是由半导体中稳定的空间电荷所产生的电势差所引起[9]。基于此观念建立的模型即称为 Schottky 势垒模型。此时, 载流子要穿越金属—半导体界面注入到半导体一侧需要克服一个大小等于功函数之差的势垒。

$$\Delta E_{MS} = \Phi_M - A_s \quad (\Phi_M > A_s)$$

而载流子由半导体一侧流向金属则没有任何限制, 此时称为整流接触。

当 $\Phi_M < A_s$ 时, 金属—半导体的接触情况可以由图 3.12 来解释。

如图 3.12, 当金属和半导体接触后, 由于金属的功函数小于有机半导体的功函数, 基于费米能级的拉齐效应, 电子由金属一侧流向半导体一侧。此时, 不仅没有空间电荷区的产生, 反而在金属和半导体的界面位于半导体的一侧形成电子的累积(即电子池), 在一定的外电场下, 电子无论从金属注入还是由半导体注入, 都不会遇到势垒, 因此电流对于外加电压偏置的极性没有相关性, 此时称为欧姆接触。

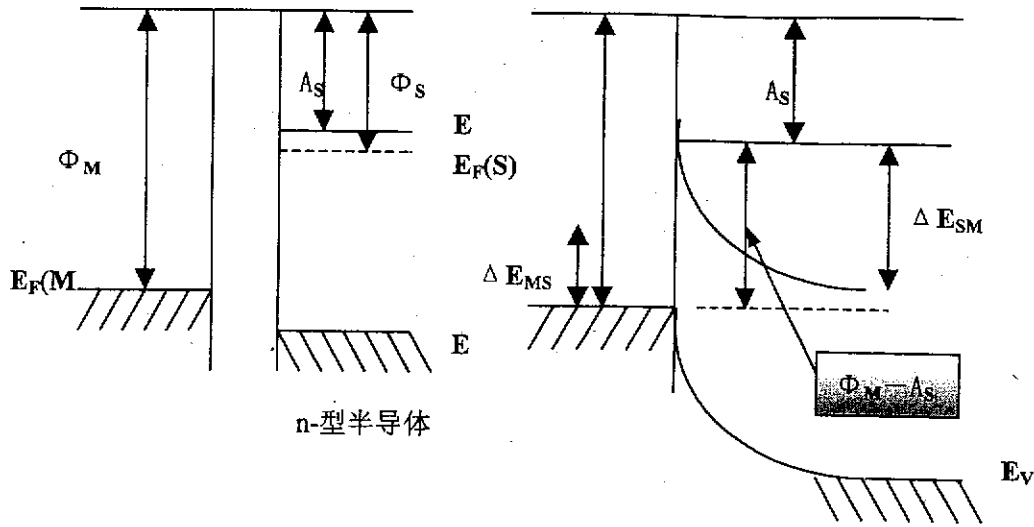


图 3.12 金属-半导体接触理想条件下能带示意图。左图为接触前，右图为接触后。 $(\Phi_M > A_S)$ 。

注释:

V_C : 真空能级, Φ_M : 金属的功函数, A_S : 半导体的电离能, Φ_S : 半导体的功函数, ΔE_{MS} : 金属和半导体的 Schottky 势垒。

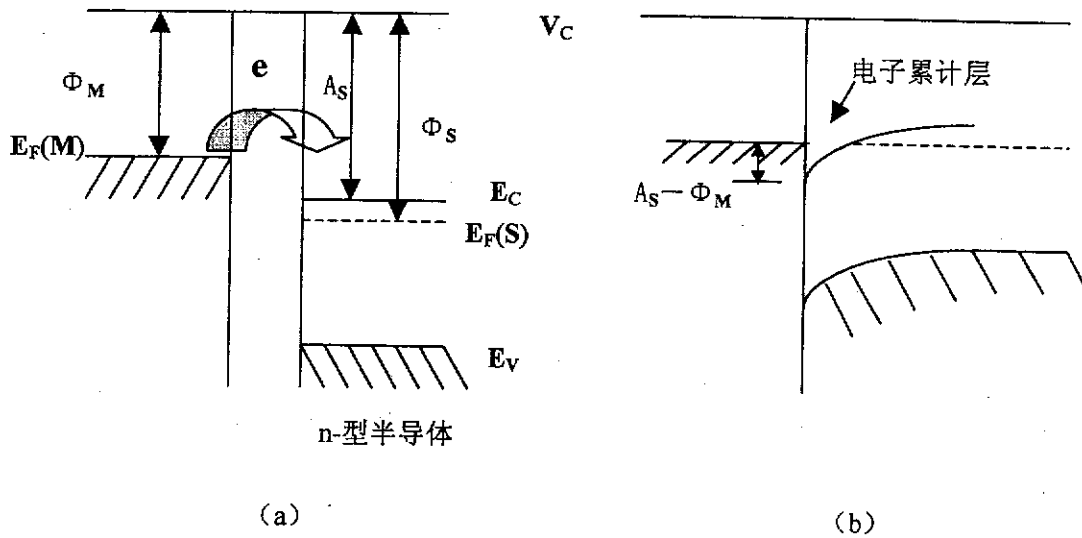


图 3.13 金属-半导体接触理想条件下能带示意图。a 图为接触前，b 图为接触后。 $(\Phi_M < A_S)$

对于 P 型半导体可以做类似的讨论。

(3) Schottky 金属—半导体接触理论的修正:

上面论述的是理想情况下的金属—半导体接触理论, 实际上几乎所有 M-S 接触都与理论预测有较大偏差。因此就理想条件的不符合提出了不少修正:

Bardeen 的金属—半导体接触的表面态模型:

表面由于周期性原子排列的中止, 出现未饱和的悬挂键, 或者说是能够充放电的表面态或表面能级, 电子填充表面能级, 当电子填满某一能级以下全部能级, 表面呈中性时, 称之为表面中性费米能级。当表面费米能级与半导体费米能级不等且表面态密度很大时, 表面费米能级“钉住”, 而热平衡使两能级趋于相等并产生能带弯曲, 即产生与金属费米能级无关的接触势垒, 其高度取决于半导体的本体费米能级和表面费米能级能级之差。

界面偶极模型:

金属与半导体紧密接触时, 由于相互间电子波函数渗透和化学反应造成电荷转移(如镜像电荷, 永久偶极等), 形成界面偶极。界面偶极又可理解为不同材料的表面真空能级之差。

§ 3.5.2 金属—半导体界面的载流子输运^[13]

金属—半导体界面的载流子输运主要靠多数载流子(多子)来完成, 主要有以下四个基本过程:(1) 电子越过接触势垒直接注入,(2) 电子穿过势垒的量子力学隧穿效应,(3) 在空间电荷区的复合效应,(4) 空穴从金属注入到半导体。根据界面的不同假设, 最基本的载流子输运有下面两个理论:

(1) 热电子发射理论:

Bethe 认为体系内总有一部分能量较大电子可以越过接触势垒发射到另一方。当有外加电场时, 两方向发射电流密度差即为发射电流密度。其基本假设为载流子的自由程远大于界面的接触势垒宽度(即空间电荷区宽度), 因此在决定发射的平面建立起热平衡, 电流密度仅仅取决于势垒高度。

$$J = J_0 \left[\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right]$$

式中 J_0 为

$$J_0 = A^* T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_B}{kT}\right)$$

在上面的方程中 J 为电流密度, J_0 为反向饱和电流。 A^* 为理查德森常数, T 为温度, q 为基本电荷, k 为波兹曼常数, ϕ_B 为电荷注入势垒高度。热发射理论主要适用于高迁移率的有机半导体 (满足载流子自由程远大于势垒宽度), 它主要显示出对热的 (温度) 的依赖性。尽管存在着二维电场诱导势垒降低效应 (Poole-Frenkel 效应), 热发射理论对于电场不是很敏感。

(2) 载流子的漂移-扩散理论:

Schottky 认为在当载流子的自由程远小于势垒宽度时, 必须考虑耗尽区的电子碰撞效应, 电子在势垒区内通过电子碰撞建立浓度梯度, 即扩散。势垒区的电场又形成电子漂移。当外加电场破坏扩散电流与漂移电流的平衡从而形成净电流。

$$J_0 \cong \frac{q^2 D_n N_c}{kT} \left[\frac{q(V_{hi} - V) p N_D}{\epsilon_s} \right]^{1/2} \exp\left(-\frac{q\phi_B}{kT}\right)$$

漂移扩散理论和热离子发射理论的电流密度表达式很相似, 然而和热发射理论相比, 扩散理论随电压的变动更为迅速, 却对温度不灵敏。漂移扩散理论更为适用于低迁移率的半导体。在有机半导体中, 因为结构的无序所以导致迁移率较低, 因此可能漂移扩散理论更为适用。D. Frisbie 在 6T 和 Au 的接触研究中也提出了相似的结论。

§ 3.5.3 有机异质结界面高电导的形成机制

我们组前期的工作表明, CuPc/F₁₆CuPc 有机异质结界面有着高电导特征, 并通过玻璃基板上的平面二极管试验给予了表征^[6], 结果表明有机半导体内部

存在导电沟道，位于两种半导体的异质结界面处。对于共混器件而言，尽管也可能存在分子水平异质结，但是由于这种异质结效应在整个薄膜中的无序性，所以也表现出低的电导率。

我们通过 OTFTs 结构（图 3.14 中右侧的器件结构图）考察器件的关态电流 I_{off} （转移特性曲线中 $V_D = -50V$ 曲线的最低点）也可以得出类似的结论。我们考察双层 OTFTs 器件的关态电流随第二层 $F_{16}CuPc$ 厚度的关系。

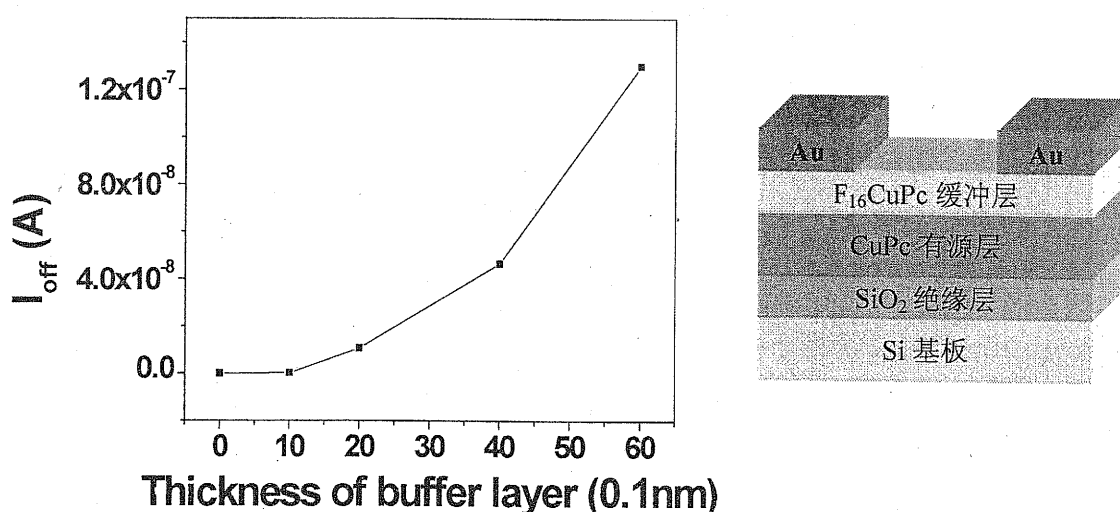
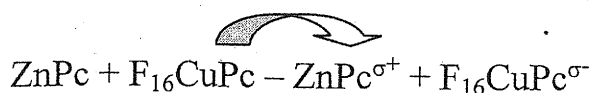


图 3.14 OTFTs 构型双层器件测试结果

从图 3.14 中，我们观察到随第二层（缓冲层） $F_{16}CuPc$ 厚度的逐渐增加，器件的关态电流 I_{off} 也随之上升。第二层厚度为 10\AA 时， I_{off} 增加很不明显，而从 20\AA 开始， I_{off} 有显著的增加，这也是我们选择缓冲层为 20\AA 的部分理由。

注： I_{off} 是在器件耗尽状态下测得的，说明器件电导的增加是很显著的，且很难被栅压所耗尽。

2001 年，N.R. Armstrong 对 $ZnPc$ 与 $F_{16}CuPc$ 的深紫外光电子能谱研究表明，两者在界面处能够发生一定的电荷转移反应，从而形成界面偶极^[14]。



电荷转移源自 $F_{16}CuPc$ 中 F 原子的强吸电子性质。我们认为在两种不同类

型的有机半导体间紧密接触时可以在界面处发生一定的电荷转移,且不仅仅局限于 ZnPc/F₁₆CuPc, CuPc/F₁₆CuPc 体系,而是普遍存在的现象(两种有机半导体紧密接触时,不同的电子态结构通过界面处的电荷转移实现热平衡)。N 型半导体中强吸电子基团的存在使得电子由 P 型半导体中转移至 N 型半导体中,由此造成界面处 P 型半导体一侧的空穴富集和 N 型半导体一侧的电子富集。

关键在于微观的电荷转移效应如何能够在宏观的器件性质中体现出来,由图 3.14 可以发现,良好的双层结构起着重要作用。共混体系尽管也存在分子水平的电荷转移效应,但是由于整个薄膜中偶极排列的无序性,无法体现出宏观的异质结效应,所以表现出低的电导率。只有微观的偶极有规则的排列才能体现出宏观的异质结界面的高电导特性。图 3.14 中也说明,在 F₁₆CuPc 层厚度较薄时,体系电导率较低,随着厚度逐渐增加,电导率也随之增大。显然对平面的电荷传输而言,厚度较小时意味着双层的异质结结构不能布满整个平面,很可能 F₁₆CuPc 呈岛状散乱分布,因此异质结的高电导区域不能相连,导致电导率不高。对于电荷的垂直方向传输而言,由于有源层本身的起伏和两层有机膜之间的渗透与扩散,形成利于垂直方向传输的异质结高电导区的厚度要求要低一些。(垂直方向只需要几个 nm 厚度的导电区域即可,不必像平行方向形成几十微米的连续导电区域,可参见第四章相关内容)

总之, P 型半导体和 N 型半导体间的电荷转移形成异质结高电导区域是一种普遍存在的现象,偶极在一定范围内有序排列所需要的厚度要求是实现和优化器件中异质结高电导性能的必要条件。

附注: 有机异质结与无机 P-N 结的不同

(1)无机 P-N 结的形成是基于两种类型材料界面处的空穴与电子在浓度梯度驱动下相互扩散,并复合而形成由离子实组成的空间电荷区,因此没有电荷累积效应。由于有机材料体系是由弱的分子间作用力所维系,保持着有机分子的本征性质,异质结的形成是基于界面处的电荷转移导致的界面电荷富集,但由于分子间作用力较弱,距离较远,不能导致电子与空穴复合,因此有电荷的累积效应。

(2) 异质结界面处富集的电荷在外电场作用下是可以移动的(即漂移), 这个性质由两方面机制所保证, 其一是有机半导体中电子离域导致的对载流子的弱束缚, 其二是异质结结构的规则排列(即偶极有规则的排列)形成的传输通道。

§ 3.5.4 有机异质结作为电接触材料对 M-S 接触的改善机制

(1) 欧姆接触的通用实现方法

当金属-半导体接触的接触电阻相对于半导体本体或串连电阻可以忽略不计时被定义为欧姆接触[13], 是半导体与外界连接的关键。

对低掺杂浓度的金属-半导体接触而言, 热电子发射在电流的传导中占主要地位。

$$J = J_0 \left[\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right]$$

式中 J_0 为

$$J_0 = A^* T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_B}{kT}\right)$$

为得到较小的接触电阻, 应降低金属-半导体的接触势垒高度, 这通常通过选择合适的金属材料来实现。例如对于 CuPc 而言, 其最高占据分子轨道(HOMO)为 5.1eV, 因此通常选择功函数为 5.1eV 的 Au 作接触电极。尽管存在如表面氧化, 界面偶极, 化学反应等其它因素影响, 对 P 型半导体采用高功函数金属, 对 N 型半导体采用低功函数的金属作电极仍不失为一个实用的标准。

对于界面掺杂浓度很高的金属-半导体接触, 由于空间电荷区的宽度(势垒宽度)将变得很窄, 此时隧穿电流(Tunneling current)成为主要传导电流。接触电阻符合下面公式:

$$R_c \sim \exp\left(4\sqrt{m_n \epsilon_s \phi_{Bn}} / \sqrt{N_D} \eta\right)$$

当掺杂浓度 $N_D > 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 时, 接触处会发生显著的隧穿现象, 且电阻随掺杂

浓度的增加而迅速下降。当掺杂浓度 $N_D < 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 时, 电流产生以热发射为主, R_c 与掺杂浓度 N_D 基本不相关。

因此, 高掺杂浓度, 低势垒高度或二者共用是制作欧姆接触的通用办法。

(2) 有机异质结对 M-S 接触的改善机制—1: 势垒高度降低

金属—半导体间的势垒高度主要由功函数差和界面偶极组成。我们的讨论固定了金属和半导体, 功函数差不再考虑之列。界面偶极的形成原因很多 (参见引言部分), 对非反应性的金属—有机半导体间界面偶极目前流行的认识是:

金属表面由于晶格排列的中断, 表面电子云布洛赫波函数向外呈指数衰减, 导致表面带正电荷, 表面外带负电形成表面偶极, 而通常所测得的金属功函数是在真空条件下测得的, 包含着表面偶极的效应。当金属与有机半导体紧密接触时, 金属表面的电子云外逸会被有机半导体所压缩回来 (或反射), 因此此时的金属功函数不再包含表面偶极部分, 功函数会有较大的降低, 一般降低幅度为 $0.5 \sim 1.0 \text{eV}$ (对 Au—CuPc 接触而言, 金属功函数的降低将近 1eV)。这就是 **Pillow** 效应^[15]。一般我们不认为金属功函数有变化, 而在功函数差值上附加一个金属—有机半导体的界面偶极来描述界面接触性质。

2003 年, Kahn 等报道了利用深紫外光发射能谱研究导电高聚物作缓冲层降低金属—有机半导体界面偶极的结果^[16]。在三种不同有机半导体 (α -NPD, 6T 和 Pentacene) 与 Au 间引入一薄层导电高聚物 PEDOT/PSS, 有效降低了界面偶极。界面偶极分别由 1.4eV , 1.8eV 和 0.85eV 降低到了 0.4eV , 0.75eV 和 0.25eV 。我们认为有机异质结电接触材料作为金属与有机半导体间的缓冲层对 M-S 接触的界面偶极的减小机制与此是相同的。

有机异质结的特征在于其界面高电导的存在。高电导区域对外来电子云的部分吸收 (类似于金属的“电子海”吸收半导体的载流子而不会改变自身的电子态) 会减小两者的紧密接触对金属表面电子云外逸的反射, 因此金属—有机异质结高电导界面间的界面偶极得到了减小。同时, 有机材料由于对核外价电子的束缚较强 (因此保持着分子特性), 表面电子云的外逸倾向较小, 由此导致

有机-有机材料间的界面偶极通常较小 ($<0.5\text{eV}$), 因此有机异质结与有源层间的界面偶极比较小。这两个效应导致总的接触势垒高度得到了有效降低。另外一种很类似的解释是有机异质结界面的高电导减小了金属表面的镜像电荷效应。同时我们基本可以排除电极修饰效应^[18], 因为在 3.4.2 中我们采用了非吸电子的 CuPc 作缓冲层, 同样观察到了明显的 M-S 改善效果。

(3) 有机异质结对 M-S 接触的改善机制-2: 势垒宽度变窄

金属-有机半导体紧密接触时达到热平衡要求费米能级拉齐, 这需要在界面处半导体一侧形成空间电荷区, 其中的内建电场用于抵消金属和有机半导体之间的功函数不匹配。由于一般的有机半导体电导率很低 (通常 $<10^{-10}\text{S}\cdot\text{cm}$), 因此空间电荷区厚度较大, 即势垒宽度较宽。

2004 年, Hagen Klauk 在专利中提出采用对金属-半导体接触区域进行反应性掺杂来降低接触势垒^[4]。

2004 年, Raoul Schroeder 报道了利用 FeCl_3 掺杂 Pentacene 与电极的接触区域, 改善了 M-S 间的接触性质^[17]。

金属与有机半导体间引入高电导的有机异质结等效于引入掺杂剂, 都导致了自由载流子的增加。在一阶近似下, 半导体的掺杂浓度不会影响平衡态势垒高度, 但丰富的自由载流子大大减小了界面势垒宽度, 在势垒比较薄的上部会发生显著的隧穿。当势垒非常窄时, 甚至低能量的载流子都可以通过隧穿过程轻易地在金属和半导体间转移。此时, 尽管势垒依然存在, 但对于载流子来说它实际已经变得“透明”了^[18]。结合香港城市大学的结果, CuPc/ F_{16}CuPc 界面处自由电荷密度为 $10^{18}/\text{cm}^3$, 足以导致强烈的隧穿现象发生^[19]。

我们认为有机异质结电接触材料作为金属与有机半导体间的缓冲层, 可以有效改善金属-有机的界面性质, 原因可以归结为势垒高度的降低和势垒宽度的减小两个机制。

§ 3.5.5 有机异质结电接触材料的特点

综合前面的讨论, 由 P 型有机半导体和 N 型有机半导体构成的双层有机异质结电接触材料具有以下鲜明的特点:

1. 有机异质结具有与无机 P-N 结完全不同的性质, 界面处由于部分电荷转移能够形成高电导区域, 这是有机半导体体系中普遍存在的现象。有机异质结界面的高电导性质的宏观体现源于界面偶极的有序排列, 而不是通常所认为的材料的良好电子结构匹配。
2. 有机光电器件中可以利用有机异质结作电接触材料改善金属-有机间的接触性质。接触改善源于 M-S 间接触势垒高度的降低和宽度的减小, 不同于目前所理解的电极修饰。
3. 具有制备方式简便 (如旋涂, 热蒸发等), 材料选取丰富的优点, 可以广泛适用于各种有机光电器件。

§ 6. 本章小结

1. 通过研究 CuPc/F₁₆CuPc 有机异质结电接触材料作缓冲层的垂直构型的 CuPc 二极管, 我们发现引入有机异质结电接触材料作为金属电极与有机半导体间的缓冲层, 会有效改善金属-有机的界面性质。
2. 我们发现有机异质结界面处的高电导现象是比较普遍的现象, 并不需要通常所认为的材料电子结构匹配; 异质结界面的偶极在一定范围内有序排列所需要的厚度要求是实现器件中异质结界面宏观高电导性能的必要条件。由此丰富并拓展了有机异质结的体系。
3. 讨论了有机异质结对金属-有机半导体界面接触改善的机制。我们认为界面势垒高度的降低导致的热电子发射增强和势垒宽度变窄导致的隧穿电流的增加是改善的原因。
4. 我们所探索的有机异质结电接触材料可以简单地利用真空蒸发, 旋涂等工艺制备。由于分子体积较大, 不会发生像小分子材料常常出现的在外电场驱动下扩散的现象。材料的选择十分丰富, 尤其是可以根据有源层选择合适的半导体材料作缓冲层, 利用有源层和缓冲层形成异质结以改善 M-S 接触, 简化了制备工艺。这种引入有机异质结缓冲层的方法可以广泛应用于有机光电器件中改善金属-有机间的接触性质。

参考文献

- [1] S. Hotta, K. waragai, J. Mater. Chem. 1991, 1, 835.
- [2] Riadh Hajaoui, Gilles Horowitz, Francis Garnier "Improved Field-effect mobility in short oligothiophenes: Quaterthiophene and Quinquethiophene", Adv. Mater, 1997, 9, 398-391.
- [3] J. wang, D. J. Gundlach, C. C. Kuo, T. N. Jackson, "Improved contacts for organic electronic devices using self-assembled charge transfer materials", 41st Electronic materials conference digest 1999, 16.
- [4] Hagen Klauk 美国专利 US 6806124 B2
- [5] Jun Wang, Haibo Wang, Jian Zhang, Xuanjun Yan, and Donghang Yan, "Organic thin-film transistors with improved characteristics using lutetium bisphthalocyanine as a buffer layer", J. Appl. Phys, 2005, 97, 026106.
- [6] Jun. Wang, Haibo. Wang, Xuanjun Yan, Haichao Huang, Donghang Yan, Organic heterojunction and its application for double channel field-effect transistors, Appl. Phys. Lett. 2005, 87, 090537.
- [7] 钱佑华, 徐至中, "半导体物理" 第一版, 北京: 高等教育出版社, 1999, 234-238.
- [8] 施敏, "半导体器件物理与工艺" 第二版, 苏州市: 苏州大学出版社, 2002, 2-3.
- [9] Gao. W, Kahn, "Controlled *p*-doping of zinc phthalocyanine by coevaporation with tetrafluorotetracyanoquinodimethane: A direct and inverse photoemission study" Appl. Phys. Lett, 2001, 79, 4040-4042.
- [10] Antoion Kahn, Norbert Koch, Weiling Gao, "Electronic structure and electrical properties of interfaces between Metal and π -Conjugated molecular film", J. Mater. Res, 2004, 19, 2529-2548.
- [11] Robert F. Pierret, " 半导体器件基础" 第一版, 北京, 电子工业出版社, 2004, 343-360.
- [12] Hisao Ishii, Kiyoshi Sugiyama, Eisuke Ito, and Kazuhiko Seki. "Energy level

- alignment and interfacial electronic structures at organic/metal and organic/organic interfaces" *Adv. Mater.*, 1999, 11, 605-625
- [13] 施敏, "半导体器件物理" 第二版, 电子工业出版社, 1981, 172-187.
- [14] D. Schlettwein, K. Hesse, N. E. Gruhn, P. A. Lee, K. W. Nebesny, and N.R. Armstrong, *J. Phys. Chem. B* 2001, 105, 4791-47944
- [15] Gilles Horowitz, "Organic thin film transistors: From theory to real devices," *J. Mater. Res.*, 2004, 19, 1946-1962.
- [16] N. Koch, A. Elschner, J. Schwartz, and Kahn. "Organic molecular films on gold versus conducting polymer: Influence of injection barrier height and morphology on current-voltage characteristics" *Appl. Phys.* 2003, 82, 2281-2283.
- [17] R. Schroeder, L. A. Majewski, and M. Grell, "Improving organic transistor performance with schottky contacts", *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 84, 1004-1006.
- [18] N. Koch, S. Duhm, J. P. Rabe, "Optimized hole injection with strong electron acceptors ant organic-metal interface", *Phys. Rev. Lett.*, 2005, 95, 237601.
- [19] K. M. Lau, J. X. Tang, H. Y. Sun, C. S. Lee, Donghang. Yan, S. T. Lee. "Interfacial electronic structure of copper phthalocyanine and copper hexadecafluorophthalocyanine studied by photoemission", *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 88, 173513.

第四章 OTFTs 中 M-S 接触的改善

§ 4.1 背景

OTFTs 的应用目前主要集中在有源矩阵显示阵列和有机集成电路中作开关元件, 气体探测器也是一个重要方向。作为开关元件, 一个反映器件综合性能的指标是开关截止频率 f_m 。OTFTs 工作频率增大, 性能会下降, 是器件中电容效应的结果。

前面工作原理中介绍过, OTFTs 可以理解为一个平板电容器。所谓栅电压对导电沟道和载流子数目的场效应调制作用是器件中电容充放电所导致的。栅极输入电压增大, 由源极流入的载流子不会全以源漏电流形式从漏极流出, 一部分在沟道区积累, 即电容充电, 反之电容放电。当电容充放电跟不上信号变化时, 即达到开关截止频率。

$$f_m = \mu \times (V_G - V_T) / 2\pi L^2 \quad 4.1$$

由于材料本征性质的限制, 有源层材料的迁移率不能无限制的提高。公式 4.1 中, 开关截止频率与沟道长度的平方成反比, 因此缩短沟道长度成为获取高开关频率的有效途径(目前商用单晶硅 FET 的最短沟道长度已经达到 $0.12\mu\text{m}$)。

尽管 L.Torsi 等早在 1995 年就参考无机 TFTs 的模型提出了短沟道的 OTFTs 器件模型, 其中就引入了源漏电极的接触电阻, 并对齐聚噻吩 (α -6T) OTFTs 进行了模拟^[1]。但是关于短沟道有机晶体管的研究却不多, 很大原因是接触电阻难以象无机半导体一样通过半导体掺杂和金属电极合金化等办法精确控制和降低^[2]。

第二章中, 我们论证了 M-S 间的接触电阻对器件表观迁移率的影响, 尤其是对短沟道器件有很大影响。第三章中, 我们开发并拓展了有机异质结电接触材料, 发现通过在金属与有机半导体间引入有机异质结电接触材料可以改善金属-半导体间的接触性质。本章我们将研究在 OTFTs 中如何利用有机异质结电接触材料作金属与半导体间的缓冲层以改善源漏电极与有源层的接触性质。

§ 4.2 器件制备过程

器件制备过程基本与前面所述类似, 这里讲述一下前面没有提及的内容。

§ 4.2.1 SiO₂ 绝缘层的 OTS 修饰

在 90 年代初 Philips 公司首先报道了利用 hexamethyldisilazene (HMDS) 修饰 SiO₂ 基底。此后, HMDS, octadecyltrichlorosilane (OTS), 和其他的硅烷试剂, 烷基磷酸试剂等, 被广泛用于通过共价键连接在 SiO₂ 和氧化铝的表面形成单分子自组装 (SAM) 修饰层^[3-5]。尽管机制还不是很清楚, SAM 使许多有机半导体的迁移率得到了显著的提高。

OTS 溶液配置: OTS 是强腐蚀性液体, 很容易与空气中的水反应而团聚。因此配置过程应尽量避免与空气接触。

溶剂: 正己烷: 三氯甲烷=7: 3 (体积比)

OTS 溶液浓度: 1~3mM。(用一次性注射器注入 PE 封口的溶剂容器中)

SiO₂ 的 OTS 表面 SAM 修饰: 切割后并清洗过的 SiO₂ 基板迅速放入 OTS 溶液中, 于-5℃环境放置 3 小时。

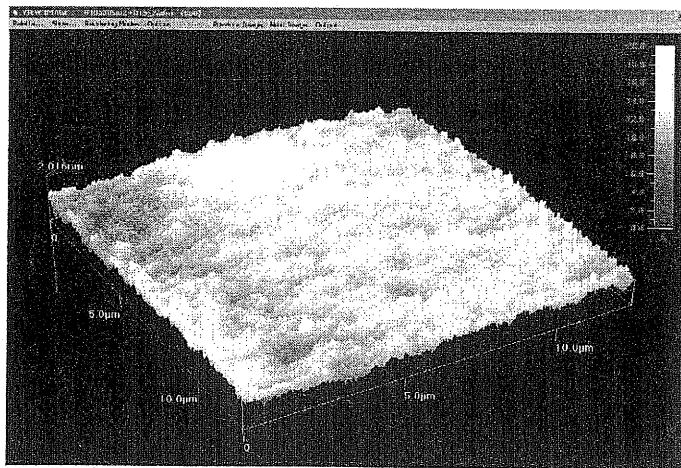


图 4.1 OTS 修饰的 SiO₂ 表面 AFM 图

后处理过程: 迅速取出 SiO₂ 基板, 用正己烷淋洗三次, 置于丙酮中超声 15 分钟以去除多余团聚的 OTS。分别用丙酮, 酒精和去离子水淋洗, 氮气吹干。

烘箱中 120℃ 烘干 1 小时以加强 OTS 与 SiO₂ 的共价键连接。

最后, 用 Quesant250 型原子力显微镜扫描基板表面。图 4.1 展示了 OTS 修饰的 SiO₂ 表面 AFM 图, 一般 20μm×20μm 范围, 粗糙度 RMS 小于 0.5nm。

§ 4.2.2 双层 OTFTs 器件

所谓双层器件指源漏电极与绝缘层间为有源层和缓冲层双层有机膜。其器件构型如图 4.2 所示。缓冲层在基底保持室温 23℃ 条件下真空蒸发制备。

§ 4.2.3 漏板 OTFTs 器件

我们利用漏板将缓冲层限制在电极下面区域。在蒸发完有源层后, 将基板紧密接触在蒸镀 Au 电极的漏板上, 再蒸发一定厚度的缓冲层, 最后蒸镀 Au 电极。漏板限定的沟道长度和宽度分别为 160μm 和 1000μm。如不加说明, 本章所提及的 OTFTs 均指漏板的 OTFTs 器件, 其器件结构如图 4.3 所示。

§ 4.2.4 接触电阻提取器件

基本按照第二章器件制备部分制备。器件结构也是类似的。

§ 4.3 结果与讨论

§ 4.3.1 双层 OTFTs 器件结果

结果:

图 4.4 给出了双层 OTFTs 器件的测试结果 (SiO₂ 基板, 30nm 的 CuPc 作有源层, 2nm 的 F₁₆CuPc 作缓冲层)。从中可以看到随缓冲层厚度逐渐增加, 关态电流 I_{off} 逐渐增大, 阈值电压也逐渐发生正向漂移。

讨论:

关态电流 I_{off} 的问题在第三章已经给予了详细的讨论, 这里不在赘述。阈值电压是指 FET 器件转移特性曲线上栅压 V_G 上的开关位置, 是导电沟道刚好形成 (或断开) 时的栅压。我组 2005 年发现 CuPc/F₁₆CuPc 双层器件 (有机膜厚度等条件与此不全相同) 中存在双沟道传输^[6]。通常意义上的阈值电压在此可

能不适用, 因为很难界定哪条沟道形成或断开。

开关态电流比是反映器件开关性能的重要指标, 大的关态电流是我们所不愿看到的。我们认为是 CuPc/F₁₆CuPc 界面的沟道导致了大的关态电流和正向漂移的阈值电压。因为异质结界面的高电导形成的沟道会在源漏电流中附加一个比较大的电流, 而且图 4.4 中显示这部分电流很难被耗尽 (也难以为栅压所调制, 即 Horowitz 所说的“欧姆电流”^[7]), 由此导致转移特性曲线底部的明显抬高, 而曲线上部抬高并不明显 (转移特性曲线是半对数图)。阈值电压是一个线性外推值, 因此底部抬高引起阈值电压明显的正向漂移。只有断开 CuPc/F₁₆CuPc 有机异质结界面处的高电导沟道, 实现正常的单沟道传输, 才可以制备出实用的 OTFTs 器件。

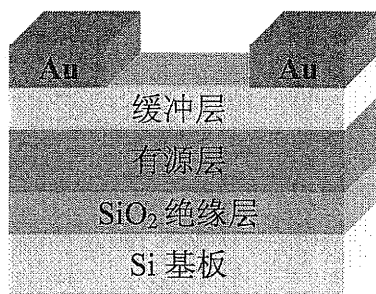


图 4.2 双层 OTFTs 器件结构图

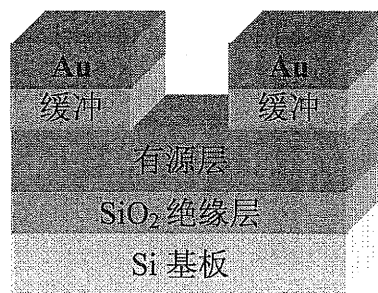
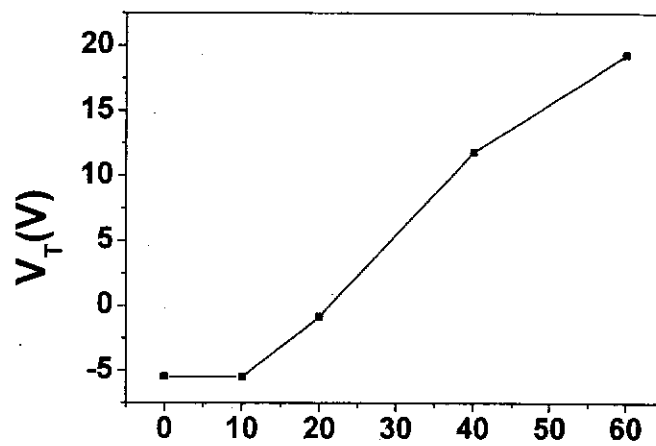
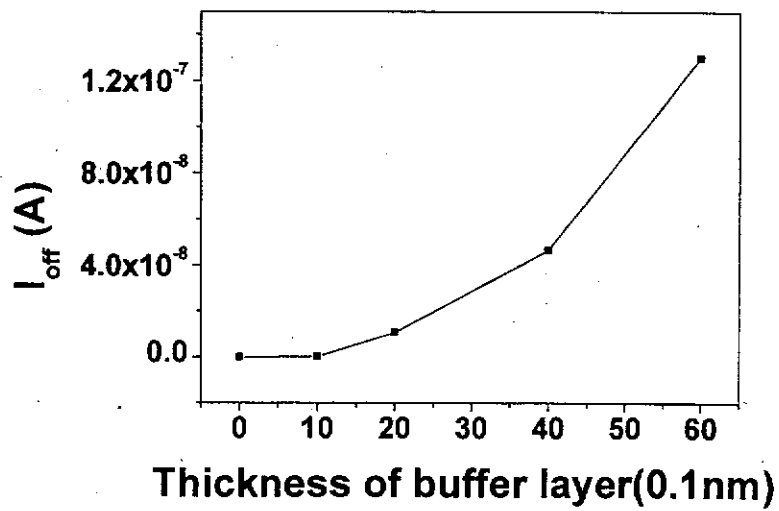


图 4.3 漏板 OTFTs 器件结构图



Thickness of buffer layer (0.1nm)

图 4.4 双层构型 OTFTs 器件测试结果

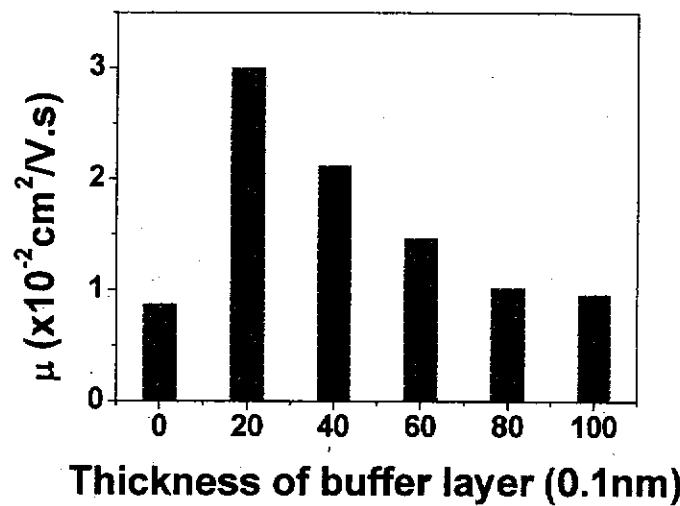


图 4.5 迁移率—缓冲层厚度关系图

§ 4.3.2 缓冲层厚度的优化

我们通过漏板蒸发缓冲层使有机异质结仅仅局限于电极下面的区域即断开平行方向的异质结界面沟道,从而解决了双层器件关态电流过大和阈值电压正向漂移的问题。然而就实用性器件而言,应该存在一个优化的缓冲层厚度。

结果:

图 4.5 给出了漏板器件 (30nm CuPc 作有源层, F_{16} CuPc 作缓冲层, SiO_2 作绝缘层) 的饱和区迁移率和缓冲层厚度的关系。引入 20Å 的缓冲层使迁移率有了较大提高,但随着缓冲层厚度的增加,迁移率逐渐降低。我们的试验中缓冲层的最优厚度是 20Å。

讨论:

从第三章可以看到,引入有机异质结作金属-半导体间的缓冲层可以有效改善金属-半导体间的接触性质。因此引入 20Å 的缓冲层使迁移率有了较大提高是容易理解的。低于 20Å,由于有机异质结只能在很小区域甚至分子水平分散形成,难以形成我们所需要的规则排列,从而形成宏观的高电导,因此效果很不明显。随缓冲层厚度增加而迁移率逐渐降低这一现象的原因将在后面给予详细的阐述。目前看可能原因如下:

随着金属电极远离有机异质结高电导区,有机异质结对 M-S 的改善效果逐渐降低。

随缓冲层厚度增加的附加电阻 (F_{16} CuPc 电导率低于 $10^{-10}S.cm$) 逐渐抵消了有机异质结对 M-S 接触的改善。

§ 4.3.3 有机异质结对 OTFTs 间 M-S 接触效应的改善

按照与第二章相同的制备工艺与接触电阻提取方法,我们给出 SiO_2 基板上的 30nm 厚度 CuPc 作有源层的器件的接触电阻 (图 4.6) 与同种工艺条件下带有有机异质结缓冲层 (2nm F_{16} CuPc) 的器件 (图 4.7) 的接触电阻。 F_{16} CuPc 作缓冲层的器件的制备可以参考第二章中双酞菁作缓冲层的器件的制备工艺,只是双酞菁更换为 F_{16} CuPc。

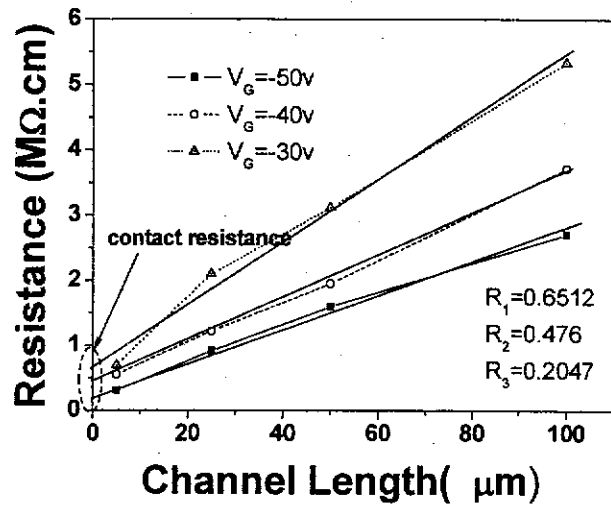


图 4.6 接触电阻的提取，总电阻—沟道长度图

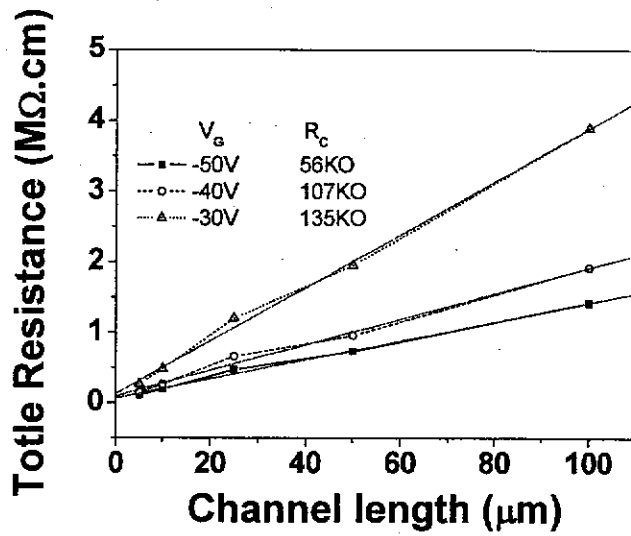


图 4.7 接触电阻的提取，总电阻—沟道长度图

表 4.1 接触电阻对比表

栅极电压 V_G	-30V	-40V	-50V
参比器件 ($K\Omega.cm$)	651.2	476	204.7
缓冲层器件 ($K\Omega.cm$)	135	107	56

结果: 接触电阻的对比见表 4.1。

讨论:

由表 4.1, 我们看到 $F_{16}CuPc$ 缓冲层的引入大大降低了器件的接触电阻。同时也可以发现随栅极电压的增大, 接触电阻随之降低的现象。-50V 栅极电压下, 接触电阻为 $56K\Omega.cm$, 对于有机薄膜晶体管而言这是一个相当好的结果。

我们制备的带有有机异质结电接触材料作缓冲层的 $CuPc-OTFTs$ 的特征沟道长度计算如下:

$$L_c = ne\mu R_c, \text{ 其中 } ne = C_{ix}V_G = 23nF/cm^2 \times 50V = 1.15 \times 10^{-6} C/cm^2$$

$$\mu = 3.0 \times 10^{-2} cm^2/V.s, R_c = 56K\Omega.cm$$

带入得: $L_c = 19.3\mu m$ 。

与第二章中计算的不带缓冲层器件的特征长度为 $50.6\mu m$ 相比, $2nm$ 厚 $F_{16}CuPc$ 缓冲层的引入降低了接触电阻, 同时导致特征长度也有了显著的降低, 大大减小了接触限制。

值得注意的是, 无机半导体中, 通过离子注入半导体掺杂的办法减小接触电阻, 当掺杂浓度在 $10^{18}cm^{-3}$ 时, 接触电阻约为 $10^4 \sim 10^5 \Omega.cm$. 这与我们的结果十分相近 ($CuPc/F_{16}CuPc$ 异质结界面的自由载流子密度为 $10^{18}/cm^3$ [17])。这说明通过有机异质结改善 M-S 间的接触性质可以达到很好的效果, 也表明我们时发展的光刻法具有很好的实用性。

表 4.2 优化前后器件电学参数

Insulator	buffer layer	$\mu(cm^2/V.s)$	$V_T(V)$	I_{on}/I_{off}
SiO_2	no	1.96×10^{-2}	-5	3.0×10^4
	$F_{16}CuPc$	2.62×10^{-2}	-2.17	3.0×10^4
SiO_2+OTS	no	3.4×10^{-2}	-3.64	1.2×10^5
	$F_{16}CuPc$	5.65×10^{-2}	-4.97	2.6×10^5

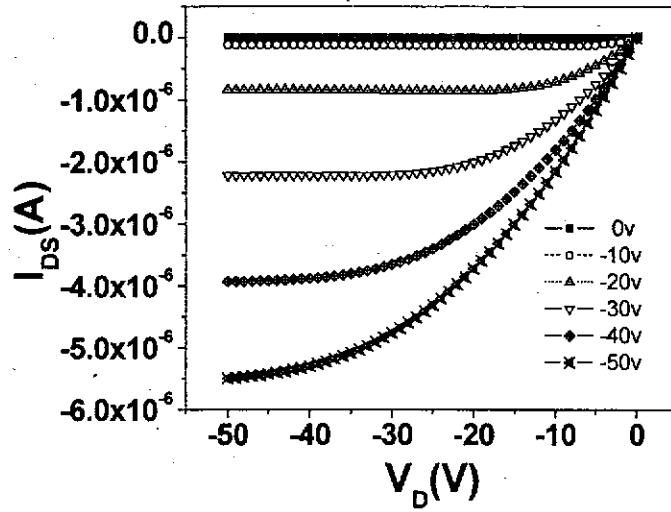


图 4.8 优化缓冲层器件典型输出特性曲线

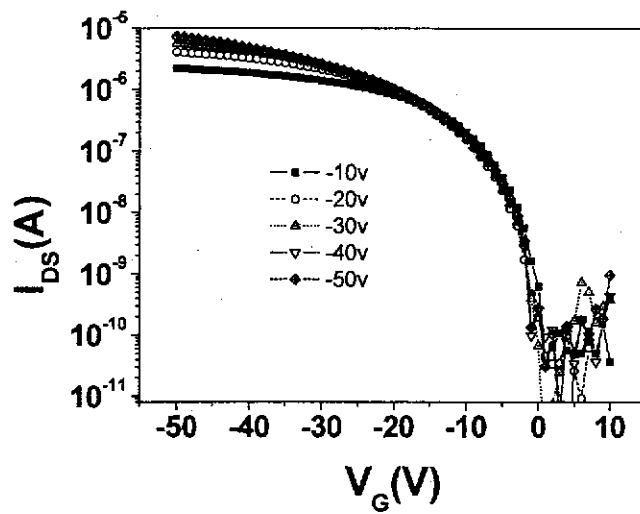


图 4.9 优化缓冲层器件典型转移特性曲线

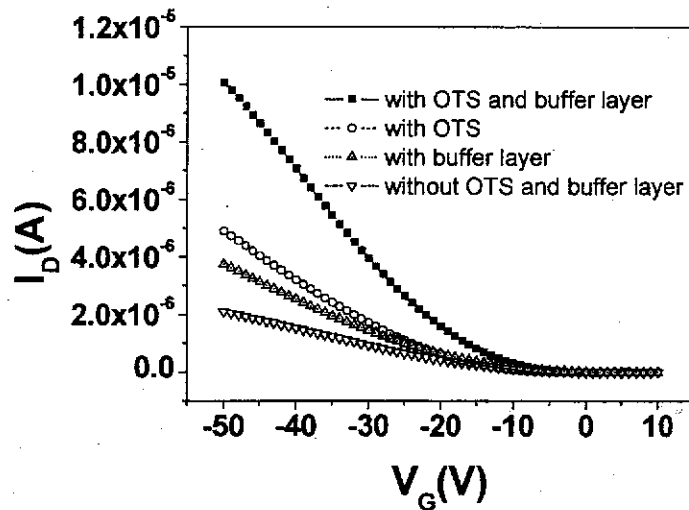


图 4.10 器件优化效果对比

§ 4.3.4 优化的缓冲层器件

我们希望通过优化缓冲层厚度和对 SiO₂ 基板作 OTS 修饰两种方法提高 OTFTs 器件的性能。

OTS 是目前广泛使用的氧化物绝缘膜表面单分子自组装 (SAM) 修饰材料, 可以显著提高有机薄膜晶体管的迁移率。尽管其提高迁移率的机制还有争议, 但普遍认为:

(1) 有机材料的介电常数通常较低, 一些文献报道显示通过应用有低介电常数有机绝缘层可以有效的降低绝缘膜-有源层界面处的偶极或能量的无序性, 从而提高场效应迁移率^[8]。

(2) 研究结果显示大的接触角 (增水性表面) 可以有效的增加迁移率^[9], 可能与有机有源层本身的增水性有关。另外有研究表明, 近乎相同的绝缘层和有源层表面能会产生最大的迁移率^[10]。

(3) 有机绝缘层能显著的影响有机半导体薄膜的形态结构, 从而影响迁移率。此外, 表面粗糙度也是影响迁移率的一个重要因素, OTS 修饰的绝缘膜通常平坦度会好很多^[11]。(我们的试验中, 经过 OTS 修饰的 SiO₂, RMS 通常小于 0.5nm)

结果:

图 4.8 和 4.9 给出了经过双重优化的典型缓冲层器件的输出特性和转移特性曲线。可以看到良好的线性和高的开关态电流比。图 4.10 给出了两次优化的效果对比。在两种绝缘层上, 有机异质结都对 M-S 接触有很大改善作用。

表 4.2 中给出了优化前后器件典型电学参数的对比。总体上, 器件的迁移率和开关态电流比优化后上升, 阈值电压呈离散分布, 难以看出规律。

优化得到的最好结果是: 迁移率为 $6.5 \times 10^{-2} \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, 阈值电压为 -2.39V , 开关态电流比为 1.2×10^5 。

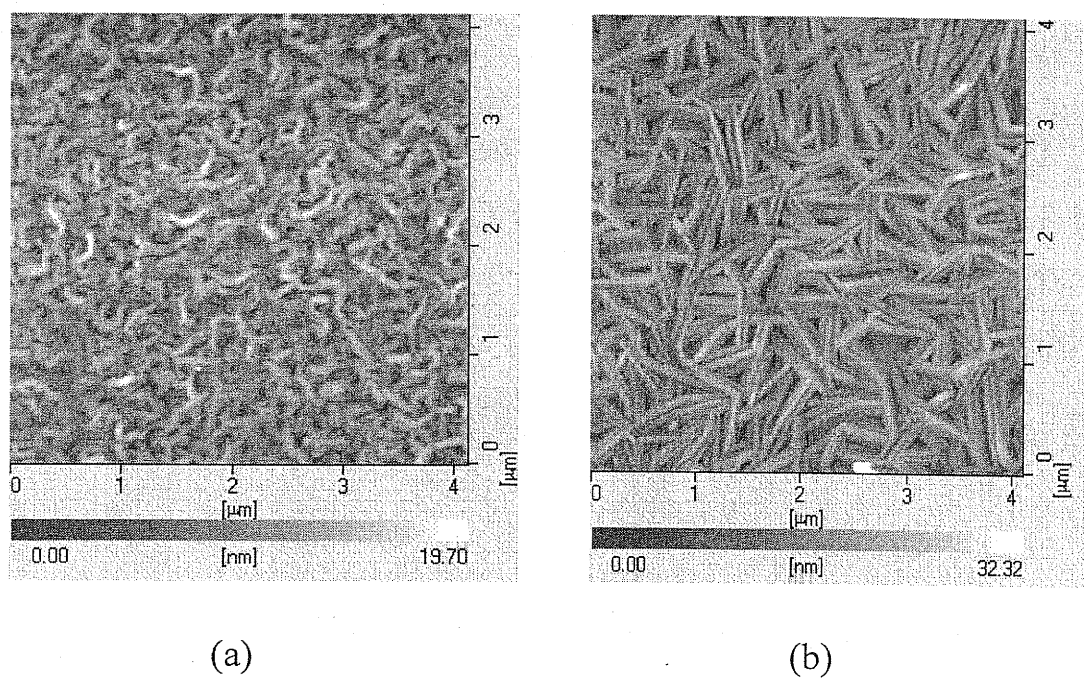


图 4.11 CuPc 薄膜在不同基板上的原子力显微镜形貌图。(a) SiO₂ 基板 (b) OTS 修饰的 SiO₂ 基板

表 4.3 F₁₆CuPc 器件优化效果对比表

材料体系		$\mu(\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s})$	$V_T(\text{V})$	$I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$
SiO ₂	F ₁₆ CuPc	2.31×10^{-2}	11.72	2.6×10^4
	F ₁₆ CuPc/CuPc	2.97×10^{-2}	9.7	8.8×10^4
SiO ₂ +OTS	F ₁₆ CuPc	4.2×10^{-2}	7.9	7.6×10^4
	F ₁₆ CuPc/CuPc	6.6×10^{-2}	7.77	1.58×10^5

讨论:

引入有机异质结电接触材料:

无论在 SiO_2 绝缘层还是 OTS 修饰过的 SiO_2 绝缘层上, 引入有机异质结 $\text{CuPc}/\text{F}_{16}\text{CuPc}$, 器件的性质都有提高。尤其是 OTS 修饰过的 SiO_2 绝缘层上, 性质提高得更为明显。我们认为用 OTS 修饰 SiO_2 提高了材料的本体迁移率, 相同的源漏电压和栅极电压下, 沟道电阻变小了。接触电阻在总电阻中所占比例增加了, 因此有机异质结对 M-S 间接接触相同程度的改善也会导致 OTS 修饰的器件性质有更为显著的提高 (图 4.10)。

OTS 对 SiO_2 的修饰:

图 4.11 中, 我们可以清楚地看到, 在 OTS 修饰过的 SiO_2 基板上, CuPc 薄膜能够长出更大的晶粒, 同时晶粒的排列更为有序, 晶粒间的连接也更紧密。一般认为, 薄膜的连续性是高迁移率的前提, 由大尺寸晶粒组成的薄膜的高有序是实现高迁移率有机薄膜晶体管的保证^[12]。在经过 OTS 修饰的 SiO_2 基板上生长的 CuPc 薄膜不但晶粒尺寸大, 有序度高, 而且晶粒间的连接性也更好, 这都导致了高的迁移率。

由图 4.10 可以看出, OTS 修饰 SiO_2 绝缘层导致的优化效果要好于有机异质结电接触材料作缓冲层对 M-S 间接接触改善的效果。主要原因是我们的对比器件的沟道长度均为 $160\mu\text{m}$, 这远远大于 $19.3\mu\text{m}$ (缓冲层器件) 和 $50.6\mu\text{m}$ (通常器件) 的器件特征沟道长度, 此时金属-有源层间的接触限制不明显, 因此异质结的改善效果没有充分体现出来。参考第二章有关的迁移率修正试验, 可以预言在短沟道器件, 尤其是有源层材料的迁移率比较大的 OTFTs 器件中, 由于沟道电阻很小, 接触限制将更为明显, 因此有机异质结电接触材料对金属-有源层间接接触效应的改善将更为显著。

§ 4.3.5 F_{16}CuPc 器件中 M-S 间接接触效应的改善

由于在有机互补型金属-氧化物-半导体 (CMOS) 和双极型晶体管中的潜在应用, 加上有机 N 型半导体本身比较少见, 而且大多数有机 N 型在空气中极为容易掺杂。 F_{16}CuPc (hexadecafluorophthalocyaninatocopper) 是极为少见的

在空气中性质稳定的 N 型有机半导体, 自从 1998 年被 Bao, A. J. Lovinger, and J. Brown 等第一次合成并用于有机薄膜晶体管以来^[13], 一直受到了广泛的关注。尽管 P 型有机半导体更换了不少(如 α -6T, Pentacene 等), 但有机 CMOS 器件中的 N 型半导体材料基本还是采用 $F_{16}CuPc$ 。我组报道的双极型有机晶体管基本都以 $F_{16}CuPc$ 作为 N 型有机材料。目前报道的 $F_{16}CuPc$ 的最高迁移率为 $3.0 \times 10^{-2} \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ^[12], 距离实用还有一定差距, 如何提高 N 型有机半导体的器件迁移率一直是近年来的热门话题。

我们采用与前面类似的结构(图 4.15)和工艺条件制备了以 $F_{16}CuPc$ 为有源层的系列对比 OTFTs 器件以说明有机异质结电接触材料对改善金属-有源层间接触性质的作用。同时辅助采用 OTS 修饰 SiO_2 绝缘层以提高器件的电学性质。

器件各层厚度与制备条件如下:

绝缘层—单晶硅热氧化形成的 SiO_2 (厚度为 150nm)。

有源层— $F_{16}CuPc$ (厚度为 30nm)。制备基板温度 150°C ; 本底真空 $3.0 \times 10^{-4} \text{Pa}$;
蒸发速度 0.1nm/分钟。

缓冲层— $CuPc$ (厚度为 2nm)。制备基板温度 23°C ; 本底真空 $3.0 \times 10^{-4} \text{Pa}$;
蒸发速度 0.1nm/分钟。

源漏电极— Au ($\Phi 0.3$, 纯度 99.99%, 厚度为 40nm)。通过漏板真空热蒸发制备, 由此限定的沟道长度和宽度分别为 $160\mu\text{m}$ 和 $1000\mu\text{m}$ 。

结果:

图 4.12 和 4.13 分别给出了在 OTS 修饰的 SiO_2 绝缘层上制备的带有有机异质结缓冲层的 $F_{16}CuPc$ -OTFTs 器件的典型输出特性曲线和转移特性曲线图。从中可以看到良好的 N 型材料工作曲线线形和高的开关态电流比。图 4.14 给出了四种对比器件的 $I^{1/2}-V_G$ 对比图(直线斜率于横轴交点给出了器件的阈值电压), 从中可以看出随有机异质结的引入和 OTS 对 SiO_2 的修饰, 器件性能明显提高(开关态电流的增加和阈值电压的降低)。表 4.3 中我们同样可以看到器件性质的提高(包括开关态电流比的增大)。

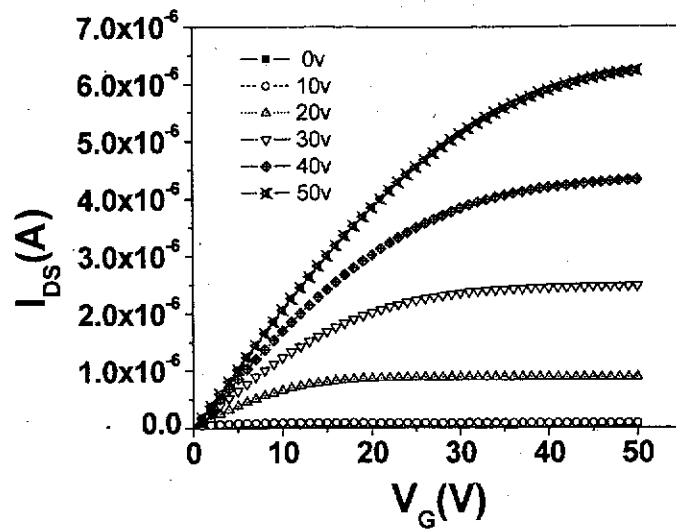


图 4.12 优化的 F₁₆CuP 器件典型输出特性曲线

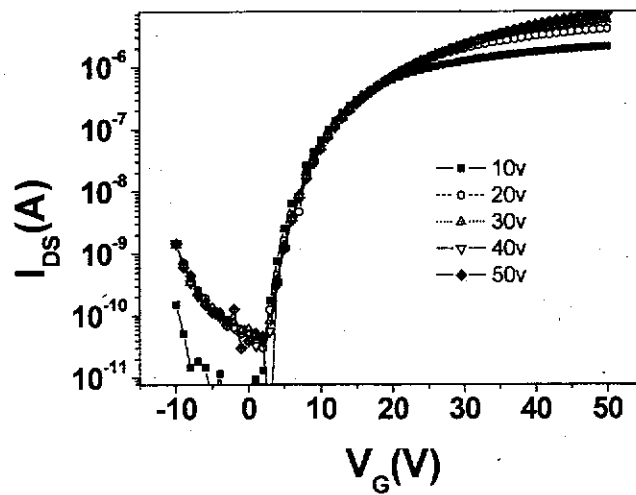


图 4.13 优化的 F₁₆CuP 器件典型转移特性曲线

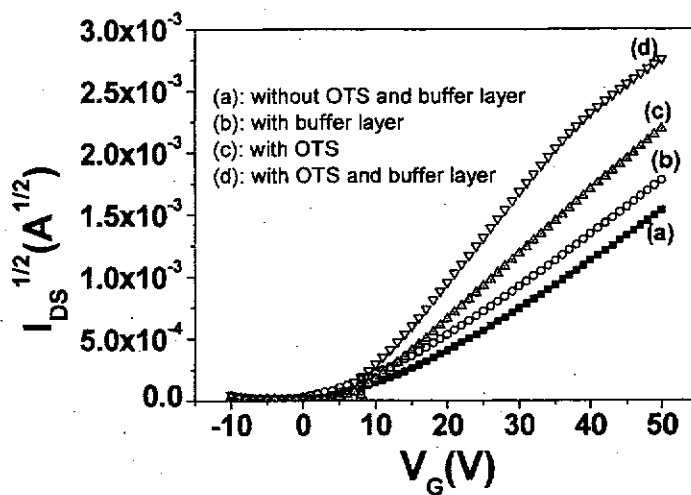


图 4.14 F₁₆CuPc 器件优化效果对比

讨论:

1. 有机异质结电接触材料的引入:

无论在 SiO_2 绝缘层还是 OTS 修饰过的 SiO_2 绝缘层上, 引入有机异质结 $\text{F}_{16}\text{CuPc}/\text{CuPc}$ 后, 器件的性质都有提高。尤其是 OTS 修饰过的 SiO_2 绝缘层上, 性质提高得更为明显。我们认为用 OTS 修饰 SiO_2 提高了材料的本体迁移率 ($2.31 \times 10^{-2} \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 提高至 $4.2 \times 10^{-2} \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$), 因此在相同的源漏电压和栅极电压下, 沟道电阻变小了 (沟道电阻反比于迁移率)。接触电阻在总电阻中所占比例增加了, 因此有机异质结对 M-S 间接触即便相同程度的改善也会导致 OTS 修饰的器件性质有更为显著的提高。

2. 阈值电压的降低:

由表 4.3 中我们看到一个不很明显但有趣的现象, 随之 OTS 与有机异质结电接触材料的引入, 器件性质随之提高, 阈值电压也有降低。

阈值电压 (V_T) 反映了器件的开关位置 (在 V_G 上), 也就是器件在什么栅压下打开。影响因素十分复杂, 一般认为绝缘层的内部缺陷 (包括可移动离子), 有源层—绝缘层界面的界面态以及有源层与栅极金属间的平带电压起主导作用。OTS 引入导致阈值电压的减小可以认为是改进了有源层—绝缘层间的界面性质, 而有机异质结电接触材料引入导致的阈值电压降低显然不包含在上述因素之中。L.Torsi[1]提出在短沟道器件中以表观阈值电压代替通常所提取的阈值电压, 由于源电极与有源层间存在一个电压降, 而这个因素在通常的器件参数提取中没有被考虑在内, 导致实际的栅源电压 (即 V_G) 比所加载的栅压要小。尽管由于存在二维电压分布的效应, 很难确定其效果, 但接触部位的电压降肯定会引起阈值电压的增加。这也就是引入电接触材料导致阈值电压降低的原因。

3. OTS 对 SiO_2 的修饰:

图 4.15 中, 我们可以清楚地看到, 在 OTS 修饰过的 SiO_2 基板上, F_{16}CuPc 薄膜晶粒更大, 同时晶粒的排列更为有序, 晶粒间的连接也更为紧密, 因此导致了更好的器件性质。

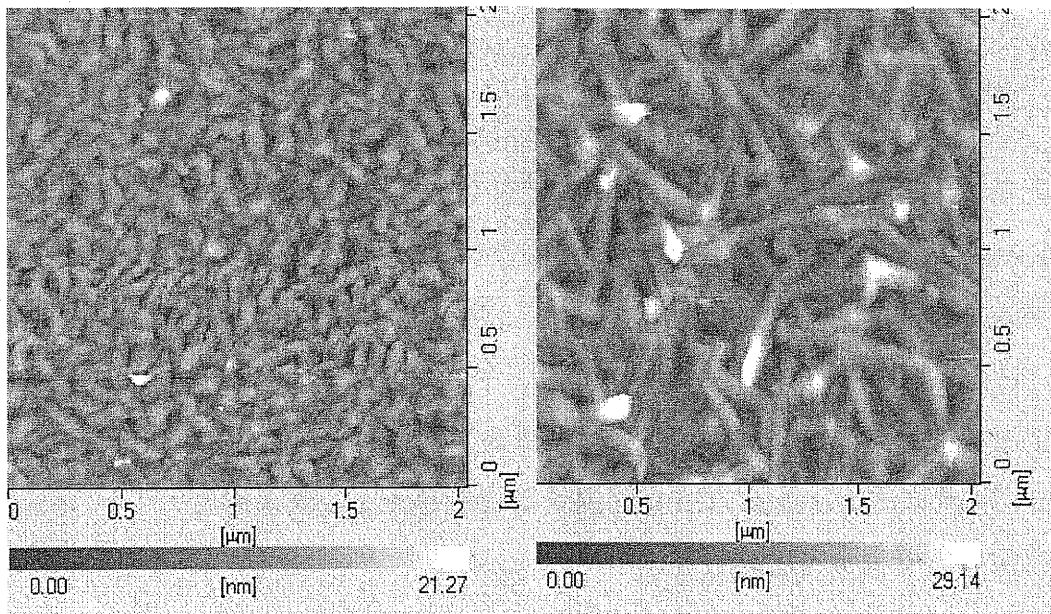


图 4.15 CuPc 薄膜在不同基板上的原子力显微镜形貌图。左图为 SiO_2 基板，右图为 OTS 修饰的 SiO_2 基板。

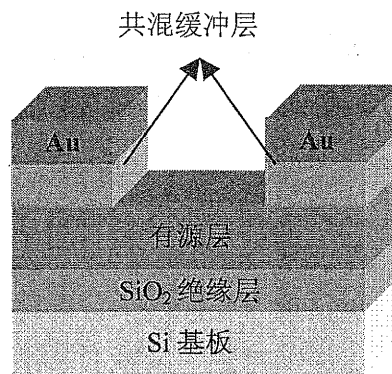


图 4.16 共混缓冲层的 OTFTs 器件

表 4.4 共混缓冲层器件电学参数

Insulator	Buffer layer	$\mu(\times 10^{-2} \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s})$	$V_T(\text{V})$	$I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$
SiO_2/OTS	共混材料	3.8	-4.2	1.2×10^5
SiO_2/OTS	no	3.77	-6.00	1.1×10^5
SiO_2/OTS	F_{16}CuPc	5.65	4.97	2.6×10^5

表 4.5 双缓冲层器件迁移率—第二缓冲层厚度关系

CuPc 厚度	$\mu(\times 10^{-2} \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s})$	$V_T(\text{V})$	$I_{\text{on}}/I_{\text{off}}(\times 10^5)$
0	5.1	-6.84	2.57
	4.9	-5.5	3.14
2nm	3.84	-5.47	2.05
	3.94	-6.72	1.854
4nm	3.6	-6.55	2.0
	3.7	-5.69	2.0
6nm	3.31	-6.24	1.52
	3.15	-5.13	1.3

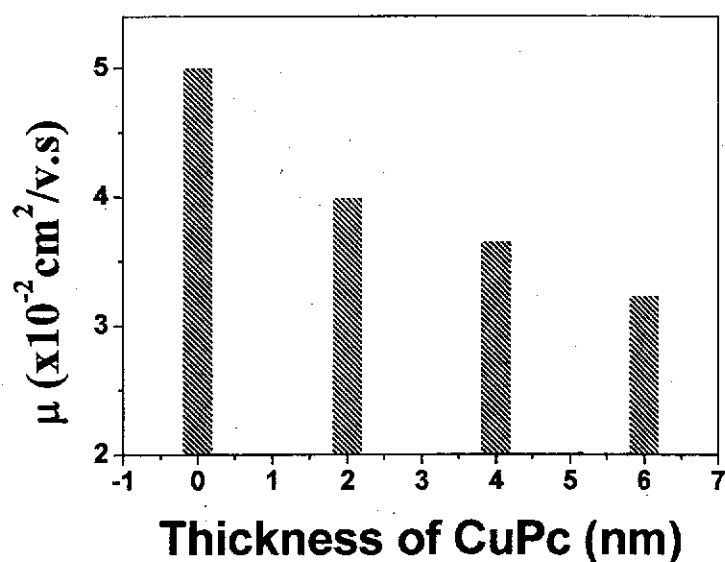


图 4.17 迁移率—第二缓冲层厚度关系

通过优化我们所得到的 $F_{16}CuPc$ 器件 (SiO_2 绝缘层经过 OTS 修饰, 同时引入了 $CuPc$ 缓冲层) 的最好结果是: 迁移率为 $7.6 \times 10^{-2} cm^2/V.s$, 阈值电压为 6.31V, 开关态电流比为 1.3×10^5 。这是目前我们所能够见到的 $F_{16}CuPc$ -OTFTs 器件的最佳结果 (文献报道的 $F_{16}CuPc$ -OTFTs 器件的最高迁移率为 $3.0 \times 10^{-2} cm^2/V.s$ ^[12])。

§ 4.4 有机异质结对 M-S 接触效应改善的进一步探讨

本节我们将通过改变 $CuPc$ 器件的缓冲层结构对隧穿机制和前面悬而未决的问题作进一步探讨。

§ 4.4.1 共混缓冲层的器件—隧穿机制的可能性

OLED 和 OPV 中曾经利用隧穿原理来提高金属—有机间的接触性能^{[14][15]}。通常做法是在金属电极和有机层间垫加一薄层绝缘材料, 降低接触势垒的宽度, 从而加强了隧穿电流, 提高接触性能。

我们利用基本器件结构为图 4.16 的器件探讨隧穿机制的可能性。共混缓冲层由近乎绝缘的 $CuPc$ 和 $F_{16}CuPc$ 共蒸发而组成 (比例 1: 1, 厚度为 4nm)。

从中可以看出引入共混层作缓冲层与不垫加缓冲层的效果相当。由于通常认为 OTFTs 中的电荷传输是二维传输^[18], 与有源层厚度关联很小, 因此不存在有源层厚度变化的影响。我们认为引入有机异质结电接触材料导致的接触性质提高不是由于隧穿机制的影响。

§ 4.4.2 双缓冲层器件—偶极效应抵消机制

我们这里利用双缓冲层器件来考察一下缓冲层厚度对器件性质的影响。缓冲层由 2nm 的 $F_{16}CuPc$ 和一定厚度的 $CuPc$ 组成。其它条件与通常的带有缓冲层的 $CuPc$ 器件相同。

表 4.5 和图 4.17 给出了器件测试的对比结果。随着第二缓冲层 $CuPc$ 厚度的增加, 器件迁移率逐渐降低。与前面迁移率—缓冲层厚度关系十分相象。

前面关于缓冲层厚度增加导致接触效应改善降低的讨论中提到两种原因:

随着金属电极远离有机异质结高电导区, 有机异质结对 M-S 的改善效果逐渐降低, 即电极与高导电区的接触效应。

随缓冲层厚度增加的附加电阻 ($F_{16}CuPc$ 电导率低于 $10^{-10}S.cm$) 逐渐抵消了有机异质结对 M-S 接触的改善, 即电阻效应。

除此之外, 我们还可以考虑是否存在偶极抵消的因素导致上面双缓冲层器件的结果。如果完全平面的双层缓冲层结构 (没有有源层和缓冲层的高度上的起伏), 则可以想象在下面 $CuPc/F_{16}CuPc$ 界面的偶极与上面 $F_{16}CuPc/CuPc$ 的偶极的方向是相反的, 双缓冲层的结果是两个界面偶极的效果完全抵消。这仅仅是在没有有源层和缓冲层高度起伏的情况下, 而且认为第二层的 $CuPc$ 完全落在第一层的 $F_{16}CuPc$ 之上 (实际上 $2nm$ 的 $F_{16}CuPc$ 和 $CuPc$ 不能布满整个平面)。在考虑了有机层表面不平, 有较大起伏, 同时有很多 $CuPc$ 没有落在 $F_{16}CuPc$ 上的情况下, 随 $CuPc$ 厚度增加, 越来越多的 $F_{16}CuPc$ 被 $CuPc$ 所覆盖, 下界面的偶极被上界面的偶极所逐渐抵消, 由此造成图 4.17 中的 $CuPc$ 厚度-迁移率关系。

现在我们仔细考虑一下有机异质结的形成和对 M-S 的接触改善机制中的电流传输方向问题。

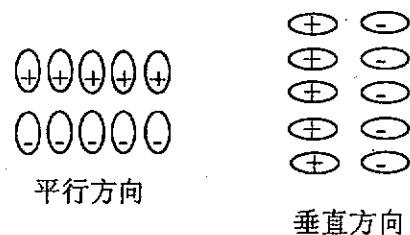


图 4.18 偶极排列方向示意图

第三章中, 我们曾提出 N 型半导体中强吸电子基团的存在使得电子由 P 型半导体中转移至 N 型半导体中, 由此造

成界面处 P 型半导体一侧的空穴富集和 N 型半导体一侧的电子富集, 由此形成微观的界面偶极。只有微观的偶极有规则的排列才能体现出宏观的异质结界面的高电导特性。平行排列的偶极导致异质结界面平行方向的电荷累积, 但这部分累积电荷不能在垂直方向被外电场驱动而漂移, 那会导致界面的破坏。因此我们认为有源层的起伏可能是十分关键的因素, 这有利于偶极的垂直方向排列。

对于双沟道传输而言 (如^[6]以及本章 4.3.1 节的双层器件的沟道部分), 上面沟道由偶极的平行方向排列构成显然很有利, 因为载流子的累积在异质结的界面处, 而界面与载流子的传输方向是一致的, 由此导致双沟道的形成。在考

考虑异质结电接触材料对金属—有机界面垂直方向接触性质的改善时, 异质结界面处偶极的垂直方向排列是有利的。(图 4.18) 此时异质结界面处的载流子累积形成的电荷沟道与源漏金属电极到有源层—绝缘层界面处的 OTFTs 导电沟道的电荷传输方向平行。有机异质结界面处累积的电荷可以被垂直方向的电场驱动在垂直方向漂移。金属—有机界面靠近有机层一侧由于功函数不同导致的空间电荷区(参见第三章 5.1 节金属—半导体接触理论)的内建电场方向是沿着垂直方向, 累积电荷在内建电场作用下漂移至金属—半导体界面, 大大降低了空间电荷区的厚度, 从而导致金属—有机界面的隧穿过程增强, 提高了金属—有机的界面接触性质。

考虑到单一缓冲层厚度—迁移率与本节中的第二缓冲层厚度—迁移率关系极为相象(请注意, 第二缓冲层与第一缓冲层材料的极性完全不同), 我们认为两种现象应该是由同种原因引起的。由于一般有源层厚度范围下(10—150nm), 迁移率与有源层厚度关联很小, 因此电阻效应的可能性可以排除。随着金属电极逐渐远离有机异质结高电导区, 即金属电极与异质结界面高电导区的接触变坏(接触效应)引起随着缓冲层厚度增加而迁移率下降。下一节, 我们将给出另一个直接证据说明金属电极与异质结界面高电导区直接接触的重要性。

另外一个值得注意的现象是通常的双沟道常开型和耗尽型器件的第二层(即我们这里双层器件的缓冲层)很厚(>10nm)才有较明显的常开现象(参见图 4.4)。但对于金属—有机的界面接触改善而言, 2nm 的缓冲层是最佳厚度。原因在于常开型器件必须在全平面形成连续的双层结构(异质结)才可以形成异质结界面沟道(异质结界面高电导在全平面连续), 而金属—有机界面的改善只需在垂直方向形成小区域的偶极的垂直排列即可, 因此厚度要求大大降低了。

§ 4.4.3 三缓冲层器件 迁移率—缓冲层厚度关系

我们利用图 4.19 的三缓冲层结构进一步考察迁移率—缓冲层厚度关系。器

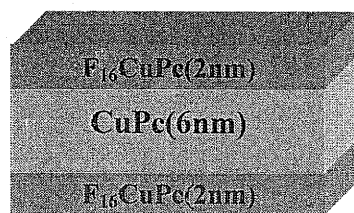


图 4.19 缓冲层结构

件的其它部分仍按照前面所述工艺条件制备，包括有源层厚度。对比的双缓冲层器件的第一缓冲层 $F_{16}CuPc$ 厚度 2nm，第二缓冲层 $CuPc$ 厚度为 6nm，单缓冲层器件的缓冲层 $F_{16}CuPc$ 厚度为 2nm。器件电学性质测试结果如下表 4.6。

表 4.6 三缓冲层器件电学参数测试结果

缓冲层类型	$\mu(x10^{-2}cm^2/V.s)$	$V_T (V)$	$I_{on}/I_{off}(x10^5)$
三缓冲层器件	5.2	-7.67	1.86
双缓冲层器件	3.31	-6.24	1.52
单缓冲层器件	5.1	-6.84	2.57
无缓冲层器件	3.77	-6.00	1.1

从表 4.6 中，我们可以发现垫加不同的缓冲层会导致器件的迁移率有明显的变化。垫加 2nm 的 $F_{16}CuPc$ 单一缓冲层使器件的迁移率由 $3.77 \times 10^{-2} cm^2/V.s$ 提高到 $5.1 \times 10^{-2} cm^2/V.s$ ，而在上面再垫加 6nm 的 $CuPc$ 作第二缓冲层导致器件的迁移率下降至 $3.31 \times 10^{-2} cm^2/V.s$ ，再增加 2nm 的 $F_{16}CuPc$ 作第三缓冲层，器件的迁移率又恢复至 $5.2 \times 10^{-2} cm^2/V.s$ （单一缓冲层器件的程度）。

$CuPc$ -OTFTs 器件中引入 2nm 的 $F_{16}CuPc$ 缓冲层大大改善了金属—有机间的界面接触性质，从而提高了器件性质。而在 2nm 的 $F_{16}CuPc$ 缓冲层上面再引入 6nm 的 $CuPc$ 作第二缓冲层导致器件的迁移率下降是由于第二缓冲层使得金属电极远离了高电导的有机异质结界面。再增加 2nm 的 $F_{16}CuPc$ 作第三缓冲层实际上在第二和第三缓冲层界面又形成了一个有机异质结，高电导区与电极的直接接触使得金属电极—有机界面的接触性质得以改善。因为单缓冲层器件与

三缓冲层器件没有什么差别, 所以这也佐证了有机层厚度对器件的性质没有影响的观点。这样我们证明了迁移率—缓冲层厚度关系中随着缓冲层厚度的增加, 迁移率逐渐降低的现象是由于随着缓冲层厚度增加而引起的金属电极与异质结界面高电导区间的接触逐渐变坏即电极与有机异质结的高电导区间的接触效应所导致。

§ 4.5. 本章小结

1. 通过断开双层器件中 CuPc/F₁₆CuPc 有机异质结界面处的高电导沟道, 实现了正常的单沟道传输, 从而制备出了实用的带有缓冲层的 OTFTs 器件 (既改善了 M-S 接触, 又不影响器件性能)。
2. 通过优化缓冲层的厚度, 改善了 OTFTs 中金属—有机界面的接触性质, 并利用 TLM 法给出了接触改善的直接证据。引入有机异质结电接触材料大大降低了接触电阻, 缩短了特征沟道长度, 有利于实现短沟道器件。
3. 通过引入电接触材料和对基板进行 OTS 修饰, 提高了器件性能。尤其是 F₁₆CuPc 器件经过双重优化后, 迁移率比文献报道最高值有一倍以上提高。
4. 利用多缓冲层的器件构型深入探讨了有机异质结电接触材料对 OTFTs 中 M-S 间界面接触性质的改善, 证明了迁移率—缓冲层厚度关系中随着缓冲层厚度的增加, 迁移率逐渐降低的现象是由于随着缓冲层厚度增加而引起的金属电极与异质结界面高电导区间的接触逐渐变坏所导致。

参考文献

- [1] L. Torsi, A. Dodabalapur, and H. E. Katz, "An analytical model for short-channel organic thin-film transistors", *J. Appl. Phys.*, 1995, 78, 1088-1093.
- [2] Hagen Klauk, Gunter Schmid, Wolfgang Radlik, Werner Weber, Lisong Zhou, Chris D. Sheraw, Jonathan A. Nichols, Thomas N. Jackson, "Contact resistance in organic thin film transistors", *Solid-State electronics*, 2003, 47, 297-301.
- [3] D. J. Gundlach, J. A. Nichols, L. Zhou, and T. N. Jackson, "Thin-film transistors based on well-ordered thermally evaporated pentacene films", *Appl. Phys. Lett.*, 2002, 80, 2925-2527.
- [4] H. Sirringhaus, N. Tessler, R. H. Friend, "integrated optoelectronic devices based on conjugated polymer", *Science*, 1998, 280, 1741-1744.
- [5] H. Sirringhaus, P. J. Brown, R. H. Friend, M. M. Nielsen, K. Bechgaard, B. M. W. Langevel-dvoss, A. J. H. Spiering, R. A. Janssen, E. W. Meijer, P. T. Herwig, D. M. de Leeuw, "Two-dimensional charge transport in self-organized, high-mobility conjugated polymers", *Nature*, 1999, 401, 685-688.
- [6] Jun. Wang, Haibo. Wang, Xuanjun Yan, Haichao Huang, Donghang Yan, Organic heterojunction and its application for double channel field-effect transistors, *Appl. Phys. Lett.* 2005, 87, 090537.
- [7] Gilles. Horowitz, "Origin of the 'Ohmic' current in organic Field-effect transistors", *Adv. Mater.*, 1996, 8, 177-179.
- [8] Verees, J. Ogier, s. D. Leeming, S. W. Cupertino, D. C. Mohialdin, Khaffaf, "low-K insulators as the choice of dielectrics in organic field-effect transistors" *Adv. Mater.*, 2003, 13, 199.
- [9] T. Yasuda, K. Fujita, H. Nakashima, T. Tsutsui, "Organic Field-Effect Transistors with Gate Dielectric Films of Poly-*p*-Xylylene Derivatives Prepared by Chemical Vapor Deposition", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2003, 42,

6614-6618.

- [10] M. Yoshida, S. Uemura, T. Kodzasa, T. Kamata, M. Matsuzawa, T. Kawai, "Surface potential control of insulator layer for the high performance organic FET", *Synth. Met.*, 2003, 137, 967-968.
- [11] D. Knipp, R. A. Street, A. Volkel, and J. Ho, "Pentacene thin film transistors on inorganic dielectrics: Morphology, Structural properties, and electronic transport", *J. Appl. Phys.*, 2003, 93, 347-355.
- [12] 张坚论文 "高迁移率有机半导体材料及有机薄膜晶体管", 2004, 58-59.
- [13] Z. Bao, A. J. Lovinger, J. Brown, "New Air-Stable n-Channel Organic Thin Film transistors", *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 207-208.
- [14] I. D. Parker, "Carrier tunneling and device characteristics in polymer light-emitting diodes", *J. Appl. Phys.*, 1994, 75, 1656-1666.
- [15] F. L. Zhang, A. Gadisa, and O. Inganäs, "Influence of buffer layers on the performance of polymer solar cell", *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 84, 3906-3908.
- [16] A. Dodabalapur, L. Torsi, H. E. Katz, "organic transistors: Two-Dimensional transport and improved electrical characteristics" *Science*, 1995, 268, 270-271.
- [17] K. M. Lau, J. X. Tang, H. Y. Sun, C. S. Lee, Donghang. Yan, S. T. Lee. "Interfacial electronic structure of copper phthalocyanine and copper hexadecafluorophthalocyanine studied by photoemission", *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 88, 173513.

第五章 结论

本论文的研究对象是有机薄膜晶体管 (OTFTs) 的源漏电极与有机有源层间的(M-S)接触效应。随着有机电子学向实用化和商业化发展,对有机电子器件综合性质的要求越来越高, M-S 间的接触性质无疑是其中很重要的一个方面。了解 OTFTs 中 M-S 间的接触性质,发展出简便实用的接触改善方法对有机电子学的实用化具有重要的意义。本论文的工作由以下三部分内容组成:

1. M-S 间接触电阻的提取—TLM 法

建立了适合于顶接触构型 OTFTs 的高精度光刻工艺,成功制备了沟道长度为 $5\mu\text{m}$ 的 OTFTs 器件,精度达到 $1\mu\text{m}$,同时完好地保持了有机膜的半导体性质。证明提取非晶硅 TFT 接触电阻的 TLM 方法适用于 OTFTs 的接触电阻提取,并进一步对接触电阻进行了修正。从而更精确地测定了迁移率,并明确解释了线性区迁移率低于饱和区迁移率的原因。

2. 有机异质结电接触材料及其性质

开发出了适合有机半导体体系中 M-S 接触改善的有机异质结电接触材料,并发现 P 型与 N 型半导体的紧密接触大都可以形成不同于无机半导体的 P-N 结耗尽性质的高电导有机异质结。同时深入探讨了有机异质结的形成机制和作为缓冲层对 M-S 间接触性质的改善机制。

3. 有机异质结电接触材料在 OTFTs 中应用

利用有机异质结电接触材料作缓冲层改善了 OTFTs 的接触性质,获得了高性能的有机薄膜晶体管,尤其是 N 型材料 F_{16}CuPc 的迁移率比目前所报道的最好结果高出一倍以上。该方法改善效果明显,方法简便易行,不仅对 P 型和 N 型材料都适用,而且可以用于其它有机电子器件,具有重要的应用价值。同时对有机异质结电接触材料在 OTFTs 中改善机制进行了探讨,通过研究不同结构器件的性质对器件性质的优化提出了建设性的意见。

综上所述,本论文对金属电极—有机层间的接触性质进行了深入的研究。在此基础上,提出了采用有机异质结电接触材料改进有机晶体管的 M-S 接触性质,优化了器件的性能。同时发现在有机体系中,有机异质结界面的高电导性质是普遍存在的现象,可以广泛应用于有机电子器件中用以提高 M-S 间的接触

性质。当前的研究为改进有机电子器件的金属/有机半导体的接触特性研究提供了新思路, 也为加速有机薄膜晶体管的在实际中的应用做出了贡献。