

Elektrische und optische Charakterisierung dünner Filme substituierter Phthalocyanine

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Fachbereich 07
Institut für Angewandte Physik
Justus-Liebig-Universität
Gießen

von
Harry Brinkmann

Dezember 2010

Gutachter der Dissertation:

Prof. Dr. D. Schlettwein

Prof. Dr. B. K. Meyer

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis.....	3
Zusammenfassung.....	5
1 Einleitung.....	7
2 Organische Halbleiter.....	9
2.1 Grundlegende Eigenschaften.....	9
3 Phthalocyanine.....	11
3.1 Aufbau und Eigenschaften.....	11
3.1.1 Kristallstruktur.....	14
3.2 Wachstumsmechanismen in Filmen.....	16
4 UV/Vis-Spektroskopie.....	18
4.1 UV-Vis-Spektroskopie in Reflexion.....	24
5 Ladungstransport in organischen Halbleitern.....	26
5.1 Ladungstransportmodelle.....	26
5.1.1 Bändermodell.....	27
5.1.2 Hopping-Transport.....	28
5.1.3 Disorder-Formalismus.....	29
6 Elektrische Charakteristika organischer Dünnschichttransistoren.....	30
6.1 Kontaktprobleme.....	36
7 Fortschritte auf dem Gebiet der OFETs.....	39
7.1 Polymere Halbleiter.....	39
7.2 Molekulare Halbleiter.....	40
7.2.1 Einkristall-Feldeffekttransistoren.....	40
7.2.1.1 Einfluss des Gatedielektrikums.....	41
7.2.1.2 Temperaturabhängigkeit in molekularen Kristallen.....	43
7.2.2 Molekulare Dünnschichttransistoren.....	45
7.2.2.1 Bedeutung der strukturelle Fallenzustände.....	45
7.2.2.2 Verbesserung der Dünnschichtstruktur durch schwach epitaxiales Wachstum.....	47
7.2.2.3 Ambipolare Dünnschichttransistoren.....	48
7.2.2.3.1 Einfluss der Kontakte.....	49
7.2.2.3.2 Ursprung der Majoritätsladungsträger.....	50
7.2.2.4 N-Leitung durch Substitution mit elektronenziehenden Substituenten.....	51
7.2.2.4.1 Stabilität an Luft.....	53
7.2.2.5 Dünnschichttransistoren aus Lösung.....	53
7.2.2.6 Einfluss polymerer Gatedielektrika.....	54
7.2.2.7 Einfluss der Schichtdicke.....	56
7.2.2.7.1 Generelle Abhängigkeit –Modellierung und Theorie.....	56
7.2.2.7.2 Einfluss der Schichtdicke bei Phthalocyanindünnschichten.....	58
8 Methoden und Durchführung.....	62
8.1 Messstrukturen.....	62
8.1.1 Strukturierung der Glassubstrate.....	62
8.1.2 Herstellung der Substrate aus Siliziumwafern.....	63
8.1.3 Dip-Coating und Spin-Coating.....	64
8.1.4 Vorbehandlungen mit HMDS.....	64
8.1.5 Substrate mit organischem Dielektrikum.....	65
8.1.6 Feldeffekttransistorchips.....	66
8.2 Elektrische und optische in-situ Messungen.....	70
8.3 UV-Vis-Spektroskopie in Reflexion.....	78

9	Elektrische Charakterisierung von perfluoriertem Phthalocyaninatokupfer $F_{16}PcCu$ auf Siliziumdioxidoberflächen mit verschiedenen Vorbehandlungen	81
9.1	$F_{16}PcCu$ auf Glas	81
9.2	$F_{16}PcCu$ auf Waferoxid (SiO_2) mit photolithografischer Vorbehandlung	92
9.3	$F_{16}PcCu$ auf Waferoxid (SiO_2)	98
9.4	$F_{16}PcCu$ auf HMDS-vorbehandeltem Waferoxid (SiO_2)	102
9.5	$F_{16}PcCu$ auf HMDS-vorbehandeltem Waferoxid (HMDS- Vorbehandlung der erhitzten SiO_2 -Oberfläche)	107
9.6	$F_{16}PcCu$ auf HMDS-vorbehandeltem Waferoxid (20 h HMDS-Vorbehandlung aus der Gasphase)	115
9.7	Vergleich der Wachstumscharakteristiken und Morphologien der $F_{16}PcCu$ -Dünnschichten auf den verschiedenen anorganischen Oberflächen	119
10	Elektrische Charakterisierung von $F_{16}PcCu$ auf organischen Dielektrika	124
10.1	$F_{16}PcCu$ auf PMMA	124
10.2	$F_{16}PcCu$ auf Polyimid- SiO_2 -Doppelschichtdielektrikum	134
10.2.1	$F_{16}PcCu$ auf Polyimid-Doppelschicht	139
10.2.2	$F_{16}PcCu$ auf PMMA/Polyimid-Mehrfachschicht	144
10.3	Vergleich der elektrischen Eigenschaften der $F_{16}PcCu$ -Dünnschichten auf den verschiedenen organischen Oberflächen	148
11	Optische Messungen von $F_{16}PcCu$ auf verschiedenen Oberflächen	149
11.1	Transmissionsmessungen auf Glas	149
11.2	Transmissionsmessungen auf organischem Dielektrikum	156
11.3	Reflexionsmessungen auf thermisch oxidierten Siliziumwafern mit verschiedenen Vorbehandlungen bzw. Beschichtungen	160
12	Messungen an teilfluoriertem Phthalocyaninatokupfer F_8PcCu	175
12.1	Optische Messungen von F_8PcCu auf Glas	175
12.2	Elektrische Messungen von F_8PcCu auf Glas	177
12.3	Elektrische Messungen von F_8PcCu auf photolithografisch strukturierten Siliziumsubstraten	183
13	Messungen an unsubstituiertem Phthalocyaninatokupfer $PcCu$	188
13.1	$PcCu$ auf Glas	188
13.1.1	Vergleichsmessung von unsublimiertem $PcCu$ auf Glas	191
13.2	$PcCu$ auf Waferoxid	192
13.3	$PcCu$ auf Polyimid	192
14	Messungen an unsubstituiertem Phthalocyaninatozink $PcZn$	199
14.1	$PcZn$ auf Waferoxid (SiO_2)	199
14.2	$PcZn$ auf Polyimid	204
15	Messungen an perfluoriertem Phthalocyaninatozink $F_{16}PcZn$	218
16	Schlussfolgerung und Ausblick	227
17	Probentabelle	229
18	Danksagung	233
19	Eidesstattliche Erklärung	233
20	Quellenangaben	234
21	Anhang	239
	Abkürzungsverzeichnis	253

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden die elektrischen und optischen Eigenschaften von per PVD abgeschiedenen Dünnschichten aus perfluoriertem Phthalocyaninatokupfer ($F_{16}PcCu$) in Abhängigkeit von den zur Deposition ausgewählten anorganischen und organischen Oberflächen untersucht. $F_{16}PcCu$ -Dünnschichten wurden hierbei aufgrund ihrer Eignung als an Luft stabile organische n-Halbleiter für den Einsatz als aktive Schicht in Feldeffekttransistoren ausgewählt, die Depositionsoberflächen Glas, thermisches Waferoxid mit verschiedenen HMDS-Vorbehandlungen sowie verschieden prozessierte PMMA- und Polyimid-Dünnschichten entsprechend ihrer Eignung als Dielektrika. Um den Einfluss von eventuell vorhandenen Elektronenfallen zu untersuchen, wurden vergleichende Messungen für dünne Filme aus teilfluoriertem F_8PcCu und unsubstituiertem $PcCu$ durchgeführt, ebenso für die Zinkkomplexe $F_{16}PcZn$ und $PcZn$.

Die gefundenen Unterschiede der Leitfähigkeiten σ und Feldeffektbeweglichkeiten μ konnten mit den auf SEM-Aufnahmen gefundenen in Abhängigkeit zur Depositionsoberfläche unterschiedlichen Morphologien der $F_{16}PcCu$ -Dünnschichten erklärt werden. $F_{16}PcCu$ -Dünnschichten zeigen auf allen Oberflächen Eigenleitung und einen Betrieb der n-Transistoren in Akkumulation und Depletion mit einer damit einhergehenden negativen Schwellspannung. σ und μ zeigten auf fast allen Substraten eine Abhängigkeit von der Schichtdicke mit der Ausbildung eines substratspezifischen Maximums dieser Parameter bei niedrigen Schichtdicken.

Für $PcZn$ und $PcCu$ wurde bei p-Leitung auf Polyimid ebenfalls ein solches Maximum gefunden. Für $PcZn$ wurde gezeigt, dass der Strompeak metastabil ist und dass die Höhe des Strompeaks durch die Veränderung der Prozessierung der Polyimidoberfläche beeinflusst werden kann. Da sich sowohl für n-leitende als auch für p-leitende Phthalocyanindünnschichten ein kleineres μ auf organischen Dielektrika ergab, spielen Unterschiede bei den Elektronenfallen auf den verschiedenen Oberflächen nur eine geringe Rolle. Der dominierende Einfluss der Dünnschichtstruktur bzw. Morphologie zeigte sich auch bei Reifung und Begasung mit Sauerstoff von $PcCu$ - und $PcZn$ -Dünnschichten. So kann bei einer $PcZn$ -Dünnschicht auf thermischen Waferoxid aufgrund der nachteiligen Dünnschichtmorphologie auch bei Dotierung mit dem starken Elektronenakzeptor Sauerstoff nicht das gleiche σ erreicht werden, wie sie durch ein unterschiedliches Wachstumsverhalten auf Polyimid trotz hier kleinerem μ erreicht wurde. Für $PcZn$ auf Polyimid wurde allerdings eine Erhöhung von μ um eine Größenordnung bei Kontakt mit Sauerstoff gefunden. Für

F₁₆PcCu wurde bei Kontakt mit Sauerstoff nur eine geringe Abnahme von σ und μ gefunden, während für F₈PcCu n-Leitung und eine vollständige Abnahme von σ und μ gefunden wurde, welche vollständig reversibel war.

Bei den untersuchten Dünnschichten wurde der Einfluss der Reifung nach Aufdampfen auf σ untersucht. Hier zeigte sich eine Abhängigkeit von der Depositionsoberfläche. Für F₁₆PcCu wurde auf Polyimid eine Abnahme von σ nach Deposition beobachtet, während auf allen anderen Oberflächen Zunahmen in verschiedenen Geschwindigkeiten beobachtet werden konnte. Für F₈PcCu auf Glas wurde im die ausgeprägteste Reifung gefunden. Der bei PcZn auf Waferoxid gefundene ambipolare Ladungstransport verstärkt sich bei Reifung im Hochvakuum mit der Zeit. Für PcCu auf Waferoxid konnten auch nach Reifung keine leitfähigen Dünnschichten erzielt werden.

Optische Transmissionsmessungen der Absorption wurden für F₁₆PcCu in Abhängigkeit von der Schichtdicke auf Glas mit HMDS-Vorbehandlung und PMMA-Beschichtung und für F₈PcCu auf Glas durchgeführt. Bei F₁₆PcCu wurde auf beiden Substraten eine Abhängigkeit der Dipolkopplung und des integralen Absorptionskoeffizienten von der Schichtdicke mit Ausbildung eines Maximums des integralen Absorptionskoeffizienten festgestellt. Dies zeigt eine Änderung der Molekülorientierung mit der Schichtdicke. Für F₈PcCu auf Glas wurde nur eine geringe Änderung der Dipolkopplung mit zunehmender Schichtdicke gefunden, die Molekülorientierung ist bei geringer Schichtdicke eher liegend ohne Ausbildung einer interfacialen Lage, ein Maximum des integralen Absorptionskoeffizienten konnte hier nicht gefunden werden.

Bei F₁₆PcCu auf thermischem Waferoxid mit HMDS-Vorbehandlung, ohne Vorbehandlung und mit PMMA-Beschichtung wurden Absorptionsmessungen in Reflexion durchgeführt. Hier ergaben sich deutliche Änderungen der Absorptionsbanden vor allem bei Einführung der organischen Beschichtung.

F₁₆PcZn zeigte auf thermischem Waferoxid ein sehr geringes σ ohne Ausbildung eines Strompeaks und keinen Feldeffekt. Auf Polyimid konnte die Ausbildung eines Strompeaks gefunden werden. SEM-Aufnahmen zeigten deutlich die mit den unterschiedlichen Leitfähigkeiten auf den verschiedenen Oberflächen verbundenen Morphologien. Im Ausgangskennlinienfeld zeigten die Strom-Spannungskurven von F₁₆PcZn-Dünnschichten auf Polyimid Diodenverhalten in Abhängigkeit von der Gatespannung. In den hier diskutierten Beispielen zeigt sich durchgehend der große Einfluss der Schichtmorphologie auf σ und μ im Unterschied zu den sonst oft diskutierten Elektronenfallen an der Grenzfläche zum Gate-Dielektrikum.

1 Einleitung

In den letzten beiden Jahrzehnten haben konjugierte organische Moleküle aufgrund ihrer halbleitenden Eigenschaften intensive Forschungsanstrengungen erfahren. Sie bieten neben einem Einsatz in der organischen Photovoltaik (OPV)¹ und den bereits kommerziell erhältlichen Anwendungen in organischen Leuchtdioden (OLED)² einen Zugang zur Realisierung von organischen Feldeffekttransistoren (OFET). Mögliche Anwendungen von OFETS liegen aufgrund der im Vergleich zu den bisher in elektronischen Schaltungen verwendeten anorganischen Feldeffekttransistoren deutlich geringeren Herstellungskosten und Feldeffektbeweglichkeiten im Bereich der Low-Cost-Elektronik. Die mögliche Realisierung von OFETS auf flexiblen Folien und die damit verbundene Herstellung von aufrollbarer oder biegsamer Elektronik stellt einen weiteren Anwendungsbereich dar. Der Einsatz von OFETS ist so z. B. für die Ansteuerung von biegsamen Bildschirmen (aus OLEDs), Speicherkarten, chemische Sensoren und funkidentifizierbare Etiketten (RFID) vorgesehen^{3,4,5,6}.

In jüngster Zeit haben sich deutliche Verbesserungen im Leistungsvermögen von OFETS ergeben. Die höchsten erreichten Feldeffektbeweglichkeiten liegen bereits über den Feldeffektbeweglichkeiten der konventionell im Low-Cost-Bereich eingesetzten Bauteile, die eine aktive Schicht aus amorphem Silizium aufweisen^{7,8}. Neben den Herstellungskosten von OFETS ist allerdings eine hohe thermische und chemische Stabilität der verwendeten organischen Halbleiter Voraussetzung für einen industriellen Einsatz. Feuchtigkeit, die Eindiffusion von Luft und die bei Betrieb auftretende Verlustleistung können zu einer Degradierung der Bauteilcharakteristiken führen⁹. Dies gilt insbesondere für elektronenleitende OHL, die im Vergleich zu den lochleitenden OHL in ihrem Leistungsvermögen und der chemischen Stabilität weit zurückbleiben. Aufgrund dessen sind sie der limitierende Faktor bei der Verwirklichung von effizienten komplementären Schaltkreisen¹⁰. Im Unterschied zu anorganischen Halbleitern wie Silizium, gestaltet sich eine gezielte Dotierung eines einzigen OHL zur Erzeugung der jeweiligen gewünschten Majoritätsladungsträger schwierig. Die meisten OHL zeigen selbst unter Hochvakuum unipolares Leitungsverhalten, wobei vor allem die p-Leitung dominiert¹¹. Organische Materialien mit einer hohen thermischen und chemischen Stabilität bei n-leitendem Verhalten sind daher erwünscht. Unter den organischen Halbleitern zeigen vor allem Phthalocyanine eine hohe thermische und chemische Stabilität¹². Perfluoriertes Phthalocyaninatokupfer zeigt

zudem auch an Luft eine stabile n-Leitung¹³. Die in Phthalocyanin-Dünnschichten erreichten Feldeffektbeweglichkeiten bleiben allerdings weiterhin hinter den Feldeffektbeweglichkeiten in Einkristallen zurück, die die für diesen Parameter obere erreichbare Grenze des jeweiligen OHL darstellen. Für F₁₆PcCu liegt die höchste in einem Einkristall gemessene Feldeffektbeweglichkeit bei 0,35 cm² V⁻¹ s⁻¹¹⁴. Die zur Verbesserung des Leistungsvermögens von Phthalocyanin-TFTs eingesetzten Methoden umfassen Vorbehandlungen bzw. Wechsel des Gatedielektrikums¹¹, Bildung von Heterostrukturen mit anderen OHL¹⁵ und Erhöhung der Substrattemperatur¹³ und erzielten in jüngster Zeit eine deutliche Erhöhung der Dünnschicht-Feldeffektbeweglichkeit auf bis zu 0,11 cm²/Vs für F₁₆PcCu¹⁵. Gleichzeitig zeigte sich, dass das Dünnschichtwachstum von perfluoriertem Phthalocyaninatokupfer aufgrund von Schichtabfolgen mit unterschiedlicher Kristallstruktur erstaunlich komplex ist¹⁶. Der Einfluss dieses komplexen Wachstums auf die elektrischen Eigenschaften der Dünnschicht in Abhängigkeit von verschiedenen zur Deposition verwendeten dielektrischen Oberflächen ist noch nicht hinreichend untersucht und somit Thema dieser Arbeit. Neben der Deposition von perfluoriertem Phthalocyaninatokupfer wurden vergleichende Messungen an teilfluoriertem und unsubstituiertem Phthalocyaninatokupfer sowie perfluoriertem und unsubstituiertem Phthalocyaninatozink durchgeführt, um den eventuell vorhandenen Einfluss von Elektronenfallen auf den verschiedenen Oberflächen auf die verschiedenen p- und n-Leiter zu untersuchen.

2 Organische Halbleiter

Als organisch werden in der Chemie Moleküle bezeichnet, die über C-H-Bindungen verfügen. Halbleiter sind Stoffe, die eine elektrische Leitfähigkeit im Bereich von $> 10^{-12} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bis $< 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ aufweisen¹⁷. Dieser halbleitende Transportcharakter wird durch einen geringen Energiebereich verbotener Energiezustände ($E_G < 3 \text{ eV}$) zwischen dem ohne Anregung vollständig besetzten Valenzband und dem ohne Anregung unbesetzten Leitungsband verursacht¹⁸. Organische Halbleiter sind dementsprechend Halbleiter die auf Verbindungen des Kohlenstoffs basieren. Eine Sonderstellung nehmen hierbei die Fullerene sowie das Graphen¹⁹ und Kohlenstoff-Nanoröhrchen²⁰ ein, da sie über keine C-H-Bindungen verfügen. Für Graphen und Kohlenstoff-Nanoröhrchen sind hierbei eine Vielzahl anderer Anwendungen vorgesehen^{19,20}, während die Fullerene im Bereich der organischen Elektronik angewendet werden²¹. Die genannten Kohlenstoffverbindungen stellen den Übergang von Makromolekülen zu Modifikationen des Graphits und somit zur Anorganik dar und werden im Folgenden mit Ausnahme des Fullerenes C60 nicht mehr behandelt.

2.1 Grundlegende Eigenschaften

gekürzt übernommen aus Harry Brinkmann, 2006

Unter den organischen Halbleitern (OHL) gibt es die beiden großen Klassen der molekularen Kristalle und die der konjugierten Polymere. Daneben gibt es noch die organischen Gläser. Die in dieser Arbeit untersuchten Phthalocyanine gehören zu den molekularen Kristallen. Die Kristalle setzen sich dabei aus organischen Verbindungen zusammen, die im Vergleich zu den Polymeren ein niedriges molekulares Gewicht besitzen. Die periodische Anordnung dieser Verbindungen in einer Kristallstruktur wird durch die Van-der-Waals-Wechselwirkung vermittelt. Die Stärke dieser Bindung ist entscheidend für die Energiestruktur des sich bildenden Festkörpers. Anders als bei den anorganischen Halbleitern, wo durch die kovalente Bindung deutliche Leitungsbänder ausgeprägt werden, ist bei den durch die Van-der-Waals-Kräfte gebundenen Kristallen die Bandbreite des Leitungsbandes und des Valenzbandes deutlich schmaler. Das hat zur Folge, dass nur bei hoch reinen Kristallen und nur bei tiefen Temperaturen Bandtransport beobachtet wird. Die durch eine Minimierung der Gitterfehlstellen, Korngrenzen und Fallen erreichte Beweglichkeit μ beim Bandtransport liegt inzwischen bei $5\text{-}30 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ^{22,23,24}. Ein möglichst reiner Kristall bzw. polykristalline Dünnschichten werden durch Prozessierung mittels PVD (physical vapor deposition) unter

Hochvakuum bzw. Schutzgas erreicht. Bei kleineren organischen Molekülen erfolgt die Deposition deshalb üblicherweise aus der Gasphase (PVD oder OMBD (*organic molecular beam deposition*)²⁵).

Bei den Verbindungen, die die organischen Halbleiterkristalle aufbauen, und bei den konjugierten Polymeren wird zwischen den einzelnen vernetzten Kohlenstoffatomen ein sp^2 -Hybridorbital gebildet, das das Grundgerüst der Moleküle darstellt. Die P_z -Orbitale der C-Atome bilden in der Folge ein konjugiertes π -Elektronen-System, wobei die π -Bindung wesentlich schwächer ist als die σ -Bindung des Grundgerüsts. Der niedrigste Anregungszustand ist demzufolge der π - π^* -Übergang mit einer Energielücke im Bereich von 1,5 und 3 eV. Diese Energielücke führt zu einer Absorption und Emission im Bereich des sichtbaren Lichts von 400 bis 800 nm²⁶. Die damit auftretende Farbigeit vieler organischer Halbleiter und speziell der Phthalocyanine legt die Untersuchung der Kopplung zwischen den einzelnen Molekülen mit optischen Methoden nahe. Aufgrund der schwachen Van-der-Waals-Bindung und der dadurch hervorgerufenen schwachen Delokalisation der elektronischen Wellenfunktionen sind die Absorptions- und Lumineszenzspektren organisch-molekularer Festkörper den Spektren in der Gasphase ähnlicher als bei kovalent gebundenen Festkörpern. In der Lösung muss jedoch die Lösungsmittelverschiebung und Bandenverbreiterung abhängig von der Polarität des Lösungsmittels berücksichtigt werden²⁷. In den Festkörperspektren spielen molekulare Schwingungen eine geringere Rolle als bei den Spektren der Moleküle in Gasphase und in Lösung. Unterschiede der Energielevels hinsichtlich der Übergangsregeln und die Oszillatorstärke im Festkörper kann man an der Feinstruktur der Spektren erkennen, ebenso eine Anisotropie aufgrund der Kristallstruktur oder Anordnung der Polymerketten. Organische Festkörper zeigen dabei eine beträchtliche Spektrenverbreiterung²⁶.

3 Phthalocyanine

geändert übernommen aus Harry Brinkmann, 2006

Die Familie der Phthalocyanine (Pc's) und ihre fluorierten Abkömmlinge sind aufgrund ihrer hohen chemischen Stabilität und ihrer guten Filmbildung viel versprechende Kandidaten für geordnete organische Dünnschichten, welche in ihren elektrischen Eigenschaften optimiert werden können^{28,29,30}. So sind dünne Filme von unsubstituiertem Phthalocyanin an Luft p-leitend³¹, perfluoriertes Kupfer-Phthalocyanin dagegen n-leitend³²; für eine Verwirklichung von logischen Schaltungen werden Materialien beider Majoritätsladungsträger benötigt.

3.1 Aufbau und Eigenschaften

geändert übernommen aus Harry Brinkmann, 2006

Das Phthalocyanin ist ein planares Molekül, das aus vier Isoindoleinheiten besteht, die in 1,3-Stellung über Aza-Brücken miteinander verbunden sind (Abb. 1). Der systematischen Nomenklatur folgend heißen die Phthalocyanine entsprechend Tetrabenzotetraazaporphyrine und gehören zu den N_4 -Chelaten. Strukturell sind sie damit dem Häm des Hämoglobins oder auch dem Chlorophyll ähnlich, als Abkürzung wird meist „Pc“ verwendet^{17,33,34}.

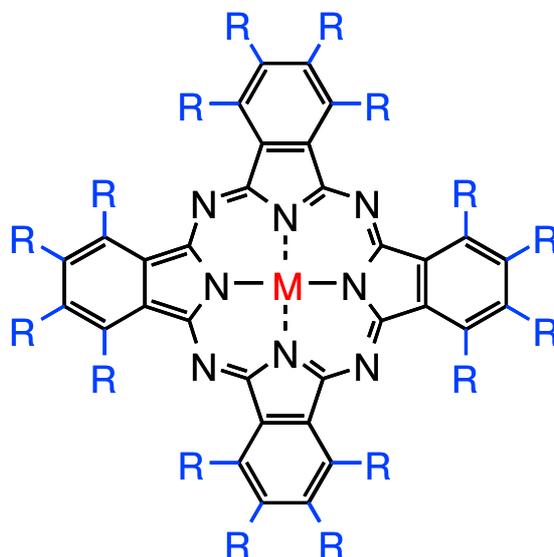


Abb. 1: Allgemeine Strukturformel von Phthalocyaninen

Für diese Stoffgruppe charakteristisch ist das delokalisierte, dianionische 18π -Elektronensystem, welches von den inneren 16-Atomen aufgebaut wird. Aufgrund dieses konjugierten π -Systems besitzen sie interessante optische Eigenschaften mit einem sehr hohen

Absorptionskoeffizienten (bei PcZn bis zu $1,5 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ³⁵, es können noch Schichten im Bereich von 3nm mit bloßem Auge wahrgenommen werden) im Bereich von ca. 400 und 700 nm^{17,34}. Die Phthalocyanine fungieren mit diesem cyclischen System als Liganden für bevorzugt zweiwertige Ionen wie z. B. Mg^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} oder Cu^{2+} oder auch zweifach positiv geladene Verbindungen von ionischem Charakter wie z.B. VO^{2+} , AlF^{2+} , oder SnCl^{2+} . Außer der Variation des Zentralions (auch höherwertige Ionen, mittlerweile sind PcM's mit fast allen Elementen der Hauptgruppen 1-5 und der Nebengruppen dargestellt worden)¹⁷, lassen sich auch die Substituenten R des äußeren makrozyklischen Rings variieren. Ausgehend vom unsubstituierten Fall PcM mit R=H ist es möglich, tetrasubstituierte, oktasubstituierte und hexadecasubstituierte Phthalocyanine herzustellen³³. Phthalocyanine sind in der Regel höchst unlöslich sowohl in polaren als auch in unpolaren Lösungsmitteln, ihre Löslichkeit steigt jedoch mit Anzahl ihrer Substituenten. Die Position des Substituenten am Benzolring kann sich unterscheiden. Bei oktasubstituierten Derivaten enthält jeder Benzolring entsprechend zwei Substituenten, in der Regel sind diese symmetrisch angeordnet.

In der hier vorliegenden Arbeit wurden folgende Moleküle untersucht:

Phthalocyaninato-Kupfer(II) (**PcCu**)

4,4',4'',4''',5,5',5'',5'''-Oktafluorophthalocyaninatokupfer(II) (**F₈PcCu**)

3,3',3'',3''',4,4',4'',4''',5,5',5'',5''',6,6',6'',6'''-Hexadecafluorophthalocyaninatokupfer(II) (**F₁₆PcCu**)

Phthalocyaninato-Zink(II) (**PcZn**)

3,3',3'',3''',4,4',4'',4''',5,5',5'',5''',6,6',6'',6'''-Hexadecafluorophthalocyaninatozink(II) (**F₁₆PcZn**)

Die angegebenen Positionen des Fluors sind in der folgenden Abbildung grafisch veranschaulicht.

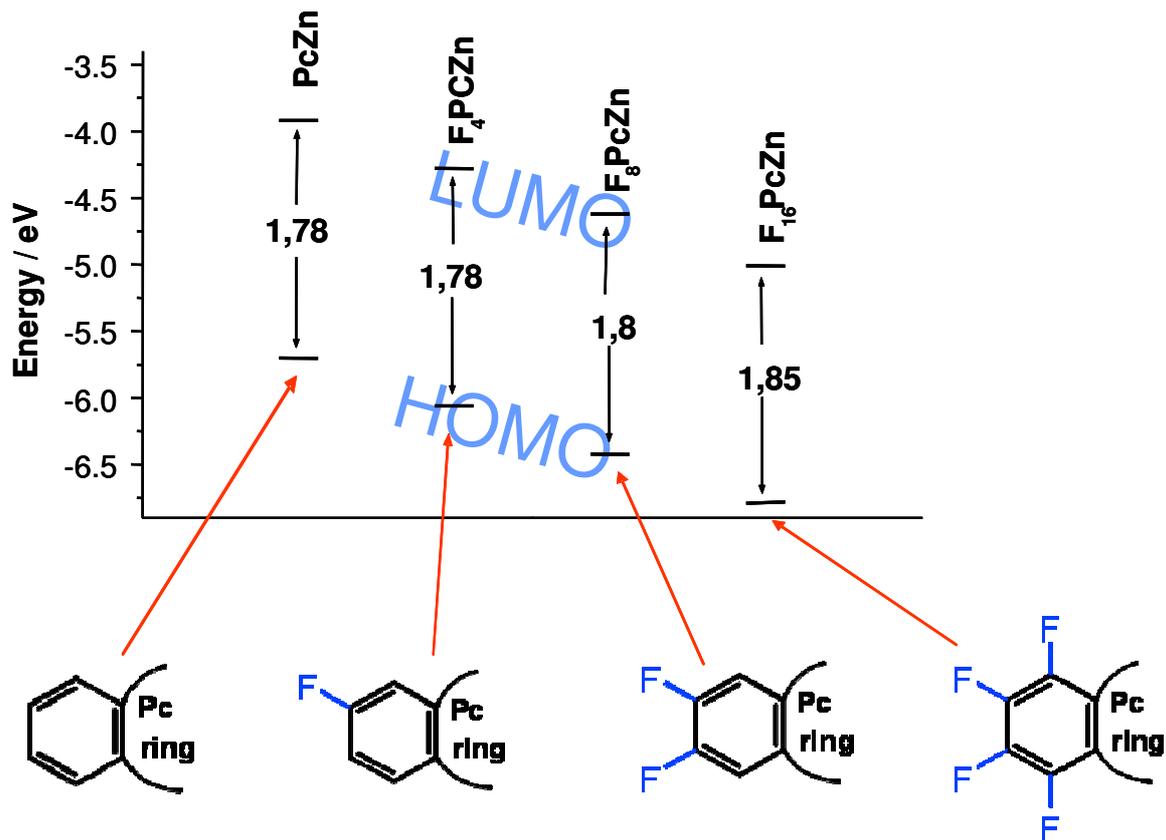


Abb. 2: Semiempirische, quantenchemische Berechnung der molekularen Energielevels im PM3 Parametersatz unter „restricted Hartree-Fock“ RHF Verfahren und unter Berücksichtigung der Elektronenverteilung im ersten angeregten Zustand^{36, 37}

Der Einfluss des stark elektronegativen Fluors ist dadurch gegeben, dass er Elektronen vom Zentrum zur Peripherie des Moleküls verschiebt und so die π -Grenzorbitale stabilisiert, was zu einer Erniedrigung des HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) und des LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) führt. Beide werden parallel abgesenkt, so dass der Orbitalabstand und damit aufgrund weitgehend erhaltener molekularer Struktur auch die niedrigenergetische optische Absorptionsbande konstant bleiben. Diese Ergebnisse der semiempirischen Rechnung für die Zink-Komplexe (Abb. 2) werden auch durch Messungen von Ultravioletphotoelektronenspektroskopie (UPS, HOMO) und inverser Photoemissionsspektroskopie (IPES, LUMO) bestätigt wie in Abb. 3 gezeigt. Als Folge davon ändert sich der Leitungscharakter aufgrund von Redox-Reaktionen mit dotierenden Molekülen von p- zu n-Leitung^{38,39}.

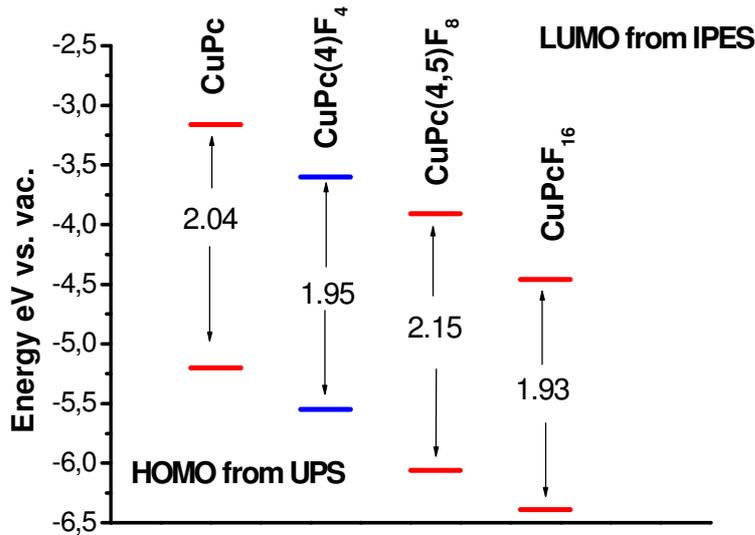


Abb. 3: UPS und IPES Resultate der Gruppen D. R. T. Zahn, Chemnitz (*Chemical Physics* **325**, 99 (2006)), N. Sato, Kyoto (*Molecular Crystal and Liquid Crystals* **455**, 211 (2006))

3.1.1 Kristallstruktur

in Teilen übernommen aus Harry Brinkmann, 2006

Allgemein zeigen PcM eine ungewöhnlich hohe thermische und chemische Stabilität. An Luft erfahren sie keine merkliche Degeneration bis zu Temperaturen von 400-500 °C, im Vakuum zerfallen die meisten Komplexe nicht unter 900 °C. Sie können leicht sublimiert und kristallisiert werden mit einer Reinheit von $10^{14} - 10^{16}$ Fallen pro cm^3 ¹⁷.

In Festkörpern wurden bei unsubstituierten Phthalocyaninen bisher acht verschiedene Kristallstrukturen (α , β , γ , δ , ϵ , π , χ und R) gefunden⁴⁰. Die wichtigsten Formen sind dabei die α - und β -Form (siehe Abb. 4). Die Kristalle der α - und der β -Form sind nadelförmig. Die Moleküle ordnen sich dabei entlang der b-Achse an, ihre Einheitszelle ergibt sich entsprechend einem basiszentrierten, monoklinen Gitter. Der Unterschied zwischen diesen beiden Formen besteht im Neigungswinkel zur b-Achse. Hieraus ergeben sich auch verschiedene Molekülabstände und -überlappungen innerhalb eines Stapels und in Bezug auf den benachbarten Stapel.

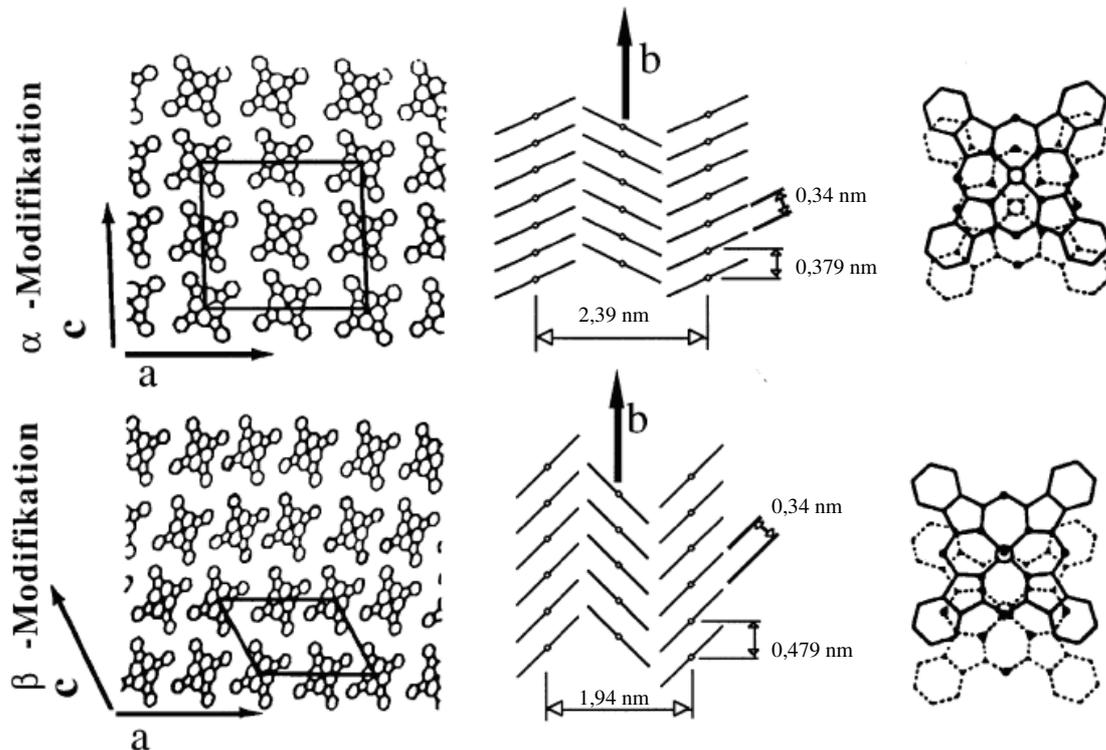


Abb. 4: Schematische Abbildung der Hauptorientierungen für Metallphthalocyanine, links: Projektionen auf die (010) Ebene, Mitte: Projektionen auf die (100) und (001) Ebene, rechts: Überlagerung zweier entlang der b-achse verschobener Moleküle⁴⁰

Beim Aufdampfen von unsubstituierten Phthalocyaninen auf ein Substrat dessen Temperatur im Bereich der Raumtemperatur liegt, bildet sich die α -Form. Bei einer Temperung dieser polykristallinen α -Schicht über 207 °C über einen ausreichend langen Zeitraum bildet sich aus dieser die β -Form, da sie thermodynamisch stabiler ist⁴¹. Die erhöhte Stabilität ist damit erklärbar, dass das Zentralmetallion bei dieser Form zusätzlich von je einem Stickstoffatom der beiden Nachbarmoleküle koordiniert ist, was bei der α -Form nicht der Fall ist. Bei einer Schichtpräparation oberhalb von 330 °C ergibt sich die β -Form direkt⁴².

Bei den perfluorierten Phthalocyaninen werden verschiedene Orientierungen der Moleküle auf verschiedenen Substraten gefunden⁴³. Für $F_{16}PcZn$ wird eine vorherrschend cofaziale Anordnung senkrecht zum Substrat auf Quarzglas und eine vorherrschend liegende „head-to-tail“ Anordnung parallel zum Substrat auf den Alkalihalogeniden KCl und KBr gefunden. (Die charakteristischen Winkel in einem $F_{16}PcZn$ Kristall liegen hierbei bei 90 und 45-50° während der Winkel der Vorzugsorientierung von $F_{16}PcZn$ [100] bei 26,6° relativ zu KBr [010] liegt.) Die Anordnung der Moleküle senkrecht zum Substrat wird neben auf SiO_2 - auch

auf NaCl- und mikrostrukturiertem Si-Oberflächen gefunden, welche keine epitaxialen Wachstumsbedingungen (vgl. 3.2) bieten. Hier wird eine Veränderung der Modifikation auf den ersten Lagen senkrecht adsorbierter Moleküle von F₁₆PcZn gefunden, welche zu einer Plateaubildung auf den stehenden Molekülen führt⁴³. Es wurden also wechselnde Schichtabfolgen mit unterschiedlicher Molekülorientierung gefunden. Für die perfluorierten Phthalocyanine ergibt sich insgesamt eine höhere Wechselwirkung zwischen den einzelnen Molekülen. Für F₁₆PcCu wurden ebenfalls verschiedene Molekülstrukturen bei verschiedenen Schichtdicken gefunden²⁰². Für höhere Schichtdicken wurde eine β-Modifikation gefunden (siehe Abschnitt 7.2.2.7.2).

3.2 Wachstumsmechanismen in Filmen

geändert übernommen aus Harry Brinkmann, 2006

Beim Schichtwachstum unterscheidet man prinzipiell drei Arten: das Inselwachstum, das Lagenwachstum und das kombinierte Wachstum. Diese drei Wachstumsarten unterscheiden sich prinzipiell in dem Verhältnis der Kohäsionsenergie zur Adhäsionsenergie. Die Adhäsionsenergie gibt dabei das Ausmaß der Wechselwirkung der Moleküle mit dem Substrat an, die Kohäsionsenergie das Ausmaß der Wechselwirkung untereinander. Es gilt:

Inselwachstum (Volmer-Weber-Wachstum)⁴⁴: $E_{Ad} < E_{Ko}$

Lagenwachstum (van der Merve Wachstum)^{45, 46, 47}: $E_{Ad} > E_{Ko}$

Kombiniertes Wachstum (Stranski-Krastanov-W.)⁴⁸: $E_{Ad} \approx E_{Ko}$

Inselwachstum und kombiniertes Wachstum von Filmen werden am häufigsten beobachtet. Reines Lagenwachstum wurde für PcZn bisher noch nicht beobachtet. Beim Inselwachstum fungieren die zuerst abgeschiedenen Moleküle als Kristallisationskeime für die nachkommenden. Das hat zur Folge, dass sich anfangs isolierte Inseln bilden, die erst ab einer gewissen Schichtdicke zusammenwachsen und einen durchgehenden Film bilden. Bei einem perkolativen Zunahme des Ladungstransports durch das Zusammenwachsen von Inseln gilt eine Abhängigkeit des Stromes von der Schichtdicke nach einem Potenzgesetz $I \sim (d-d_0)^n$, wobei gilt $1,5 < n < 2$. Hierbei zeigt ein Wert in der Nähe von 1,5 überwiegend zweidimensionale und ein Wert bei 2 auch zunehmend dreidimensionale Perkolation an.^{49,50} Als Beispiel mag hier das Wachstum von MePTCDI auf Quarzglas dienen⁵¹.

Das kombinierte Wachstum kommt dann zustande, wenn sich zuerst ein Film von ein oder zwei Monolagen auf dem Substrat ausbildet und sich darauf im Weiteren Inseln bilden, wie es z.B. für $F_{16}PcZn$ auf Quarzglas gefunden wurde⁵¹.

Das Substrat, die Aufdampftrate und die Substrattemperatur beeinflussen zusätzlich die Art des Wachstums. Bei quasiepitaxialem Wachstum wächst die Schicht mit wohldefinierter Orientierung ohne die Ordnung des Substrats zu übernehmen. Erreicht werden kann dies durch kinetische Kontrolle bei hohen Aufdampfraten und niedrigen Substrattemperaturen, um eine Umordnung zu verhindern²⁸.

4 UV/Vis-Spektroskopie

Bei der UV/Vis-Spektroskopie nutzt man die Absorption eines Photons im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich des Lichts durch die elektronische Anregung eines Moleküls aus, um die für das Molekül charakteristischen Absorptionsbanden nach der Transmission von Licht zu messen. Neben der elektronischen Anregung kann durch die Absorption auch eine Veränderung des Schwingungszustandes und vor allem im gasförmigen Aggregatzustand auch eine Änderung des Rotationszustandes erfolgen. Im Festkörper erschweren natürlich die Bindungen der Moleküle untereinander eine Rotation, so dass bei auch bei Absorption von Licht die Moleküle im Festkörper nicht rotieren. In polaren Lösung behindert die Hydrathülle eine Rotation, während in unpolaren Lösungen die London'schen Dispersionskräfte eine Rotation im Vergleich zur Rotation des gasförmigen Moleküls beeinträchtigen, wobei es in Lösungen natürlich zur Rotation und damit auch zur Rotationsänderung der Moleküle kommen kann.

Die charakteristischen Absorptionsbanden eines Moleküls ergeben sich aufgrund der molekularen Energieniveaus und werden in Abhängigkeit zur Wellenlänge λ bzw. zur Frequenz ν des Lichts gemessen. Die für die Absorption relevanten Energieniveaus sind hierbei durch die Energiedifferenz $E=h \cdot \nu$ (h = Planck'sches Wirkungsquantum) getrennt. Aus der Absorptionsspektroskopie ergeben sich dementsprechend Informationen über die relative Lage der Energieniveaus eines Moleküls zueinander.

Als Messgröße für die Absorption wird die Intensität bzw. die Veränderung der Intensität bestimmt, die folgender Relation unterliegt:

$$dI = -\alpha(\nu) \cdot I \cdot dx \quad (1)$$

dx : Eindringtiefe in die Probe

dI : Abnahme der Intensität

I : Lichtintensität vor der Probe

$\alpha(\nu)$: Absorptionskoeffizient [cm^{-1}]

Durch Integration über die Probe erhält man hieraus das Lambert-Beer'sche Gesetz:

$$I_E = I_A \times e^{-\alpha(\nu) \cdot l} \quad \text{im Festkörper}^{52} \quad (2)$$

l : Probendicke

I_A : Anfangsintensität

I_E : Lichtintensität nach Durchtritt durch die Probe

Durch die Molekülumgebung ergibt sich (außer bei Messung eines einzelnen Moleküls im Vakuum) eine Verbreiterung der Absorptionsbanden je nach Stärke der elektronischen Wechselwirkung. Diese Verbreiterung ist besonders im Festkörper von Bedeutung und wird durch die Einführung eines integralen Absorptionskoeffizienten berücksichtigt, der den Absorptionskoeffizienten α ersetzt. Durch Λ werden im Prinzip alle Absorptionskoeffizienten im Frequenzintervall der Absorptionsbande aufsummiert.

$$\Lambda = \int \alpha(\nu) d\nu \quad [\text{cm}^{-1}\text{s}^{-1}] \quad (3)$$

Mit Hilfe von Λ kann die (dimensionslose) Oszillatorstärke f berechnet werden:

$$f = \frac{4m_e \cdot c \cdot \epsilon_0}{N_A \cdot e^2 \cdot [J]} \cdot \Lambda \quad (4)$$

m_e : Elektronenmasse

c : Vakuumlichtgeschwindigkeit

ϵ_0 : Permittivität

N_A : Avogadro-Konstante

e : Elementarladung

$[J]$: Konzentration von Absorbieren in der Probe

Die Oszillatorstärke für das einzelne Molekül unter den die Absorptionsbande ergebenden elektronischen Bedingungen erhält man, wenn man durch die Konzentration von Absorbieren im Strahlengang dividiert. Für geordnete Festkörper ergibt sich die Absorberkonzentration aus den Gitterkonstanten, der Basis und der Molekülmasse.

Man erhält für die Oszillatorstärke dementsprechend einen Durchschnittswert für die an der Absorption beteiligten Moleküle. Wenn der Absorber in Lösung vorliegt, verwendet man wegen der exakt einstellbaren unterschiedlichen Konzentrationen gleich den molaren Extinktionskoeffizienten ϵ ⁵³:

$$f = \frac{4m_e \cdot c \cdot \epsilon_0 \cdot \ln 10}{N_A \cdot e^2} \cdot A \quad \text{mit} \quad A = \int \epsilon(\nu) d\nu \quad [\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{s}^{-1}] \quad (5)$$

Es ist üblich beim molaren Extinktionskoeffizienten den dekadischen Logarithmus zu verwenden. Die Lambert-Beer Gleichung ändert sich also wie folgt:

$$dI = -(2,3) \cdot \varepsilon(\omega) \cdot [J] \cdot I \cdot dx ,$$

$$I_E = I_A \times 10^{-\varepsilon [J] l} \quad \text{in der Lösung}^{54} \quad (6)$$

ε : molarer Extinktionskoeffizient [$M^{-1} \text{cm}^{-1}$]

l : Probendicke

I_A : Anfangsintensität

I_E : Lichtintensität nach Durchgang durch die Probe

Die Oszillatorstärke kann nun für die Bestimmung des Betrags des Übergangsdipolmoments benutzt werden:

$$M = \left[(3/8\pi^2) (he^2 / m_e \omega) \cdot f \right]^{1/2} \quad (7)$$

Das Übergangsdipolmoment gibt als vektorielle Größe prinzipiell die Richtung und Ausdehnung der bei der Anregung erfolgenden Ladungsverschiebung an. Die erlaubten elektronischen Anregungen im Molekül werden durch das Übergangsdipolmoment des Moleküls bestimmt, bei einem nicht den Auswahlregeln gehorchenden Elektronenübergang unter Symmetrieverletzung nimmt M den Wert null an⁵⁵. Die Bedingung für eine Exzitation ist hierbei dann erfüllt, wenn das Übergangsdipolmoment des Moleküls und das elektrische Feld des Lichts in dieselbe Richtung zeigen. Durch die im Vergleich zur Ausdehnung der Moleküle große Wellenlänge des Lichts ist die Orientierung des elektrischen Feldes des Lichts im Raum hierbei für eine große Anzahl von Molekülen gleich.

In Festkörpern ist die Schwingungsfeinstruktur im Absorptionsspektrum aufgrund der starken Wechselwirkungen mit der Molekülumgebung und der daraufhin erfolgenden Verbreiterung bzw. Aufspaltung (siehe Davydov-Splitting weiter unten) der Absorptionsbanden nicht zu sehen und kann nur bei schwacher Wechselwirkung der Moleküle untereinander, wie sie bei Gasen oder verdünnten Lösungen vorkommt, gemessen werden. Bei diesen können dann neben den Informationen über die Energieniveaus eines Moleküls auch Aussagen aus der Feinstruktur der Absorptionsspektren zu den Schwingungszuständen eines Moleküls gewonnen werden. Dies gilt bei verdünnten Lösungen jedoch nicht, wenn Molekül und Lösungsmittel stark miteinander wechselwirken. In diesem Fall ist ebenfalls eine Bandenverbreiterung gegeben, die die wahrscheinlichste Anregung angibt, daneben kann eine Verschiebung der Energie der wahrscheinlichsten Anregung durch das Lösungsmittel erfolgen.

Bei Molekülkristallen ergeben sich durch die gleichbleibende Orientierung der Moleküle zueinander aufgrund der periodischen Anordnung der Moleküle allgemeine Modelle für die intermolekularen Wechselwirkungen und damit für die Deutung der Absorptionsspektren. Bei der Absorption eines Photons entsteht im Molekülkristall ein Elektron-Loch-Paar, überwiegend aus einer Verschiebung vom HOMO zu LUMO eines Moleküls. Die Coulomb-Wechselwirkung führt nun zu einer Bindung des negativ geladenen Elektrons mit der positiv geladenen Elektronenfehlstelle (Loch). Dieses gebundene Elektronen-Loch-Paar bezeichnet man als Exziton, mathematisch kann das Exziton durch das sogenannte Wasserstoffmodell beschrieben werden.⁵⁶ In diesem Modell sind die erlaubten Energiezustände $E_{n,K}$ eines Exzitons hauptsächlich durch die Bohr'schen Eigenzustände gegeben.

Die Abweichungen der erlaubten exzitonischen Energiezustände von den Bohr'schen Eigenzuständen sind durch die Änderung der Masse des positiv geladenen Teilchens und die Halbleiterumgebung des Elektron-Loch-Paares bedingt. Die Elektronenmasse der Bohr'schen Gleichung muss infolgedessen durch die reduzierte effektive Masse μ^* der Elektronen und Löcher ersetzt werden, die Dielektrizitätszahl des Halbleiters muss ebenfalls in der Gleichung berücksichtigt werden. Die Schwerpunktsbewegung des Elektron-Loch-Paares bedingt zudem einen neuen Term in der Bohr'schen Gleichung in Abhängigkeit vom Wellenvektor K des Schwerpunkts. Die erlaubten Energieniveaus des Exzitons im Halbleiter entsprechen aufgrund dieser Modifikationen einem stark komprimierten Wasserstoffspektrum. Die durch die exzitonische Bindung zugänglichen Energieniveaus $E_{n,K}$ können hierbei unter dem Leitungsband und damit im Bereich der Bandlücke liegen. In diesem Fall ergibt sich eine Erhöhung der Absorption von Photonen mit Energien unterhalb der Bandlücke. Bedingt durch die vernachlässigbar kleinen photonisch übertragbaren Wellenzahlvektoren können hierbei nur Exzitonen mit $K \approx 0$ angeregt werden. Aufgrund des kleinen Abstands der Exzitonenniveaus von der Bandkante muss eine Messung dieses Effekts bei tiefen Temperaturen erfolgen. Besonders für anorganische Halbleiter folgen aus dem Wasserstoffmodell Exzitonenniveaus von der Größenordnung 10^{-8} m^{57} . Bei solch großen Abständen zwischen Elektron und Loch spricht man von Mott-Wannier-Exzitonen. Bei Exzitonen, deren Wellenfunktion auf ein Atom oder Molekül beschränkt ist, spricht man von Frenkel-Exzitonen. Diese kommen in Molekül-, Edelgas- und Ionenkristallen vor und weisen Bindungsenergien im Bereich von einem halbem Elektronenvolt auf⁵⁸. Beide Exzitonarten können in Festkörpern aufgrund der Wechselwirkung zwischen den Atome bzw. Molekülen wandern. Da man in Molekülkristallen vor allem das Frenkel-Exziton findet, wird im Folgenden nur noch dieser Fall behandelt. Es kann hier zu einer Exzitonwanderung

kommen, bei der das Elektron-Loch-Paar gemeinsam von Molekül zu Molekül springt⁵⁹. Das Exziton, das einen Dipol und damit eine Polarisation des Moleküls darstellt, induziert hierzu durch elektrostatische Wechselwirkung im Nachbarmolekül ebenfalls einen Dipol und wandert so durch den Kristall. Diese elektrostatische Wechselwirkung zwischen benachbarten Molekülen verschiebt nun bei der Bildung von Exzitonen durch optische Absorption je nach Orientierung der Dipole zueinander die exzitonischen Energieniveaus.

Für die Dipolorientierungen benachbarter Moleküle ergeben sich unter Berücksichtigung der Dipoländerung durch die Absorption des Lichts (d.h. die beiden Dipole dürfen einander nicht aufheben) drei Grenzfälle für die Änderung der molekularen Energieniveaus aufgrund der Exzitonbildung⁶¹.

Bei parallel zueinander ausgerichteten Dipolen ist aufgrund der Dipoländerung nur eine Richtung der Polarisation erlaubt (H-Aggregat). Bei ihrer Entstehung wird die Coulomb-Abstoßung zwischen den Dipolen maximal. Diese energetisch ungünstigere Orientierung hat eine Erhöhung der Absorptionsfrequenz zur Bildung der Exzitonen zur Folge.

Bei einer Anordnung der Dipole in einer Linie ist hingegen nur die energetisch günstigere „Kopf-Schwanz-Anordnung“ erlaubt (J-Aggregat). Dies bedingt eine Verschiebung der Absorption hin zu kleineren Frequenzen.

Bei einer coplanar gewinkelten Orientierung der Dipole zueinander sind hingegen sowohl die „Kopf an Kopf“ (bzw. „Schwanz an Schwanz“) als auch die Anordnung „Kopf zu Schwanz“ erlaubt. Die coplanar gewinkelten Orientierung der Dipole zueinander tritt in Kristallen auf, die über zwei zueinander coplanar gewinkelte orientierte Moleküle in der Elementarzelle verfügen. Durch das gleichzeitige Auftreten beider Dipolanordnungen bei einer coplanar gewinkelten Orientierung der Dipole zueinander, kommt es zu einer Aufspaltung der Bande in zwei Maxima der Absorption (Exzitonen- oder Davydov-Splitting).⁶⁰

In Abb. 5 sind die drei beschriebenen Grenzfälle der Dipolorientierung und die Auswirkungen der unterschiedlichen Dipolanordnungen auf die Energieniveaus schematisch dargestellt.

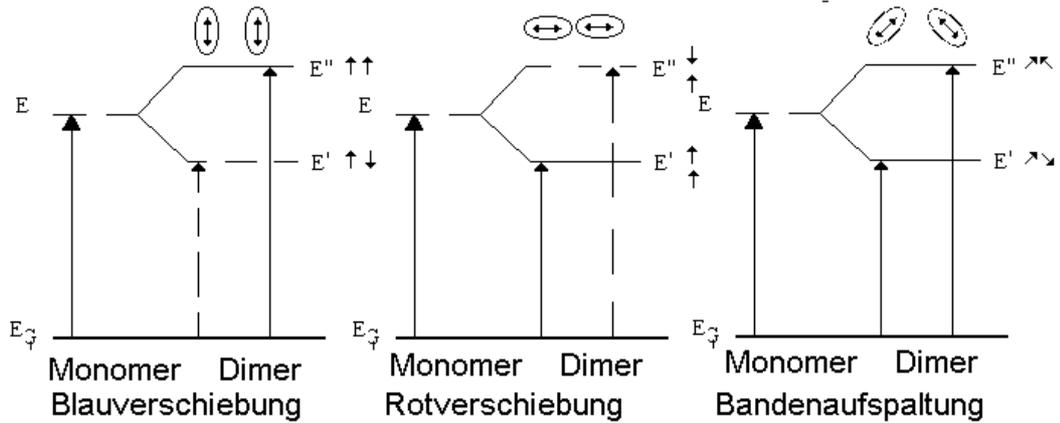


Abb. 5: Exzitonen-Splitting bei unterschiedlichen Dimer-Anordnungen (gestrichelte Anregungen sind verboten)⁶¹

Ausgehend von der Betrachtung eines Dimers ergibt sich in Molekulkristallen aufgrund des periodischen Aufbaus aus N Molekülen und des Pauli-Verbots eine Bandenverbreiterung der exzitonischen Energieniveaus. Im Falle der coplar gewinkelten Dipolorientierung und den damit verbundenen zwei unterschiedlichen zugänglichen Energieniveaus ergeben sich zwei unterschiedliche Wechselwirkungsenergien als Folge der Basis aus zwei nicht translationsäquivalenten Molekülen in der Einheitszelle. Diese unterschiedlichen Wechselwirkungsenergien führen zu den Exzitonenanregungsenergien ΔE_{cr}^1 und ΔE_{cr}^2 .

In Abb. 6 sind die unterschiedlichen Energieniveaus bei Exzitonensplitting in einem Kristall schematisch dargestellt.

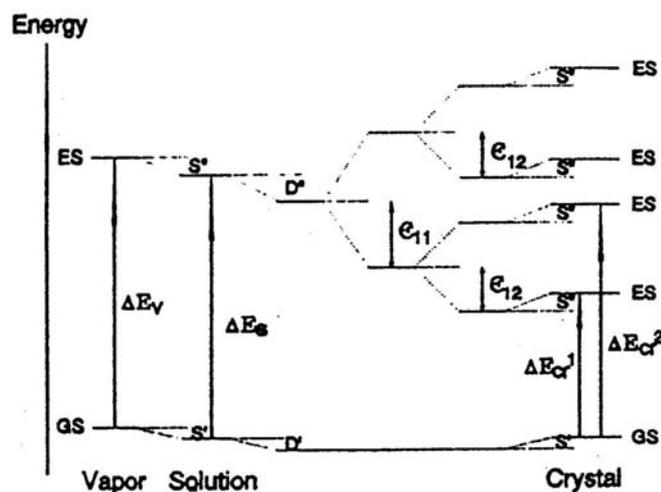


Abb. 6: Anregung eines Moleküls in Gasphase, in Lösung und bei Exzitonensplitting im Kristall⁵⁵

ΔE_V ist hierbei die Anregungsenergie zur Verschiebung eines Elektrons vom Grundzustand (GS) in den angeregte Zustand (ES) für ein Molekül in der Gasphase. Für ein Molekül in Lösung mit der Anregungsenergie ΔE_S ergibt sich eine Verschiebung des Grundzustandes S' bzw. des angeregten Zustandes S'' , die Solvatationsenergie ist gegeben durch $S = \Delta E_V - \Delta E_S$. Im Kristall ergibt sich für ein Molekül noch mal eine Änderung dieser Zustände durch die veränderte dielektrische Umgebung (D' bzw. D''). Bei Exzitonen-Splitting treten die Kopplungsenergie ϵ_{11} und ϵ_{12} für die Wechselwirkung der translationsäquivalenten und der nicht translationsäquivalenten Moleküle miteinander auf. Hieraus ergeben sich die unterschiedlichen Exzitonenanregungsenergien $\Delta E_{cr}^1 = \Delta E_S + D - S + \epsilon_{11} + \epsilon_{12}$ und $\Delta E_{cr}^2 = \Delta E_S + D - S + \epsilon_{11} - \epsilon_{12}$ ⁵⁵. Dies und die Wechselwirkung mit allen Molekülen im Kristall unter Berücksichtigung des Pauli-Verbots erklärt nun die Ausformung der Q-Bande im Absorptionsspektrum.

4.1 UV-Vis-Spektroskopie in Reflexion

Auf nicht transparenten, dafür aber reflektierenden Substraten wird im Unterschied zur zuvor besprochenen UV-Vis-Spektroskopie in Transission die direkte Reflexion des möglichst senkrechten eingestrahnten Lichts per ERS (External Reflection Spectroscopy) gemessen.

Die mit Aufwachsen der physisorbierten Farbstoffschicht erfolgende Änderung der Reflexion eines moderat reflektierenden Substrats lässt sich in der Differenz $\Delta R = R - R_0$ ausdrücken, wobei R die Reflexion des mit $F_{16}PcCu$ bedampften Substrats und R_0 die Reflexion des unbedampften Substrates ist. Diese Differenz ΔR ist gerade gegeben durch die Absorption in der organischen Dünnschicht und durch die Änderung der Absorption der Substratoberfläche durch die aufgebrauchte Schicht⁶².

$$-\Delta R = A_s + \Delta A_b, \quad A_s = \text{Absorption der organische Dünnschicht, } \Delta A_b = \text{Änderung der Absorption des Substrates durch die Schnittstelle aus organischer Dünnschicht und Substrat}$$

Für ΔA_b kann es mehrere Ursachen geben wie z. B. vor allem bei chemisorbierten Molekülen adsorptionsinduzierte Änderungen der Oberflächenzustände des Substrats. Im Falle eines Farbstoffs dominiert hier im UV-Vis-Reflexionsspektrum allerdings die intrinsische Absorption der Farbstoffdünnschicht (A_s).⁶² Dies bringt es mit sich, dass man hier ΔA_b gegenüber dem Beitrag von A_s vernachlässigen kann. Unter diesen günstigen Bedingungen ist

es also möglich, das UV-Vis Absorptionsspektrum des stark absorbierenden Oberflächenfilms direkt und nur mit minimalen Beeinflussungen durch die optischen Konstanten des Festkörpersubstrats zumindest im Bereich der Farbstoffabsorption zu messen.⁶²

Da das eingestrahlte Lampenspektrum in der Regel nicht für alle Wellenlängen die gleiche Intensität aufweist, muss die gemessene Änderung der Reflexion noch mit der ursprünglich erhaltenen Reflexion ins Verhältnis gesetzt werden⁶³:

$$\frac{-\Delta R}{R_0} = \frac{-R + R_0}{R_0}$$

Hieraus ergibt sich die relative Absorption der organischen Dünnschicht bei den bestimmten Wellenlängen. Man beachte dabei das Vorzeichen in obigen Gleichungen, die hier für moderat reflektierende Materialien gelten. Silizium wird aufgrund seiner optischen Eigenschaften und aufgrund der hohen Absorption im Bereich des sichtbaren Lichts bei geringen Wellenlängen ja gerade für photovoltaischen Anwendungen benutzt. Es ist für die Reflexionsmessungen also nur in dem Bereich, in dem die Absorption des Siliziums geringer ist als die des aufgetragenen Farbstoffs, das beschriebene Verhalten zu erwarten. Silizium absorbiert hierbei maximal im Bereich von 200 bis 400 nm, während höhere Wellenlängen kaum absorbiert werden.⁶⁴

5 Ladungstransport in organischen Halbleitern

gekürzt übernommen aus Harry Brinkmann, 2006

Die Beweglichkeit ist die Stoffgröße der Driftgeschwindigkeit eines Ladungsträgers pro angelegtes elektrisches Feld oder anders ausgedrückt die Proportionalitätskonstante zwischen angelegtem elektrischen Feld und dadurch hervorgerufener Driftgeschwindigkeit⁶⁵:

$$\mu = \frac{|v_d|}{E}, \quad [\mu] = \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$$

Die Beweglichkeit ist per Definition sowohl für Elektronen als auch für Löcher positiv, obwohl die Driftgeschwindigkeiten in einem gegebenen Feld genau entgegengesetzt sind. Die elektrische Leitfähigkeit ist die Summe der Beiträge der Elektronen und der Löcher:

$\sigma = (n e \mu_e + p e \mu_h)$, wobei n die Konzentration der Elektronen und p die Konzentration der Löcher angibt. In vielen Fällen liegt kein ambipolarer Transport vor, so dass entsprechend nur eine Ladungsträgersorte bei der Leitfähigkeit berücksichtigt werden muss.

Die Beweglichkeit der Ladungsträger kann z. B. über den Feldeffekt - Messungen bestimmt werden (siehe dazu Abschnitt 6). Die in organischen Halbleitern erzielten Beweglichkeiten (molekulare Halbleiter, p-leitend,^{22,23,24}) liegen mit Werten von $> 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ zurzeit schon über der Beweglichkeit der Ladungsträger in amorphem hydrogeniertem Silizium (a-Si:H), welches als Konkurrenzmaterial für den Einsatz in TFTs zur Herstellung billiger Elektronik auch auf flexiblen Substraten zu sehen ist⁶⁶.

5.1 Ladungstransportmodelle

gekürzt übernommen aus Harry Brinkmann, 2006

In anorganischen Halbleitern ist das Bändermodell, in dem Valenz- und Leitungsband durch eine Energielücke voneinander getrennt sind, sehr geeignet um die optischen und elektrischen Eigenschaften dieser Stoffe zu beschreiben. Ausgehend vom idealen reinen Kristall, werden physikalische Effekte wie Korngrenzen, Gitterfehlstellen, Oberflächendefekte, Excitonen, Fremdatome und Polaronen behandelt, um die Leitfähigkeit von Halbleitern im realen Kristall richtig zu beschreiben. Die dem Bändermodell zugrunde liegende Annahme der Delokalisation der Ladungsträger im Kristallgitter bzw. innerhalb breiter Energiebänder trifft in organischen Halbleitern aufgrund der schwachen Van-Der Waals-Bindung allerdings in der Regel nicht zu, so dass hier andere Modelle zur Erklärung des Ladungstransportes entwickelt wurden.

5.1.1 Bändermodell

gekürzt übernommen aus Harry Brinkmann, 2006

In organischen Halbleitern findet man Bandtransport nur bei hoch reinen molekularen Einkristallen bei Temperaturen unterhalb der Raumtemperatur. Während die Anzahl der verfügbaren Ladungsträger im Leitungsband bzw. Löcher (Defektelektronen) im Valenzband mit der Temperatur ansteigt, wird die für die Leitfähigkeit wichtige Beweglichkeit μ mit steigender Temperatur durch Zunahme der Gitterschwingungen verringert. Die Streuung der Ladungsträger an Phononen führt zu der Abhängigkeit $\mu_l \sim (m^*)^{-\frac{5}{2}} \cdot T^{-\frac{3}{2}}$, wobei m^* die effektive Masse (siehe Ref. 67) des betrachteten Ladungsträgers ist⁶⁸. Neben den Kristallgitterschwingungen wird die Ladungsträgerbeweglichkeit hauptsächlich durch ionische Unreinheiten beeinflusst. Die Streuung an Unreinheiten ergibt die Abhängigkeit $\mu_i \sim (m^*)^{-\frac{1}{2}} \cdot N_I^{-1} \cdot T^{\frac{3}{2}}$, die Beweglichkeit nimmt also mit steigender effektiver Masse und Verunreinigungsdichte N_I ab, während sie mit der Temperatur aufgrund der niedrigeren Verweilzeiten der Ladungsträger bei den ionischen Störstellen steigt⁶⁹. Der Beitrag der ionischen Verunreinigungen auf die Beweglichkeit dominiert bei tiefen Temperaturen, während mit Zunahme der Gitterschwingungen der phononische Einfluss auf die Beweglichkeit dominiert. Man findet insgesamt für die Beweglichkeit den erwarteten Zusammenhang $\mu \sim T^{-n}$, wobei der Exponent n von Verunreinigungen im Material, Beiträgen anderer Streumechanismen sowie der effektiven Masse (p- und n-Leitung) abhängt⁷⁰.

Die um einen Faktor 10 gegenüber der kovalenten-Bindung energetisch kleinere van-der-Waals Wechselwirkung resultiert in schmalere Bändern, kleineren mittleren freien Weglängen und höherem Einfluss von Gitterstörungen. Mit steigenden Temperaturen nimmt die Bandbreite W aufgrund von starker Elektron-Phonon-Kopplung weiter ab⁷¹. Daraus folgen schließlich eine Lokalisation des Ladungsträgers auf einem Molekül und der Übergang zum Hopping-Transport. Für Temperaturen nicht höher als Raumtemperatur wurde der Exponent des Temperaturverhaltens der Beweglichkeit im Bandtransport bei organischen Halbleitern mit $n=1,4$ bis $2,7$ angegeben^{72, 73}.

5.1.2 Hopping-Transport

gekürzt übernommen aus Harry Brinkmann, 2006

Um den Hopping-Transport zu beschreiben, kann man das Modell des Phonon Assisted Hopping verwenden. Hier werden gekoppelte Elektronen-Phononen-Zustände (Polaronen) betrachtet. Bei Polaronen entstehen durch die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Ladungsträgern und Gitteratomen unter der dadurch induzierten Deformation des Gitters. Die Beweglichkeit solcher Zustände ist durch die folgende Beziehung gegeben⁷⁴:

$$\mu = \mu_o \cdot e^{\left[\frac{E_H}{k_b T} \right]},$$

wobei E_H die zu überwindende Hopping Energie ist.

Bei Festkörpern mit schmaler Bandstruktur kann für mittlere Temperaturen auch das „Multiple-Trapping-Release“-Modell verwendet werden. Man betrachtet hier noch einen Parameter α_r , der das Verhältnis von Zuständen am Boden des Leitungsbandes zu den Fallenzuständen angibt (n-Leitung, bei p-Leitung wird analog eine Drift in delokalisierten Energiezuständen angenommen^{75,76}):

$$\mu = \alpha_r \cdot \mu_o \cdot e^{\left[\frac{E_t}{k_b T} \right]}.$$

In diesem Modell geht man von einer Drift der Ladungsträger in den ausgedehnten unteren Zuständen des Leitungsbandes aus, welche immer wieder in Fallen lokalisiert und anschließend thermisch wieder aktiviert werden. (Die Dichte der Fallenzustände und die energetische Lage der Bandkante sind häufig temperaturabhängig, so dass dann gilt: $\alpha_r = \alpha_r(T)$, $E_t = E_t(T)$.) Bei tiefen Temperaturen gilt wieder das reine Hopping-Modell, da die thermische Aktivierung ins Leitungsband ausbleibt, bei höheren Temperaturen dominiert der Hopping Transport, da die mittlere freie Weglänge hier im Bereich eines Moleküls liegt⁷⁷. Neben der thermischen Aktivierung kann auch noch der Einfluss des angelegten elektrischen Feldes auf die Aktivierung des Hopping-Transports berücksichtigt werden. Dies führt zu folgendem Verhalten⁷⁸:

$$\mu(F, T) \sim e^{\left[\frac{E_t}{k_b T} \right]} \cdot e^{\left[\frac{\beta \sqrt{F}}{k_b T} \right]},$$

wobei F hier das elektrische Feld und β der Poole-Frenkel-Koeffizient (eine materialabhängige Kopplungskonstante) ist.

Die Beweglichkeiten beim Hopping Transport sind wesentlich geringer als Beweglichkeiten beim Bandtransport und liegen bestenfalls im Bereich von $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ²⁶. Generell lassen sich die verschiedenen Ladungstransportmodelle auch durch die unterschiedlichen Temperaturabhängigkeiten unterscheiden.

5.1.3 Disorder-Formalismus

übernommen aus Harry Brinkmann, 2006

Der Disorder-Formalismus, vorgeschlagen von Bässler⁷⁹, ist erfolgreich benutzt worden, um die grundlegenden Eigenschaften des Ladungstransports in verschiedenen amorphen organischen Materialien wie molekular dotierte Polymere, molekulare Gläser und konjugierte Polymere zu beschreiben. Das Modell basiert auf der Erkenntnis, dass aufgrund der ungeordneten Struktur von amorphen molekularen Festkörpern sowohl die Energieniveaus als auch der gegenseitige Abstand der Leitungspfade einer statistischen Verteilung unterliegen. Die folgende funktionale Form der Abhängigkeit der Beweglichkeit von der Temperatur und dem elektrischen Feld wurde mittels einer Monte Carlo Simulation eines Hoppings-Systems in einer Gauß'schen Zustandsverteilung unter Benutzung der Grundgleichung vom Miller-Abrahams-Typ⁸⁰ für die elementare Hopping-Rate erstellt:

$$\mu(T, E) = \mu_o \exp\left[-\frac{2}{3} \frac{\xi}{k_b T}\right] \cdot \exp\left[-C\left(\left(\frac{\xi}{k_b T}\right)^2 - \Sigma^2\right) E^{\frac{1}{2}}\right],$$

wobei ξ [eV] die Breite der Gauß'schen Zustandsdichte, μ_o [$\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$] die theoretische Beweglichkeit im ungestörten System, Σ der Parameter der räumlichen Fehlordnung, E [V cm^{-1}] das elektrische Feld und C ein Fitting-Parameter ist.

Mit diesem Formalismus wurde bereits das Verhalten der Leitfähigkeit in dünnen Filmen von PcAlCl, PcGaCl und PcInCl beschrieben^{81,82}. Für dünne Filme der organischen Halbleiter T(2,3)PyTAPZn und PcMn war das Phonon-Assisted-Hopping Modell zutreffender⁸³.

Um zu entscheiden, welches Modell den Ladungstransport im vorliegenden Material besser beschreibt, schaut man, ob der Arrhenius-Plot der Leitfähigkeit von einer Geraden abweicht. Ist dies nicht der Fall, so lässt er sich über Letztgenanntes beschreiben.

6 Elektrische Charakteristika organischer Dünnschichttransistoren

gekürzt übernommen aus Harry Brinkmann, 2006

Die Funktionsweise und die Ermittlung wichtiger Kenndaten von Feldeffekttransistoren werden hier zunächst anhand eines MOSFET (*metall-oxide-semiconductor-field-effect-transistor*) in idealisierte Form beschrieben und im Folgenden auf einen OFET bzw. OTFT übertragen. Der schematische Aufbau eines MOSFET ist in folgender Abbildung dargestellt:

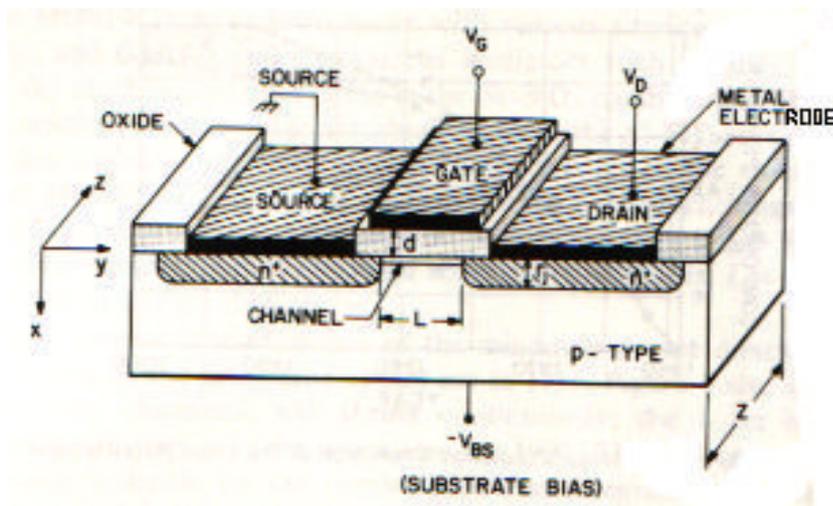


Abb. 7: Schematisches Diagramm eines MOSFET's⁷⁰

Die Kontaktierung der halbleitenden Schicht erfolgt über die Source und Drain Elektrode (Spannung V_D). In der halbleitenden Schicht existieren an den Kontaktstellen mit Source und Drain n-dotierte Domänen, die durch einen p-dotierten Kanal voneinander getrennt sind. Auf dem p-dotierten Kanal ist eine isolierende Schicht der Dicke d , das Gate-Dielektrikum, aufgebracht. Darauf befindet sich die Gateelektrode zur Anlegung einer Spannung V_G . Weil der Ladungstransport in MOSFET's zum größten Teil von Ladungsträgern einer einzigen Polarität vorgenommen wird, (z. B. Elektronen in n-Kanal-Bauteilen) spricht man von MOSFET's als unipolaren Bauelementen. Sie sind das technologisch bedeutendste Grundbauteil in integrierten Schaltkreisen wie Mikroprozessoren. Je nach Anwendungsbedarf kommen sie in vielen Varianten vor. Das den MOSFET's zugrunde liegende Prinzip beruht auf der kapazitiven und somit verlustfreien Regelung des Stromes zwischen Source- und Drainelektrode über eine angelegte Spannung an der Gateelektrode. MOSFET's werden meist aus Si-SiO₂-Systemen hergestellt. Neben den Grundparametern der Kanallänge L , Kanalbreite W und der Oxiddicke d stellt ein oft realisierter rückseitiger Kontakt einen zusätzlichen

Parameter über die dort anzulegende Spannung U_{bs} dar, prinzipiell ist dieser Kontakt jedoch überflüssig.

Bei der Betrachtung der Funktionsweise des idealen MOSFET's gelten folgende Idealisierungsannahmen:

- Gatestruktur ist ideale MOS-Diode⁷⁰.
- Nur Betrachtung des Driftstroms (keine Stoßionisation etc.)
- Im Kanal ist die Ladungsträgerbeweglichkeit μ eine Materialkonstante und ändert sich weder räumlich noch durch die Spannungen U_{gs} und U_{ds} .
- Der Kanal ist räumlich homogen dotiert.
- Durch das Oxid fließen keine Leckströme.
- Das durch die angelegte Gatespannung und Oxidkapazität erzeugte transversale elektrische Feld E_{trans} ist wesentlich größer als das durch die Potentialdifferenz an Drain und Source bedingte longitudinale Feld E_{long} (*gradual-channel-approximation*).

Das allgemeine Strom/Spannungs-Verhalten für den idealen MOSFET ist dann durch folgende Formel gegeben:

$$I_d = \frac{W}{L} \mu_n C_i \left\{ \left(U_{gs} - 2\psi_B - \frac{U_{ds}}{2} \right) U_{ds} - \frac{2}{3} \frac{\sqrt{2\epsilon_s q N_A}}{C_i} \left[\left(U_{ds} + 2\psi_B \right)^{\frac{3}{2}} - \left(2\psi_B \right)^{\frac{3}{2}} \right] \right\}$$

Für die erwähnten Bereiche der linearen Region und der Sättigungsregion ergeben sich nun folgende Näherungen:

- Lineare Region für kleine U_{ds} :

$$I_d \approx \frac{W}{L} \mu_n C_i \left[\left(U_{gs} - U_{th} \right) U_{ds} - \left(\frac{1}{2} + \frac{\sqrt{\epsilon_s q N_A / \psi_B}}{4C_i} \right) U_{ds}^2 \right]$$

$$\approx \frac{W}{L} \mu_n C_i \left(U_{gs} - U_{th} \right) U_{ds} \quad (\text{A}) \quad \text{für } U_{ds} \ll \left(U_{gs} - U_{th} \right)$$

- Sättigungsregion für Spannungen $U > U_{ds_{sat}}$:

$$I_d \approx \frac{mW}{L} \mu_n C_i \left(U_{gs} - U_{th} \right)^2 \quad (\text{B}) \quad , \text{ wobei } m \text{ eine Funktion der}$$

Dotierung ist, die für geringe Dotierungen den Wert $\frac{1}{2}$ annimmt. Die Schwellspannung U_{th} ist die Spannung bei der Inversion eintritt und somit ein leitfähiger Kanal entsteht.

Die Ausgangskennlinie eines MOSFET's beschreibt das Verhalten des Stromes an der Drainelektrode in Abhängigkeit zur angelegten Spannung U_{ds} zu einer gegebenen Gatespannung U_{gs} . Für $U_{ds} < (U_{gs} - U_{th})$ erkennt man den linearen Anstieg, der bei $U_{ds} > (U_{gs} - U_{th})$ übergeht in die Sättigung.

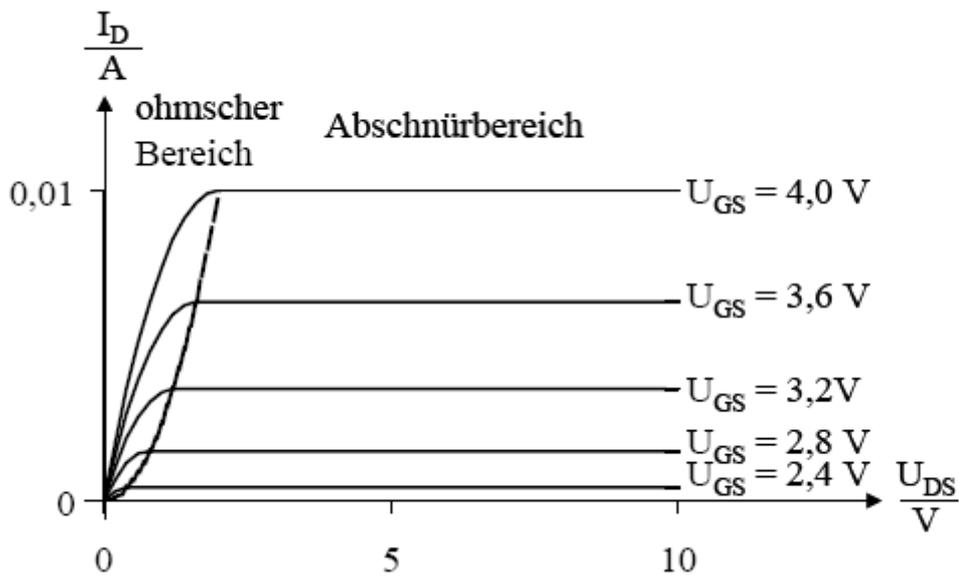


Abb. 8: Ausgangskennlinienfeld eines n-Kanal-MOSFET⁸⁴

Die Transferkennlinie (oder auch Übergangskennlinie) eines MOSFET's erhält man dadurch, dass man die verschiedenen Werte von I_d bei einer festen Spannung U_{ds} gegen die angelegte Gatespannung aufträgt. Für niedrige Spannungen U_{ds} erwartet man wie in Gl. (A) einen linearen Verlauf, für größere entsprechend (B) eine quadratische Charakteristik. Dieser Zusammenhang ist in folgender Abbildung gezeigt:

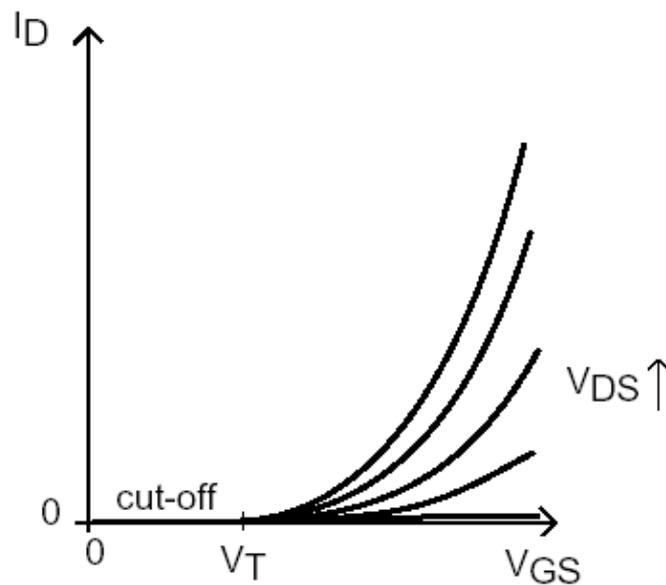


Abb. 9: Skizze einer idealen Transfer-Charakteristik für einen n-Kanal MOSFET⁸⁵

Während die Ausgangskennlinien eher eine qualitative Bedeutung haben, tragen die Transferkennlinien die Informationen über die Kenngrößen des FET's. Schwellspannung U_{th} und Beweglichkeit μ sind direkt aus den Gleichungen (A) und (B) zu ermitteln.

Im linearen Bereich (A) gilt
$$\mu_{lin} = \frac{L}{W} \frac{1}{C_i U_{ds}} \frac{\partial I_d}{\partial U_{gs}} \quad \text{für } U_{ds} \ll (U_{gs} - U_{th}), \quad (C)$$

im Sättigungsbereich (B)
$$\mu_{sat} = \frac{L}{W} \frac{1}{C_i U_{ds}} \frac{\partial^2 I_d}{\partial U_{gs}^2} \quad \text{für } U_{ds} > (U_{gs} - U_{th}).$$

Die Steilheit (engl. *transconductance*) $g_m = \frac{\partial I_d}{\partial U_{gs}}$ [S], also die Steigung der Transferkurve,

gibt Auskunft über die Leistung des Transistors. Je größer g_m desto größer ist die mögliche Verstärkung eines Eingangssignals, wenn alle anderen Parameter des Bauteils konstant gehalten werden.

Entsprechend ist $g_d = \frac{\partial I_d}{\partial U_{ds}}$ die Steigung der Source-Drain-

Strom/Spannungscharakteristik bei fester Gatespannung.

Für eine Gatespannung unterhalb der Schwellspannung $U_{gs} < U_{th}$ nimmt der Strom exponentiell mit U_{gs} zu und ist für Kanalspannungen $U_{ds} > \frac{3kT}{q}$ unabhängig von U_{ds} , da in

diesem Bereich der Diffusionsstrom überwiegt. Man definiert hier die Gatespannungsänderung, die benötigt wird, um den Drainstrom um eine Dekade zu reduzieren, als den „*subthreshold swing*“ S der Gatespannung:

$$S = \ln 10 \cdot \frac{dU_{gs}}{d(\ln I_d)}$$

mit der Einheit V/Dekade. Er ist in Niederspannungsanwendungen wie digitalen Schaltern oder Datenspeichern ein Maß für die Schnelligkeit der Bauteile. Der subthreshold-Strom ist abhängig von Kurzkanaleffekten. Diese sind Folge einer zweidimensionalen Verteilung des Potentials innerhalb des Kanals und treten dann auf, wenn das longitudinale Feld E_{long} aufgrund der Abnahme der Kanallänge L in die Größenordnung des transversalen Feldes E_{trans} kommt⁷⁰.

Für OTFT's werden nun im Prinzip zwei mögliche Konfigurationen verwendet. Beiden gemeinsam ist der rückseitige Gatekontakt (*common gate*), gefolgt von einer Isolatorschicht. Auf diese Schicht können nun die Source und Drainkontakte aufgebracht werden, wie es bei der „bottom-contact“-Variante der Fall ist, oder es kann wie bei der „top-contact“-Variante zuerst die halbleitende Schicht aufgebracht werden. Die Aufbringung des halbleitenden

Materials erfolgt also entweder auf die ansonsten bereits fertig gestellte Struktur des „bottom-contacts“, oder auf die plane Isolatorschicht des TFT mit anschließender Strukturierung des Source- und Drain-Kontakts auf den organischen Halbleiter (siehe Abb. 10).

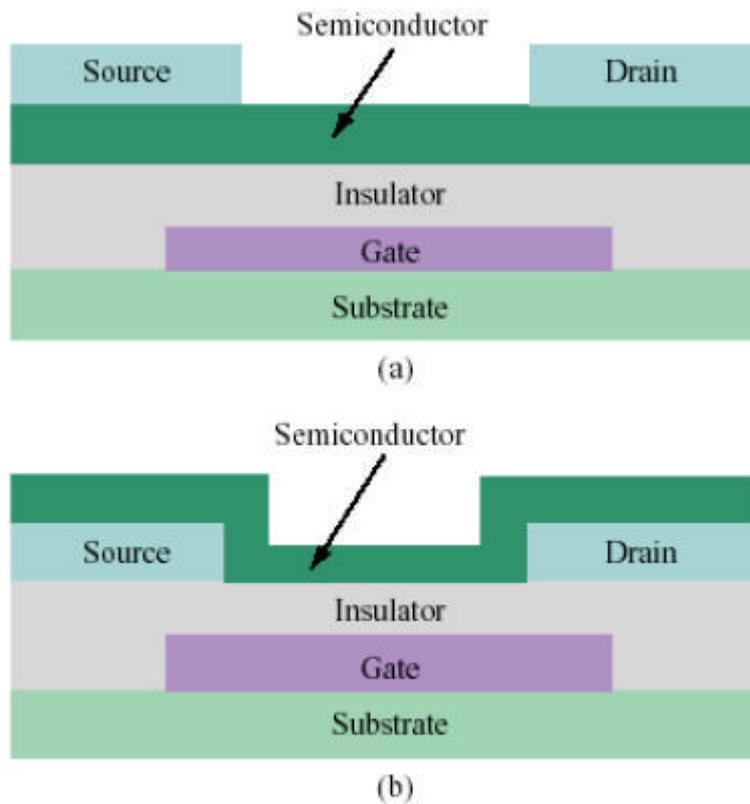


Abb. 10: (a) „top-contact“-Variante, (b) „bottom-contact“-Variante⁸⁶

Man sollte an dieser Stelle darauf hinweisen, dass die gezeigten Schichtabfolgen für den Aufbau eines OTFT physikalisch nicht äquivalent sind, da die Interaktion zwischen OHL und dem Substrat während der Aufbringung des OHL einen großen Einfluss auf die Kristallinität des abgeschiedenen Dünnsfilms und damit auch auf die elektrischen Eigenschaften des Films hat⁸⁷. Durch die Versetzungen beim bottom-contact, kann es also zu anderen kristallinen Strukturen als beim top-contact und erhöhten Fallenzustandsdichten aufgrund der gestörten Ordnung kommen, beim top-contact hingegen kann es bei der nachträglichen Kontaktierung der Oberseite des OHL zu einer unbeabsichtigten Dotierung der Halbleiterschicht mit dem aufgetragenen Material, oder zu einer Schädigung aufgrund der Wärmeentwicklung bei der meist thermischen Aufbringung kommen⁸⁸. Organische Moleküle können auf unterschiedlichen Substraten, wie z. B. auf bzw. an Gold oder Silizium auch andere

Orientierungen einnehmen⁸⁹. Im Allgemeinen findet man für „bottom-contact“-Strukturen schlechtere Beweglichkeiten. Dies liegt an den oben beschriebenen Effekten auf das Kristallwachstum liegt und der damit verbundenen schlechteren Kontaktierung der halbleitenden Schicht. Im „bottom-contact“ tragen aufgrund der allgemein niedrigen Leitfähigkeit der OHL praktisch nur die Seiten der Source und Drain-Elektroden zur Ladungsträgerinjektion bei, die in Richtung des Leitungskanals liegen, und diese stellen gerade Bereiche größerer Unordnung der Halbleiterschicht dar⁸⁸. Bei in-situ-Charakterisierung ist das Aufbringen von dem zu untersuchenden OHL auf eine bereits fertige Struktur von Vorteil, da im Vergleich zur „top-contact“-Konfiguration ein weiterer Schritt nach Aufbringen des OHL entfällt.

Die Funktionsweise ist allerdings bei beiden Konfigurationen die gleiche. Die meisten OTFTs werden genau wie a-Si-TFT's in der Akkumulation betrieben⁹⁰, d. h. durch eine angelegte Gatespannung werden im Halbleiter Majoritätsladungsträger (also Elektronen für n-Halbleiter, Defektelektronen für p-Halbleiter) an der Grenzschicht zur Gatekapazität akkumuliert, die für Werte über einer Schwellspannung U_{th} einen Leitungskanal zwischen Source und Drain ausbilden und bei angelegter Drainspannung einen Strom fließen lassen. Für die kapazitive also verlustleistungsfreie Kontrolle der Ladungsträgerdichte im Leitungskanal über die angelegte Gatespannung ist hier das Prinzip des MOSFET's verwirklicht. Im Betrieb der Akkumulation würde man eine Schwellspannung von $U_{th}=0$ erwarten, dieses ist allgemein aber nicht verwirklicht. Aufgrund von Fallenzuständen, die induzierte Ladungen einfangen, und auch aus Dotiereffekten bedingt gilt im Allgemeinen $U_{th} \neq 0$, wobei man bei p-Typ-Halbleiter für $U_{th} < 0$ von selbstsperrend und für $U_{th} > 0$ von selbstleitend spricht (n-Typ entsprechend umgekehrt). Es gilt also allgemein, dass der Kanal umso sperrender ist, je mehr Fallenzustände existieren, wenn man einmal von den Effekten der Dotierung und der damit verbundenen Eigenleitung absieht. Das Bild der Fallenzustände ergibt sich im Hopping Modell als erhöhte Verweilzeit von Polaronen bei Akzeptorzuständen aufgrund von Fehlstellen und im Modell des MTR als Zustände unterhalb (aus Sicht eines n-Halbleiters) des Leitungsbandes. Eine schwache Gatespannung bewirkt demnach ein Füllen der Fallenzustände unter Einhaltung der thermischen Verteilungsfunktion $F(E)$, eine weitere Erhöhung führt zur Bandverbiegung (MTR) (oder zur Beschleunigung der Elektronen während des Hoppings) am Halbleiter-Isolator-Übergang. Der Fermilevel fällt so unter die Fallenzustände der Elektronen und diese werden zur Leitung freigesetzt.

Wie bereits erwähnt werden OTFTs aufgrund der in OHL allgemein niedrigeren Leitfähigkeit als in anorganischen Halbleitern in der Regel in Akkumulation betrieben. Im Vergleich mit

herkömmlichen MOSFETs ergeben sich aber die qualitativ gleichen Kennlinien⁹¹. Der Betrieb in Akkumulation stellt allerdings die Frage nach dem Konzept der Schwellspannung U_{th} bei organischen TFTs. Vereinfacht kann man sich vorstellen, dass bei angelegter Gatespannung akkumulierender Polarität zuerst Fallenzustände gefüllt werden, bis schließlich ein Ladungstransport durch die induzierten Ladungsträger von Source nach Drain stattfindet. Bei Eigenleitung sind auch ohne angelegte Spannung U_{gs} genug freie Ladungsträger vorhanden. Bei Eigenleitung und induzierter Leitung würde die Ladungsträgerdichte linear mit U_{gs} für $U_{gs} < U_{th}$ steigen. (Es folgt eine Abhängigkeit der Beweglichkeit μ von der Gatespannung⁹², da die Beweglichkeit der Ladungsträger zunimmt, wenn die Verweilzeit in Fallenzuständen abnimmt.) Beim idealen MOSFET ist die Schwellspannung U_{th} die Spannung bei der Inversion eintritt. Man erhält sie aus der Transferkurve als Spannungsachsenabschnitt aus dem linearen Fit der Kurve im linearen Bereich nach Gleichung (B) und im Sättigungsbereich in quadratischer Auftragung nach Gleichung (A). Die Gleichung für die Schwellspannung ergibt eine Abhängigkeit der Schwellspannung bei MOSFET's von bauteilspezifischen Konstanten. Im Unterschied zum MOSFET, wo die Schwellspannung U_{th} der Parameter einer einsetzenden Inversion ist, sollte im idealisierten Fall die Schwellspannung bei den in Akkumulation betriebenen OTFTs und a-Si-TFTs bei Null liegen. Hier ergibt sich die Bedeutung der real vorliegenden graphisch ermittelten Schwellspannung U_{th} als Fitparameter, der in Zusammenhang mit der Fallenzustandsdichte (bzw. mit der Hopping-Zeit im Hopping-Modell) zu sehen ist⁹³. Das Auftauchen einer Schwellspannung ist bei einer Herleitung des Strom/Spannungsverhaltens von TFTs unter Annahme einer konstanten Beweglichkeit nicht zu erklären⁹⁴. Die in Experimenten gefundene Schwellspannung U_{th} hat sich als stark temperatur- und stressabhängig (sog. „bias-stress“ durch an das Gate angelegte positive und negative Spannungen) erwiesen, dies spiegelt den Einfluss von Fallenzuständen und eventuellen Dotierungen wieder^{95,96}.

6.1 Kontaktprobleme

übernommen aus Harry Brinkmann, 2006

Die Kontaktwiderstände in OFETs sind typischerweise groß im Vergleich zu ihren anorganischen Gegenstücken und liegen im Bereich von 10 k Ω cm-10 M Ω cm. Dies liegt daran, dass die Source und Drain-Kontakte in organischen TFTs nicht einfach durch selektive Halbleiter-Dotierung optimiert werden können und die Ladungsträgerinjektion vom Metall in den organischen Halbleiter oftmals durch eine Schottky-Barriere behindert wird. In diesem Fall ist der Widerstand an der Source und an Drain Elektrode unsymmetrisch⁹⁷. Ein nichtohmsches Verhalten stellt sich in Abhängigkeit von der Barrierenhöhe und der

thermischen Anregung ein, unter einer gewissen Barrierenhöhe liegt ohmsches Verhalten vor bzw. der Kontaktwiderstand ist so klein, dass er vernachlässigt werden kann⁹⁸. Der Einfluss eines zusätzlichen ohmschen Kontaktwiderstands kann durch einen zusätzlichen Widerstand R_s (=Summe des Kontaktwiderstands an Source und an Drain) beschrieben werden, dieser addiert sich dann in Serie geschaltet zum Widerstand des vorliegenden Leitungskanal auf. Der prinzipielle Verlauf der Kennlinien des Transistors ändert sich damit nicht, allerdings ist demzufolge die aus den Kennlinien ermittelte Beweglichkeit μ der Ladungsträger kleiner als es die im bulk des Halbleiters tatsächlich vorliegende wirklich ist.

Ausgehend von Gleichung (A) für den linearen Bereich ergibt sich durch einen zusätzlichen Widerstand R_s , der Drainstrom zu $I_d = \frac{W}{L} \mu_n C_i (U_{gs} - U_{th})(U_{ds} - I_d R_s)$, auflösen nach I_d

ergibt
$$I_d = \frac{\frac{W}{L} \mu_n C_i (U_{gs} - U_{th}) U_{ds}}{1 + \frac{W}{L} \mu_n C_i R_s (U_{gs} - U_{th})}$$
 ^{99,100}. Um aus dieser Gleichung die ungestörte

Beweglichkeit μ abzuleiten (nach Ref. 91) ermittelt man zuerst die Drain-Conductance g_d und die transconductance g_m .

Im ideal linearen Verlauf (für niedrige Spannungen U_{ds}) gilt $g_d \sim \frac{I_d}{U_{ds}}$. Mit dem oben angegebenen Drainstrom ergibt sich für die Beweglichkeit μ :

$$\frac{g_d}{\sqrt{g_m}} \sqrt{\frac{L}{W} \frac{U_{ds}}{C_i}} = \sqrt{\mu} (U_{gs} - U_{th})$$

Hieraus ergibt sich der Kontakt-Widerstand zu

$$R_s = \frac{1}{g_d} - \frac{L}{W \mu_n C_i (U_{gs} - U_{th})}$$

Er beeinflusst den Strom neben dem linearen Bereich auch im Sättigungsbereich des Drain-Stroms.

Wenn kein ohmscher Kontakt-Widerstand gegeben ist, liegt oftmals ein konstanter Spannungsabfall aufgrund der angesprochenen Schottky-Barriere durch die unterschiedlichen Austrittsarbeiten im organischen Halbleiter und im Metall vor⁹⁷. Dieser im einfachsten Modell konstante Spannungsabfall liegt dabei im spiegelsymmetrischen Aufbau von Übergang Metall-Halbleiter, Halbleiter-Metall bei Source und Drain-Kontakt begründet. Die Ladungsträgerinjektion kann aufgrund der Unterschiede im Austrittspotential der Ladungsträger nicht bei kleinen Spannungen U_{ds} erfolgen. Bei einem n-Halbleiter ist dabei die

Lage des LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) gegenüber dem des Kontaktmaterials von Bedeutung, für den p-Halbleiter entsprechend das Niveau der Defektelektronen im HOMO (*highest occupied molecular orbital*). Unter Annahme eines konstanten Spannungsabfalls U_{drop} ergibt sich aus Gleichung (A) $I_d = \frac{W}{L} \mu_n C_i (U_{gs} - U_{th})(U_{ds} - U_{drop})$, (siehe dazu auch¹⁰¹). Die Beweglichkeit μ_{lin} (C) ändert sich demzufolge, die Ableitung von I_d nach U_{gs} ändert sich aufgrund der Multiplikation mit U_{drop} , der Divisor ändert sich von U_{ds} zu $U_{ds} - U_{drop}$ und die Beweglichkeit nimmt insgesamt höhere Werte an. Der Strom im Sättigungsbereich verändert sich hingegen nicht, da er durch die Gatespannung begrenzt ist und sich somit nur die Drain-Spannung der Sättigung bei der Ausgangskennlinie zu einem neuen Wert U_{dsat} verschiebt.

Die für das elektrische Kontaktverhalten wichtigen energetischen Lagen von HOMO und LUMO (entsprechend Valenz- und Leitungsband) von PcZn und seinen fluorierten Derivaten sind in Abb. 2 und mit Cu als Zentralmetallion in Abb. 3 dargestellt und werden in folgender Tabelle mit den Austrittsarbeiten verschiedener Kontaktmetalle verglichen.

Material	E_{HOMO} [eV]	E_{LUMO} [eV]	Referenz
Au	-5,1	—	102
Ag	-4,26	—	102
Cr	-4,5	—	102
PcZn	-5,7	-3,92	siehe Abb. 2
F₄PcZn	-6,06	-4,28	siehe Abb. 2
F₈PcZn	-6,42	-4,62	siehe Abb. 2
F₁₆PcZn	-6,79	-5,01	siehe Abb. 2
PcCu	-5,2	-3,16	siehe Abb. 3
F₄PcCu	-5,55	-3,6	siehe Abb. 3
F₈PcCu	-6,06	-3,91	siehe Abb. 3
F₁₆PcCu	-6,39	-4,46	siehe Abb. 3

Tab. 1: Energieniveaus von ausgesuchten Metallen und Phthalocyaninen bezüglich des Vakuum-Energie-Levels

Neben den angegeben Austrittsarbeiten hat natürlich auch die Dotierung der Halbleiter einen Einfluss auf die Schottky-Barriere, die sich tatsächlich ausbildet¹⁰³. Ebenso unbeabsichtigte

Dotierungen (Verunreinigungen), Gitterfehlstellen und Oberflächeneffekte der verwendeten Materialien. Dementsprechend können sich materialabhängige Unterschiede (Reinheit) für die effektive Barrierenhöhe zu den hier aufgelisteten ergeben.

Bei den hier aufgezählten Positionen der Energieniveaus fällt auf, dass die Austrittsarbeiten von Silber und Chrom sehr nahe beieinander liegen. Da bei den im Sputterprozess gebildeten Metallschichten von Polykristallinität ausgegangen werden kann, sind hier die über die Raumrichtungen gemittelten Werte angegeben. Die Metalle in Tab. 1 sind auf verschiedenen Messstrukturen zur Kontaktierung benutzt worden. Ob Kontaktbegrenzung des Stroms vorliegt, zeigt sich im Idealfall bereits durch die Strom-Spannungscharakteristik eines Metall-Halbleiter-Kontakts. Diese folgt im kontaktbegrenzten Fall einem mit der Spannung exponentiellen Verlauf, liegt keine Kontaktbegrenzung vor zeigt sich eine quadratische Abhängigkeit des Stroms von der Spannung (Raumladungsbegrenzung) oder bei hochdotierten Halbleitern eine lineare Abhängigkeit⁷⁰.

7 Fortschritte auf dem Gebiet der OFETs

7.1 Polymere Halbleiter

Bei den organischen Halbleitern ist unter der Klasse der konjugierten Polymere vor allem das p-leitende regioregulare P3HT (Poly(3-hexylthiophen)) eines der meist untersuchten Moleküle¹⁰⁴. Aufgrund des hohen Molekulargewichts und dem Aufbrechen von Monomerbindungen können konjugierte Polymere nicht aufgedampft sondern nur in Lösung prozessiert werden. Um die Löslichkeit der Polymere zu erreichen werden an das Rückgrat der Moleküle Alkylketten angefügt. Im Falle des regioregularen P3HT werden diese Alkylketten in periodischer Weise in so genannter Head-to-Tail-Konfiguration an die Monomere angefügt um die Selbstanlagerung und somit das π -stacking der planaren Moleküle zu erhöhen^{105,106}. Dieser Vorgehensweise führt neben der hohen Löslichkeit zu einer für ein Polymer hohen Feldeffektbeweglichkeit von $0,1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, aufgrund derer P3HT heute der aussichtsreichste polymere Halbleiter für eine baldige Kommerzialisierung mittels eines Druckverfahrens ist^{107,108}. Mittlerweile wurden auch Derivate von P3HT vorgestellt, die aufgrund von Selbstanlagerung ebenfalls eine polykristalline Dünnschicht bilden, und eine Feldeffektbeweglichkeit über $0,1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ aufweisen, wie zum Beispiel Phthalimid-Bithiophen (PhBT12)¹⁰⁹. Das n-leitende Polymer mit der höchsten Feldeffektbeweglichkeit von $0,8 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ist ebenfalls ein Polythiophenderivat¹¹⁰. Des Weiteren wurden mit $0,17 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ eine vielversprechende Feldeffektbeweglichkeit für die Lochleitung in der gleichen

Größenordnung für das Donor-Akzeptor-Copolymer C₁₆-substituiertes-Cyclopentadithiophen-Benzothiadiazol (CDT-PTZ-C₁₆) gefunden¹¹¹.

Für die oben genannten Fortschritte war allein eine Verbesserung der Dünnschichtmorphologie entscheidend. Hierbei war von besonderer Bedeutung die Verkleinerung von Korngrenzen und die Anordnung in Lamellen, um die Defekte in der Schicht zu reduzieren und den π -Überlapp zu vergrößern. Eine ideale Polymer-Feldeffekttransistordünnschicht bestünde dementsprechend aus Monodomänen ohne Korngrenzen mit einer unidirektionalen Ausrichtung der Polymerketten, deren Rückgrat für einen schnellen intramolekularen Transport zu den Source-Drain-Elektroden hin ausgerichtet ist. Es wird also ein „Polymer-Einkristall“ angestrebt, der trotz eines hohen Molekulargewichts zur Aufweichung von Korngrenzen und Vermeidung von Ladungsträgereinfang zwischen den Polymerketten eine hohe Löslichkeit aufweist¹⁰⁴.

7.2 Molekulare Halbleiter

Bei der Klasse der molekularen Kristalle ist es aufgrund des niedrigeren Molekulargewichts der verwendeten Oligomere eine Verdampfung der Moleküle und dementsprechend eine Herstellung

7.2.1 Einkristall-Feldeffekttransistoren

Neben der Prozessierung molekularer Halbleiter per PVD (siehe dazu auch Abschnitt 8.2) erfolgt eine verbesserte Herstellung von organischen Einkristallen oftmals per Physical Vapor Transport im Fluss eines inerten Gases^{112,113}. Hier erfolgt die Abscheidung der verdampften Oligomere nicht direkt nach der Verdampfung sondern erst nach der Diffusion der Moleküle in einem Gasfluss. Die Abscheidung der Moleküle aus dem Gasfluss kann durch die Temperatur am Ort der Abscheidung reguliert werden. Der Vorteil dieser Methode ist die geringere kinetische Energie der Moleküle bei der Abscheidung, so dass eine höhere Ordnung erzielt werden kann. Aufgrund der hohen strukturellen Qualität werden in Einkristall-FETs wesentlich höhere Feldeffektbeweglichkeiten erreicht als in Transistoren mit konjugierten Polymeren oder auch polykristallinen Dünnschichten bestehend aus kleinen Molekülen als aktive Schicht. Aufgrund dessen müssen hier neben den strukturellen Defekten auch andere Effekte wie chemische Verunreinigungen oder Kontaktprobleme stärker berücksichtigt werden, obwohl angenommen wird, dass ausgedehnte strukturelle Effekte die Hauptursache für Fallenzustände in hochreinen organischen Kristallen sind, auch da chemische Verunreinigungen dazu neigen, sich in Bereichen mit erhöhter struktureller Unordnung und an der Oberfläche von Kristallen anzureichern¹¹⁴. Chemische Verunreinigungen werden am

besten durch ein Zonenschmelzverfahren entfernt, was bei Anthracen eine immer noch recht hohe Verunreinigungskonzentration von 10^{14} cm^{-3} ermöglicht¹¹⁵. Viele Moleküle (z.B. Pentacen, Tetracen) können aber nicht in Schmelze gebracht werden, ohne die Molekülbindungen zu zerstören, hier ergibt eine Reinigung durch Sublimation eine wesentlich geringere Reinheit¹¹⁶. In Tetracen-Einkristallen scheint die chemische Verunreinigung eine größere Rolle zu spielen als strukturelle Defekte¹¹⁶. Für Pentacen wird bei wiederholter Reinigung durch Sublimation eine sehr hohe Lochbeweglichkeit von $35 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei Raumtemperatur gefunden, wobei die Fallendichte um zwei Größenordnungen geringer ist als bei konventioneller Aufreinigung¹¹⁷. Hierbei wurde eine besondere Aufmerksamkeit auf die Entfernung von 6,13-Pentacenchinon gerichtet. Diese Verunreinigung bildet sich aus einer Reaktion von Pentacen mit Sauerstoff und wurde durch Vakuumsublimation unter Einwirkung eines Temperaturgradienten entfernt. Bei weniger aufgereinigten Pentacen-Einkristall-FETs wird eine maximale Feldeffektbeweglichkeit von $2,3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ erreicht, indem der Kontakt zu den Source-Drainelektroden durch Ausübung von Druck verbessert wird¹¹⁸. Andere Pentacen SCFETs liegen darunter, von den Acenen weist ansonsten das Tetracenderivat Rubren im Einkristall mit bis zu $20 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ die höchste Feldeffektbeweglichkeit auf.^{119,120} Interessanterweise wurde bei Rubren bei sehr hoher Aufreinigung (siebenfache Rekristallisierung) eine höhere Fallendichte gefunden als bei geringeren Aufreinigungen. Dies zeigt eine Dominanz von strukturellen Defekten und den damit verbundenen Fallenzuständen bei Rubren-Einkristallen an¹²¹. Chemische Verunreinigungen oder Kontaktprobleme spielen demgemäß hier selbst im Einkristall eine untergeordnete Rolle bei der Limitierung der Feldeffektbeweglichkeit.

7.2.1.1 Einfluss des Gatedielektrikums

Es wurde ein Einfluss des verwendeten Dielektrikums auf die Feldeffektbeweglichkeit gefunden¹²². Dies ist beachtenswert, da durch das verwendete Dielektrikum die Struktur des verwendeten Rubren-Einkristalls hier nicht verändert wurde und chemische Verunreinigungen bei Rubren eine untergeordnete Rolle spielen. Bei einer Erhöhung der Dielektrizitätszahl des isolierenden Materials wurde eine Verringerung der Feldeffektbeweglichkeit festgestellt. Als eine mögliche Erklärung wurde die Bildung von Hulea et al. Fröhlich-Polaronen genannt, die durch die Interaktion der Ladungsträger mit der Polarisierung des dielektrischen Materials gebildet werden¹²². Andererseits zeigt sich, dass Einkristall-FETs mit einem Gatematerial mit hoher Dielektrizitätskonstanten eine hohe Ladungsträgerdichte aufweisen^{123,124}.

Mit der Auswahl des Gatedielektrikums sind noch andere Effekte verbunden. Bei TFTs steht dabei die Auswirkung auf das Wachstum der Dünnschicht im Vordergrund¹²¹. Da die Ladung auch bei einem SCFET hauptsächlich in den ersten molekularen Lagen des Halbleiters auf dem Dielektrikum transportiert wird, wird der Strom im Einkristall-FET durch die Fallenzustände, die durch den Kontakt mit dem Dielektrikum verursacht werden, beeinflusst. Zum einen kann die Oberfläche des Dielektrikums chemische Gruppen enthalten, die als Ladungsträgerfallen fungieren. Hierbei kommt es auf das Zusammenspiel mit dem verwendeten molekularen Halbleiter an, ob die chemischen Gruppen als Fallen fungieren. Für einige n-Leiter sind chemische Gruppen wie Carbonyle und Silanole bekannt, die den Elektronentransport beeinflussen^{125,126,127}. Silanole spielen natürlich besonders dann eine Rolle, wenn SiO₂ als Gatedielektrium verwendet wird, da hier OH-Gruppen mit der Oberfläche zu Silanolen reagieren können. Des Weiteren kann es auf die angelegte Gatespannung ankommen, ob ein Fallenzustand in folge einer elektrochemischen Reaktion entstehen. Dieser Vorgang kann reversibel oder irreversibel sein und in Verbindung mit adsorbiertem Wasser stehen. Beispielsweise kann dissoziiertes Wasser mit Pentacen zu 6,13-dihydropentacen reagieren¹²⁸. Auch wenn keine chemische Reaktion abläuft kann Wasser wie jede andere Verunreinigung als Fallenzustand wirken. Darüberhinaus kann die Polarität des Wassers zu einer Polarisierung der leicht polarisierbaren π -Orbitale der organischen Halbleiter führen. Dies führt zu einer Verbreiterung der Fallenzustandsdichte an der Halbleiter-Isolator Schnittstelle im Bereich adsorbierter Wassermoleküle^{129,130}.

Eine Verbreiterung der Zustandsdichte bei organischen Heterogrenzflächen bestehend aus polymerem Dielektrikum und polymerem Halbleiter erfolgt auch durch die Erhöhung der Dielektrizitätszahl des dielektrischen Materials. Die damit erhöhte Anzahl an Fallenzuständen führt im organischen Halbleiter mit steigender Dielektrizitätszahl des verwendeten Isolators ϵ_{ins} in starker Abhängigkeit zu einer Verringerung der Feldeffektbeweglichkeit¹³¹. Richards et al. haben hierzu ein theoretische Modell für die Verbreiterung der Zustandsdichte durch statische dipolare Unordnung vorgeschlagen, das eine gute Übereinstimmung mit gleichzeitig durchgeführten Experimenten zeigt¹³². Ein Vergleich des hier entwickelten Modells mit der zuvor vorgeschlagenen Erklärung von Hulea et al. an Rubren-Einkristallen auf Polymeren, die die Verringerung der Feldeffektbeweglichkeit bei Verwendung von Polymeren mit hoher Dielektrizitätszahl mit Fröhlich-Polaronen begründet, zeigt, dass für die experimentell realisierten Transistoren mit dem amorphen konjugierten Polymer Polytriarylamin (PTAA) als aktive Schicht und Polystyrol (Ps), Polyvinylphenol (PVP) oder PMMA als Gatematerial die Berücksichtigung einer Lokalisierung der Ladungsträger durch die Induzierung einer

Spiegelladung im Dielektrikum zumindest bei der gefundenen Abhängigkeit der Feldeffektbeweglichkeit von der Gatespannung nur eine untergeordnete Rolle spielt¹³². Bei der Modellierung der absoluten Unterschiede der Feldeffektbeweglichkeiten, die auf den verschiedenen Oberflächen bei gleicher Gatespannung gefunden wurden, konnte durch den Polaron-Beitrag eine deutliche Absenkung der modellierten Feldeffektbeweglichkeiten gefunden werden. Beim Vergleich mit den experimentellen Resultaten ist aber nicht klar, ob die Polaronen zur Erklärung der Absenkung der Feldeffektbeweglichkeit zusätzlich zur Verbreiterung der DOS durch die dipolare Unordnung hinzugezogen werden muss.

Bei der experimentell gefundenen Abhängigkeit der Feldeffektbeweglichkeit von der Gatespannung wird auf allen Dielektrika bei niedrigen anliegenden Gatespannungen im Bereich von unter 10 Volt ein starker Anstieg der Feldeffektbeweglichkeit gefunden. Dies ist ein allgemeiner Effekt bei OFET, da durch das Anlegen der Gatespannung die „tail states“ der Zustandsdichten mit Ladungen aus der Nähe des Fermi-Levels aufgefüllt werden. Bei niedriger Dielektrizitätszahl des Gatematerials (ϵ_{ins}) kommt es in der Folge bei Anlegen höherer Gatespannungen zu keiner weiteren Veränderung der Feldeffektbeweglichkeit (oder bei sehr niedrigem ϵ_{ins} sogar zu einer feldinduzierten Erhöhung von μ), während bei Gatematerialien mit hoher Dielektrizitätszahl (PVP, PMMA) hingegen eine Verringerung der Feldeffektbeweglichkeit bei hohen Gatespannungen festgestellt werden kann. Dies ist direkte Folge der zuvor besprochenen Verbreiterung der Zustandsdichte aufgrund von dipolarer Unordnung. Bei hoher Gatespannung werden die Ladungsträger eher an der Grenzfläche lokalisiert und erfahren dort durch die Dielektrika mit hoher relativer Permittivität eine erhöhte Unordnung der Energiezustände, die zu einer Verringerung der Feldeffektbeweglichkeit führt, während bei Dielektrika mit niedriger relativer Permittivität die Verbreiterung der Zustände nur gering ist und durch die Abhängigkeit der Beweglichkeit von der Ladungsträgerkonzentration, die gegeben ist durch eine Zunahme der Besetzung von Zuständen mit hoher Beweglichkeit bei hoher Gatespannung bzw. Ladungsträgerkonzentration, (über-)kompensiert wird¹³².

7.2.1.2 Temperaturabhängigkeit in molekularen Kristallen

Neben den bereits zuvor besprochenen Einflüssen von chemischen Verunreinigungen, strukturellen Defekten und des verwendeten Dielektrikums auf die elektrischen Charakteristika von SCFETs kann bei diesen darüber hinaus auch ein Einfluss der thermischen Bewegung der verwendeten Moleküle festgestellt werden, da die Moleküle untereinander über π -Orbitale nur schwach van-der-Waals gebunden sind und die Bewegung

gegenüber inorganischen Kristallen groß ist. Die π -Orbitale sind sehr leicht polarisierbar und die Ladungsträger im Kristall können dementsprechend im Holstein-Modell als Polaronen betrachtet werden, wobei bei zunehmender Temperatur die Polaronmasse zunimmt⁷⁴. Zusätzlich gibt es eine Bandverengung im Kristall und zu einer damit verbundenen Lokalisierung der Ladungsträger. Eine explizite Berechnung der Polaron-Bandbreite in Abhängigkeit von der Temperatur und eine theoretische Herangehensweise an die Beschreibung der Bandverengung in organischen molekularen Kristallen sowie eine Anwendung in numerischen Studien an Oligo-Acenen wurde von K. Hannewald et al. 2004 durchgeführt¹³³. Die Ergebnisse untermauern einen Übergang von Bandtransport bei tiefen Temperaturen zu Phonon-Assisted-Hopping bei höheren Temperaturen (z. B. Raumtemperatur) und stehen damit in guter Übereinstimmung mit dem experimentell gefundenen verringerten Ladungstransport bei höheren Temperaturen bzw. erhöhten Ladungstransport bei niedrigen Temperaturen in molekularen Kristallen¹¹⁷.

Neuere Untersuchungen liefern andererseits Hinweise auf eine Erklärung der experimentell gefundenen Abhängigkeit des Ladungstransports von der Temperatur mit dem bereits zuvor angesprochenen Einfluss der thermischen Bewegung der Moleküle. In Acenen wurde bei Temperaturen von über 100 K eine Fluktuation des intermolekularen Transferintegrals (welches die Hoppingwahrscheinlichkeit vermittelt und aus dem Holstein-Modell abgeleitet wurde¹³³) gefunden, die in derselben Größenordnung des Transferintegrals selbst liegt. Aufgrund dieser starken Fluktuation allein kann die Größenordnung des Ladungstransports und die Änderung mit der Temperatur in hochreinen Kristallen erklärt werden. Dieser Ansatz liefert zudem Beweglichkeiten von 0,1 cm²/Vs bis 50 cm²/Vs in molekularen Kristallen^{134,135,136,137}. Dieser Bereich deckt sich genau mit den experimentell gefundenen Feldeffektbeweglichkeiten in molekularen Kristallen.

Die thermische Bewegung der Moleküle und die damit verbundenen Schwankungen des intermolekularen Transferintegrals führen neben der allgemeinen Veränderung des Ladungstransports bei einer ausgeprägten Verringerung des Integrals auch zu intrinsischen Fallenzuständen. Diese lokalisierten Zustände aufgrund von fehlendem π -Überlapp bei thermischer Bewegung ergeben nach theoretischen Berechnungen für Pentacene einen Ausläufer von Fallenzuständen vom Valenzband in die Energielücke, der sich mit steigender Temperatur weiter ausdehnt¹³⁸. Diese Fallenzustände spielen möglicherweise eine Rolle in Proben mit geringer Fallendichte^{139,140}.

7.2.2 Molekulare Dünnschichttransistoren

7.2.2.1 Bedeutung der strukturelle Fallenzustände

Bei einem Vergleich der Fallenzustände von molekularen Kristallen mit molekularen Dünnschichten, fällt auf, dass die Fallendichte in SCFETs und dem Inneren von Kristallen viel niedriger sein kann als in TFTs. Dies bedeutet, dass der Hauptgrund von Fallenzuständen in Dünnschichttransistoren in den strukturellen Defekten begründet ist¹²¹. Bei mikroskopischen, quasistatischen Studien von Pentacen-Dünnschichten zeigt sich bei der Modellierung der entstehenden strukturellen Defekte, dass die meisten Defekte nach ihrer Entstehung während des Wachstums zu einer idealen Kristallstruktur relaxieren¹⁴¹. Dies bedeutet, dass innerhalb von Korngrenzen die strukturellen Defekt unter $10\text{-}16\text{ cm}^{-3}$ liegen. Jeder strukturelle Effekt bringt hierbei etwa 10 elektronische Defekte (Fallenzustände) mit sich. Die ausgeprägtesten und stabilsten Fallenzustände sind jedoch die Korngrenzen selbst. Diese können wiederum zu Druckspannungen und Fehlstellen führen, so dass die Korngrenzen auch in vorsichtig aufgedampften Pentacen-Dünnschichten die dominierenden Faktoren für den Ladungstransport darstellen.

Bei den Phthalocyaninen wird dieser große Einfluss der Korngrenzen unter anderem deutlich am Beispiel des PcCu. Bei einem per Physical Vapor Transport gewachsenem PcCu-Einkristall konnte eine Feldeffektbeweglichkeit von $1\text{ cm}^2/\text{Vs}$ gemessen werden¹⁴². Hierzu wurde auf den Einkristall als Dielektrikum eine Parylschicht aufgebracht, auf die ein Topgate aufgebracht wird. Die Topkontakte für Source und Drain wurden aus kolloidalem Graphit aufgetragen. Diese Form der Strukturierung ist ganz auf den Erhalt der Kristallstruktur des Einkristalls ausgerichtet. Darüberhinaus erfolgte die Kristallisierung bei erhöhter Temperatur im Bereich von 250°C , die zur Bildung der β -Struktur des Kristalls führt (siehe Abb. 4). In dieser Modifikation ist der Molekülabstand etwas kleiner und der π -Überlapp dementsprechend erhöht. Aus dem gleichen Grund wurde die Feldeffektbeweglichkeit hier entlang der b-Achse gemessen. Der gezüchtete Einkristall war hier mit Abmessungen von $380\text{ }\mu\text{m} \times 100\text{ }\mu\text{m}$ bezogen auf die Anwendung relativ groß.

Bei Herstellung eines einzelnen PcCu-Einkristall Bands per Physical Vapor Transport mit Abmessungen im Submikrometer Bereich von $0,2\text{-}0,5\text{ }\mu\text{m} \times 5\text{-}10\text{ }\mu\text{m}$ wurde bei ebenfalls vorliegender β -Struktur maximal eine Feldeffektbeweglichkeit von $0,2\text{ cm}^2/\text{Vs}$ gemessen. Es wurde hier angemerkt, dass die Kontaktierung dieser Bänder mechanisch schwierig und eventuell nicht optimal dargestellt wurde. Andererseits, da die Oberfläche im Vergleich zum Volumen hier wesentlich größer ist und da die Oberfläche selbst einen strukturellen Defekt darstellt an dessen Nähe sich weitere strukturelle Defekte ansammeln, scheint diese

verringerte Feldeffektbeweglichkeit direkte Folge der veränderten Morphologie zu sein. Kürzlich wurden mit den Bändern vergleichbare Nanoröhrchen aus PcCu per Selbstassemblierung aus Lösung in α - und β -Struktur hergestellt und in einem „Single-Nanotube-Transistor“ vermessen¹⁴³. Die durchschnittlichen Beweglichkeiten für die β -Struktur von $1.73 (+- 1.92) * 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ist hier im Vergleich zu den aus PVT hergestellten Strukturen um eine Größenordnung niedriger was sich durch den größeren Anteil an chemischen Verunreinigungen durch das Lösungsmittel und einer höheren Anzahl an strukturellen Defekten erklären lässt. Die durchschnittlichen Beweglichkeiten für die α -Struktur ist mit $2,21 (+- 1,61) * 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ hier aufgrund des größeren Molekülabstands nochmals um eine Größenordnung niedriger und damit liegt wie im Folgenden erklärt im Bereich, der auch bei TFTs erreicht werden kann.

Wie schon zuvor angesprochen werden bei PcCu-TFTs aufgrund der Korngrenzen im Allgemeinen wesentlich geringere Werte als für PcCu-Einkristalle gemessen. Auf PMMA-Oberfläche wurden von Sakanoue et al. für die Loch-Feldeffektbeweglichkeit einer PcCu-Dünnschicht Werte zwischen $2,7*10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und $1,7*10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ gemessen¹⁴⁴. Zuletzt wurden von Schuster et al. für PcCu auf PMMA Werte von $2-3 * 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ für die Lochbeweglichkeit bei verschiedenen Kontaktmetallen (Ca und Au) berichtet. Ein Einfluss der unterschiedlichen Kontaktmetalle auf die gemessene Beweglichkeit wurde hier nicht gefunden¹⁴⁵. Eine zur Verbesserung der Feldeffektbeweglichkeit eingeführte Lewis-Säure-Schicht bestehend aus V_2O_5 aufgebracht auf SiO_2 brachte bei PcCu-TFTs zwar aufgrund von Bildung von Charge-Transfer-Komplexen ein höheres On/Off-Verhältnis aber gleichzeitig eine geringe Feldeffektbeweglichkeit im Bereich von $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ mit sich¹⁴⁶. Eine Lewis-Säure ist ein elektrophiler Elektronenpaarakzeptor, so dass durch die V_2O_5 -Schicht eine Dotierung des PcCu erreicht werden sollte. Interessanterweise wurde bereits 1996 von Bao et al. eine Feldeffektbeweglichkeit von bei Raumtemperatur gewachsenen PcCu-Dünnschichten auf SiO_2 -Oberflächen im Bereich von 10^{-5} bis $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ gemessen¹². Für PcCu-TFTs wurde also eine recht große Stabilität der elektronischen Eigenschaften bei verschiedenen Dielektrika und Kontaktmetallen gemessen. Die mit $0,02 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bis heute höchste Beweglichkeit eines PcCu-TFTs (ohne „Mehrfachschichtsystem“, erläutert im Folgenden.) wurde ebenfalls von Bao et al. bereits 1996 gemessen. Hier erfolgte die Deposition des PcCu auf die gleichen bereits erwähnten SiO_2 -Substrate bei einer erhöhten Temperatur von 125° C . Dies führt zu einer deutlich veränderten Morphologie, die interessanterweise immer mehr den zuvor diskutierten PcCu-Bändern bzw. Nanoröhrchen gleicht.

7.2.2.2 Verbesserung der Dünnschichtstruktur durch schwach epitaxiales Wachstum

Eine Erhöhung der Feldeffektbeweglichkeit von PcCu-TFTs kann erreicht werden, wenn das PcCu nicht direkt auf das Dielektrikum eines Transistors aufgebracht wird, sondern wenn zuvor ein bis zwei Monolagen des ebenfalls p-halbleitenden Moleküls *para*-Sexiphenyl (*p*-6P) auf das verwendete Dielektrikum aufgebracht werden¹⁴⁷. Dieser Ansatz wird als schwaches epitaxiales Schichtwachstum (weak epitaxy growth, WEG) bezeichnet. Die starren, stabähnlichen *p*-6P-Moleküle haben die Eigenschaft sich auf amorphen Oberflächen aufrecht stehend in einer hexagonal-dichtesten Kugelpackung anzuordnen, wobei das Wachstum bei über 60 °C durch den Mechanismus der diffusionslimitierten Aggregation (DLA) erfolgt, aufgrund dessen bei 180 °C die größten Domänen erreicht werden können¹⁴⁸. Auf dieser hochgeordneten *p*-6P-Oberfläche existieren durch hervorstehende Wasserstoffatome des *p*-6P-Moleküls Kanäle, die bei Bedampfung mit den scheibenförmigen Phthalocyaninen strukturgebend für die entstehende Phthalocyanin-Dünnschicht wirkt¹⁴⁹. Röntgenbeugung, SAED (selected area electron diffraction) und AFM-Aufnahmen zeigen, dass auf diese Weise hochgeordnet-kristalline Phthalocyanin-Dünnschichten hergestellt werden können. Bei Anwendung von WEG konnte von Wang et al. für ein PcCu-TFT eine Lochbeweglichkeit von 0,15 cm²/Vs gemessen werden. Auf die PcCu-Dünnschicht wurden hierbei Goldelektroden als Top-Kontakte aufgebracht. Die Art der Kontaktierung stellt hierbei sicher, dass ein Stromtransport durch die PcCu-Dünnschicht gemessen wird. Allerdings ist es bei OFETS so, dass die Ladungsträger an der Grenzschicht zum Dielektrikum akkumuliert werden, wo sich hier die Schicht aus *p*-6P befindet. Die Autoren schließen als Grund für die hohe Feldeffektbeweglichkeit einen Ladungstransport im *p*-6P aufgrund einer großen Energielücke (ca. 3eV¹⁵⁰), schlechten Leitfähigkeit mit einer Beweglichkeit von 0,02 cm²/Vs und einer hohen Schwellspannung von über -40 V aus¹⁴⁷. Andererseits zeigen Dünnschichtmessungen an *p*-6P von Gundlach et al. Feldeffektbeweglichkeiten in der Größenordnung von 10⁻¹ cm²/Vs¹⁵¹. Die Größe der gefunden Feldeffektbeweglichkeit ließe sich also vollständig durch einen Ladungstransport in *p*-6P erklären. Gundlach et al. fanden allerdings auch eine Schwellspannung von über -45 V für *p*-6P, während der per WEG hergestellte PcCu/*p*-6P-Dünnschichttransistor eine Schwellspannung von unter -10 V aufweist. Als alternative Erklärung für die beobachteten elektrischen Eigenschaften des TFTs kann dementsprechend neben der deutlich höheren strukturellen Qualität der PcCu-Dünnschicht auch eine Dotierung des *p*-6P und ein Transport der Ladung in der ultradünnen *p*-6P-Dünnschicht dienen. Bei Benutzung von Titanylphthalocyanin (TiOPc) als molekularem Templat für eine PcCu-Dünnschicht konnten allerdings auch Feldeffektbeweglichkeiten von

bis zu $0,12 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ gemessen werden¹⁵². Hierbei wurden auf OTS behandeltes Siliziumwaferoxid 5 nm TiOPc und 20 nm PcCu aufgebracht. Für die sich bildende Grenzfläche wurde allerdings auch eine Potentialdifferenz von 0,47 V gefunden, die bei FET-Messungen zu einer ambipolaren Charakteristik führte¹⁵³. Bei einer Messung in einer Diodenkonfiguration orthogonal zu den organischen Dünnschichten wurde hierbei gleichrichtendes Verhalten gefunden. Die Änderung der elektrischen Charakteristika ist hierbei also vor allem auf die Bildung einer p-p Grenzfläche zurückzuführen. Für ZnPc und F₁₆PcCu wurden vergleichbare Verbesserungen der Feldeffektbeweglichkeit bei Anwendung von WEG auf p-6P berichtet¹⁴⁷, für VOPc kann eine um nochmals zwei Größenordnungen höhere Verbesserung der Feldeffektbeweglichkeit im Vergleich zu herkömmlichen Vakuum-Dünnschicht-Deposition berichtet werden¹⁵⁴. Für F₁₆PcCu wurde zuvor bei herkömmlicher Dünnschichtherstellung bei einer erhöhten Temperatur von 125 °C ohne WEG auf SiO₂ von Bao et al. eine maximale Feldeffektbeweglichkeit von $0,03 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ für F₁₆PcCu gefunden¹³. Bei einer Dünnschicht-Herstellung bei 30 °C Substrattemperatur konnten hier Beweglichkeiten im Bereich von $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ erreicht werden¹³.

Für F₁₆PcCu zeigte sich bei Wang et al. mit WEG eine Feldeffektbeweglichkeit von $0,11 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei positiven Gatespannungen und dominierender n-Leitung sowie ein schwacher Ladungstransport bei negativen Gatespannungen^{155,156,157}. Die schwache Lochleitung wird hier Heterostruktur-Effekten zugeschrieben, da F₁₆PcCu normalerweise aufgrund der Fluorierung des PcCu-Moleküls n-leitend ist (siehe Abb. 3). Mit Heterostruktur wird die Kombination von verschiedenen Halbleitern bezeichnet, insbesondere die Kombination von n- und p-leitenden Materialien. Dieser Ansatz wird weiterhin verfolgt um ambipolare OFETs zu realisieren.

7.2.2.3 Ambipolare Dünnschichttransistoren

Ambipolare OFETs werden angestrebt, da in elektronischen Schaltungen normalerweise komplementäre Schaltkreise aus p- und n-Halbleitern verwendet werden, um Strom zu sparen. Ein in sich ambipolarer OFET würde den Aufbau bei gleicher Wirkungsweise natürlich vereinfachen. Eine mögliche Kombination für den Aufbau einer ambipolaren Heterostruktur ist z.B. das p-leitende Pentacen und das n-leitende F₁₆PcCu¹⁵⁸. Bei diesem Heteroübergang konnte ein unterschiedliches Verhalten je nach Abfolge der einzelnen halbleitenden Schichten erzielt werden. Bei Pentacen als Bodenschicht und F₁₆PcCu als Deckschicht konnte Lochleitung mit einer verbesserten Beweglichkeit zwischen $0,87$ und $1,06 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und ein Betrieb des Transistors in Depletion bei positiven Gatespannungen

gefunden werden. Die Schwellspannung wurde im Vergleich zu einem reinen Pentacen-TFT von -20 V auf + 25 V verschoben und somit eine Verbesserung der Bauteil-Charakteristik erzielt. Bei F₁₆PcCu als Bodenschicht und Pentacen als Deckschicht konnte hingegen ambipolarer Ladungstransport mit einer Lochbeweglichkeit von $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und einem Elektronentransport von $0,06 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ beobachtet werden.

Neben der Herstellung von Heterostrukturen in Form von wechselnden Dünnschichten verschiedener Halbleiter, werden zur Erzielung eines OFET mit ambipolaren Transistorcharakteristiken auch Mischschichten mit Anteilen verschiedener Halbleiter wie dem p-leitendem PcCu und dem n-leitenden Fulleren C60 angefertigt¹⁵⁹. Hier kann der Einfluss verschiedener Mischungsverhältnisse auf die elektrischen Eigenschaften eines TFTs in Verbindung mit der sich ändernden Morphologie der Mischschicht untersucht werden.

7.2.2.3.1 Einfluss der Kontakte

Bei den beiden hier vorgestellten Heterosystemen wurde jeweils Gold als Material für die Source- und Drainkontakte verwendet. Die Art des Kontaktmetalls ist für die Beobachtung von ambipolaren Transistorcharakteristiken zu berücksichtigen. Bei Mischschichten geht man so vor, dass das HOMO des verwendeten p-Leiters und das LUMO des verwendeten n-Leiters gut mit der Austrittsarbeit des Kontaktmetalls übereinstimmt. Ein alternativer Ansatz ist die Verwendung eines Halbleiters und zwei unterschiedliche Kontaktmetallen mit unterschiedlichen Austrittsarbeiten. Entgegen der früher verbreiteten Auffassung, dass organische Halbleiter unipolaren Ladungstransport zeigen, kann man auch bei zuvor als rein p- oder n-leitend klassifizierten Halbleitern jeweils bei passendem Kontakt¹⁶⁰ und Dielektrikum^{126,144,145} sogar in Dünnschichten^{144,145} sowohl Loch als auch Elektronentransport nachweisen. Eine Herstellung einer Heterostruktur ist hierfür also nicht zwingend notwendig. In den beiden Fällen^{144,145} wurde PMMA dazu verwendet Elektronenfallen auf der SiO₂-Oberfläche zu eliminieren um auch den Elektronentransport in einer PcCu-Dünnschicht messen zu können. Von Schuster et al. konnte hierbei auch bei dem sensibler zu messenden Elektronentransport, wie auch schon zuvor für den Lochtransport erwähnt, keinen großen Einfluss bei Änderung der Kontaktmetalle messen, so dass es hier hauptsächlich auf das Ausschalten von Elektronenfallen auf der Oberfläche des Gatedielektrikums ankommt.

7.2.2.3.2 Ursprung der Majoritätsladungsträger

Trotz der intrinsisch eigentlich ambipolaren organischen Halbleiter bezeichnet man die allermeisten organischen Halbleiter als typische p- oder n-Leiter, wobei es wesentlich mehr als p-halbleitend klassifizierte Materialien gibt als n-leitende¹¹⁹. Von den bisher erwähnten molekularen Materialien werden nur F₁₆PcCu und C60 als typisch n-leitend eingestuft. Dies liegt prinzipiell am quasi allgegenwärtigen Sauerstoff. Es konnte beim klassisch p-leitenden PcZn gezeigt werden, dass eine Begasung mit Sauerstoff auch hier zuerst einen Abfall der Leitfähigkeit mit sich bringt, bevor eine weitergehende Dotierung der Dünnschicht mit Sauerstoff wieder zu einem Anstieg der Leitfähigkeit führt¹⁶¹. Dieses Verhalten konnte hier nur mit einem Vorliegen von n-Leitung (und p-Leitung, da Abfall der Leitfähigkeit nicht vollkommen) unter Hochvakuum erklärt werden. Dies wurde durch weitere Messungen unterstützt, die zeigen, dass auch eine nur schwache Fluorierung von PcZn (F₄PcZn) im Vakuum zur reinen n-Leitung führt, die bei Begasung mit Sauerstoff vollständig verschwindet, sodass die Dünnschicht auch an Luft ihre Leitfähigkeit vollkommen verliert. Des Weiteren wurde gezeigt, dass eine aufgedampfte PcZn-Dünnschicht im Bereich von mehreren Monolagen das zuvor geschilderte Verhalten bei Begasung mit Sauerstoff nicht aufweist und ihre Leitfähigkeit unter Sauerstoffeinwirkung gar nicht verändert¹⁶². Es erfolgte also bereits unter Hochvakuum eine p-Dotierung der Dünnschicht indirekt und direkt durch den Einfluss von Sauerstoff. Zum einen werden an der Siliziumoberfläche durch dangling-bonds OH-Gruppen gebildet, denen aufgrund des stark elektronenanziehenden Sauerstoffs weiterhin ein Elektron fehlt. Des Weiteren wird besonders auf Metalloberflächen und damit auch auf den Kontaktmetallen für die Source- und Drainelektroden Sauerstoff physisorbiert. Sauerstoffmoleküle an sich wirken durch ihre hohe Elektronegativität als Elektronenakzeptor. Und schließlich ist es auch unter Hochvakuum schlecht möglich das Restgas komplett sauerstofffrei zu bekommen. Die gleichen Effekte führen also bei n-leitenden organischen Halbleitern zur Bildung von Elektronenfallen, während sie bei p-leitenden organischen Halbleitern dotierend wirken.

Dazu kommt noch, dass die Austrittsarbeit der gängigen Kontaktmetalle tendenziell eher zu den HOMO-Leveln von organischen Molekülen passt, so dass auf Elektronen bezogen oftmals ein Schottky-Kontakt gebildet wird. Dies zusammengenommen sorgt dafür, dass selbst unter Laborbedingungen für den Großteil der organischen Halbleiter unipolare p-Leitung gemessen wird. Unter normaler Umgebungsatmosphäre unter der dann erhöhten Sauerstoffeinwirkung durch Eindiffusion in die organische Schicht ist es dementsprechend noch schwieriger einen stabil n-leitenden Transistor zu messen. Hierzu müssen die HOMO

und LUMO-Level des organischen Halbleiters so angeordnet sein, dass das Molekül durch Sauerstoff nicht oxidierbar ist.

7.2.2.4 N-Leitung durch Substitution mit elektronenziehenden Substituenten

Die Reduzierbarkeit von Phthalocyaninen kann hierbei durch Fluorierung erhöht werden, so dass bei Perfluorierung des PcCu-Moleküls auch an Luft noch n-Leitung gemessen werden kann. Der durchaus große Einfluss des Zentralmetallions zeigt sich dadurch, dass $F_{16}PcZn$ wesentlich leichter oxidierbar ist als $F_{16}PcCu$ und seine Leitfähigkeit unter Sauerstoffeinfluss vollständig verliert¹⁶¹.

Es ist allerdings nicht ausreichend hier nur die Elektronegativität zu betrachten, wie bei einem Vergleich mit $Cl_{16}PcCu$ deutlich wird¹⁶³. Bei einer Perchlorierung von PcCu ergibt sich eine stärkere Absenkung des LUMO und eine geringere Energielücke als bei einer Perfluorierung eines PcCu-Moleküls, obwohl Fluor elektronegativer ist als Chlor. Dies kann damit erklärt werden, dass Cl leere 3d-Orbitale enthält, die die π -Elektronen des konjugierten Molekülzentrums aufnehmen können, während bei Fluor die 3s-Orbitale ein höheres Energieniveau aufweisen¹⁶³. Zusätzlich kann der geringere Radius des Fluor-Atoms für eine mögliche höhere elektrostatische Abstoßung der in die Peripherie verschobenen π -Elektronen untereinander sorgen. $Cl_{16}PcCu$ ist damit ebenso wie $F_{16}PcCu$ ein an Luft stabiler n-Kanal Halbleiter. Bei einer bei einer erhöhten Temperatur von 200°C hergestellten $Cl_{16}PcCu$ -Dünnschicht kann auf mit Octadecyltrimethoxysilan (OTS) vorbehandeltem Siliziumwaferoxid eine Elektronenfeldeffektbeweglichkeit von 0,11 cm^2/Vs an Luft gemessen werden¹⁶³. Wie schon zuvor beschrieben konnte, für eine $F_{16}PcCu$ -Dünnschicht hergestellt bei erhöhter Temperatur auf SiO_2 , allerdings ohne OTS-Vorbehandlung um Elektronenfallen zu entfernen, eine geringere Feldeffektbeweglichkeit von 0,03 cm^2/Vs gefunden werden¹³.

Eine Chlorierung von organisch halbleitenden Molekülen ist damit ebenso wie die Fluorierung ein genereller Weg zur Erhaltung von n-Leitung auch bei einer Exposition an Luft. Für auf diesem Weg hergestellte Acenderivate wurde in Dünnschichten eine n-Leitung mit einer Feldeffektbeweglichkeit im Bereich von $10^{-1} cm^2/Vs$ gefunden¹⁶³. Da der Mangel an n-Leitenden Molekülen mit guten elektrischen Eigenschaften ein Haupthindernis bei der Herstellung von komplementären Schaltkreisen ist, ist neben der weiteren Optimierung der Bauteileigenschaften die Synthese von neuen n-leitenden Molekülen nützlich. Die gebräuchlichsten n-Leiter zeigen bisher auch in molekularen Einkristallen deutlich niedrigere Feldeffektbeweglichkeiten als typischerweise p-leitende Moleküle. Für z. B. $F_{16}PcCu$ wurde

in Einkristall-Feldeffekttransistoren eine Feldeffektbeweglichkeit von $0,35 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ an Luft gefunden^{164,165}, die damit um den Faktor 3 kleiner ist als die von PcCu-SCFETs.

Kürzlich wurden aus Nanodrähten von F_{16}PcCu und PcCu organische Einkristall-Schaltkreise wie Inverter, NOR und NAND-Gatter hergestellt¹⁶⁶. Die NOR und NAND-Gatter zeigten dabei einen sehr geringen Leistungsverbrauch von unter 40 pW, die Schaltgeschwindigkeit wird durch die Feldeffektbeweglichkeit der verwendeten Materialien vorgegeben. Die realisierten Inverter zeigten ein scharfes Schaltverhalten und eine hohe Verstärkung. Bei halbleitenden Materialien mit einem größeren Unterschied der Feldeffektbeweglichkeiten von p- und Halbleiter wird nur eine geringe Verstärkung erzielt (Tetramethylpentacen als p-Leiter, Perylentetracarboxyldiimid (PTCDI) als n-Leiter)¹⁶⁷. In komplementären Schaltkreisen wird die Leistungsfähigkeit also hauptsächlich durch die Feldeffektbeweglichkeit des n-leitenden Materials bestimmt. Eine Fluorierung des Pentacens, das in Dünnschichten eine Lochbeweglichkeit von $0,45 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ auf OTS vorbehandeltem SiO_2/Si aufweisen kann, führt zu einer Elektronenbeweglichkeit von $0,049 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ auf demselben Substrat¹⁶⁸. Diese Verschlechterung der Feldeffektbeweglichkeit wird auf eine Erhöhung der Reorganisationsenergie, welche zur Bildung von Charge-Transfer-Komplexen benötigt wird, durch eine Dehnung der C-F-Bindung im Vergleich zur ursprünglichen C-H-Bindung zurückgeführt¹⁶⁹. Dies geht mit einer Erhöhung des Winkels zwischen den verschiedenen Perfluoropentacen-Lagen im Vergleich zu einer Dünnschicht aus Pentacen-Lagen einher¹⁶⁸. Um die Erhöhung der Reorganisationsenergie abzuschwächen wird die Benutzung eines schwächeren elektronenziehenden Substituenten vorgeschlagen¹⁶⁹. Für Pentacen ergibt sich aus Berechnungen eine Reorganisationsenergie von $98/130 \text{ meV}$ ^{170,171} für Löcher/Elektronen, für Perfluoropentacen $232/235 \text{ meV}$ ¹⁶⁹ und für Perchloropentacen $143/160 \text{ meV}$ ¹⁷². Aus diesen Überlegungen folgt, dass Perchloropentacen eine höhere Feldeffektbeweglichkeit aufweisen sollte als Perfluoropentacen. Soweit mir bekannt ist, wurde Perchloropentacen allerdings noch nicht vermessen. Beim zuvor erwähnten n-leitenden PTCDI wurde in SCFETs eine Feldeffektbeweglichkeit von $0,06 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ gemessen und diese wird bei den molekularen Kristallen neben F_{16}PcCu auch von TCNQ (Tetracyanoquinodimethane) und PDIF-CN₂, einem Perylendiimidderivat mit elektronenziehenden Substituenten, übertroffen^{173,174}. PDIF-CN₂ zeigt mit bis zu $3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ an Luft hier die höchste Elektronenbeweglichkeit im Einkristall, allerdings zeigen die Messwerte für die Beweglichkeit eine vergleichsweise hohe Schwankung¹⁷³.

7.2.2.4.1 Stabilität an Luft

In Dünnschichten werden wie bereits zuvor geschildert aufgrund der höheren strukturellen Unordnung niedrigere Werte für die Feldeffektbeweglichkeit gefunden. Eine Ausnahme stellt hierbei das Fulleren C60 dar. Im Einkristall wurde hier bei Time-of-Flight Messungen Werte für die Elektronenbeweglichkeit von 0,5 (Kristall aus der Gasphase)¹⁷⁵ und 1,1 cm²/Vs (gewachsen aus Lösung)¹⁷⁶ gefunden. Interessant ist hierbei auch die höhere Feldeffektbeweglichkeit bei Interkalation von Lösungsmittelionen im orthorhombischen Einkristall. In einer C60-Dünnschicht, gewachsen bei 120°C auf einem polymeren Dielektrikum (Divinyltetramethyldisiloxan-bis(bezocyclobuten), BCB) konnte bei auf das HOMO des Halbleiters hin optimierten LiF/Al Doppelschicht-Topkontakten im Vakuum eine Feldeffektbeweglichkeit von 6 cm²/Vs gefunden werden¹⁷⁷. Hierbei zeigt sich, dass auf thermisch passiviertem Siliziumwafer trotz einer Behandlung mit HMDS bei gleicher Herstellung der Dünnschicht nur einer Feldeffektbeweglichkeit von 0,2 cm²/Vs gemessen werden kann. Trotz des hohen erreichbaren Leistungsvermögens von C60-Dünnschichten im Vakuum degradieren C60 basierte Transistoren rasch bei Einwirkung von Luft, so dass ohne luftdichte Einkapselung der aktiven Schicht hier keine stabilen Bauteile erzielt werden können^{178,179}. Aufgrund der höheren Prozessierungskosten bei Einkapselung und der damit zusätzlich vorhandenen Fehlerquelle werden allerdings an Luft stabile n-Kanal OTFTs mit hohem Leistungsvermögen angestrebt, wie sie durch die zuvor beschriebene Modifikation von organischen Molekülen wie Phthalocyaninen mit elektronenziehenden Substituenten (Perfluorierung, Perchlorierung usw.) erreicht werden können.

7.2.2.5 Dünnschichttransistoren aus Lösung

Da die Feldeffektbeweglichkeiten der Ladungsträger in organischen Halbleiter und damit auch die möglichen Schaltgeschwindigkeiten viel geringer sind als in kristallinem Silizium, sind vor allem die Prozessierungskosten das entscheidende Argument für den Einsatz von organischen Halbleitern in Anwendungen wo nur relativ geringe Schaltgeschwindigkeiten erforderlich sind. In diesem Aufgabengebiet stehen organische Halbleiter in direkter Konkurrenz zum Einsatz von amorphem Silizium (a-Si:H, amorphes hydrogeniertes Silizium)¹⁸⁰. Die kostengünstigste Version der Herstellung eines OTFT kann mit dem Einsatz von Druckverfahren (Rolle-zu-Rolle) erreicht werden. Letztendlich wird eine Strukturierung des Bauteils über Druck für alle Komponenten von der aktiven Schicht über das Gatedielektrikum bis hin zu der Kontaktierung angestrebt. Polymere Materialien haben

hierbei den Vorteil, dass sie aus Lösung abgeschieden werden und so durch ein kostengünstiges Tintenstrahl Druckverfahren prozessiert werden können. Im Allgemeinen sind molekulare Halbleiter schlecht löslich. Eine Ausnahme stellen z. B. Anthracen und seine Derivate dar, die eine gute Löslichkeit aufweisen. Hier können aus Lösung auch Einkristalle hergestellt werden, allerdings nicht per Tintenstrahl. An schlecht lösliche Moleküle wie die Phthalocyanine werden Seitengruppen angefügt um die Löslichkeit zu erhöhen¹⁸⁶. Hierdurch kann für p-leitende sulfonierte Metallphthalocyanine sogar die Feldeffektbeweglichkeit deutlich erhöht werden^{181,182}. Für NiPc-Dünnschichten wird beispielsweise per Vakuumverdampfung eine Feldeffektbeweglichkeit im Bereich von $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ gefunden, während für per Aufschleudern hergestellte Dünnschichten aus $\text{NiPc}(\text{SO}_3\text{Na})_{1,5}$ Feldeffektbeweglichkeiten von bis zu $1,08 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ aufgrund von Bildung von Ladungstransferkomplexen mit den Na-Ionen gefunden werden¹⁸². Bei der Synthese neuer löslicher Phthalocyaninderivate werden auch Doppeldecker- oder Dreifach-Strukturen aus Metallphthalocyaninen hergestellt^{183,184}. Für den amphiphilen Seltenerd-Dreifachphthalocyaninkomplex wurden exzellente FET-Charakteristiken und eine Feldeffektbeweglichkeit von $0,6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ gefunden¹⁸⁴. Hierbei gilt auch, dass eine aufwendige Modifikation von Pc-Molekülen den Herstellungsprozess verteuert und die Stabilität der entstehenden Moleküle beeinflusst. N-leitende Moleküle sind in der Regel schwerer in Lösung bringen, da sie zur Erzeugung der n-Leitung bereits funktionelle Seitengruppen besitzen, die eine elektronenziehende Wirkung haben. Wenn nicht explizit erwähnt, sind die in dieser Arbeit besprochenen Dünnschichten per Aufdampfen unter Vakuumbedingungen hergestellt worden.

7.2.2.6 Einfluss polymerer Gatedielektrika

Das Gatedielektrikum kann durch ein Polymer realisiert werden, welches aus Lösung hergestellt werden kann. Erst vor Kurzem wurden hierzu vier Derivate von quervernetztem Poly(4-vinylphenol) und neu synthetisiertem Poly(4-phenoxyethylstyrenol) (P4MPS) als Gatedielektrikum in OTFTs mit dem luftstabilen F_{16}PcCu als aufgedampfte, aktive Schicht untersucht¹⁸⁵. Die Feldeffektbeweglichkeit bleibt hier mit einer Größenordnung von $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ um eine Größenordnung im Vergleich zu F_{16}PcCu -Dünnschichten auf unbehandeltem SiO_2 bei Raumtemperatur zurück. Hier wurde auch beobachtet, dass auf den hydrophoberen Gatedielektrika die höheren Feldeffektbeweglichkeiten gemessen wurden. Gleichzeitig wurde eine um den Faktor zwei niedrigere Fallendichte gemessen¹⁸⁵. Die höhere Fallendichte auf dem hydrophileren Substrat wurde damit erklärt, dass die hier vorhandenen Hydroxylgruppen

einen negativen Einfluss auf das Kristallwachstum des $F_{16}PcCu$ haben. Die höhere Fallendichte ist damit durch die vermehrte Bildung von Korngrenzen und der damit verbundenen Zunahme der strukturellen Fallenzustände erklärt worden¹⁸⁵. Bei einem Vergleich von $F_{16}PcCu$ -Schichten auf SiO_2 wurde ebenfalls nur Werte von $10^{-4} \text{ cm}^2/Vs$ im Gegensatz zu den zuvor berichteten Werten im Bereich von $10^{-3} \text{ cm}^2/Vs$ bei Raumtemperatur gefunden, so dass bei einer Verwendung von P4MPS insgesamt eine Verbesserung des Leistungsvermögens des Bauteils gefunden wurde¹⁸⁵. Interessanterweise wurde auch für ein typisch p-leitendes unfluoriertes Phthalocyanin eine höhere Feldeffektbeweglichkeit auf einem polymeren Gatedielektrikum im Vergleich zu einem SiO_2 -Gatedielektrikum gefunden¹⁸⁶. Für tetraäthyl-substituiertes Vanadylphthalocyanin (OVPC4C8) konnte auf mit OTS und PTS (n-Propyltrichlorsilan) vorbehandeltem Waferoxid jeweils nur eine Feldeffektbeweglichkeit im Bereich von $10^{-3} \text{ cm}^2/Vs$ gemessen werden, während eine Polyimidbeschichtung des Waferoxids in einer Feldeffektbeweglichkeit von bis zu $0,017 \text{ cm}^2/Vs$ resultierte. Die Substitution mit Tetraäthylgruppen wurde hier vorgenommen, um eine gute Löslichkeit des Phthalocyanins in polaren Lösungsmitteln zu erreichen, da Phthalocyanine ohne solche funktionellen Gruppen sowohl in polaren als auch in unpolaren Lösungsmitteln allgemein sehr schlecht löslich sind. Die Löslichkeit der Moleküle wird wie zuvor bereits erklärt angestrebt für den Einsatz der Moleküle in einem Druckverfahren. Vakuumprozessiertes VOPc kann eine wesentlich höhere Feldeffektbeweglichkeit aufweisen. Für VOPc-Dünnschichten hergestellt nach dem WEG-Verfahren werden Feldeffektbeweglichkeiten von bis zu $1,5 \text{ cm}^2/Vs$ berichtet¹⁵⁴, während ohne WEG-Verfahren bei herkömmlicher Vakuumdeposition auf ein anorganisches Substrat nur eine Feldeffektbeweglichkeit von $5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/Vs$ berichtet wird¹⁸⁷. Die vergleichsweise hohe Feldeffektbeweglichkeit der aus Lösung abgeschiedenen OVPC4C8-Dünnschicht auf Polyimid bzw. vorbehandeltem SiO_2 wird erst nach Tempern des Films erreicht. UV/Vis-Messungen auf Quarz und XRD-Messungen auf Waferoxid zeigen eine deutliche Kristallisierung der zuvor amorphen, per Drehbeschichtung aufgetragenen Dünnschicht bei $120^\circ C$, die interessanterweise mit der per WEG-Verfahren hergestellten Dünnschicht vergleichbar ist. In beiden Fällen wurde das identische UV/Vis-Spektrum der Phase II mit hoher Feldeffektbeweglichkeit gefunden (triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a=1,2027 \text{ nm}$, $b=1,2571 \text{ nm}$, $c=0,869 \text{ nm}$, $\alpha=96,04^\circ$, $\beta=94,80^\circ$, $\gamma=68,20^\circ$). Zusammenfassend kann man also sagen, dass auf anorganischen Substraten für das VOPc eine geringere Beweglichkeit gefunden wird als für VOPc auf organischem Substrat. Auf p-6P ist die Beweglichkeit noch einmal deutlich erhöht, obwohl die Kristallstruktur dieselbe ist wie auf anorganischem Substrat. Dies wirkt

wiederum, die Fragen auf, ob die Leitung wie schon zuvor diskutiert hier nicht doch im p -6P stattfindet und woher die höhere Leitung auf Polyimid resultiert. Da für das n -leitende $F_{16}PcCu$ auf dem polymeren Gatedielektrikum P4MPS und für das p -leitende VOPc auf Polyimid im direkten Vergleich eine höhere Feldeffektbeweglichkeit als auf elektrisch passiviertem Siliziumoxid gemessen wurde, liegt eine verändertes Wachstum in den ersten Monolagen von $F_{16}PcCu$ und VOPc auf Polymeren nahe. Typischerweise werden in OTFT-Messungen aktive organische Dünnschichten im Bereich von 50 nm vermessen.

7.2.2.7 Einfluss der Schichtdicke

7.2.2.7.1 Generelle Abhängigkeit –Modellierung und Theorie

Schichtdickenabhängige Messungen werden vergleichsweise selten durchgeführt^{119,121,188}. Bei verschiedenen Bauteilen mit unterschiedlichen Architekturen und verschiedenen organischen Halbleitern zeigt sich allerdings eine Abhängigkeit der Feldeffektbeweglichkeit von der Schichtdicke der aktiven Schicht mit einer maximalen Feldeffektbeweglichkeit bei einer bestimmten Schichtdicke^{189,190,191,192}. Die Ursache für die Abhängigkeit des Leistungsvermögens von der Schichtdicke wird weiterhin intensiv diskutiert^{189,190,193,194,195,196}. Erst vor kurzem sind hierzu theoretische Arbeiten von Koehler et al. und zweidimensionale Simulationen von Gupta et al. erschienen^{197,198}. Gupta et al. haben dabei die gemessene Feldeffektbeweglichkeit in Abhängigkeit von der Schichtdicke für einen Pentacen-Dünnschichttransistor modelliert. Experimentell wird für Pentacen ein steiler Anstieg der Feldeffektbeweglichkeit mit der Schichtdicke bis etwa 35 nm gefunden, danach ist ein starker Abfall der Feldeffektbeweglichkeit mit der Schichtdicke (die Messung erfolgte hier bis 100 nm) zu verzeichnen, so dass ein prominentes Feldeffektbeweglichkeitsmaximum bei 35 nm entsteht. Für die Modellierung dieses Verhaltens und auch des Drainstroms bei einer Gatespannung für -20 V bei den verschiedenen Schichtdicken wurde hier ein „Low-Mobility-Layer“ (Lage mit geringer Beweglichkeit) aus Pentacen zur Grenzfläche des Dielektrikums eingeführt. Um die bis in vergleichsweise hohe Schichtdicken geringe Feldeffektbeweglichkeit richtig zu beschreiben wurde zusätzlich ein Abstand der Energieniveaus der Lage mit geringer Beweglichkeit zu den Energieniveaus im Volumen des Pentacens eingeführt, der zu einer verstärkten Lokalisierung der Ladungsträger im Bereich der Lage mit geringer Beweglichkeit führt. Für die Abnahme der Beweglichkeit nach dem Erreichen des Maximums bei 35 nm wird eine weitere Lage Pentacen in die Modellierung

oberhalb einer Pentacen-Schichtdicke von 35 nm eingeführt. Die experimentell hergestellten und per 2-dimensionalem Simulator modellierten Bauteile weisen hierbei Top-Kontakt-Architektur auf. Diese Lage unterhalb der Top-Kontakte zeichnet sich dabei durch eine hohe Fallendichte aus und ist daher verantwortlich für die Abnahme der Feldeffektbeweglichkeit bei höheren Schichtdicken. Für eine Beweglichkeit von $1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ für eine 1,5 nm Lage mit geringer Beweglichkeit, eine Beweglichkeit von $1,3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ im Volumen des Pentacens, einen Bandabstand von 0,11 eV und Fallkonzentrationen von $4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ für die oberen Lagen eine 50 nm Dünnschicht und $6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ für die oberen Lagen von 80 und 100 nm Dünnschichten konnte die Abhängigkeit der Feldeffektbeweglichkeit von der Dünnschicht in guter Übereinstimmung zum Experiment modelliert werden. Die höhere Fallendichte in den oberen Lagen konnte mit strukturellen Fallen an den Korngrenzen erklärt werden, da für Pentacen die durchschnittliche Korngrenze für Schichtdicken über 35 nm abnimmt. Die Modellierung von Gupta et. al erklärt das Ansteigen der Feldeffektbeweglichkeit für geringe Schichtdicken mit einer Lage geringer Beweglichkeit, die auch bei höheren Schichtdicken vorhanden bleibt und die Transistorcharakteristik beeinflusst. Im Unterschied dazu wird das Ansteigen der Feldeffektbeweglichkeit am Beginn des Aufdampfprozesses mit zunehmender Schichtdicke normalerweise mit Perkolationseffekten der aufwachsenden Dünnschicht erklärt^{199,200,195}.

Koehler et al. verweisen beim Anstieg der Feldeffektbeweglichkeit für geringe Schichtdicken dementsprechend auf Perkolationseffekte und leiten in ihrer Arbeit genäherte analytische Ausdrücke für die Strom-Spannungs-Charakteristiken, die Sättigungstransferkurve und damit für die Feldeffektbeweglichkeit in Abhängigkeit zur Schichtdicke her. Die genäherten analytischen Ausdrücke werden unter Anwendung der vereinfachten Theorie der raumladungsbegrenzten Leitung ermittelt die eine ungehinderte Injektion einer Oberflächenladung in eine halbleitende Schicht mit einer exponentiell verteilten Fallenzustandsdichte beschreibt. Hierbei zeigt sich eine Abhängigkeit der Dicke der Anreicherungsschicht eines Transistors vom Ausmaß der energetischen Unordnung in der aktiven Schicht und verschiedenen angelegten Gatespannungen. Schon bei relativ geringen Gatespannungen ($> 5 \text{ V}$) kann sich die Anreicherungsschicht bei einer hohen (strukturellen) Fallentiefe der Schicht auf die gesamte Dicke des aktiven Materials ausdehnen. Dies bedeutet, dass bei einer ungeordneten Schicht in Abhängigkeit von der Gatespannung zwei verschiedene Regime des Transports gemessen werden können: Zum einen der Oberflächentransport, der hauptsächlich in einer dünnen Anreicherungsschicht nach dem Gatedielektrikum erfolgt und zum anderen der Volumentransport über die ganze Dicke der

aktiven Schicht. Der Oberflächentransport zeigt hierbei nach der Perkolation keine Abhängigkeit von der Schichtdicke und stimmt hier mit dem elektrostatischen Modell der anreicherungsschichtbestimmten Leitung überein. Der Volumentransport kann aufgrund einer höheren Fallendichte in höheren Schichtdicken jedoch nach der Perkolation der Dünnschicht zu einer Abnahme des Drainstromes und damit der Feldeffektbeweglichkeit führen.

Die Lage mit geringer Beweglichkeit die Gupta et al. für Pentacen eingeführt haben wird hier durch die Perkolation ersetzt. Die perkolierenden Lagen stellen ja tatsächlich Lagen mit geringer Beweglichkeit dar, allerdings bleibt diese Lage bei Gupta et al. auch bei höheren Schichtdicken erhalten. Dies war notwendig, da experimentell ein Feldeffektbeweglichkeitsmaximum bei 35 nm ermittelt wurde, obwohl die Perkolation schon bei geringeren Schichtdicken abgeschlossen sein sollte. Bei Koehler et al. wurde ein Vergleich mit DH4T (α , ω -dihexylquartherthiophen) -Transistoren durchgeführt, die das Maximum bei einer wesentlich geringeren Schichtdicke von 4,5 nm aufweisen. Eine Erhaltung der Grenzschicht zum Dielektrikum als „Low-Mobility-Layer“ wird hier zur Erklärung nicht herangezogen. Für die höheren Schichtdicken wird allerdings ebenso wie bei Gupta et al. eine höhere Fallendichte vorausgesetzt. Die Erweiterung von Koehler et al. betrifft an diesem Punkt vor allem verschiedene Transistorarchitekturen, da die Ergebnisse erklären, dass auch Bottom-Transistorstrukturen die geschilderte Abhängigkeit von der Schichtdicke zeigen, obwohl höhere Schichtdicken nach dem elektrostatischen Modell keinen Einfluss auf den Transport an der Grenze zum Dielektrikum haben sollten. Koehler et al. machen hierbei allerdings keine Aussage über die Ursache der erhöhten Fallendichte bei höheren Schichtdicken. Gleichzeitig ergibt sich auch, dass selbst bei der Schichtdicke mit der höchsten Feldeffektbeweglichkeit eine energetisch ungeordnete Schicht vorliegt.

7.2.2.7.2 Einfluss der Schichtdicke bei Phthalocyanindünnschichten

Bei $F_{16}PcCu$ kann eine Änderung der Molekülorientierung mit der Schichtdicke festgestellt werden. Oyteza et al konnten durch Röntgenreflektionsmessungen, Röntgenbeugung mit streifendem Einfall (GIXD) und Rasterkraftmikroskopie (AFM) eine strukturelle Umordnung von $F_{16}PcCu$ -Dünnschichten auf SiO_2 während des Wachstums nachweisen^{201, 202}. Hierbei konnte gezeigt werden, dass sich im direkten Kontakt zur SiO_2 -Oberfläche eine ungeordnete Grenzflächenlage mit einer Dicke von etwa 6,5 Å ausbildet, auf der sich eine wohlgeordnete Schichtstruktur von aufrecht stehenden Molekülen entwickelt. Die ersten Lagen der aufrecht stehenden Moleküle sind hierbei von signifikanten Relaxationen der Gitterparameter betroffen. Dieser strukturelle Wechsel beinhaltet eine große Veränderung der kofazialen

Stapelung der Moleküle. Hier ist somit ein starker Einfluss auf den Überlapp der molekularen π -Orbitale und damit den Ladungstransport in der Dünnschicht zu erwarten. Für die auf der ungeordneten Lage anschließend aufwachsenden zwei molekularen Lagen (ML) an aufrecht stehenden Molekülen wurde für die Orientierung auf gleicher Ebene eine höhere Verkippung der Moleküle zueinander als bei nachfolgenden Schichten gefunden. Diese Struktur wird β_{bilayer} genannt. Bei weiterem Aufdampfen von bis zu insgesamt 10 ML reduziert sich die Verkippung der Moleküle um 4° . Für höhere Schichtdicken über 14 ML werden zusätzliche Bragg-Reflexionen gefunden, die eine neue Struktur anzeigen, die hier in Anlehnung an das unsubstituierte PcCu β -Struktur genannt wird. Hier befinden sich zwei Moleküle als Basis in der Einheitszelle mit abwechselnder Neigung der Moleküle in benachbarten Säulen. Im Unterschied zu PcCu, das bei einer Präparation bei Raumtemperatur als Modifikation die metastabile α -Struktur ausbildet, wird bei $F_{16}\text{PcCu}$ unabhängig von der Temperatur die β -Struktur gefunden. In der β -Struktur sind die Moleküle etwa 45° zur [10]-Richtung geneigt. Hier ist die Neigung der Moleküle in der Einheitszelle deutlich größer als in der β_{bilayer} – Struktur, wo der Neigungswinkel der Moleküle zur [10]-Richtung zwischen 0° und 16° liegt. Das Wachstumsverhalten von $F_{16}\text{PcCu}$ ist also aufgrund der wechselnden Molekülorientierungen unerwartet komplex. Die Elektronendichte ist in der ersten aufrecht stehenden Lage auf der ungeordneten Grenzflächenschicht am höchsten und steigt in der ersten aufrecht stehenden Lage mit dem Ausmaß der Bedeckung der Grenzflächenschicht an. In Tab. 2 ist eine Übersicht über die verschiedenen Parameter der Einheitszelle der jeweiligen Schichtstruktur gegeben.

	β_{bilayer}	β	bulk ^a
a (Å)	14,61	$20,26 \pm 0,06$	20,018
b (Å)	3,31	$4,87 \pm 0,04$	5,106
γ (Å)	~ 90	$84,1 \pm 0,2$	90
Höhe der Moleküllage (Å)	$14,1 \pm 2,6^b$	$14,3 \pm 0,05$	(14,227)
V/Molekül (Å ⁻³)	682 ± 126	701 ± 7	727

Tab. 2: Einheitszellenparameter der $F_{16}\text{PcCu}$ β_{bilayer} –, β – und Volumenstruktur (bulk) nach Ref. 201

a) Aus Ref.203 (Raumgruppe $P2_1/a$, $c=15,326$, $\beta = 111,83^\circ$)

b) Dieser Wert wurde per AFM gemessen in Ref. 201

Für die Grenzflächenschicht können hier keine Parameter angegeben werden, da sie ungeordnet ist. AFM-Aufnahmen von 0,4 aufgedampften ML legen Cluster von eher liegenden $F_{16}PcCu$ -Molekülen zwischen den sich ausbildenden Domänen von stehenden Molekülen nahe. Ein konkurrierendes Wachstum der verschiedenen orientierten Schichten ergibt sich nicht, da die Cluster sich in der zweiten Lage nicht reproduzieren, in der aufrecht stehende Moleküle gefunden werden. Da die Grenzflächenschicht bei nachfolgenden Messungen nicht verschwindet, findet das weitere Wachstum dementsprechend auf der Grenzflächenschicht statt.

Die gemessene Verteilung der verschiedenen Orientierungen auf die Schichtdicke wurde hier nach Unterbrechung des Aufdampfens für die einzelnen Schichtdicken nacheinander bestimmt. Wie die einzelnen Phasen während des Aufdampfens verteilt sind und ob diese Phasen metastabil sind, geht demnach hier heraus nicht hervor. In Abb. 11 ist die von Oyteza et al. gefundene Schichtabfolge dargestellt.

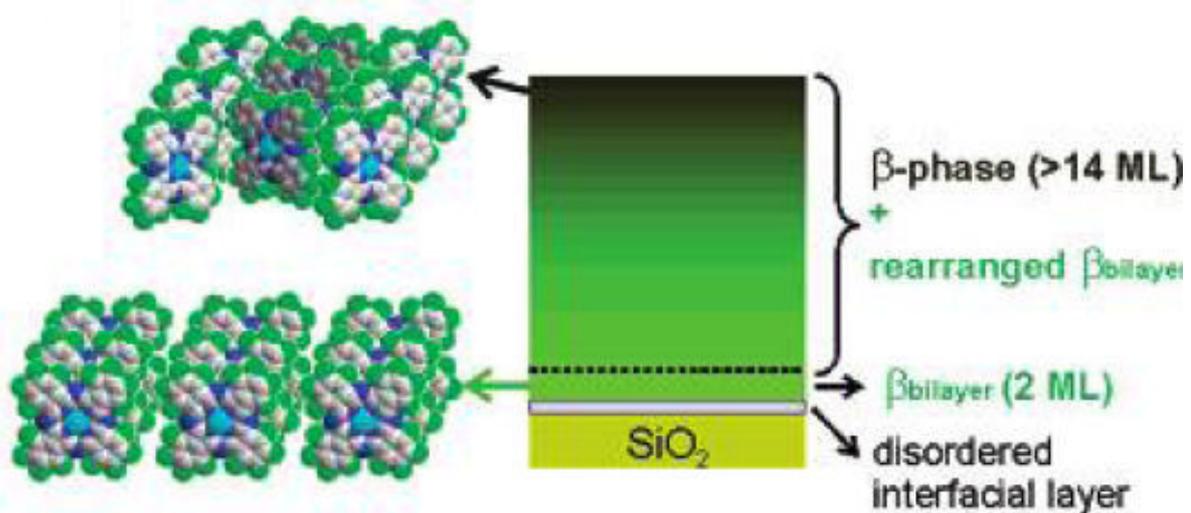


Abb. 11: Abfolge der verschiedenen Molekülorientierungen nach Ref. 202

Für Phthalocyaninatozinkkomplexe wurde eine starke Abhängigkeit der Dünnschichtleitfähigkeit von der Schichtdicke gefunden¹⁶¹. Diese Schichtdickenabhängigkeit verändert sich wiederum qualitativ mit der Fluorierung der Moleküle und den verwendeten dielektrischen Oberflächen, auf die die Schichtdeposition erfolgt. Für $F_{16}PcCu$ -Dünnschichten auf SiO_2 findet sich auch ein Anstieg der Rauigkeit mit der Schichtdicke. Für eine Schichtdicke von 13 nm wurde eine Rauigkeit (root mean square roughness) von $\sigma_{rms} = 0,6$ nm gefunden, bei einer Schichtdicke von 45 nm erhöht sich der Wert auf $\sigma_{rms} = 2,8$ nm²⁰⁴. Da

die Rauigkeit aber auch bei hohen Schichtdicken noch moderat ist, deutet dies daraufhin, dass $F_{16}PcCu$ ein benetzendes und kein entnetzendes Verhalten auf einer SiO_2 -Oberfläche zeigt. Auch bei AFM-Aufnahmen wird eine benetzende Morphologie gefunden, bei der die $F_{16}PcCu$ -Schichten geschlossen und glatt sind²⁰⁴. Dieses benetzende Verhalten findet sich auch im Reifungsverhalten von Dünnschichten aus Phthalocyaninatozinkkomplexen, bei denen bei Lagerung eine Zunahme der Leitfähigkeit gemessen werden kann¹⁶¹. Dieses Reifungsverhalten unterscheidet sich hierbei stark nach dem Grad der Fluorierung, wobei besonders für teilfluorierte Phthalocyaninatozinkkomplexe ein ausgeprägtes Reifungsverhalten gefunden werden kann. Auch gibt es eine Abhängigkeit des Reifungsverhaltens von der zur Deposition der Dünnschicht ausgewählten dielektrischen Oberfläche¹⁶¹.

Zusammenfassend kann man sagen, dass weiterhin Grundlagenforschung bei der Herstellung von dünnen Schichten organischer Halbleiter notwendig ist. Bei Dünnschichten dominieren vor allem die Fallenzustände aufgrund von struktureller Unordnung die elektrischen Charakteristika, so dass die Feldeffektbeweglichkeit des Einkristalls nicht erreicht wird. Die beschriebene Herstellung organischer Einkristall-Feldeffekttransistoren ist hierbei wichtig, um die intrinsischen Eigenschaften der jeweiligen molekularen Halbleiter untersuchen zu können. Diese hochgeordneten Materialien eignen sich hervorragend, um den Einfluss von Fallenzuständen aufgrund von Verunreinigung und bei Kontakt mit dielektrischen Oberflächen zu untersuchen. Hier zeigt sich auch, dass molekulare Halbleiter im Vergleich zu polymeren Halbleitern als aktive Schicht in Bauteilen aufgrund der erreichbaren höheren Ordnung ein deutlich höheres Leistungsvermögen bieten können. Für die Realisierung der für die OHL vorgesehenen Anwendungen sind allerdings die Kosten des Herstellungsprozess ausschlaggebend und man versucht die deutlich höheren Kosten der Herstellung eines Einkristalls zu vermeiden. Vakuumbeschichtungen werden in der Industrie bereits großtechnisch eingesetzt, des Weiteren wird auch an einer Strukturierung per Laserdruckverfahren gearbeitet²⁰⁵.

8 Methoden und Durchführung

Für die Charakterisierung der elektrischen, optischen und morphologischen Eigenschaften von Phthalocyaninatikupfer- und Phthalocyaninatozinkdünnschichten verschiedener Fluorierung in Abhängigkeit von der Schichtdicke und der ausgewählten Depositionsoberfläche wurden verschiedene Messstrukturen und zwei vergleichbare Messaufbauten benutzt. Im Folgenden werden die Prozessierung der verschiedenen Substrate und die verwendete Ausstattung geschildert.

8.1 Messstrukturen

Für die elektrischen Messungen wurden prinzipiell vier verschiedene Arten von Messstrukturen verwendet. Auf Glassubstrate, thermisch oxidierte Siliziumwafer und Polymerdünnschichten wurden Silberelektroden aufgesputtert, um Messstrukturen für die Leitfähigkeit und Feldeffektbeweglichkeit zu realisieren. Als Trägermaterial für die Polymerdünnschichten wurde hierbei Glas mit einer aufgesputterten Gatelektrode aus Silber oder thermisch oxidiertes Waferoxid verwendet. Bei der Verwendung des thermischen Waferoxids als anorganisches Dielektrikum wurden verschiedene Vorbehandlungen verwirklicht. Die Elektrodengeometrie und das Elektrodenmaterial sind für diese selbstprozessierten Substrate gleich. Für Messungen des Feldeffekts auf einer photolithografisch vorbehandelten Depositionsoberfläche wurden FET-Chips verwendet, deren Anfertigung in Auftrag bei der Firma Microfab Bremen GmbH erfolgte.

8.1.1 Strukturierung der Glassubstrate

Die Herstellung der Glassubstrate (siehe Abb. 12) erfolgte in folgenden Prozessschritten:

- Glasschneiden, Vereinzelung eines Objektträgers der Firma Menzel-Gläser GmbH in einer der Probenhalterung angepassten Größe von ca. 1 cm x 1,5 cm.
- Reinigung der zugeschnittenen Substrate für 5 Minuten im Ultraschallbad mit $\geq 99,98\%$ Aceton (Carl-Roth GmbH), Trocknung per Stickstoff-Dusche
- Die Aufbewahrung der gereinigten Glassubstrate erfolgte in Petri-Schalen (Greiner-Bio-One-GmbH).

- Aufbringen von Silberelektroden mit 50 nm Dicke durch eine Maske im Vakuum einer Z400 Sputteranlage von Leybold-Heraeus.

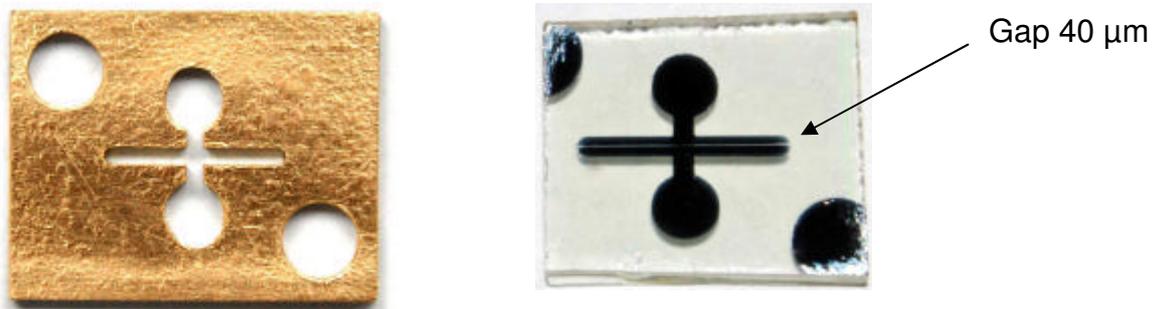


Abb. 12: Fotografische Aufnahme der verwendeten Schattenmaske und einer Messstruktur auf Glas aus Ref.206

Die verwendete Schattenmaske zur Gestaltung der äußeren Elektrodengeometrie wurde im Rahmen der Diplomarbeit von Christopher Keil angefertigt. Zur Strukturierung des Gaps zwischen den Silberelektroden wurde ein Kupferdraht mit einem Durchmesser von 50 μm verwendet. Der Durchmesser wurde mittels einer Mikrometerschraube ermittelt. Die Benutzung als Maske erforderte eine Anbringung des Drahtes in einem Kupferferring mit einem Innendurchmesser von 3,7 cm und einem Außendurchmesser von 4,8 cm mittels vakuumtauglichen Epoxid-Harzes (von Henkel). Durch die alleinige Auflage des Drahtes auf dem vorbereiteten Glassubstrat konnte ein durchgehender Kontakt des Drahtes mit der Glasoberfläche durch die Gewichtskraft des Rings gewährleistet werden und so ein Kurzschluss der Elektroden verhindert werden. Der dadurch für die Leitung verwirklichte Leitungskanal im Bereich der Aufbringung des OHL wies eine Breite von 1 cm und aufgrund der Rundung des Drahtes eine Länge von 40 μm auf. Die erhaltene Länge von 40 μm wurde durch elektronenmikroskopische Aufnahmen ermittelt¹⁶².

8.1.2 Herstellung der Substrate aus Siliziumwafern

Die Siliziumwafer (Orientierung 111, Durchmesser 50,8 mm, Wacker-Chemietronic GmbH) wurden nach einer 5 minütigen Reinigung im Aceton-Ultraschallbad und Trocknung per Stickstoff-Dusche in einem Oxidationsofen bei 1100° C für 610 Minuten trocken oxidiert. Die erhaltene Oxiddicke wurde mit dem Oxide Growth Calculator der Brigham Young University nach der Gleichung von Deal und Grove²⁰⁷ und einer Farbtabelle²⁰⁸ für die Oxiddicke zu 450

nm bestimmt. Die Vereinzelung in eine passende Substratgröße und Elektrodenstrukturierung erfolgte analog zu den Glassubstraten. Die in Abb. 12 auf dem Glassubstrat funktionslosen Kontakte am Rand des Glases dienen auf den zurecht geschnittenem thermisch oxidierten Siliziumwafer zur Kontaktierung des an der Schnittkanten offenliegenden Siliziums zur Realisierung eines Gatekontakts. Ein selbst prozessiertes FET-Substrat aus thermisch oxidiertem Siliziumwafer und Silberelektroden ist in Abb. 21 eingebaut in den Probenhalter gezeigt.

8.1.3 Dip-Coating und Spin-Coating

geändert übernommen aus Harry Brinkmann, 2006

Diese Verfahrensweise bietet sich bei gut löslichen organischen Materialien an. Hier werden die Filme lösungsmittelprozessiert aufgebracht, die einfachste Möglichkeit ist das Auftropfen des Materials (*casting*). Vom Dip-Coating spricht man dann, wenn das Substrat, auf dem der Film abgeschieden werden soll in eine Lösung des aufzubringenden Materials getaucht wird. Beim Herausziehen bleibt ein Film daran haften. Durch die Kontrolle der Geschwindigkeit bei der Entnahme ist eine Kontrolle der Schichtdicke in Abhängigkeit von der Adhäsion am Substrat möglich.

Eine genauere Kontrolle der Schichtdicke ist ein Vorteil des Verfahrens des Spin-Coatings. Hier wird die Lösung auf ein rotierendes Substrat aufgebracht und aufgrund der Viskosität der Lösung bildet sich bei verschiedenen Rotationsgeschwindigkeiten eine unterschiedliche Filmstärke heraus, die entstehenden Filme werden gleichmäßig auf dem Substrat verteilt²⁰⁹. Die in dieser Arbeit als isolierendes Substrat verwendeten Polyimidsschichten wurden auf diese Weise hergestellt. Beim Verfahren des Dip- bzw. Spin-Coatings ist je nach Adhäsion des verwendeten Materials unter Umständen ein Haftvermittler notwendig, je nach Material sind auch weitere Prozessschritte wie Erhitzen der erhaltenen Schicht (pre-bake, soft-bake, hard-bake) notwendig, um das enthaltene Lösungsmittel zu verdampfen und um die Schicht auszuhärten (Polymerisation von isolierenden Polyimidfilmen und konjugierten Polymeren)²¹⁰.

8.1.4 Vorbehandlungen mit HMDS

Es wurden drei verschiedene Vorbehandlungen der thermisch oxidierten Waferoberfläche mit HMDS (Hexamethyldisiloxan) realisiert. Im Glove-Bag unter Stickstoff-Atmosphäre wurden zuerst oxidierte Wafer bei Raumtemperatur per Spin-Coating mit unverdünntem HMDS von Sigma-Aldrich beschichtet. Eine Änderung der Vorbehandlung wurde durch die Verwendung

von auf 120°C erhitzten oxidierten Wafern gegeben. Das Spin-Coating erfolgte bei Umdrehungsgeschwindigkeiten von bis zu 1200 Umdrehungen pro Minute zur gleichmäßigen Verteilung des HMDS auf der Oberfläche. Als dritte Variante in der Glove-Box wurden Waferstücke in ein Reagenzglas eingebracht und mit HMDS gespült. Das Reagenzglas wurde anschließend bei gegebenem Druckausgleich für 20 h auf 300° erhitzt, wodurch innerhalb des Reagenzglases eine HMDS-Gastmosphäre hergestellt wurde. Detaillierte Protokolle der einzelnen Vorbehandlungen sind im Anhang beigefügt.

Für optische Messungen wurden ebenfalls Glassubstrate nach der zweiten beschriebenen Methode mit HMDS vorbehandelt. Das Protokoll ist ebenfalls im Anhang beigefügt.

8.1.5 Substrate mit organischem Dielektrikum

Polymerdielektrika wurden auf Glas und auf oxidiertem Siliziumwafer als Trägermaterialien hergestellt. Auf Glassubstrate wurde zuvor für die Realisierung eines Gatekontakts eine T-förmige Silberelektrode aufgebracht. Auf Glassubstraten wurden elektrische dichte Polyimid-Dünnschichten realisiert, indem zwei Polyimid-Dünnschichten übereinander nach der Reinigung der zugeschnittenen Glassubstrate für 5 min im Aceton-Ultraschallbad auf diese durch Spin-Coating aufgebracht wurden. Hierbei wurden die Polyimid-Schichten einzeln bei hohen Temperaturen ausgehärtet. Auf das elektrische dichte Doppelschicht

Die Beschichtung wurde Vorgaben entsprechend angefertigt²¹¹, die die größte Durchschlagfestigkeit gegenüber Leckströmen versprochen. Die Herstellung des Polyimidfilms erfolgte mittels einer Polyimidlösung von Sigma-Aldrich, die bei -18° C gelagert wurde. Die verwendete Polyimidlösung ist dabei produktidentisch mit der Polyimidlösung PI 2610 von HD Microsystems²¹¹.

Die erhaltenen Polyimid-Dielektrika wiesen Dicken im Bereich von 1 bis 2 µm auf. Bei der Verwendung eines Hybrid-Dielektrikums von Polyimid und thermischem Waferoxid wurden dünnere Polyimidschichten von 750 nm Dicke (Einfachschichten) verwendet, da das Waferoxid die elektrische Dichtigkeit gewährleistete. Zur Untersuchung einer PMMA-Dünnschicht als Depositionsoberfläche wurde eine PMMA-950 Lösung mit 4% in Anisol ebenfalls per Spin-Coating auf thermisches Waferoxid und die elektrisch dichte Polyimid-Doppelschicht aufgebracht. Hierbei wurde für das PMMA eine Schichtdicke von 350 nm sowohl auf dem thermischen Waferoxid als auch auf dem Polyimid-Doppelschichtdielektrikum erzielt. Die Schichtdicken wurden hierbei mit einem alpha-Stepper ermittelt. Für die bei den in dieser Arbeit gezeigten Messungen verwendeten

Polymersubstrate sind im Anhang die detaillierten Protokolle der Herstellungsprozesse beigelegt.

8.1.6 Feldeffekttransistorchips

Die Feldeffekttransistorchips wurden bereits in ausführlich beschrieben in Harry Brinkmann, 2006. Diese Beschreibung wurde hier übernommen.

In Abb. 13 sieht man einen Ausschnitt aus der realen auf dem Chip aufgebracht Elektrodenstruktur (Interdigitalstruktur), in der Mitte befinden sich die Source und Drain-Elektrode, im oberen Bereich des Bildes erkennt man die Kontaktierung der Leitungsbahnen durch angelötete Aluminium-Drähte (Wire-Bonding).

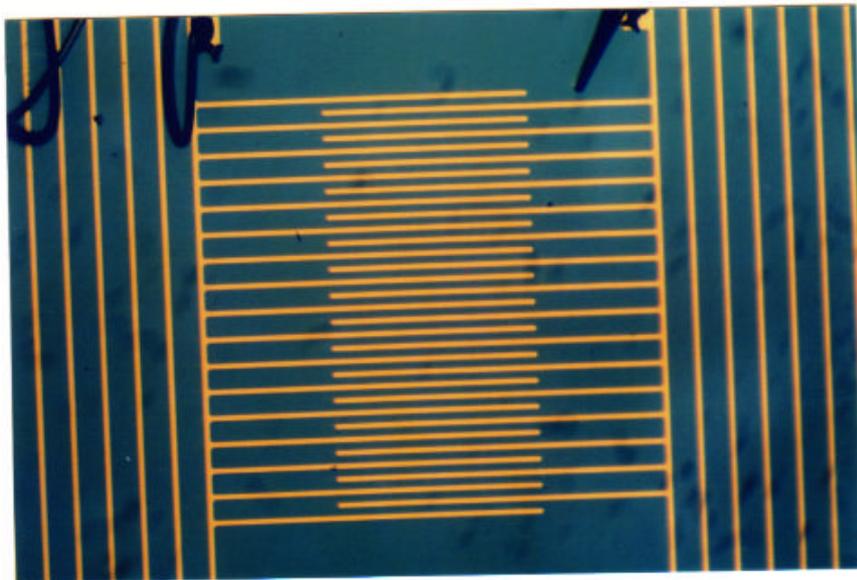


Abb. 13: Lichtmikroskopische Aufnahme eines Chips

Das Bild zeigt nur einen Ausschnitt des unbedampften Chips. Insgesamt sind 12 Lötstellen auf den verschiedenen Leiterbahnen angebracht. Die äußeren Leiterbahnen bilden die Kontaktierung für die Gate-Elektrode bzw. werden als Abschirmung, Heizung und Temperaturfühler genutzt. Die dunkleren Stellen sind Farbunterschiede innerhalb des Substrats, spätere elektronenmikroskopische Aufnahmen machten eine sehr saubere Oberfläche der Chips deutlich (Abb. 41).

In Abb. 14 ist die Skizze des Anschlussschemas gezeigt, in Abb. 15 sieht man eine Aufnahme des Chips auf dem T012-Sockel, der schließlich in den Messaufbau eingebaut wird.

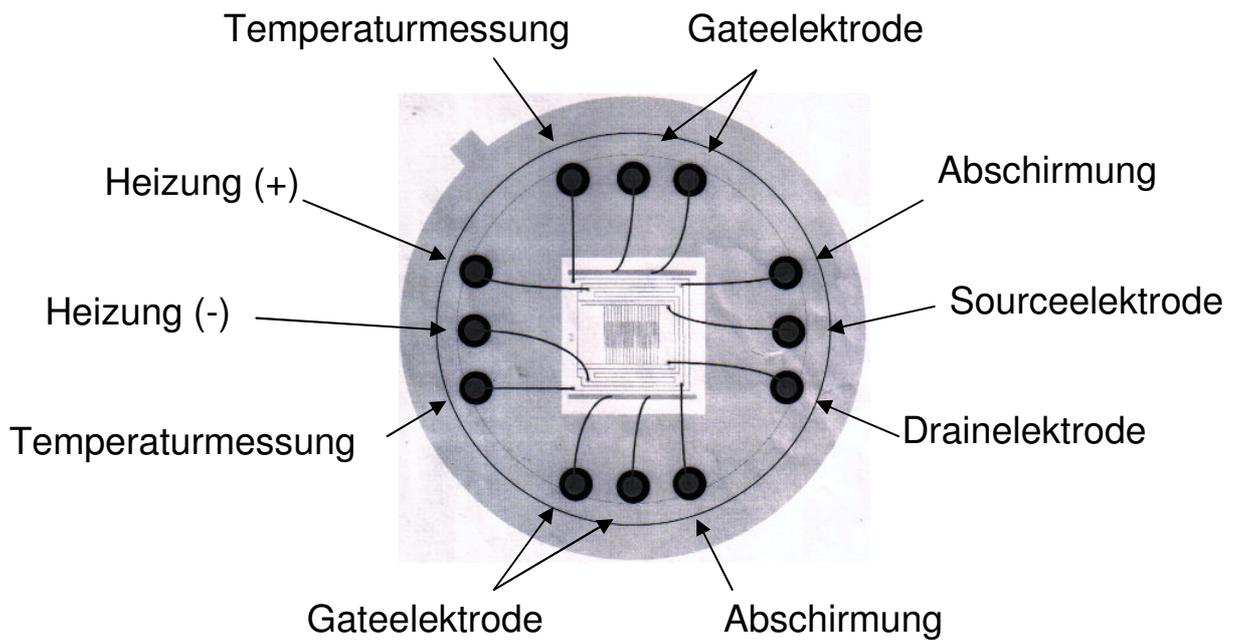


Abb. 14: Skizze der Bond-Verdrahtung des Chips

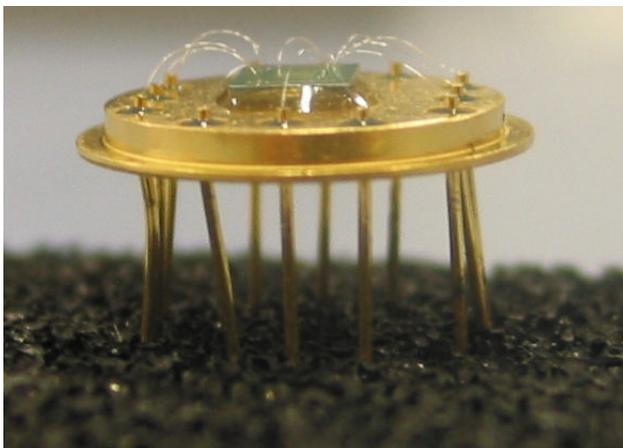


Abb. 15: Chip auf dem T012-Sockel

Die Abmessungen des Chips sind insgesamt 3mm X 3mm, der T012-Sockel verfügt über 12 Pins, die in die Probenhalterung eingeführt werden können, und besteht aus Nickel mit einem Goldüberzug. Das Überlappungsgebiet von Source und Drain-Elektrode der Interdigitalstruktur ist 625 μm lang, das ergibt bei 31 Zwischenräumen (16 Finger der Drain- und 16 Finger der Source-Elektrode) eine insgesamt Breite des Leitungskanals zwischen Source und Drain von 19375 μm , der Kanal ist 22,5 μm lang. Die Erstellung der

Chipstruktur erfolgte photolithographisch mittels folgendem Ablauf, ausgehend von einem p-dotierten Siliziumwafer (Wafer-Typ (100), Dicke 515+-10 μm , Widerstand 5 - 36 Ohm m^{-2} , Dotierung mit Bor):

- Thermische Oxidation, feucht, 1000nm
- 1. Photolithographieprozess: HMDS-Bekeimung, Photoresist 1,8 μm (AZ 1518) Hartkontaktbelichtung, Entwicklung (AZ 726 MIF)
- Plasma-Strukturierung des thermischen Oxids in einer RIE-Flour Anlage
- Lackentfernung im O_2 -Plasma
- Waferreinigung mittels Caroscher Säure
- Sputtern 20 nm Chrom und anschließend 200 nm Gold
- 2. Photolithografieprozess: HMDS-Bekeimung, Photoresist 1,8 μm (AZ 1518), Vakuumbelichtung, Entwicklung (AZ 726 MIF)
- Goldstrukturierung mittels Jod-Ätzlösung
- Lackentfernung im Solvent
- Chromstrukturierung mittels basischer Chromätzlösung

Anschließend erfolgte die Aufteilung in einzelne Chips und die Einbettung in die Probengeometrie:

- Vereinzeln der Wafer
- Drahtbonden der Chips auf T012-Sockel

Die Bildung der 1 μm dicken SiO_2 -Schicht, die als Gatedielektrikum dient, erfolgte an ungetrockneter Luft (normale Luftfeuchtigkeit). Der erste Photolithografieprozess diente der Ausbildung der benötigten Struktur zur Kontaktierung der Gateelektrode aus p-dotiertem Silizium. Die Bekeimung des Oxids mit HMDS (Hexamethyldisilazan) diente der Haftvermittlung des Photoresists, die verwendeten Resists sind positiv. Die Belichtung erfolgte hier bei direktem Kontakt der Maske zum Photolack. Bei der Entwicklung wurde unbelichteter Photolack entfernt, in der RIE-Flour Anlage (ein so genannter Parallelplattenreaktor, bei dem als Ätzgas CH_4 verwendet wird) erfolgte die Abtragung des SiO_2 um das darunterliegende p-Silizium als Gateelektrode kontaktieren zu können. Die gleichzeitige Abtragung des Photolacks wird durch die entsprechende Schichtdicke kompensiert, die anschließende Lackentfernung im O_2 -Plasma erfolgt chemisch durch Einwirkung von in einer Gasentladung aktiviertem Sauerstoff unter Bildung gasförmiger Reaktionsprodukte in einem so genannten Barrel-Reaktor (rückstandsfreie Verbrennung des

Lackes). Die Oxid-Schicht wird hiervon nicht beeinflusst, die Reinigung der Schicht erfolgte mit dem starken Oxidationsmittel Peroxomonoschwefelsäure (H_2SO_5 , Carosche Säure). Das Chrom beim anschließenden Vakuum-Sputterprozess sorgt für eine Haftvermittlung des Goldes auf der SiO_2 Oberfläche. Der zweite Photolithografieprozess bereitete die Strukturierung des Goldes in Interdigitalstruktur durch Jod-Ätzlösung vor, die Belichtung erfolgte hier durch Projektion, d. h. die Maske ist nicht in Kontakt mit dem Photoresist, die Struktur wird über Linsen in den Photoresist geprägt. Die sich der Goldstrukturierung anschließende Lackentfernung erfolgte mit einer Lösung in Aceton, die so erhaltene Goldstruktur diente bei der anschließenden Chromstrukturierung als Schablone.

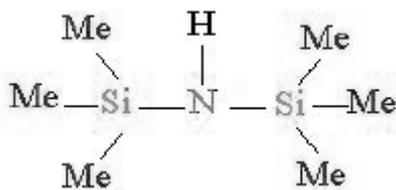


Abb. 16: Chem. Struktur von HMDS

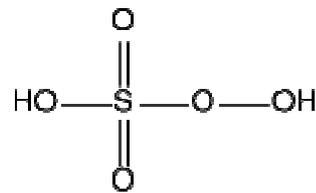


Abb. 17: Chem. Struktur von Caroscher Säure

Der zuvor beschriebene Prozess erläutert die chemische Vorbehandlung die das thermisch generierte Siliziumdioxid erfahren hat. Das SiO_2 dient nun als Substrat für die aufgedampften Phthalocyanine und kann in dieser Eigenschaft das elektrische Verhalten der aufgebrachten Schicht beeinflussen. Besonderes Augenmerk ist hierbei auf das HMDS zu richten. Durch die Bekeimung des SiO_2 erfolgte eine Absättigung der in der Oxidschicht vorhandenen Hydroxylgruppen mit Methylgruppen. Dies hat eine homogene unpolare Oberfläche zu Folge. Die Hydroxylgruppen stellen für die Elektronen des OHL Fallenzustände da, die die Leitfähigkeit vermindern²¹², also sollte eine Behandlung mit HMDS für die Leitfähigkeit von Vorteil sein. Allerdings erfolgte anschließend eine Reinigung mit Caroscher Säure und durch die Chromstrukturierung ein Kontakt der Oxid-Schicht mit basischer Ätzlösung. Es kann also davon ausgegangen werden, dass eine nachträgliche Anlagerung von Hydroxylgruppen erfolgte.

8.2 Elektrische und optische in-situ Messungen

Die grundlegenden Messaufbauten wurden bereits ausführlich beschrieben in Harry Brinkmann, 2006. Diese Beschreibung wurde hier entsprechend den vorgenommenen Modifikationen korrigiert.

Für die elektrischen in-situ Messungen wurden zwei verschiedene Messaufbauten an zwei verschiedenen Vakuumkammern benutzt. Die in-situ Messungen auf den FET-Chips wurden mit einer speziellen dafür konzipierten Halterung in Vakuumkammer 2 durchgeführt, die Messungen auf den anderen verwendeten Substraten in einer dafür angepassten Probenhalterung in Vakuumkammer 1. Die Kammern unterscheiden sich in erster Linie nur durch die in ihnen verwendeten Probenhalterungen, ansonsten ist der prinzipielle Aufbau gleich. Die Vakuumkammer 1 verfügt zusätzlich noch über Fenster zur Realisierung der optischen Absorptionsmessungen in Transmission und über ein Ventil zum geregelten Sauerstoffeinlass. Diese Kammer ist hier exemplarisch abgebildet und beschrieben.

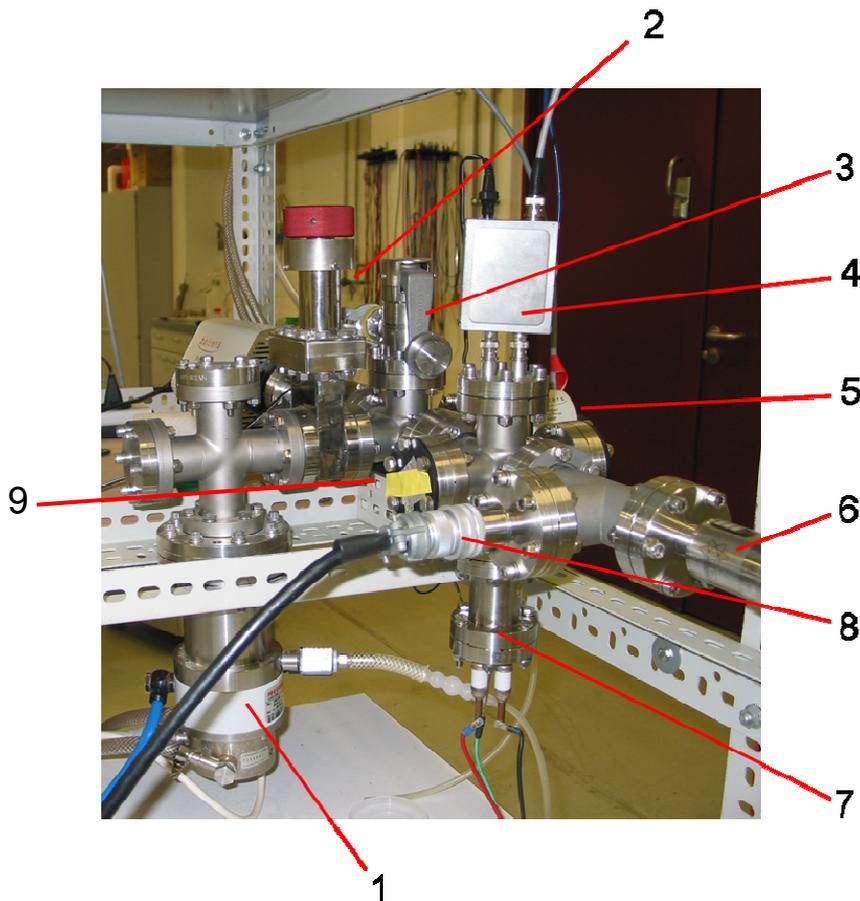


Abb. 18: Vakuumkammer 1

Die Funktionen der markierten Anlagenteile sind:

1. Turbomolekularpumpe TMU 065. In der Vakuumkammer wurde während der Messungen ein Druck von bis zu 10^{-7} mbar erreicht, das für den Betrieb benötigte Vorvakuum lag bei etwa 9 mbar und wurde mittels einer auf Abb. 18 nicht gezeigten Membran-Vakuumpumpe (von vacuubrand, Typ MZ 2D) erreicht.
2. Regelventil zwischen Pumpensystem und Messbereich der Vakuumkammer. Hiermit konnte die effektive Pumpenleistung für die Vakuumkammer zu Druckregulierung eingestellt werden.
3. Präzisionsventil UDV 140 (Pfeiffer Vakuum) zur Regelung des Einlasses von Sauerstoff 4.6 durch eine angeschlossene Zuleitung (kleinster einstellbarer Gasfluss für Reinstgase $< 10^{-10}$ mbar l/s).
4. Elektronikkasten zur Ansteuerung eines handelsüblichen 6 MHz Schwingquarzes (Sunny 30, 03-41(A)) für die Schichtdickenbestimmung. Die Frequenz des Schwingquarzes wurde gemessen mit einem Hewlett Packard 53131 A Universal Counter (Anzeige bis zu 10^{-2} Hz).
5. Compact Full Range Gauge PKR 250, Druckmesser von Balzers (Vorläufer zur PKR 251 von Pfeiffer Vakuum). Der Messbereich beträgt $5 \cdot 10^{-9}$ mbar bis 1 bar (Kaltkathoden-Messkreis für Drücke $< 10^{-3}$ mbar, Pirani-Messkreis für größere Drücke).
6. Drehdurchführung für die in Abb. 20 und Abb. 21 gezeigten Probenhalter (kontinuierliche Drehung um 360° möglich, Gradschritte auf der Durchführung markiert).
7. Verdampfungsquelle (Knudsen-Zelle, siehe Abb. 19). Die Widerstandsheizung wurde über ein Gleichstrom Netzgerät von Statron (maximal 32 V, 6,4 A) betrieben, Ströme bis auf 10^{-2} A einstellbar.
8. Anschluss des Jaeger-Plus zur elektrischen in-situ Messung.
9. Fenster zum Anschluss des UV/vis-Spektrometersystems auf Diodenarraybasis (Tec5). Das Spektrometer besteht aus der LOE-USB Einheit zur Steuerung der Sensorbaugruppe, zur Spektraldatenerfassung und zur Datenübertragung zur Software sowie der UV/vis-Halogen-Lampeneinheit LS-Ch, wobei das Spektrometer im Spektralbereich von 310 nm bis 1100 nm arbeitet. Gegenüberliegend befindet sich ein zweites Fenster, an beiden Fenstern können Glasfaserkabel verschraubt werden. In die Verschraubung integriert sind Linsen zur Fokussierung des durch die Vakuumkammer geleiteten Lichtstrahls. Bei elektrischen Messungen wurden die Fenster wie auf dem Bild gezeigt abgeklebt.

Vor der in-situ-Charakterisierung findet in der Vakuumkammer das Aufbringen des OHL durch PVD („*Physical Vapor Deposition*“) statt. Die PVD ist ein Standardverfahren zur Aufbringung dünner Schichten im Vakuum und nutzt die Sublimation oder Verdampfung des Ausgangsstoffes in der Knudsen-Zelle²¹³. In der bestehenden Versuchsanordnung wurde die Knudsen-Zelle (Knudsen Bedingung: die Stöße der Moleküle mit der Umgebung sind häufiger als die Stöße untereinander) über eine mit Tantaldraht widerstandsgeheizte Quelle und einem Bornitrid-Evaporationstiegel verwirklicht (siehe Abb. 19). Im Fall, dass es sich bei den sublimierten Stoffen um Organika handelt, spricht man auch vom Verfahren der *organic molecular beam deposition* (OMBD). Bei OHL mit hohem Schmelzpunkt wie bei den hier behandelten Zink-Phthalocyaninen und ihren fluorierten Derivaten spricht man von Sublimation, bei Materialien mit niedrigem Schmelzpunkt wie z. B. bei den Thiophenen von Verdampfung. Die Moleküle werden nun in der Gasphase im Vakuum auf ein Substrat aufgebracht, man spricht hier vom Aufdampfen oder Aufwachsen. Der Druck in der Vakuumkammer lag während des Vorgangs des Aufdampfens nie über 10^{-5} mbar, man kann davon ausgehen, dass die Aufbringung des Materials auf das Substrat durch Einzelmoleküle und nicht in Clustern erfolgte und dies bei einer Aufdampfrate im Bereich von $0,2 \pm 0,1$ nm/min. Durch ein langsames Aufdampfen sollte die Ordnung im Film erhöht werden²¹³. Aus der Effusionscharakteristik einer Knudsen-Zelle^{214,215} nach dem Kosinusetz ergibt sich ein geringer mittlere Schichtdickenunterschied. Der Schichtdickenunterschied zwischen der Mitte und dem Rand des bedampften Gaps der verwendeten Messstrukturen auf Glas berechnet sich über die Breite des Gaps von 1 cm, dem Abstand der Tiegelöffnung zum planen Substrat von ca. 8,5 cm und der Dichte von PcZn von $1,623 \text{ g/cm}^3$ ²¹⁶. Bei einem verdampften Material von 1,84 mg ergibt sich aus dem Hertz-Knudsen-Gesetz für die Mitte des Gaps ein 50 nm dicker Film, am Rand des Gaps unter Verwendung der angegebenen Zahlen ein nur etwa 49,7 nm dicker Film. Es wird allerdings aufgrund der verwendeten langsamen Aufdampfraten und der Mobilität der Moleküle von einer homogenen mittleren Schichtdicke im Gap ausgegangen. Zum Vergleich wurden Filme mit einer Aufdampfrate von bis zu 4 nm pro Minute angefertigt. Die Prozessierbarkeit der verwendeten Phthalocyanine war reproduzierbar, die Sublimationstemperaturen bei entsprechenden Aufdampfraten blieben materialinhärent konstant, d. h. für eine Tiegelfüllung (gleicher Tiegel, gleiche Wicklung bei Messung) wurde beim mehrmaligen Aufdampfen die gleiche Aufdampfrate mit dem gleichen Heizstrom erreicht.

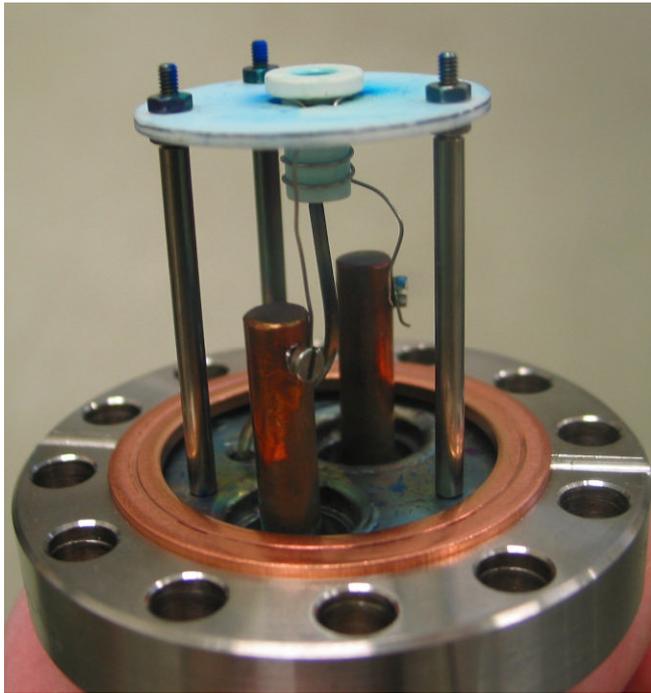


Abb. 19: Knudsen-Zelle

Der Schwingquarz für die Schichtdickenbestimmung wurde möglichst nahe am Substrat angebracht, um eine möglichst geringe Abweichung der aufgetragenen Schichtdicken zu erreichen. Aufgrund der Geometrie des Schwingquarzes lag die errechnete und zur Messung der Schichtdicke verwendete Abnahme der Schwingfrequenz mit zunehmender aufgetragener Masse bei 16 Hz pro aufgetragener Monolage⁸³. Vergleichende Messungen der in Vakuumkammer 1 hergestellten Schichten mit einem optischen Interferenz-Mikroskop an der Carl von Ossietzky Universität bestimmten die Schichtdicke eines mit 5 nm angegebenen Films zu 7 ± 3 nm und eines mit 20 nm angegebenen Films zu 23 ± 3 nm. Ellipsometrische Schichtdickenbestimmungen anderer aufgedampfter Phthalocyanin-Filme (hier prozessiert von Christian Kelting) an der TU-Chemnitz zeigten ebenfalls eine gute Übereinstimmung mit den durch den Schwingquarz bestimmten Werten der Schichtdicke²¹⁷.

Für die optischen Messungen wurde eine Substrathalter bestehend aus zwei U-förmigen MARCOR-Stücken verwendet, die mittels vier Schrauben so aufeinander fixiert wurden, dass ein transparentes Substrat zwischen ihnen eingeklemmt werden konnte. Die U-förmige Ausbuchtung ließ hierbei Platz zur Deposition der organischen Moleküle auf dem Substrat und zur Durchleitung von Licht zur Messung der Absorption (siehe Abb. 20).

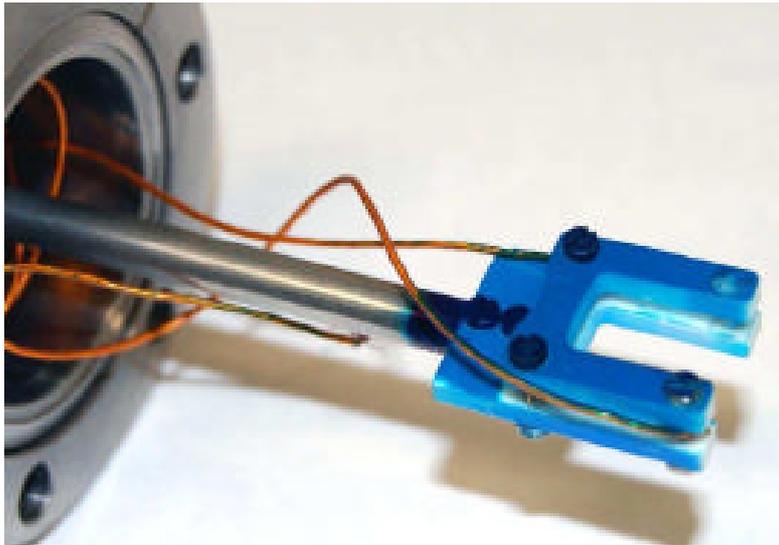


Abb. 20: Probenhalterung der Vakuumkammer 1 für die optischen Messungen (Bild aus Ref. 206)

Die zwei unterschiedlichen verwendeten Probenhalterungen für die elektrischen in-situ Messungen in den verschiedenen Vakuumkammern sind in Abb. 21 gezeigt:

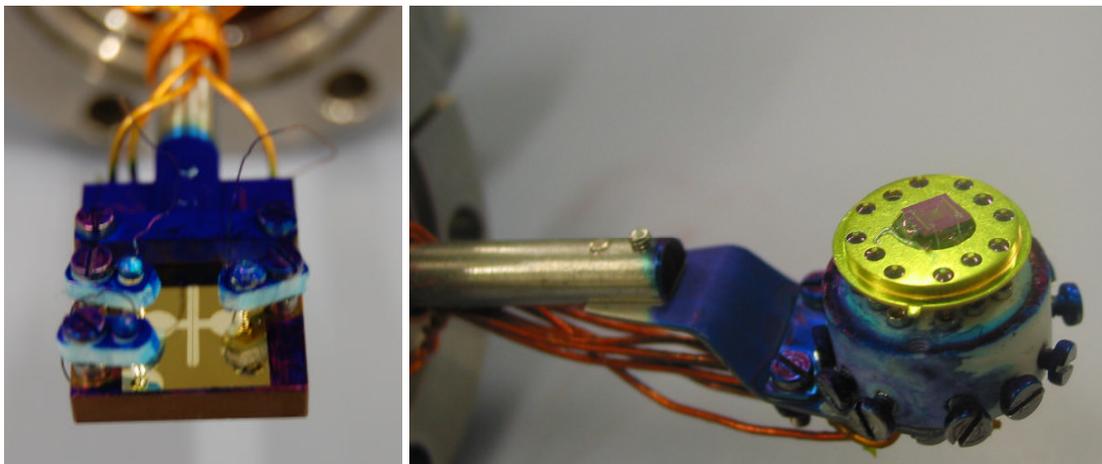


Abb. 21: Probenhalterung der Vakuumkammer 1 (links, mit eingebautem FET-Substrat aus thermisch oxidiertem Siliziumwafer), Probenhalterung der Vakuumkammer 2 für die FET-Chips (rechts)

Für die selbst angefertigten Substrate wurde eine speziell an die Probengeometrie angepasste Halterung aus VESPEL (eingetragenes Warenzeichen der Firma DuPont) verwendet. Dieser Kunststoff weist eine sehr geringe elektrische und thermische Leitfähigkeit auf. Die Kontaktierung der Substrate wurde durch Federpins hergestellt, die in in Teflonhalterungen (Teflon, eingetragenes Warenzeichen der Firma DuPont) höhenverstellbar und schwenkbar eingebettet sind. Von diesen wurde mit an die Federpins angelöteten dünnen kaptonisierten Drähten mit Lüsterklemmen eine elektrische Verbindung an die Drehdurchführungen der Vakuumkammer hergestellt. Für die vorgefertigten FET-Chips wurde eine Halterung aus MARCOR verwendet in die Steckkontakte für alle auf dem Chip vorhanden Anschlüsse eingelassen waren. An diese erfolgte wiederum die Kontaktierung mittels angelöteten dünnen kaptonisierten Drähten, welche mit Lüsterklemmen elektrisch an die Drehdurchführungen der Vakuumkammer verbunden wurden. Die Stromdurchführung aus der Vakuumkammer erfolgte jeweils durch den Anschluss eine zwölfpoligen so genannten Jaeger-Plugs. Für die FET-Messungen wurden allerdings nur drei Kontakte gebraucht. Zwei weitere Leitungen wurden zwischenzeitlich für die Temperaturmessung während des Aufdampfens mit einem geeichten Pt 100 Platinwiderstand genutzt.

Für die elektrischen Messungen wurden insgesamt drei verschiedene Messgeräte der Firma Keithley verwendet: das 487 Picoammeter/ Voltage Source mit Messbereichen von 2 nA bis zu 2 mA und einer maximalen Spannungsausgabe von 500 V (maximaler Strom 2 mA), das 617 Programmable Electrometer/Voltage Source mit Messbereichen von 2 pA bis zu 2 mA und einer maximalen Spannungsausgabe von 250 V (maximaler Strom 2mA) und das 6430 Sub-Femtoamp Remote Sourcemeter mit Messbereichen von 1pA bis 100 mA bei einer maximalen Auflösung von 10 aA mittels eines speziellen Vorverstärkers. Die maximale Spannungsausgabe beträgt hier 200 V (maximaler Strom 100 mA).

Mittels dieser Gerätetypen wurden zwei Messaufbauten zur Feldeffektmessung realisiert. Diese wurden auch jeweils zur Messung der Wachstumscharakteristiken bei Aufdampfen verwendet, hierbei wurde dann nur an Source- und Drainkontakt eine Spannung angelegt und die Gatespannung bei 0 belassen. An Vakuumkammer 1 wurde in der Regel der Aufbau 1 mit einem 487 Picoameter zur Messung der Ausgangskennlinien der Feldeffekttransistoren verwendet und einem 617 Electrometer als Gatespannungsquelle und zur Leckstrommessung durch das Dielektrikum verwendet, da das 617 Electrometer eine zu geringe Messgeschwindigkeit zur praktikablen Aufnahme der Ausgangskennlinien zeigte. Die Messgeräte wurden jeweils im Remote-Modus mittels eines virtuellen Interface basierend auf der Laborsoftware TestPoint von Keithley bedient. Hier gab es wiederum zwei

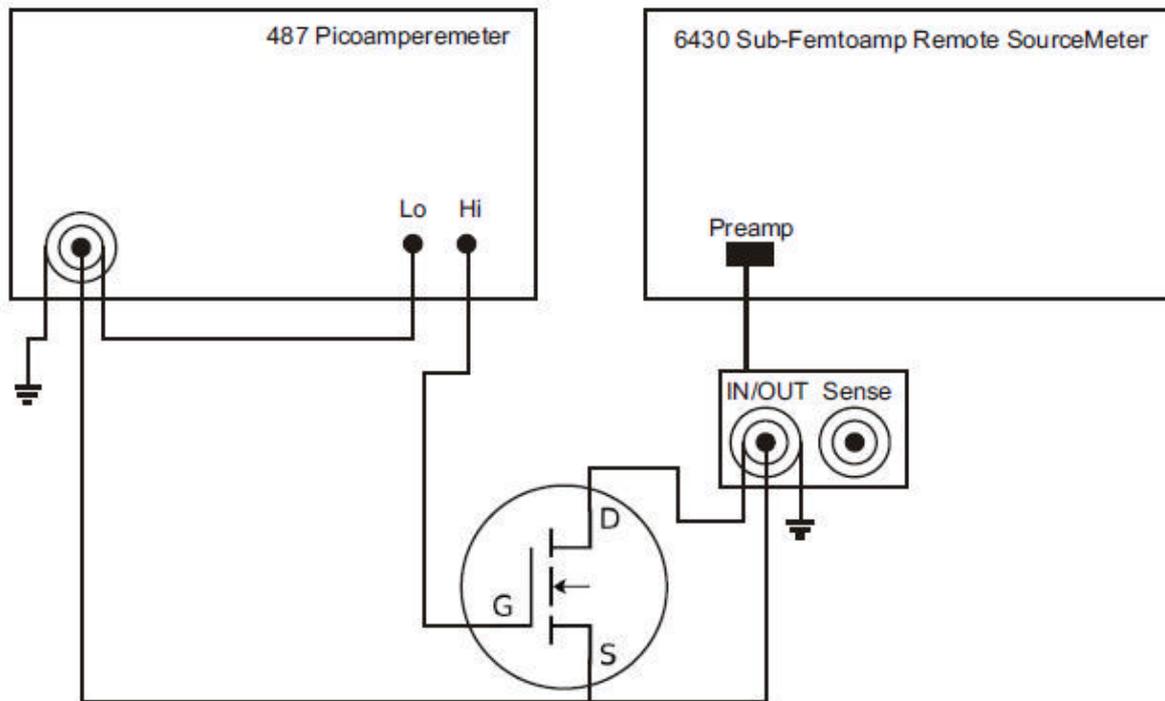


Abb. 23: Geräteanschluss der FET-Substrate an Vakuumkammer 2 (Bild aus Ref. 206)

Da die verwendeten Probenhalter austauschbar waren und die beiden Messanordnungen prinzipiell an beide Vakuumkammern angeschlossen werden konnten, wurden an beiden Vakuumkammern Messungen mit beiden Messanordnungen durchgeführt. Hierbei wurden auch bei Messserien am selben Substrat zur Gegenkontrolle die Messanordnungen gewechselt. Dies hatte den Vorteil, dass die Messergebnisse durch zwei separate Messanordnungen verifiziert werden konnten und somit auch die Äquivalenz der beiden Messaufbauten gewährleistet werden konnte. Aufgrund des Aufwands der Neuverkabelung und der räumlichen Aufteilung der Messgeräte bei den Vakuumkammern wurde in der Regel aber die jeweilige Messanordnung bei den verschiedenen Vakuumkammern belassen wie beschrieben. Bei den Messungen wurden die einzelnen Leitungen der abgeschirmten zwölfpoligen Kabel an den Jaeger-Plugs jeweils mittels Bananensteckern an die geschirmten Koaxialkabel der Messgeräte angeschlossen bzw. die auf den Chips vorhandene Abschirmung wurde geerdet.

8.3 UV-Vis-Spektroskopie in Reflexion

Neben den schon beschriebenen Vakuumkammern für die elektrischen Messungen und die Messung der UV-Vis-Spektroskopie in Transmission wurde eine weitere Vakuumkammer für den Messaufbau für die UV-Vis-Spektroskopie in Reflexion verwendet (siehe Abb. 25). Der Einfallswinkel hierfür wurde mit 3° möglichst klein gewählt und es wurde ebenfalls unter 3° gemessen (siehe Abb. 24). Die optische Charakterisierung der reflektierenden Proben erfolgte in situ, das Spektrometer wurde wie bei der Messung in Transmission mittels Glasfaserkabeln, Kollimatorlinsen zur Fokussierung und einer optischen Vakuumdurchführung an die Vakuumkammer angeschlossen.

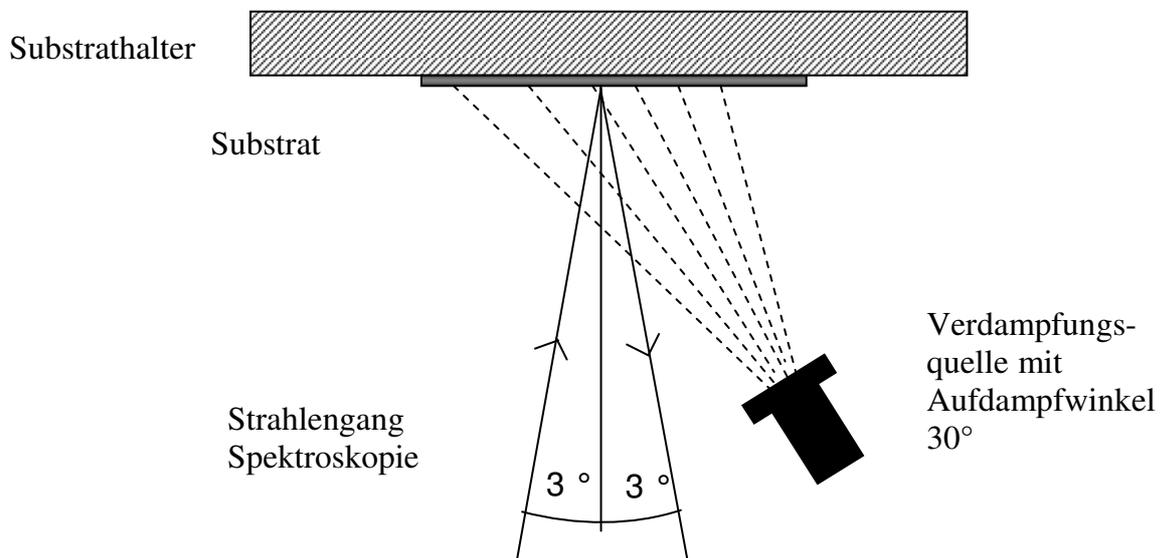


Abb. 24: Schematischer Aufbau der UV/Vis-Reflexionsspektroskopie

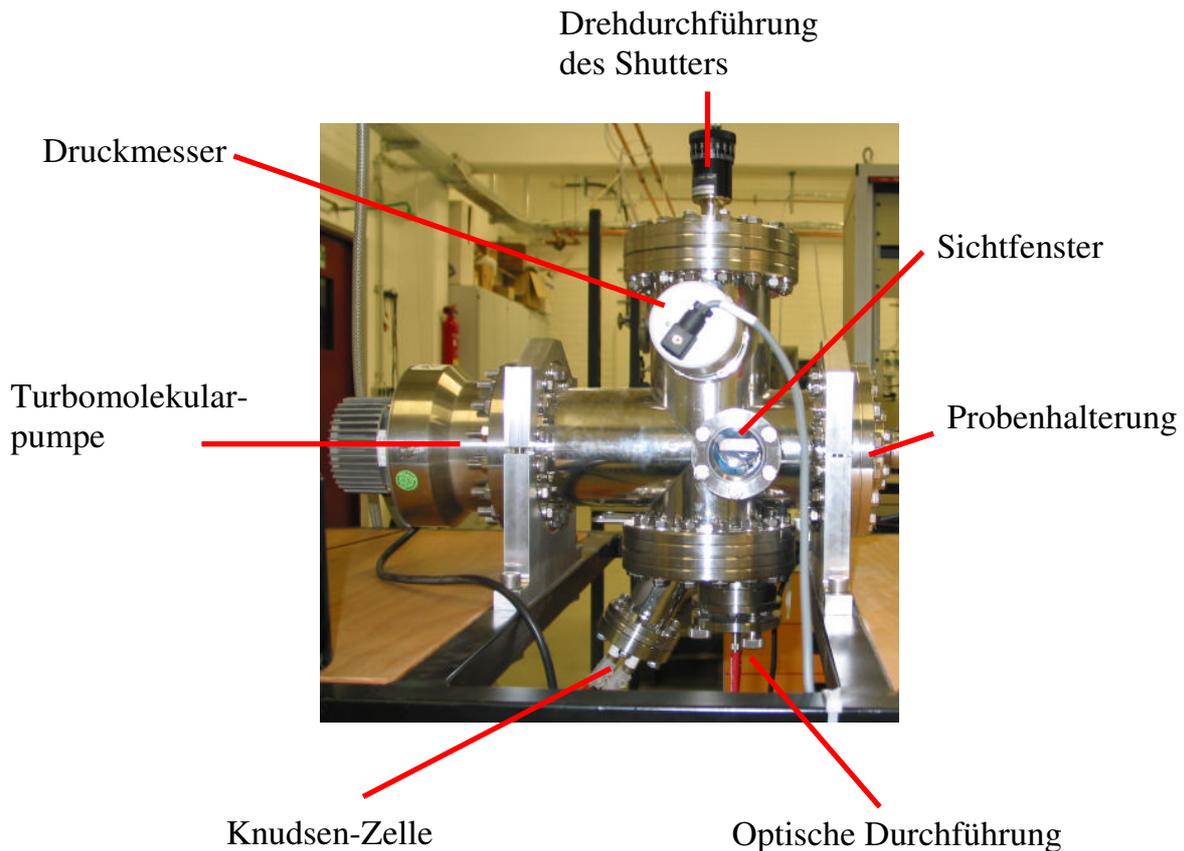


Abb. 25: Vakuumkammer zur Durchführung der Reflexionsmessungen

Die Vakuumkammer verfügte über einen Shutter („Schließer“) zur Abschattung des Substrats von der Verdampfungsquelle. Mittels der Drehdurchführung konnte der Shutter vor die Verdampfungsquelle gedreht werden, so dass keine weitere Abscheidung von Material auf dem Substrat mehr erfolgte. Die optischen Messungen wurden bei abgeschatteter Quelle durchgeführt. Nach einer Messung bei einer bestimmten Schichtdicke musste die Verdampfungsquelle dementsprechend nicht wieder hochgeheizt werden und es konnte so die Aufdampfrate einfacher konstant im Bereich gehalten werden, der auch für die elektrische Messungen verwendet wurde. Der durch die Linsen bedingte Abstand des Substrates von der optischen Durchführung betrug 15 nm. Der damit aufgrund des Aufbaus der Vakuumkammer bedingte Abstand der Verdampfungsquelle vom Substrat von über 15 cm machte die Bedampfung einer relativ großen kreisförmigen Fläche mit einem Radius von etwa 3 cm auf der Probenhalterung möglich. Die Probenhalterung und eine Detailansicht des Spektrometeranschlusses sind in folgender Abbildung gezeigt (die fotografischen Aufnahmen in Abb. 25 und Abb. 26 wurden von Christian Kelting zur Verfügung gestellt):

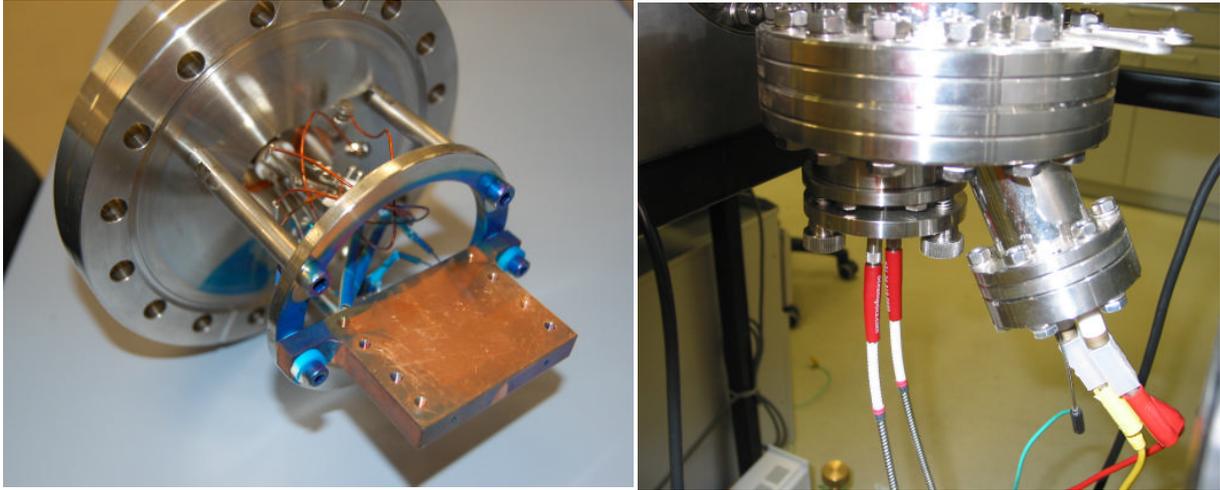


Abb. 26: Substrathalter (links) und Detailaufnahme des Spektrometeranschlusses (rechts)

Für die Reflexionsmessungen wurde ganze beschichtete oder unbeschichtete Wafer verwendet. Diese konnten mit Schrauben und einem Steg auf dem in Abb. 26 auf der linken Seite gezeigten Kupferblock befestigt werden. Als Punkt der Reflexion wurde die Mitte des Wafers ausgewählt. Dies konnte mit den Einstellschrauben am Spektrometeranschluss (linke Seite rechtes Bild in Abb. 26) eingestellt werden.

9 Elektrische Charakterisierung von perfluoriertem Phthalocyaninatokupfer F₁₆PcCu auf Siliziumdioxidoberflächen mit verschiedenen Vorbehandlungen

In der hier vorliegenden Arbeit wurde das Wachstum von F₁₆PcCu auf verschiedenen Oberflächen untersucht. Hierzu wurden die Moleküle im Vakuum per PVD bei einer vergleichbaren Aufdampftrate zwischen 0,14 und 0,21 nm pro Minute auf die vorprozessierten Substrate aufgebracht und die Stromentwicklung zwischen den interessierenden Messelektroden bei einer konstant anliegenden Spannung gemessen. Beim Aufbringen der F₁₆PcCu-Moleküle auf jede der untersuchten Oberflächen ergab sich eine leitfähige Dünnschicht, die sich durch eine jeweilige charakteristische Wachstumskurve auszeichnete.

Die Messung des Feldeffekts in den F₁₆PcCu-Dünnschichten ergab eine starke Abhängigkeit der Feldeffektbeweglichkeit von der verwendeten Oberfläche. Hierbei gab es auch Unterschiede im Sättigungsverhalten des Stromes der Ausgangskennlinien des jeweiligen Transistors.

Auf verschiedenen transparenten Oberflächen wurde in Transmission die Absorption der verschiedenen F₁₆PcCu – Dünnschichten in Abhängigkeit von der Wellenlänge und Schichtdicke gemessen. Wenn dies substratbedingt aufgrund mangelnder Transparenz nicht möglich war, wurden Reflexionsspektren aufgenommen.

9.1 F₁₆PcCu auf Glas

Das Wachstumsverhalten der F₁₆PcCu – Dünnschicht wurde zuerst in einer einfach herzustellenden Messstruktur auf Glas untersucht, auch um eine Vergleichbarkeit mit den in der Diplomarbeit¹⁶² untersuchten Molekülen herzustellen. Für die Kontakte wurden 50 nm Silber auf die zuvor mit Aceton gereinigte Glasoberfläche aufgesputtert (siehe Abschnitt 8.1.1). Der Aufdampfvorgang wurde unter Hochvakuumbedingungen bei $3,1 \cdot 10^{-6}$ mbar durchgeführt.

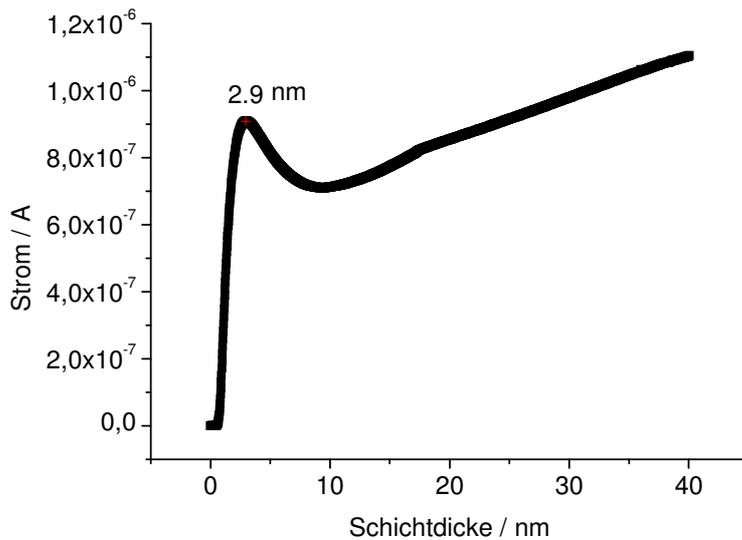


Abb. 27: Wachstumscharakteristik einer F₁₆PcCu – Dünnschicht auf Glas (Subs 001)

Die Stromentwicklung in der wachsenden Dünnschicht korreliert mit der Ausbildung von Leitungspfaden. Oyteza et al. konnten zeigen, dass bei einer Bedeckung einer SiO₂-Oberfläche mit 0,2 Monolagen F₁₆PcCu bereits aufrecht stehende Moleküle aufwachsen²⁰¹. Die Bereiche aufrecht stehender Moleküle wachsen in der Folge zusammen und bilden Korngrenzen, während in den Bereichen zwischen den aufrecht stehenden Molekülen eine ungeordnete interfaciale Lage (Grenzflächenschicht) eher liegender Moleküle nachgewiesen werden konnte (vgl. dazu Abschnitt 7.2.2.7.2). Der starke Anstieg des Stromes in den ersten Nanometern kann dementsprechend mit einer anfänglichen Benetzung der SiO₂-Oberfläche mit aufrecht stehenden F₁₆PcCu – Molekülen erklärt werden, die sich im Anschluss auf der Grenzflächenschicht fortsetzt. Wenn die im Folgenden aufwachsenden Moleküle in Fortführung der Grenzflächenschicht liegen würden, käme es zu keinem ausgeprägten Ladungsträgertransport in der ersten Monolagen, da die für den Ladungsträgertransport zwischen den einzelnen Molekülen wichtigen π -Orbitale nicht in Richtung der angelegten Potentialdifferenz überlappen würden¹⁴⁷. Der starke Stromanstieg zu Anfang deutet dabei auf eine vollständige Benetzung der Grenzflächenschicht hin (Lagenwachstum). Die Ausbildung der Grenzflächenschicht zeigt, dass die Adhäsion der F₁₆PcCu – Moleküle mit der Glasoberfläche größer ist als die Kohäsion der einzelnen Moleküle untereinander. Nach dem Erreichen von etwa 3 nm nomineller Schichtdicke wird ein Peak der Leitfähigkeit erreicht und

der Ladungsträgertransport in der Dünnschicht verringert sich, obwohl weiterhin Material aufgedampft wird.

Dieses Verhalten wurde auch schon bei einigen der in der Diplomarbeit untersuchten Moleküle in jeweils für diese Molekülsorte und Oberfläche charakteristischer Ausprägung gefunden¹⁶². Die Verringerung des Stromes lässt sich dadurch erklären, dass nach dem Beenden des zuerst zweidimensional ablaufenden Adhäsionsprozesses der $F_{16}PcCu$ – Moleküle den einzelnen Molekülen in allen drei Raumrichtungen andere Moleküle zu Koordination bereit stehen. Durch Ausbildung dieser Volumenstruktur ist es schließlich energetisch günstiger, wenn sich auch einige der in Schichtstruktur gewachsenen Moleküle zu ihren nun vorhandenen Koordinationspartnern in einer Gitterstruktur orientieren¹⁶¹.

Diese Umorientierung der Moleküle am Gitterplatz verschlechtert allerdings den Überlapp der π -Orbitale in Stromrichtung, so dass in Folge dessen ein geringerer Ladungsträgertransport beobachtet werden kann. In der Wachstumskurve erstreckt sich dieser Bereich der Umorientierung vom Peak der Leitfähigkeit an bis zum erneuten Wachstums des Stromes. Der Strom steigt mit dem weiteren Aufdampfen wieder an, da in der Folge neue Moleküle an die umorientierten $F_{16}PcCu$ – Moleküle angelagert werden und somit die kristallinen Domänen vergrößern und es so zu einem Inselwachstum kommt. Durch das Zusammenwachsen dieser Inseln steigt nun auch wieder der Strom, hierbei ist die Steigung der Wachstumskurve allerdings deutlich geringer als am Anfang. Dies ergibt sich daraus, dass die Orientierung der π -Orbitale bei der Anlagerung von weiteren Molekülen nun weniger ideal ist als zu Beginn.

Dieses aus der Beobachtung der sich entwickelnden Leitfähigkeit einer Schicht während des Aufdampfens abgeleitete Modell deckt sich mit den strukturellen Veränderungen von $F_{16}PcCu$ auf SiO_2 bei verschiedenen Schichtdicken, die von Oyteza et al. gefunden wurden²⁰² (vgl. Tabelle in Abschnitt 7.2.2.7.2). In Abb. 11 ist die von Oyteza et al. gefundene Schichtabfolge dargestellt.

Die ungeordnete Grenzflächenschicht bildet sich gleichzeitig mit Bereichen senkrecht stehender Moleküle, so dass bei der Ausbildung von Leitfähigkeit kaum eine Verzögerung in der Wachstumscharakteristik zu sehen ist. Die sich bildende β_{bilayer} -Schicht ist somit verantwortlich für die hohe erreichte Leitfähigkeit bei geringer Schichtdicke. Dies ist eine Folge der geringeren Verkippung der Moleküle und damit auch der zu den Molekülebenen senkrecht orientierten π -Orbitale zueinander. Die sich im Weiteren ausbildende β -Schicht verfügt aufgrund der größeren Verkippung der Moleküle über eine wesentlich geringere Leitfähigkeit. Da aber nicht nur die Leitfähigkeit zurückgeht, sondern auch der Strom in der

Schicht, müssen die Moleküle der vorhandenen, sehr gut leitfähige β_{bilayer} -Schicht einer Umorientierung unterliegen. Nachdem diese abgeschlossen ist, kann man ab einer Schichtdicke von 10 nm eine leicht überlineare Zunahme des Stroms mit der Schichtdicke sehen, die bei etwa 20 nm in ein lineare Zunahme des Stroms übergeht. Dies spricht für eine Perkolation von Inseln mit anschließendem Volumenwachstum als Folge der größeren Verkipfung der Moleküle in der nun vorherrschenden β -Struktur. Die entsprechende Morphologie der Schicht ist in Abb. 35 zu sehen.

Nach Beenden des Aufdampfvorgangs wurde eine Messung des Ladungsträgertransports in der Schicht unter Hochvakuum gegen die Zeit durchgeführt. Es zeigt sich, dass die $F_{16}\text{PcCu}$ - Dünnschicht auf Glas ein Reifungsverhalten aufweist.

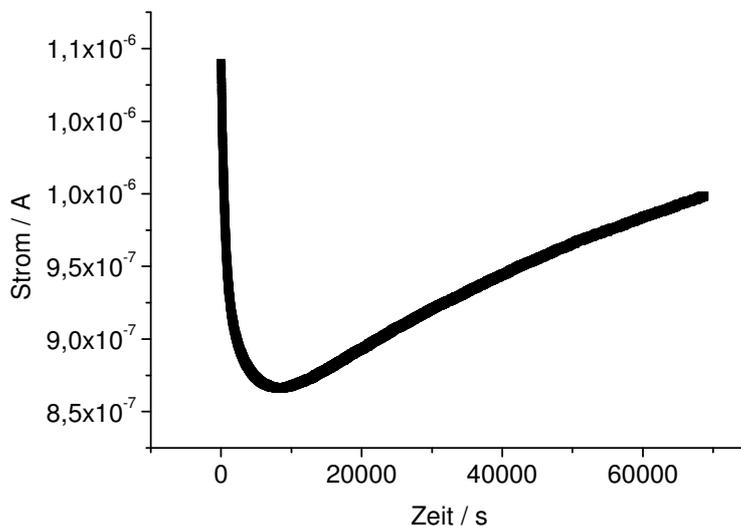


Abb. 28: Abkühlung und Reifung einer $F_{16}\text{PcCu}$ - Dünnschicht auf Glas nach Aufdampfen (Subs 001)

Wie bereits in der Diplomarbeit beschrieben, kühlt der Probenhalter nach Beenden des Bedampfens um 20 °C ab. In der halbleitenden $F_{16}\text{PcCu}$ – Dünnschicht ergibt sich in Folge dessen eine Abnahme der freien Ladungsträger und damit auch des Stromes. Für die Abnahme des Stromes wird dieselbe Zeitskala wie für die Abnahme der Temperatur des Probenhalters auf Raumtemperatur gefunden. Im Gegensatz zu z. B. $F_8\text{PcZn}$ auf Glas¹⁶¹ ist also für $F_{16}\text{PcCu}$ die Abnahme des Stromes durch die Abkühlung vollständig erklärbar. Nach Abkühlen des Filmes kommt es zu einem erneuten Anstieg des Stromes. In diesem Bereich dominiert die Reifung der Schicht (Auskristallisation) die Leitfähigkeitsentwicklung.

Beim Belüften der Schicht steigt der Strom zuerst an, bis er einen Maximalwert 17 Minuten nach Erreichen des Normaldrucks erreicht hat. Damit zeigt sich für das $F_{16}PcCu$ ein genau umgekehrtes Verhalten im Vergleich zum Verhalten einer p-leitenden $PcZn$ -Schicht beim Belüften, wie es bereits in der Diplomarbeit diskutiert wurde (vgl. dazu Abschnitt 7.2.2.3.1 und 7.2.2.3.2). Anschließend sinkt der Strom aufgrund des durch den Luftsauerstoff verursachten Ladungsträgereinfangs, wie es für einen n-Leiter zu erwarten ist. Dieser Prozess kommt zum Abschluss bevor der Dünnsfilm seine Leitfähigkeit vollständig verliert.

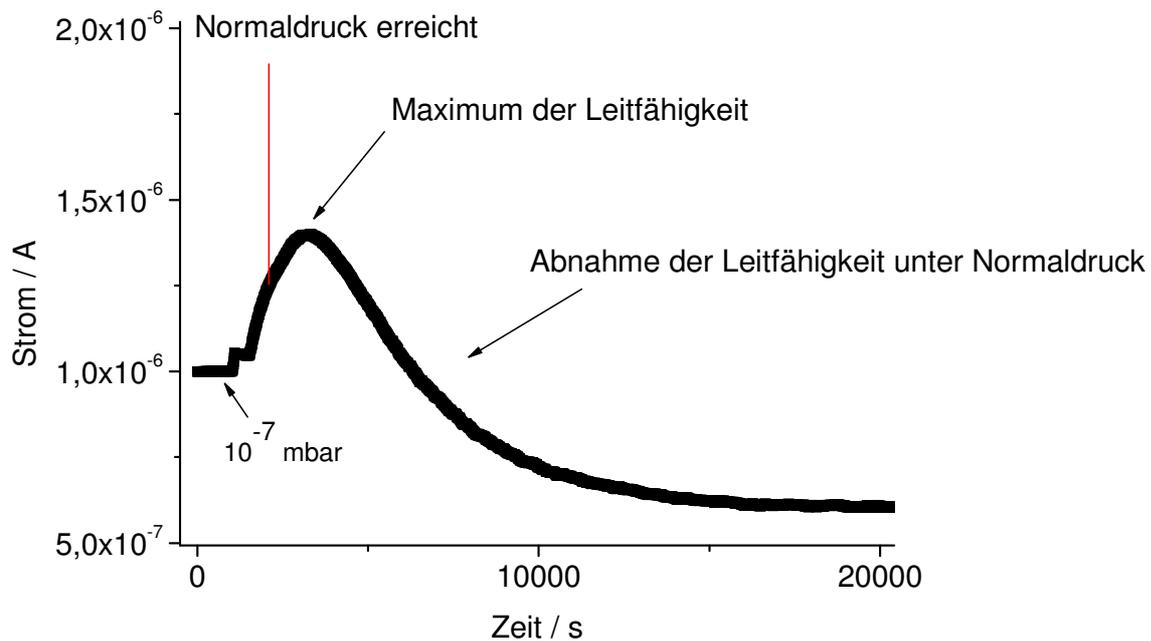


Abb. 29: Belüften der $F_{16}PcCu$ - Dünnschicht auf Glas (Subs 001)

Interessant ist hierbei, dass auf Glas nach dem Belüftungsprozess unter Umgebungsatmosphäre der Reifungsprozess weiterhin beobachtet werden kann, nachdem der Leitfähigkeitsverlust aufgrund der Oxidation erfolgte. Dies führt dazu, dass die Leitfähigkeit des Films nach Belüftung ein Minimum durchläuft und anschließend aufgrund der weiterhin erfolgenden Auskristallisierung der Schicht (vgl. Abschnitt Optische Messungen) eine Zunahme der Leitfähigkeit beobachtet werden kann.

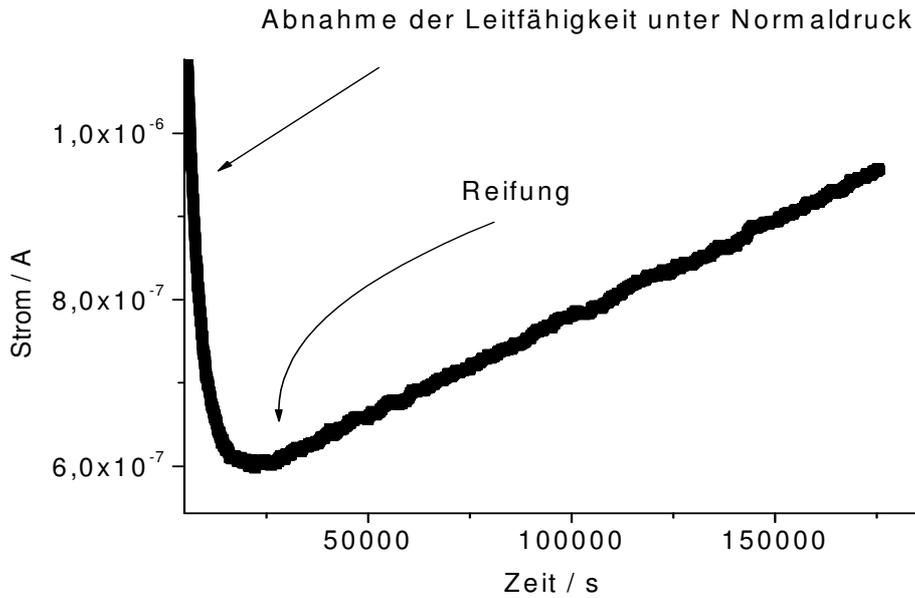


Abb. 30: Oxidation und Reifung der $F_{16}PcCu$ - Dünnschicht auf Glas (Subs 001)

Die Reifung der Schicht resultiert in einem streng linearen Zusammenhang der Leitfähigkeit mit der Zeit. Der Strom nimmt pro Stunde um $8,45 \cdot 10^{-9}$ A zu.

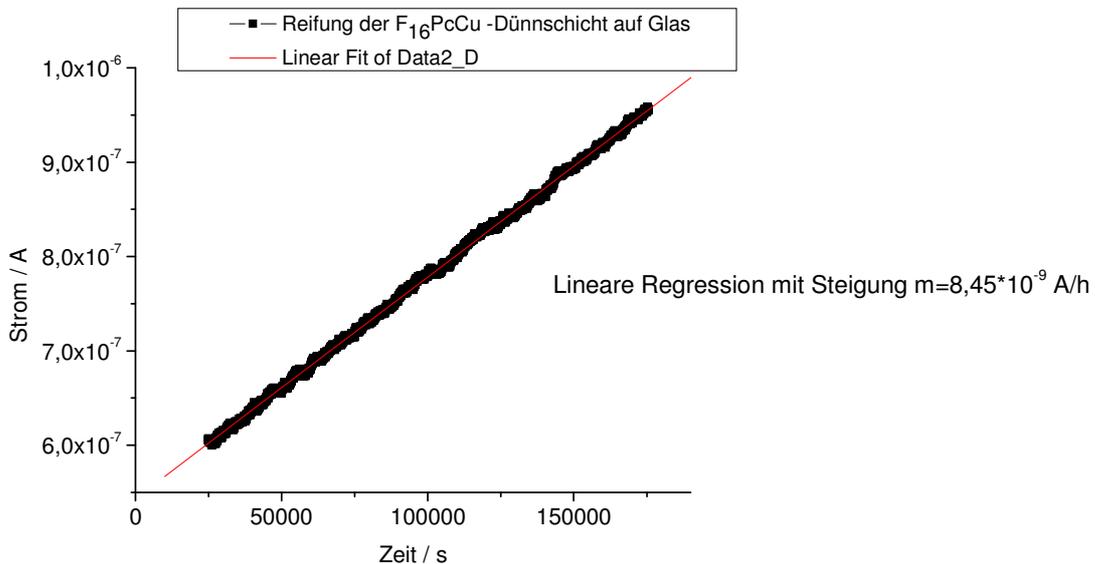


Abb. 31: Reifung der $F_{16}PcCu$ - Dünnschicht auf Glas (Subs 001)

In einer extremen Langzeitmessung (Abb. 32) kann die endgültige Auskristallisation der Schicht beobachtet werden. Dies zeigt, dass die Moleküle einer $F_{16}PcCu$ -Dünnschicht bei Raumtemperatur noch sehr lange mobil bleiben und die endgültige Filmstruktur ohne eine nachfolgende Behandlung des Films erst nach geraumer Zeit erhalten wird. Nach etwa 3 Tagen erreicht die Leitfähigkeit der $F_{16}PcCu$ -Dünnschicht hierbei ihr Maximum. Die Leitfähigkeit liegt dabei um den Faktor 2 höher als die des Filmes direkt nach Belüftung. Wie man bei dem Vergleich mit Abb. 33 erkennen kann, wird die Reifung durch die Anwesenheit der Umgebungsatmosphäre nicht weiter beeinflusst. Abb. 33 zeigt die Auskristallisation unter Hochvakuum direkt nach Aufbringen und Abkühlen eines Films.

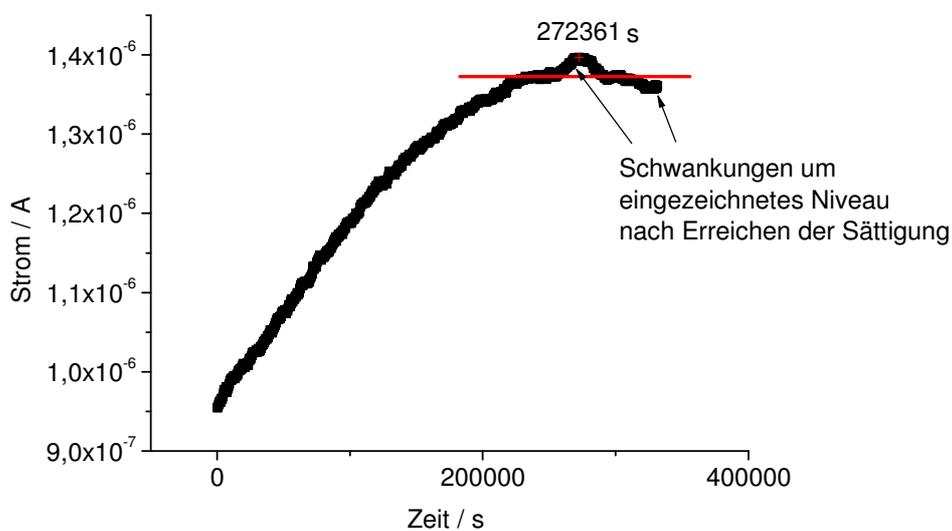


Abb. 32: Auskristallisation der $F_{16}PcCu$ - Dünnschicht auf Glas an Luft bei Langzeitmessung (Subs 001)

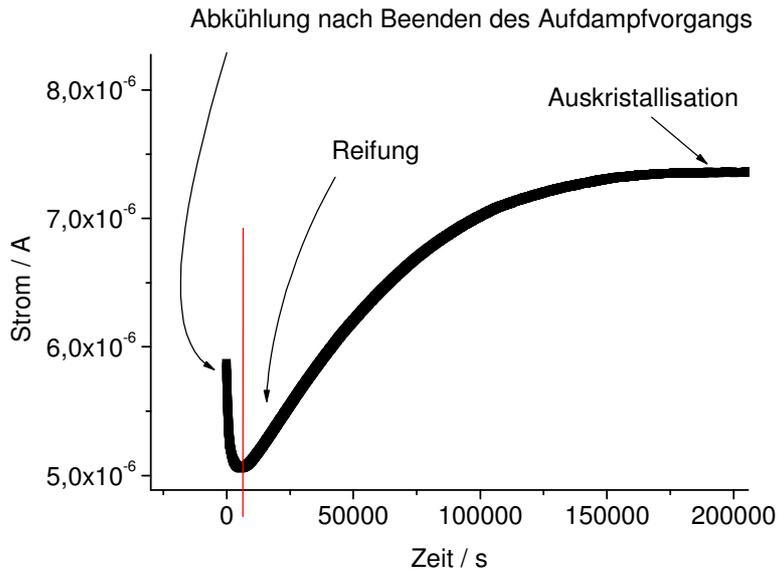


Abb. 33: Auskristallisation einer $F_{16}PcCu$ - Dünnschicht auf Glas unter Hochvakuumbedingungen ($1,4 \cdot 10^{-7}$ mbar, Subs 002)

Bei der Belüftung eines auskristallisierten Filmes (Abb. 34) ergibt sich beim Vergleich mit Abb. 29 hingegen eine andere Charakteristik des Stromverlaufs. Die anfängliche Zunahme des Stromes unter Belüftung kann hier nicht mehr gefunden werden.

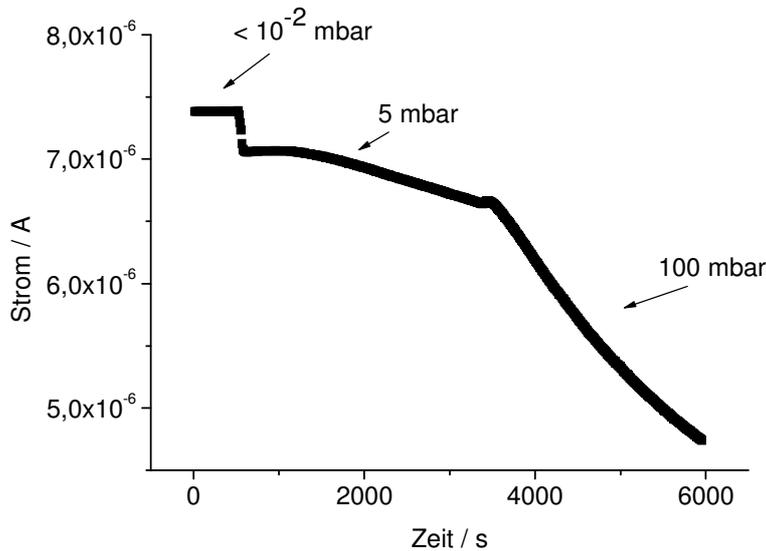


Abb. 34: Belüften einer auskristallisierten $F_{16}PcCu$ - Dünnschicht auf Glas (Subs 002)

Das beobachtete Verhalten der $F_{16}PcCu$ -Dünnschichten auf Glas lässt darauf schließen, dass in einer nicht auskristallisierten $F_{16}PcCu$ -Dünnschicht nach Aufbringung unter Hochvakuum neben der dominierenden n-Leitung auch eine geringe p-Leitung vorhanden ist. Dieser geringfügige ambipolare Transport direkt nach Aufdampfen des $F_{16}PcCu$ ließe sich durch eine p-Dotierung der Dünnschicht durch den an der SiO_2 und Metall physisorbierten Sauerstoff und den Sauerstoff des Restgases erklären (vgl. dazu Abschnitt 7.2.2.3.1 und 7.2.2.3.2). Bei einer Begasung einer solchen Dünnschicht wird demzufolge die Ladungsträgerdichte der Lochleitung durch die Interaktion mit Sauerstoffmolekülen erhöht, während die dominierende n-Leitung durch den Ladungsträgereinfang durch die Sauerstoffmoleküle negativ beeinflusst wird. Da die Leitfähigkeit insgesamt zuerst ansteigt, bevor sie wieder abfällt, bilden die Sauerstoffmoleküle selbst zuerst Stellen der Lochleitung, bevor die Leitungselektronen des $F_{16}PcCu$ in den durch die Sauerstoffmoleküle dargestellten Fallenzuständen lokalisiert werden. Diese zeitliche Veränderung des Stromes spricht hierbei für ein Vorliegen von p-Leitung vor allem an der Oberfläche der Dünnschicht. Dass bei einem auskristallisierten Film dieses Verhalten nicht mehr gefunden werden kann, deutet darauf hin, dass die p-Leitung im Laufe der Reifung durch den in der $F_{16}PcCu$ -Dünnschicht herrschenden Ladungsträgerüberschuss aufgelöst wird. Reifung benennt hierbei ja die Umlagerung der Moleküle an der Oberfläche der Dünnschicht in das bei dreidimensionaler Koordination der Moleküle energetisch günstigere Kristallgitter. Anders ausgedrückt unterstützen die strukturellen Fallenzustände an der Oberfläche der Dünnschicht also das Vorliegen von p-Leitung.

Interessant ist hierbei auch der Vergleich mit dem hauptsächlich p-leitenden $PcZn$. Das initiale Absinken der Leitfähigkeit einer $PcZn$ - Dünnschicht bei Begasung mit Sauerstoff wurde in Ref. 162 damit erklärt, dass in einer unter Hochvakuumbedingungen neu aufgetragenen $PcZn$ -Dünnschicht neben der zu erwartenden p-Leitung in der auf Glas aufgedampften Dünnschicht n-Leitung zu finden ist, die nach der Begasung unterbunden wird. Schließlich zeigt die $PcZn$ -Dünnschicht nach dem anfänglichen Absinken der Leitfähigkeit eine Erhöhung der Leitfähigkeit bei weiterer Begasung wie es für einen p-Leiter zu erwarten ist. Für $PcZn$ wurden ambipolare Transistorkennlinien in Abschnitt 14.1 nachgewiesen und der Einfluss der Reifung der Schicht erörtert.

SEM – Aufnahmen der $F_{16}PcCu$ -Dünnschichten zeigen hierbei Unterschiede in der Morphologie der an Umgebungsatmosphäre und der unter Hochvakuumbedingungen auskristallisierten Filme.

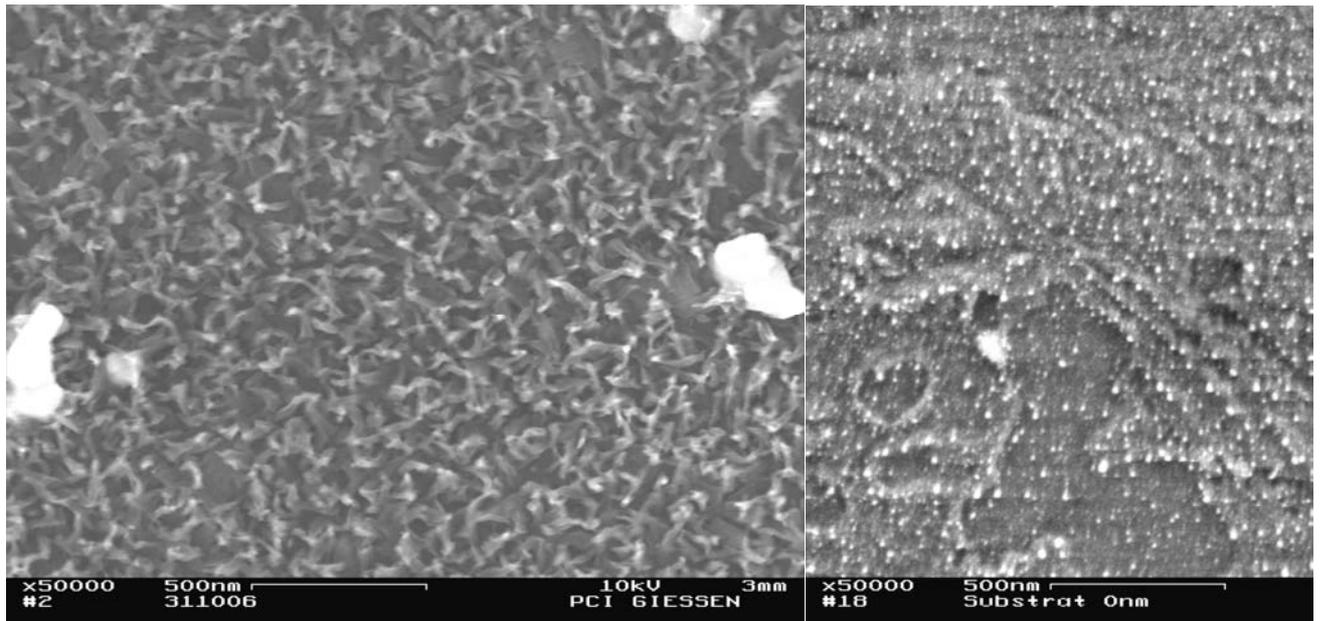


Abb. 35: SEM-Aufnahmen (50000x) einer an Luft auskristallisierten $F_{16}PcCu$ - Dünnschicht auf Glas (links, Subs 001) und einer unbedampften Glasoberfläche (rechts)

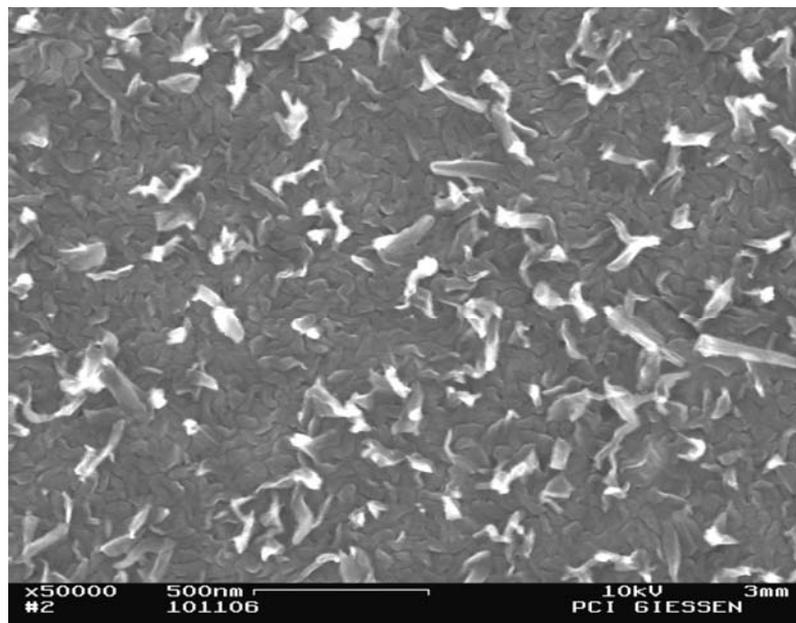


Abb. 36: SEM-Aufnahme einer unter Hochvakuum auskristallisierten $F_{16}PcCu$ - Dünnschicht auf Glas (Subs 002)

Die unter Hochvakuumbedingungen auskristallisierte Dünnschicht zeigt hierbei größere Strukturen, während die an Luft auskristallisierte Dünnschicht feinere nadelähnliche Gebilde aufweist. Die in den SEM-Bildern ersichtlichen Unterschiede der Morphologie zeigten sich allerdings bereits in den Wachstumskurven der untersuchten $F_{16}PcCu$ -Dünnschichten. Wenn

man die in Abb. 27 gezeigte Wachstumskurve mit der den Film abbildenden SEM-Aufnahme in Abb. 35 vergleicht, erkennt man, dass nach der Umorientierung der Moleküle der Strom nur noch einen relativ geringen Anstieg mit dem weiterhin aufgebracht Material erfährt. Dies passt gut zu der beobachteten feinen nadelähnlichen Morphologie. Die Abb. 36 zeigt hingegen die Morphologie einer $F_{16}PcCu$ -Dünnschicht mit der in Abb. 37 gezeigten Wachstumskurve.

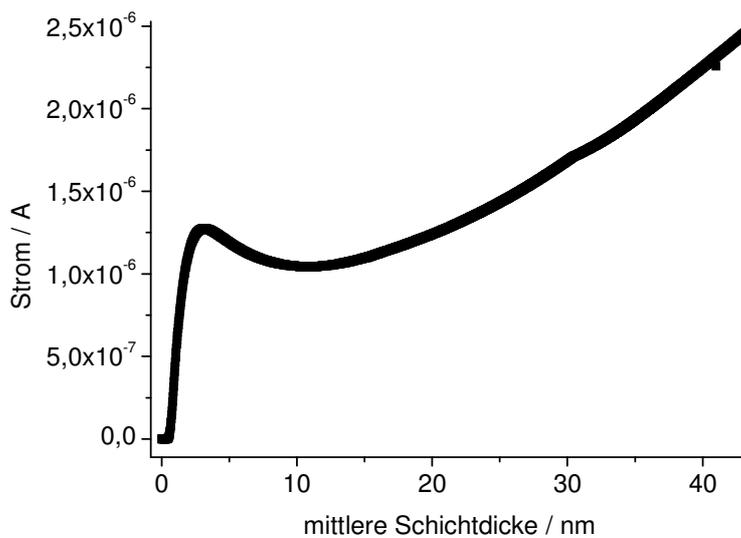


Abb. 37: Wachstumskurve der $F_{16}PcCu$ -Dünnschicht auf Glas mit der (nach Reifung) in Abb. 36 gezeigten Morphologie (Subs 002)

Wie man hier erkennen kann, gehen ein erhöhter Strom im Peak vor der Umlagerung und ein steilerer Anstieg des Stromes mit dem aufgebracht Material nach der Umlagerung mit einer Morphologie größerer Kristallite bzw. Inseln einher. Die sich anschließende Reifung folgt daher der schon vorhandenen Struktur und verstärkt diese, wobei die gleichen Zeitskalen bei der Reifung der verschiedenen Filme auf eine gleichbleibende Mobilität der Moleküle bei den unterschiedlichen Morphologien hinweisen. Insgesamt kann festgehalten werden, dass auf Glas insgesamt der qualitativ gleiche Verlauf der Wachstumscharakteristik gefunden werden kann, welche sich im Verlauf der einzelnen Phasen allerdings quantitativ unterscheiden kann. Dies kann durch geringe statistische Unterschiede der im Vergleich zu den Siliziumwafern deutlich texturierten Glasoberfläche erklärt werden (vergleiche hierzu Abb. 35 und Abb. 41 bzw. Abb. 47).

9.2 F₁₆PcCu auf Waferoxid (SiO₂) mit photolithografischer Vorbehandlung

Beim Aufdampfprozess von F₁₆PcCu auf die in Abschnitt 8.1.6 beschriebenen photolithografisch strukturierten Substrate zeigt sich bei der Messung der Stromentwicklung eine deutlich andere Entwicklung von Leitungspfaden. Die Wachstumscharakteristik (Abb. 38) zeigt im Unterschied zu der auf Glas keinen Strompeak im Bereich geringer Schichtdicken. Im Bereich geringer Schichtdicken und auch insgesamt ist die Leitfähigkeit deutlich geringer. Durch die Interdigitalstruktur des verwendeten Substrates ergibt sich für die Berechnung der Leitfähigkeit im Unterschied zu den zuvor gezeigten Glassubstraten ein Geometriefaktor von 3,4, d. h. das Breite zu Länge Verhältnis der Interdigitalelektroden erhöht den gemessenen Strom im Vergleich zu dem Breite zu Länge Verhältnis der einfachen Elektroden um den Faktor 3,4. Da die Stromentwicklung bei Wachstum der Schicht die sich entwickelnde Morphologie der Dünnschicht direkter zugänglich macht als die spezifische Leitfähigkeit, wurde im Folgenden aus Gründen der Vergleichbarkeit der Strom der Wachstumscharakteristik auf den photolithografisch strukturierten Substraten auf die Geometrie der Substrate ohne photolithografische Vorbehandlung umgerechnet.

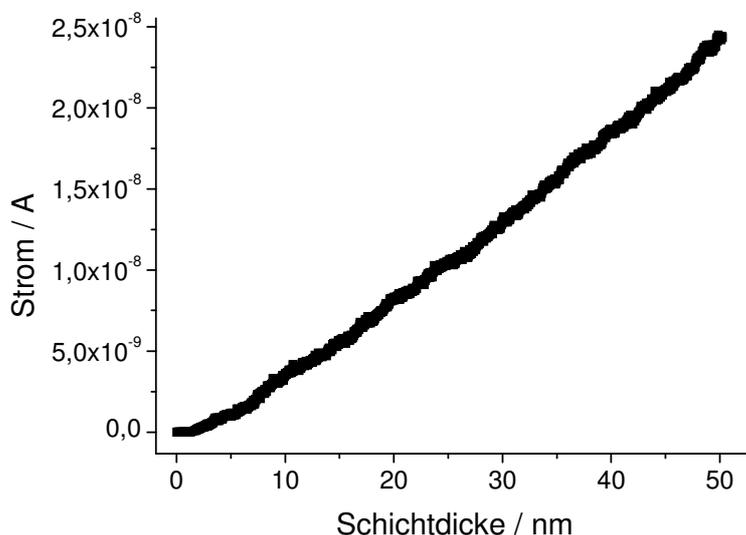


Abb. 38: Wachstumscharakteristik von F₁₆PcCu auf dem thermisch passivierten Silizium (SiO₂) des Chips (Subs 003)

Die unbedampfte Oberfläche des Chips zeigt zum einen in SEM-Aufnahmen eine deutlich geringere Oberflächenstruktur (siehe Abb. 41), zum anderen wurde die Oberfläche durch den photolithografischen Prozess vorbehandelt. Dies führt zu einer Veränderung der Adhäsion der

$F_{16}PcCu$ – Moleküle an die thermisch erzeugte SiO_2 -Oberfläche im Vergleich zur Adhäsion auf Glas. Wie man an der Wachstumscharakteristik erkennen kann, tragen die Moleküle in den verschiedenen Schichtdicken in gleicher Weise zu der Ausbildung von neuen Leitungspfaden bei, eine Umorientierung der Moleküle findet nicht statt oder zeigt sich zumindest nicht in der Stromentwicklung. Die gemessene Wachstumscharakteristik der Dünnschicht ließe sich hierbei durch verschiedene Wachstumsarten erklären: Zum einen durch Lagenwachstum von Beginn an, Wachstum einer amorphen Dünnschicht oder durch die Bildung von Beginn an perkolierender Inseln mit anschließendem Volumenwachstum. Eine durch reines Lagenwachstum entstandene hochgeordnete Schicht würde sich bei in Richtung des angelegten elektrischen Feldes überlappenden π -Orbitalen durch eine hohe spezifische Leitfähigkeit bemerkbar machen, die hier nicht gefunden werden kann, da die Leitfähigkeit im Vergleich zu den Dünnschichten auf Glas deutlich verringert ist. Bei liegenden Molekülen mit einem π -Überlapp orthogonal zur Richtung des elektrischen Feldes zwischen Source- und Drain-Elektrode sollte durch die hochgeordnete Schicht und der Übereinstimmung mit dem π -Überlapp eine starke Akkumulation von Ladungsträgern bei Anlegen einer positiven elektrischen Gatespannung auftreten. Bei einer amorphen Schicht sollte hingegen neben einer niedrigen Leitfähigkeit auch eine niedrige Feldeffektbeweglichkeit und eine unstrukturierte Dünnschichtoberfläche gefunden werden. Bei Wachstum durch perkolierende Inseln sollte schließlich aufgrund der schlechten Leitfähigkeit eine Morphologie deutlich von einander getrennter Inseln gefunden werden.

Nach Beenden des Abkühlvorgangs ist auch bei den auf einem Chip aufgedampften Dünnschichten eine Reifung erkennbar.

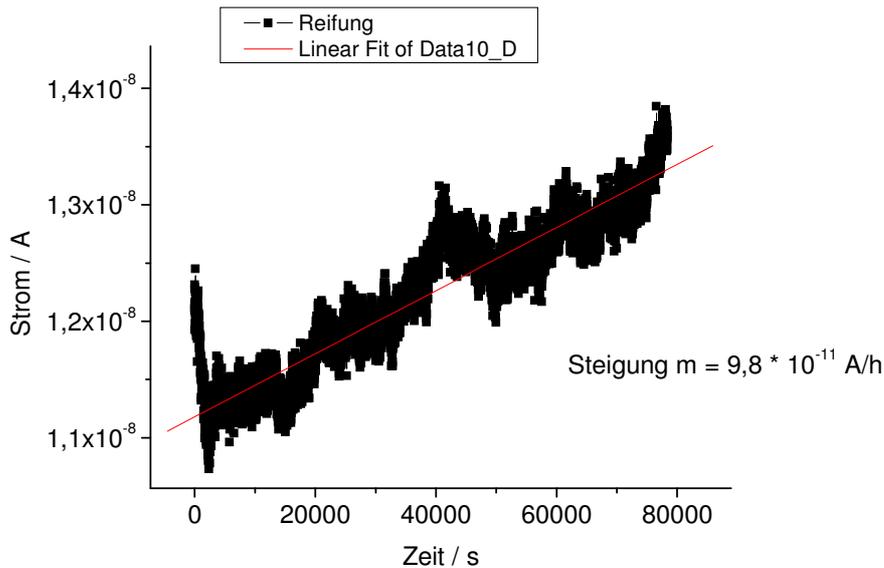


Abb. 39: Abkühlung und Reifung von $F_{16}PcCu$ auf SiO_2 (Subs 003)

Die Reifung der Schicht resultiert wie auch schon auf den Glassubstraten in einem linearen Zusammenhang der Leitfähigkeit mit der Zeit. Der Strom nimmt pro Stunde um $9,8 \cdot 10^{-11}$ A zu. Die Reifung ist somit deutlich weniger stark ausgeprägt als es bei den $F_{16}PcCu$ -Dünnschichten auf Glas der Fall war (siehe Abb. 31). Dies lässt darauf schließen, dass die Inseln (siehe Abb. 41), die sich auf dieser Oberfläche gleich zu Beginn ausbilden, schon während des Aufdampfens in höherem Maße auskristallisieren.

Der Feldeffekt einer $F_{16}PcCu$ -Dünnschicht auf einem Chip ist in Abb. 40 gezeigt.

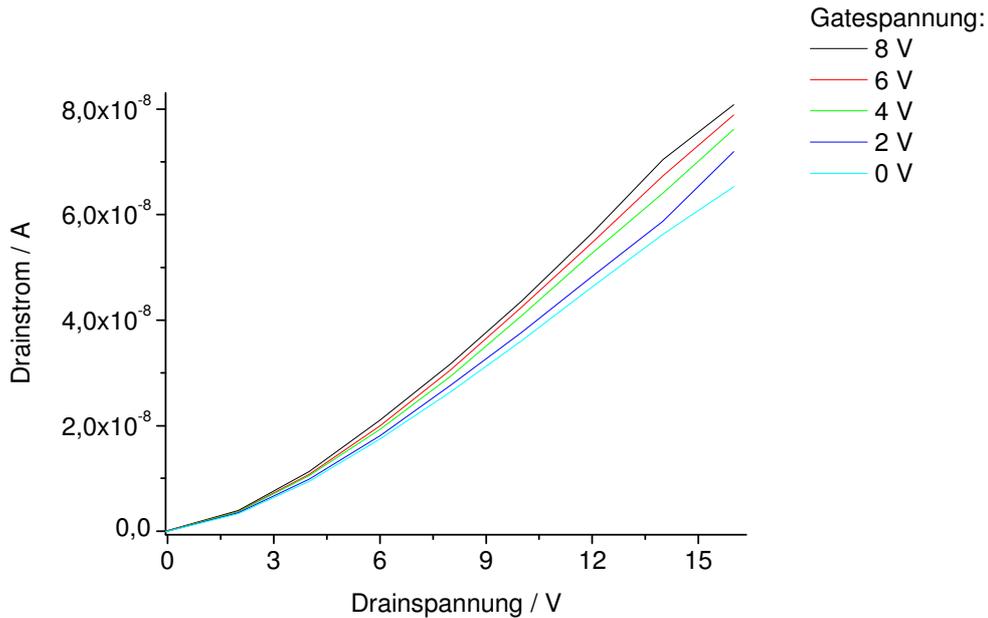


Abb. 40: Ausgangskennlinienfeld eines F₁₆PcCu-FET (Chip, Subs 003)

Wie man in Abb. 40 sieht, zeigt das Ausgangskennlinienfeld bis zu einer Spannung von 6 V einen überlinearen Anstiegs des Stroms mit der Source-Drainspannung bei einer festen Gatespannung. Erst danach steigt der Strom linear mit der Spannung an, bevor bei hohen Spannungen ein leichtes Abknicken zu beobachten ist. Die nach Gleichung C bei 10 Volt Source-Drain-Spannung ermittelte Feldeffektbeweglichkeit beträgt $1,13 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und ist damit bei zu erwartenden Werten im Bereich von $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ recht klein. Die insgesamt geringe Leitfähigkeit und niedrige Feldeffektbeweglichkeit treten hierbei zusammen mit einer Morphologie größerer kompakter, aber voneinander deutlich getrennt vorliegender Inseln auf, wie sie in Abb. 41 zu sehen ist. Neben der Morphologie der Dünnschicht mit fehlender Bildung von geschlossenen Lagen können weiterhin Probleme an den Kontakten eine Rolle hierbei spielen.

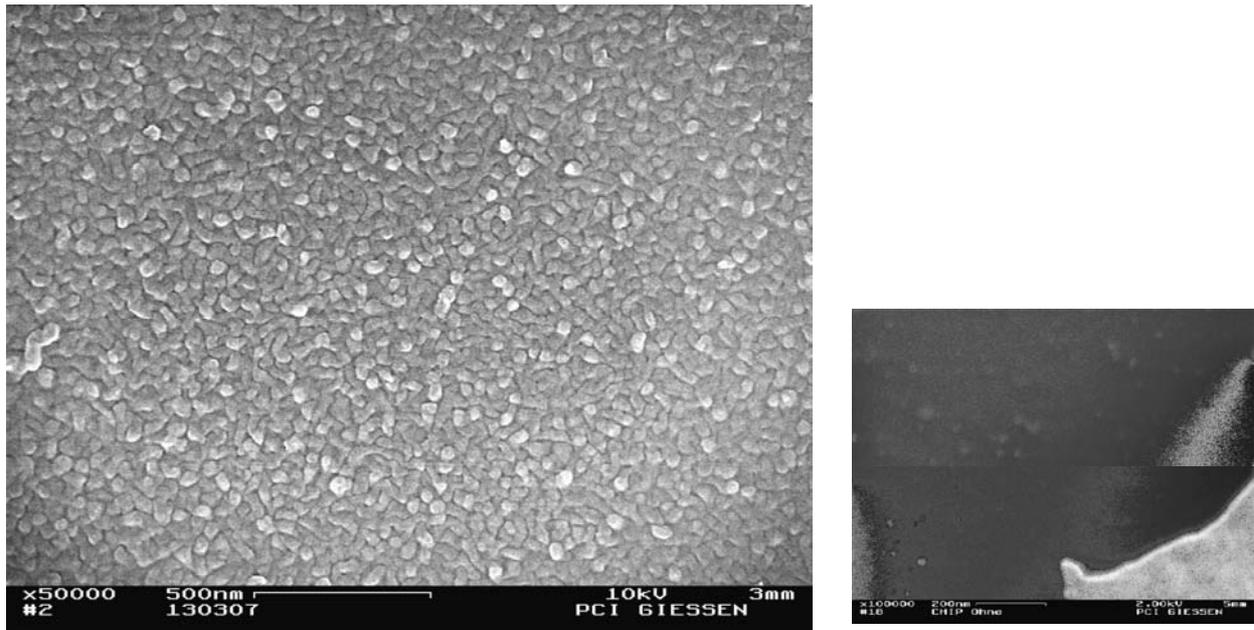


Abb. 41: SEM-Aufnahme (50000x) einer $F_{16}PcCu$ -Dünnschicht auf SiO_2 des Chips (links, Subs 003), SEM-Aufnahme (200000x) der unbedampften SiO_2 -Oberfläche¹⁶² (mit Elektrode, rechts)

Im Unterschied zu den verwendeten aufgesputterten Elektroden auf den Glasoberflächen wurden die Kontakte auf den Chips photolithografisch aufgebracht, wobei für die Goldkontakte Chrom als Haftvermittler verwendet wurde. Dadurch kommt es für Dünnschichten unter 20 nm zu einer Kontaktierung durch Chrom, bei höheren Dünnschichten zu einer Kontaktierung durch Gold. Durch die Änderung des Kontaktmetalls und der damit verbundenen Änderung der Austrittsarbeit kann es zur Ausbildung einer Kontaktbarriere bzw. zur Veränderung der Kontaktbarriere zwischen dem Leitungsniveau des Halbleiters und des Metalls kommen. Für Chrom liegt die Austrittsarbeit bei -4,5 eV, während das niedrigste unbesetzte Energieniveau E_{LUMO} bei $F_{16}PcCu$ bei -4,46 eV liegt (siehe Tabelle 1). Hier ist die Ausbildung einer Kontaktbarriere zwischen den verschiedenen Materialien also nicht zu erwarten. Für Gold liegt das höchste besetzte Energieniveau bei -5,1 eV. Wie in Abb. 38 zu sehen ist, setzt sich die Wachstumscharakteristik der Dünnschicht auch für Schichtdicken über 20 nm unverändert linear fort, eine abrupte Änderung der Leitfähigkeit, die mit dem Wechsel des Kontaktmetalls und einer damit eventuell Änderung einer Kontaktbarriere in Verbindung stehen würde, ist hier wie erwartet nicht zu sehen. Auf den Substraten mit Silberkontakten wurde bei Messungen von Strom-Spannungskurven ein annähernd quadratischer Anstieg des Stromes mit der Spannung gefunden. Dies zeigt eine Raumladungsbegrenzung des Stromes an, wobei das höchste besetzte Energieniveau des Silbers bei -4,26 eV liegt. Das Ausgangskennlinienfeld zeigt auch hier bei niedrigen

Drainspannungen einen annähernd quadratischen Verlauf, der somit für Raumladungsbegrenzung und ohmsche Kontakte spricht. Aufgrund der angelegten Gatespannung zeigt sich bei höheren Spannungen der bereits angesprochene lineare Verlauf (mit leichtem Abknicken) des Stromes.

Durch die photolithografische Elektrodenstrukturierung mit der Verwendung verschiedener Ätzlösungen ist ein gewisser Überstand der Elektroden, der zu einer partiellen Abschattung der Kontakte an der Basis geführt haben könnte, so dass die Verbindung zwischen Metall und Halbleiter nicht überall gewährleistet ist, nicht vollkommen auszuschließen. Andererseits kann auf den Substraten gleich zu Beginn des Aufdampfvorgangs eine Zunahme des Stroms gemessen werden, die zeigt, dass eine Kontaktierung der aufwachsenden Dünnschicht schon im Bereich von Monolagen gegeben ist. Somit würde durch eine eventuelle Abschattung an den Kontakten zwar ein verminderter Strom während des Wachstums gemessen, qualitativ würde dies aber nicht zu einer Veränderung der Leitfähigkeitsentwicklung führen.

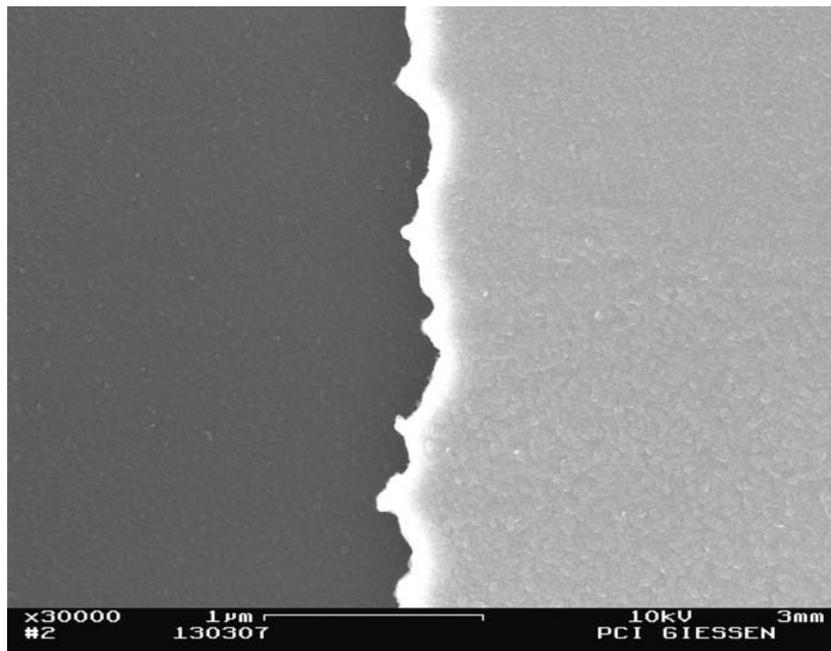


Abb. 42: Übergang von mit $F_{16}PcCu$ bedampften SiO_2 zu bedampften Goldkontakten (Subs 003)

9.3 F₁₆PcCu auf Waferoxid (SiO₂)

Bei Siliziumsubstraten mit aufgesputterten Elektroden zeigen sich während des Aufdampfens von F₁₆PcCu deutliche Unterschiede in der Ausbildung der Leitfähigkeit der sich entwickelnden Dünnschicht im Vergleich zu den bereits besprochenen Glasoberflächen und zu den photolithografisch behandelten Siliziumdioxidoberflächen. In Abb. 43 ist die Wachstumscharakteristik einer F₁₆PcCu-Dünnschicht auf thermisch passiviertem Siliziumwafer mit aufgesputterten Elektroden gezeigt.

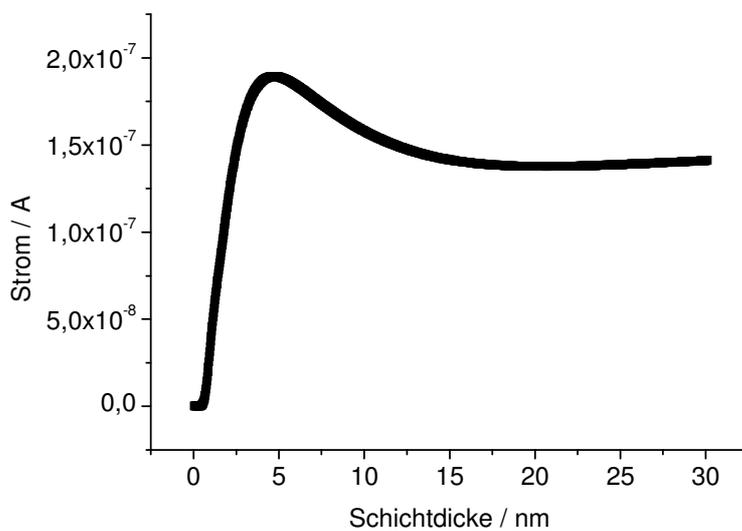


Abb. 43: Wachstumscharakteristik einer F₁₆PcCu-Dünnschicht auf thermisch passiviertem Silizium (SiO₂) ohne photolithografische Vorbehandlung (Subs 004)

Auf diesen Substraten kommt es von Beginn an zu Lagenwachstum wie auf Glas. Auch eine Umlagerung der Moleküle mit dem damit verbundenen Leitfähigkeitsverlust ist wie zu vor zu beobachten. Der Abfall der Leitfähigkeit ist hierbei im Allgemeinen etwas weniger stark ausgeprägt als auf Glas, allerdings trägt das anschließend beginnende Inselwachstum hier kaum noch zu einer Erhöhung der Leitfähigkeit bei. Dies zeigt, dass das weiterhin aufgebrauchte Material mit den unteren Lagen der Dünnschicht kaum elektrisch interagiert.

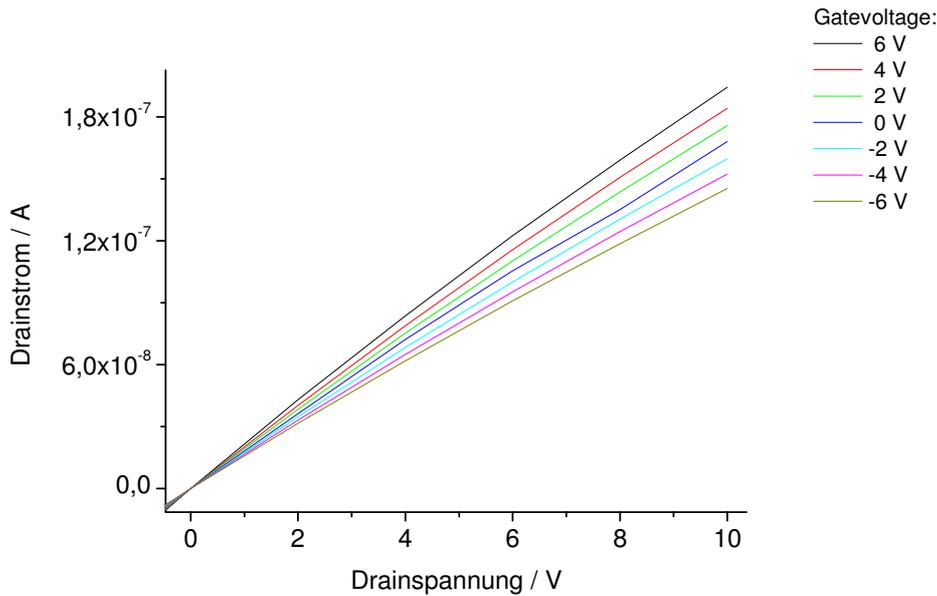


Abb. 44: Ausgangskennlinien einer F₁₆PcCu-Dünnschicht auf thermisch passiviertem Siliziumwafer (SiO₂, Subs 004)

Bei der Ausgangskennlinie des Feldeffekttransistors ergibt sich hinsichtlich der Feldeffektbeweglichkeit im Vergleich zu der Feldeffektbeweglichkeit auf den photolithografisch strukturierten Chips kaum eine Verbesserung, die Beweglichkeit liegt hier bei $2,3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Die Messung wurde bei niedrigen Spannungen kleiner 10 V durchgeführt, hier befinden sich die Ausgangskennlinien des Transistors noch nicht im Abschnürbereich.

Nach den Feldeffektmessungen wurde eine Langzeitmessung durchgeführt. Man sieht, dass die Dünnschicht durch die Messung des Feldeffekts gestresst wurde und die Leitfähigkeit unter das Niveau nach Abkühlen der Dünnschicht sinkt. Anschließend wirkt sich die Reifung des Filmes positiv auf die Leitfähigkeit aus. Man erkennt bei dieser Messung auch die Temperaturschwankungen im Tagesverlauf. In Abb. 45 ist an den Peaks zur Mittagszeit zu erkennen, dass von den eingezeichneten Tagen die Tage 1, 4 und 5 recht warm waren, während Tag 2 und 3 recht kühl waren. Trotz der langen Messdauer ist im Unterschied zu den Dünnschichten auf den Glassubstraten keine Auskristallisation zu erkennen. Die Reifung des Filmes ist mit einer resultierenden Zunahme der Leitfähigkeit von $8 \cdot 10^{-11} \text{ A}$ pro Stunde auch deutlich schwächer ausgeprägt als auf den Glassubstraten, wo die Zunahme der Leitfähigkeit pro Stunde mit $8,45 \cdot 10^{-9} \text{ A}$ um zwei Größenordnungen höher ist. Die Siliziumsubstrate zeichnen sich hierbei durch eine sehr geringe Rauigkeit der Oberfläche aus ($< 1,5 \text{ nm}$, Angabe des Herstellers).

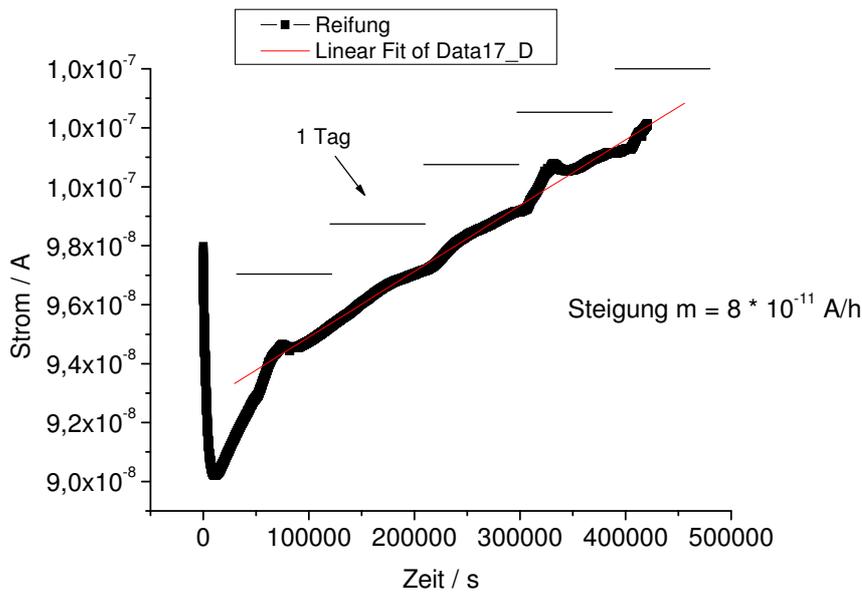


Abb. 45: Reifung einer $F_{16}PcCu$ -Dünnschicht auf thermisch passiviertem Siliziumwafer (Subs 004)

Nach der Reifung konnte trotz der Zunahme der Leitfähigkeit keine signifikante Veränderung der Feldeffektbeweglichkeit festgestellt werden, insgesamt zeigt das Bauteil allerdings eine deutliche qualitative Verschlechterung des Ausgangskennlinienfelds bei erneuten Messungen mit höherer Source-Drain und Gate-Spannung. Durch wiederholte Messungen des Feldeffekts war zuvor eine Abnahme der Leitfähigkeit der Dünnschicht beobachtet worden. Nach der Reifung wurde insgesamt nur wieder das Niveau der Leitfähigkeit erreicht, welches die Schicht nach Beenden des Aufdampfvorgangs und nach Abkühlen der Schicht hatte. Es ist daher anzunehmen, dass die durch den elektrischen Stress der Messungen verursachten Veränderungen auch nach der Reifung für die qualitative Verschlechterung des Ausgangskennlinienfeldes verantwortlich sind. Denkbar ist auch der Einfluss der erhöhten Raumtemperatur während der Messung, da die Feldeffektmessung nach Beenden der Langzeitmessung der Reifung durchgeführt wurde, welche zu diesem Zeitpunkt einen durch Wärme verursachten Anstieg des Stromes zur Mittagszeit verzeichnete. Positiv ist hier die quantitative Übereinstimmung des gemessenen Stromes im Bereich bis 10 V und die deutlich größere Abschnürung des Stromes bei hohen Drainspannungen zu bewerten.

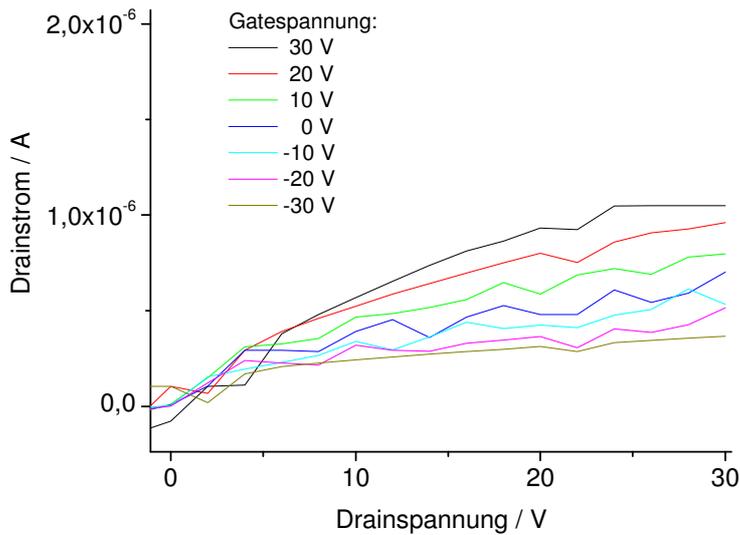


Abb. 46: Ausgangskennlinien einer $F_{16}PcCu$ -Dünnschicht auf thermisch passiviertem Siliziumwafer (SiO_2) nach Reifung im Hochvakuum (Subs 004)

Die Morphologie einer $F_{16}PcCu$ -Dünnschicht auf thermisch passiviertem Siliziumwafer ohne photolithografische Vorbehandlung ist deutlich homogener als auf der in Abschnitt 8.1.6 besprochenen Chipoberfläche.

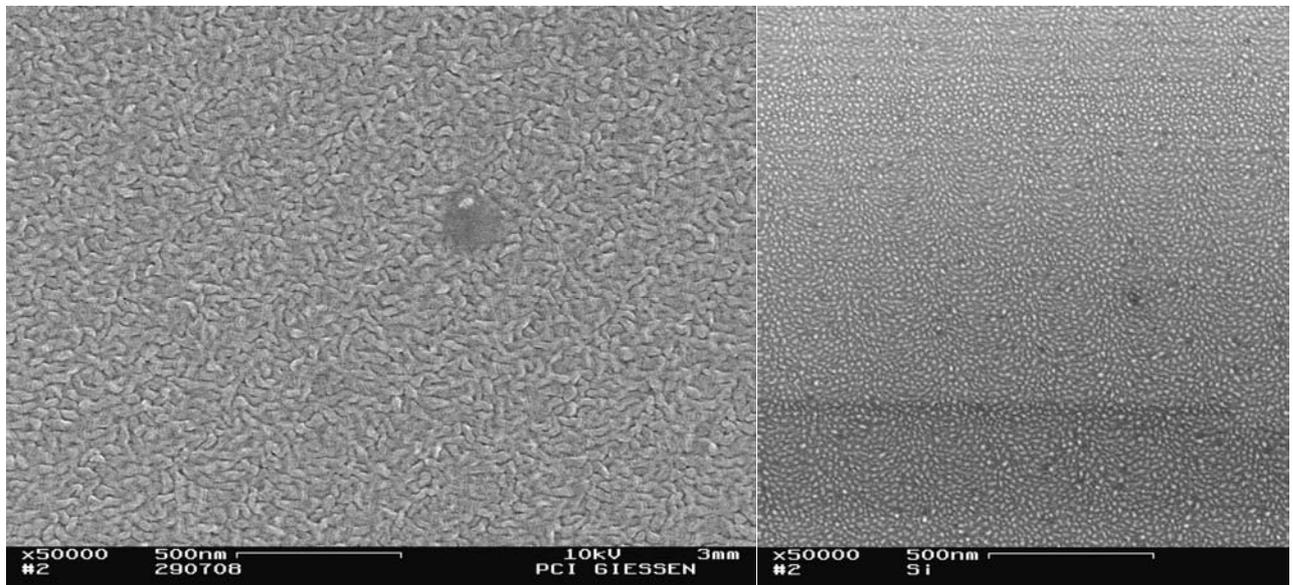


Abb. 47: SEM-Aufnahmen (50000x) einer $F_{16}PcCu$ -Dünnschicht auf thermisch passiviertem Siliziumwafer (SiO_2) (links, Subs 004) und einer unbedampften SiO_2 -Oberfläche (rechts)

Die Strukturen der Dünnschicht sind deutlich kleiner, dafür aber länglicher als bei einer auf der Chipoberfläche gewachsenen $F_{16}PcCu$ -Dünnschicht. Die Strukturen auf dem thermisch passivierten Siliziumwafer sind untereinander überlappend und weniger abgegrenzt, wie es auch im Anbetracht der Wachstumscharakteristik der Schicht mit deutlich ausgeprägtem Bereich des Wachstums von Lagern zu erwarten war. Die unbehandelte Siliziumoxid-Oberfläche zeigt auf der SEM-Aufnahme eine Körnung, die bei gleichmäßiger Oxidation der Siliziumoberfläche nicht zu erwarten gewesen wäre. Die höhere Helligkeit dieser Körnung lässt demnach auf eine dort geringere Oxidation des Siliziums schließen, da Si im Unterschied zum Isolator SiO_2 als Halbleiter über leichter anregbare Elektronen verfügt. Das Vorhandensein nicht oxidierter Siliziumatome in einigen Bereichen sagt hierbei allerdings nichts über die Dicke des Oxids an sich aus.

9.4 $F_{16}PcCu$ auf HMDS-vorbehandeltem Waferoxid (SiO_2)

Ein Siliziumwafer wurde per Spin-Coating unter Glove-Bag kalt mit HMDS beschichtet (siehe Abschnitt 8.1). Dann wurde der Wafer in Substrate vereinzelt und mit Silberkontakten versehen. Vor Einbau des Substrates wurde das Substrat im Ultraschallbad mit Aceton gereinigt. Im Hochvakuum bei $1,02 \cdot 10^{-6}$ mbar wurde $F_{16}PcCu$ aufgedampft und der sich dabei entwickelnde Stromtransport zwischen den Kontakten gemessen.

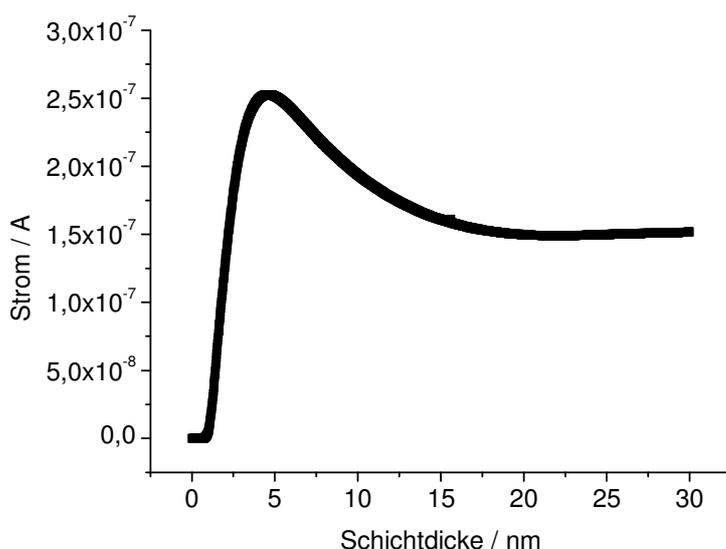


Abb. 48: Wachstumscharakteristik einer $F_{16}PcCu$ – Dünnschicht auf mit HMDS vorbehandeltem SiO_2 (Waferoxid, Subs 005)

Im Vergleich zum unbehandelten Silizium ist der Peak etwas höher, nach 30 nm wird der gleiche Stromtransport in der Schicht wie bei unbehandeltem Silizium erreicht. Bei beiden Siliziumoberflächen ist zum Unterschied zum mit Polyimid beschichteten Silizium (siehe Abschnitt 10.2) kein weiteres Absinken des Stromes für Schichtdicken größer 25 nm zu sehen.

Nach Abkühlen der aufgedampften Dünnschichten, das mit einer geringen Abnahme der Leitfähigkeit einherging, wurden Feldeffektmessungen durchgeführt.

Die Feldeffektbeweglichkeit ist mit $\mu = 6,34 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ um den Faktor 3 größer als auf unbehandeltem Oxid eines Siliziumwafers.

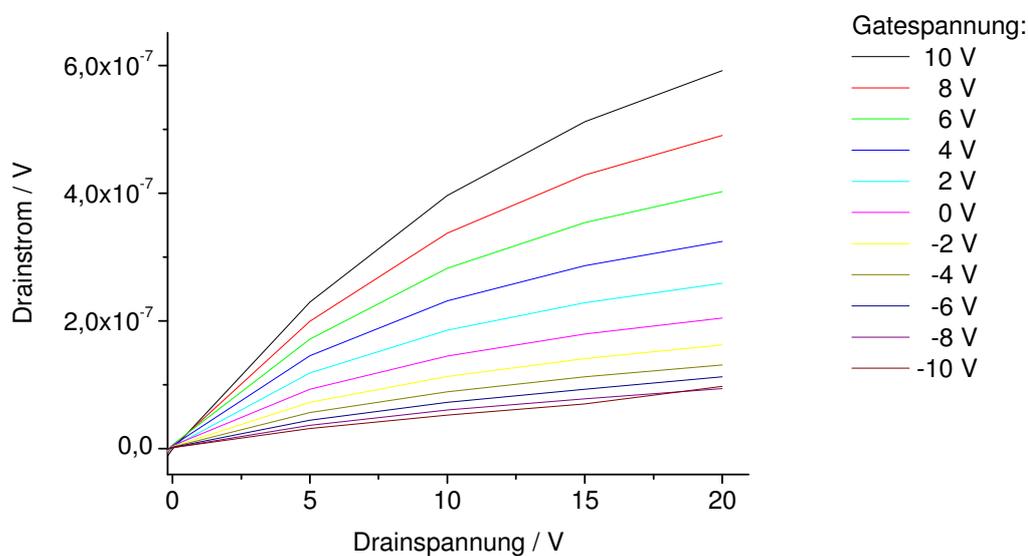


Abb. 49: Ausgangskennlinienfeld eines $F_{16}PcCu$ -Dünnschichttransistors mit HMDS vorbehandelter SiO_2 Oberfläche (n-Kanal, Subs 005)

Man erkennt, dass hier die Aufspaltung im Bereich positiver Gatespannungen deutlich größer ist als im Bereich negativer Gatespannungen. Eine beginnende Abschnürung des Leitungschanals ist schon bei niedrigen positiven Gatespannungen für Drainspannung größer 5 V zu sehen. In der Transfercharakteristik erkennt man den für den Abschnürbereich typischen quadratischen Anstieg im Bereich hoher Gatespannungen, allerdings ist die Schwellspannung (Threshold Voltage V_T) deutlich zu negativen Gatespannungen hin verschoben. Da bereits ohne eine anliegende Gatespannung Leitfähigkeitsmessungen durchgeführt werden konnten, ist dies nicht weiter verwunderlich. Der Transistor kann dementsprechend in Akkumulation und in „Depletion“ betrieben werden.

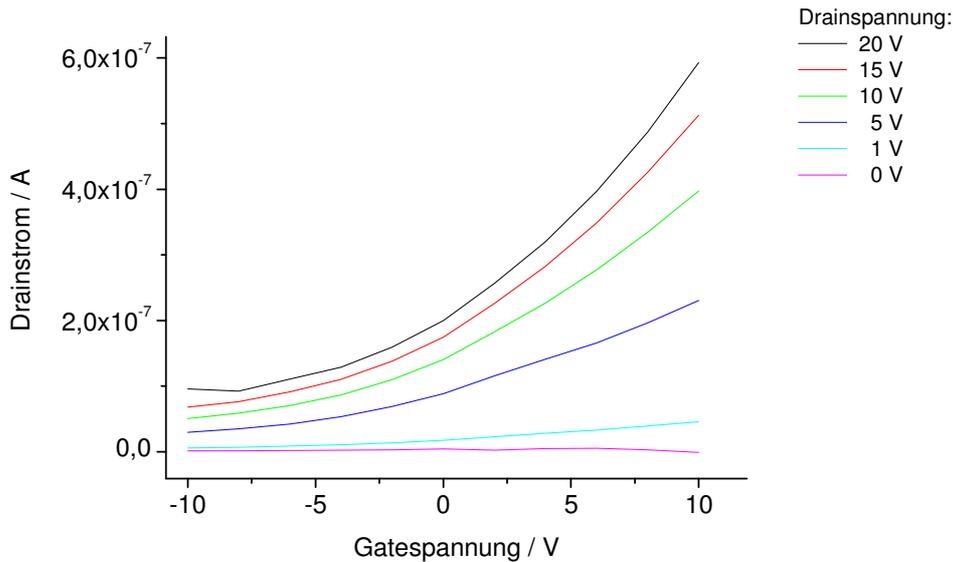


Abb. 50: Transfer – Charakteristik eines $F_{16}PcCu$ -Dünnschichttransistors mit HMDS vorbehandelter SiO_2 Oberfläche (n-Kanal, Subs 005)

Wie man sieht wurde die Threshold Voltage im negativen Bereich der Gatespannung bei -10 V noch nicht erreicht. Eine lineare Extrapolation der Transfercharakteristik bei 1 V Source-Drainspannung ergibt für das Bauteil eine Schwellspannung $V_{T=}$ - 19,35 V. Die niedrige Drainspannung wurde hierbei gewählt, um einen möglichst linearen Verlauf der Transfercharakteristik zu erhalten. Fraglich ist allerdings, ob man durch Anlegen einer höheren negativen Gatespannung überhaupt eine Unterdrückung des Ladungstransports erreichen kann und was das Konzept der Schwellspannung hier aussagt (siehe dazu Abschnitt 6). Da zuvor Hinweise auf p-Leitung bei nicht ausgereiften $F_{16}PcCu$ -Dünnschichten auf Glas gefunden werden konnten, kann es bei einer Erhöhung der negativen Gatespannung auch zu einer Akkumulation von Löchern und damit auch zu einer Erhöhung des Stroms kommen (siehe dazu Abschnitt 7.2.2.3).

Wie auch schon auf den zuvor beschriebenen Oberflächen konnte eine Reifung der Dünnschichten auf den HMDS behandelten SiO_2 – Oberflächen beobachtet werden. Wurden die Messungen des Reifungsverhaltes direkt im Anschluss an das Aufdampfen und Abkühlen gemessen, ergab sich dabei ein Anstieg der Leitfähigkeit. Nach Messungen des Feldeffekts wurde hingegen durch den dadurch verursachten thermischen Stress ein zusätzlicher Abfall der Leitfähigkeit beobachtet, der durch die anschließend erfolgende Reifung nicht oder nur kaum kompensiert werden konnte.

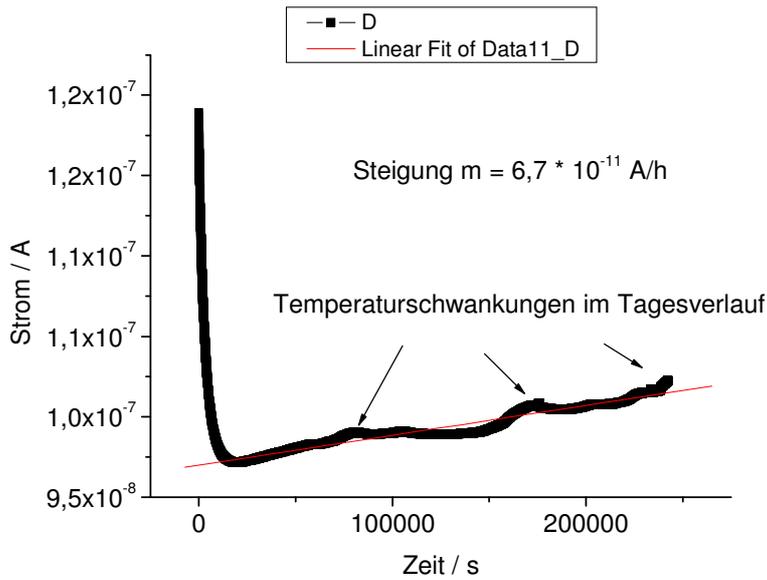


Abb. 51: Reifung einer $F_{16}PcCu$ -Dünnschicht auf mit HMDS vorbehandelter SiO_2 Oberfläche (Subs 005)

Mit $6,7 \cdot 10^{-11}$ Ampere pro Stunde ist die Zunahme des Stromes und damit der Leitfähigkeit einer $F_{16}PcCu$ -Dünnschicht auf HMDS behandelte SiO_2 -Oberfläche quasi identisch mit dem Reifungsverhalten einer Dünnschicht auf nicht vorbehandelter Oberfläche.

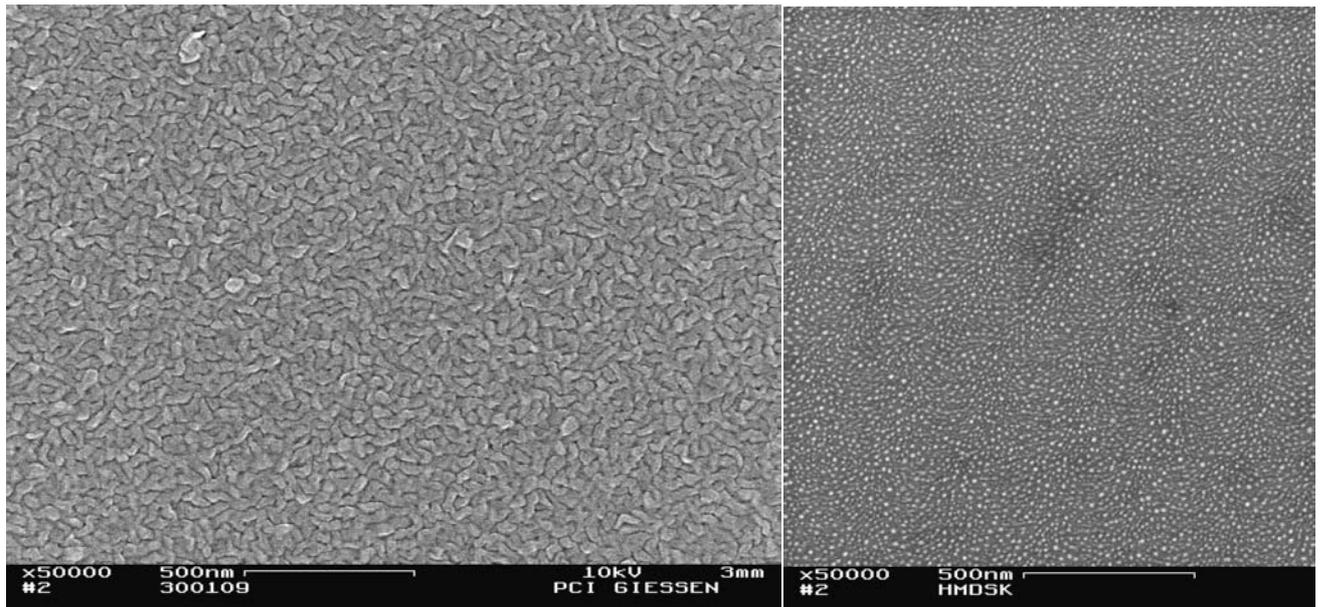


Abb. 52: SEM-Aufnahmen (50000x) einer F₁₆PcCu-Dünnschicht auf mit HMDS vorbehandelter SiO₂-Oberfläche (links, Subs 005) und einer unbedampften, vorbehandelten SiO₂-Oberfläche (rechts)

Wie es aufgrund der sehr ähnlichen Wachstumscharakteristik und des Reifungsverhaltens zu erwarten war, hat die HMDS-Vorbehandlung bei Raumtemperatur nur einen geringen Einfluss auf die Morphologie der Dünnschicht wie man bei einem Vergleich der Abb. 52 mit der Abb. 47 erkennt (siehe hierzu auch Abb. 69). Es ist eine gewisse Vergrößerung der einzelnen länglichen Strukturen und ein besserer Übergang zwischen den Strukturen zu festzustellen. Die vorbehandelte Oberfläche unterscheidet sich auf der SEM-Aufnahme nicht von der unbedampften Oberfläche. Wie beim Schichtwachstum auf unbedampfter Waferoberfläche hat hier das anfängliche Lagenwachstum zu einer homogeneren Oberfläche mit einer besseren Verflechtung der Phthalocyaninstrukturen geführt als beim Wachstum von F₁₆PcCu-Dünnschichten auf den in Abschnitt 8.1.6 besprochenen Chipoberflächen. Die Feldeffektbeweglichkeit bleibt mit $5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ nach der Reifung im Vakuum annähernd gleich, dies spricht dafür dass die Dünnschicht im Vakuum nicht weiter degradiert sondern der Stress durch mehrfaches Messen des Bauteils durch Reifung kompensiert wird. Eine Begasung der Dünnschicht mit 1 bar Sauerstoff führt neben der Abnahme der Leitfähigkeit auch zu einer mit $\mu = 5 \cdot 10^{-5}$ um eine Größenordnung verringerte Feldeffektbeweglichkeit. Auch qualitativ führte die Begasung zu einer deutlichen Verschlechterung des Ausgangskennlinienfeldes (siehe Anhang).

9.5 F₁₆PcCu auf HMDS-vorbehandeltem Waferoxid (HMDS-Vorbehandlung der erhitzten SiO₂-Oberfläche)

Die bereits in Abschnitt 8.1.2 besprochenen Substrate (vereinzelte Substrate aus Siliziumwafer) wurden wiederum im Glove-Bag unter Stickstoffatmosphäre mit HMDS behandelt. Im Unterschied zu den zuvor besprochenen Substraten wurden die Siliziumwafer nach dem Wachsen des thermischen Oxids vor der Beschichtung mit HMDS auf 120° C erhitzt, um eine Benetzung der Oberfläche mit Wasser zu verhindern. Nach der Vorbehandlung wurden die Substrate (wie alle Silizium- und Glassubstrate mit Silberelektroden) mit Aceton im Ultraschallbad gereinigt.

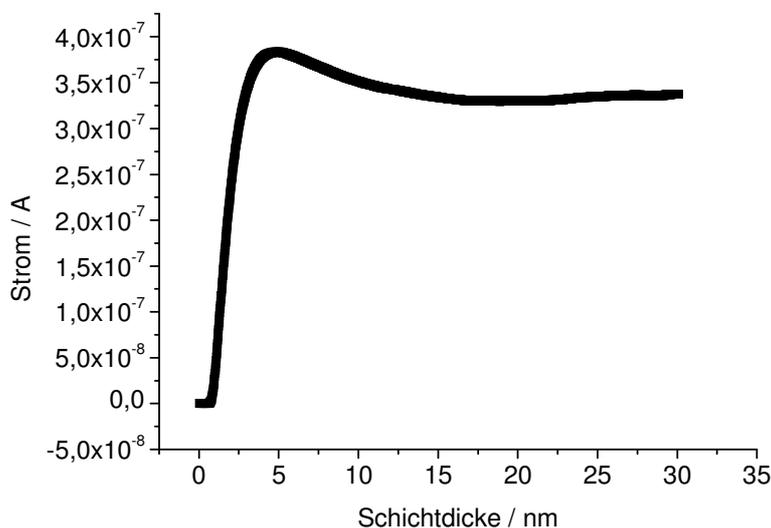


Abb. 53: Wachstumscharakteristik einer F₁₆PcCu – Dünnschicht auf mit HMDS vorbehandeltem SiO₂ (Vorbehandlung auf erhitztem SiO₂, Subs 006)

Wie man beim Vergleich mit Abb. 48 sieht, ergeben sich im Hinblick auf die Wachstumscharakteristik der F₁₆PcCu-Dünnschichten auf dieser Oberfläche deutliche Unterschiede zu den kalt mit HMDS beschichteten Substraten. Im Strompeak der Dünnschicht im Bereich geringerer Schichtdicken wird eine höhere Leitfähigkeit erzielt, darüber hinaus erfolgt die Umlagerung der Moleküle bei Erreichen höherer Schichtdicken deutlich vermindert. Der Wachstumsmodus wird hier also deutlicher von dem Lagenwachstum zu Beginn dominiert. Bei den kalt mit HMDS beschichteten Substraten wird nach dem Erreichen der maximalen Leitfähigkeit im Bereich hoher Schichtdicken (Sättigung bei 20 nm) nur noch ein auf 28 % des Maximalwertes abgefallener Strom erreicht. Bei den

heiß mit HMDS beschichteten Substraten werden im Bereich hoher Schichtdicken (Sättigung bei 20 nm) noch 86 % des zuvor erreichten Maximalwert des Stromes erreicht. Wie auf den kalt beschichteten Substraten ist auch hier ein geringer Anstieg des Stromes für Schichtdicken größer 20 nm zu erkennen.

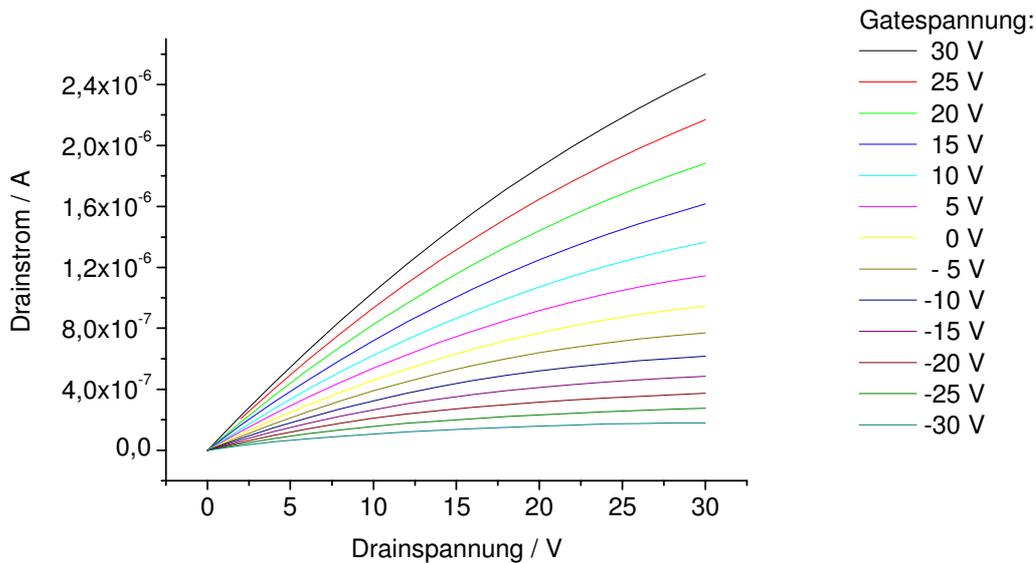


Abb. 54: Ausgangskennlinienfeld eines $F_{16}PcCu$ -Dünnschichttransistors (n-Kanal) mit HMDS vorbehandelter SiO_2 Oberfläche (Vorbehandlung von erhitztem SiO_2 , Subs 006)

Im Ausgangskennlinienfeld sieht man eine Aufspaltung sowohl für positive als auch für negative Gatespannungen, wieder ist die Schwellspannung stark ins negative verschoben. Man erkennt auch bei einer angelegten Gatespannung von 0 V eine beginnende Sättigung, was durch die negative Schwellspannung verursacht wird. Die Erhitzung der SiO_2 -Oberfläche vor der HMDS-Behandlung führt zu einer Erhöhung der Feldeffektbeweglichkeit um den Faktor 4 auf $\mu = 9,22 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/Vs$ im Vergleich zu unbehandelten Oberflächen.

Die im Vakuum erfolgende Reifung der $F_{16}PcCu$ -Dünnschicht erfolgt mit einer Zunahme von $7,35 \cdot 10^{-10} \text{ A}$ pro Stunde und liegt damit um eine Größenordnung höher als bei zuvor verwendeten vereinzelt Siliziumwafern mit thermischem Oxid. Eine Zunahme der Feldeffektbeweglichkeit wird dadurch allerdings nicht erreicht. Nach der Reifung wurde die Dünnschicht belüftet und eine um den Faktor 1,35 geringere Leitfähigkeit beobachtet. Die Feldeffektbeweglichkeit verschlechterte ebenfalls um denselben Faktor ($\mu = 6,88 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/Vs$). Bei einer erneuten Evakuierung der Kammer ist wiederum nur eine geringfügige Verbesserung der Feldeffektbeweglichkeit zu beobachten ($\mu = 7,21 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/Vs$).

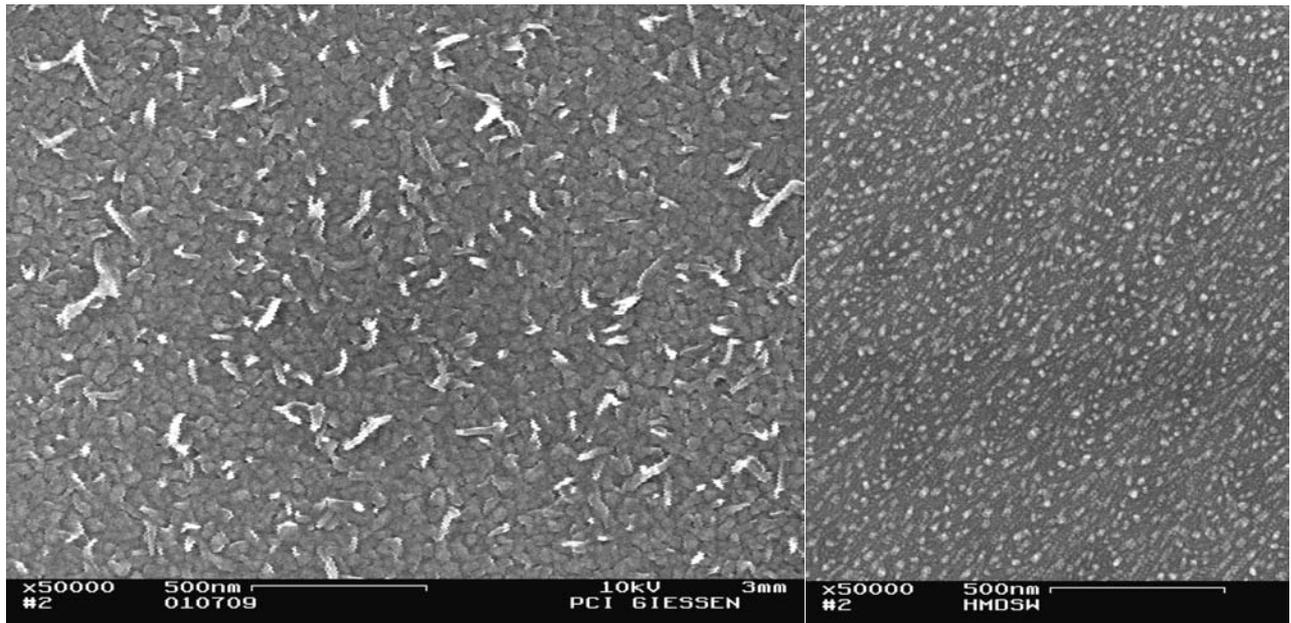


Abb. 55: SEM-Aufnahme einer $F_{16}PcCu$ -Dünnschicht (links) auf mit HMDS vorbehandelter SiO_2 -Oberfläche (HMDS Vorbehandlung von erhitztem SiO_2 , Subs 006) und einer unbedampften, vorbehandelten SiO_2 -Oberfläche (rechts)

In Abb. 55 erkennt man in guter Übereinstimmung mit der in Abb. 53 gezeigten Wachstumscharakteristik mit dominierendem Lagenwachstum, das die Morphologie an der Basis aus gut vernetzten, homogenen Strukturen besteht, auf denen größere Inseln gewachsen sind. Die Bildung von größeren Inseln steht damit im Einklang mit der Sättigung des Stromes für Schichtdicken größer 20 nm.

Eine Belichtung der $F_{16}PcCu$ -Dünnschicht führte zu einem Anstieg der Leitfähigkeit aufgrund einer Aktivierung von in Fallenzuständen lokalisierten Ladungsträgern (siehe Abb. 56).

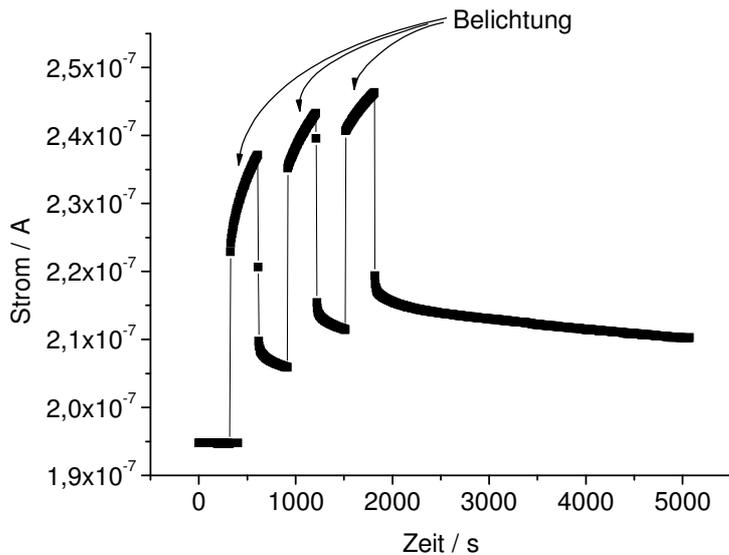


Abb. 56: Belichtung einer $F_{16}PcCu$ -Dünnschicht auf mit HMDS vorbehandelter SiO_2 -Oberfläche (Vorbehandlung auf erhitzter Oberfläche, Subs 006)

Der Prozess der Aktivierung der Fallenzustände setzt sich hierbei aus zwei verschiedenen Teilprozessen zusammen. Zum einen direkt aktivierte Fallenzustände mit kurzer Relaxationszeit, zum anderen eine metastabile Freisetzung von Ladungsträgern mit langer Einfangszeit. Man erkennt, dass nach der Belichtung der Prozess der Leitfähigkeitsabnahme auf das zuvor gemessene Niveau hierbei einen sehr langen Zeitraum in Anspruch nimmt.

Die Belichtung der aktiven Schicht des Feldeffekttransistors führt allerdings nicht zu einer Erhöhung der Feldeffektbeweglichkeit, die mit $\mu = 7,13 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/Vs$ annähernd gleich bleibt. Für die Substrate mit HMDS Behandlung der erhitzten SiO_2 -Oberflächen wurden schichtdickenabhängige Messungen der Feldeffektbeweglichkeit durchgeführt.

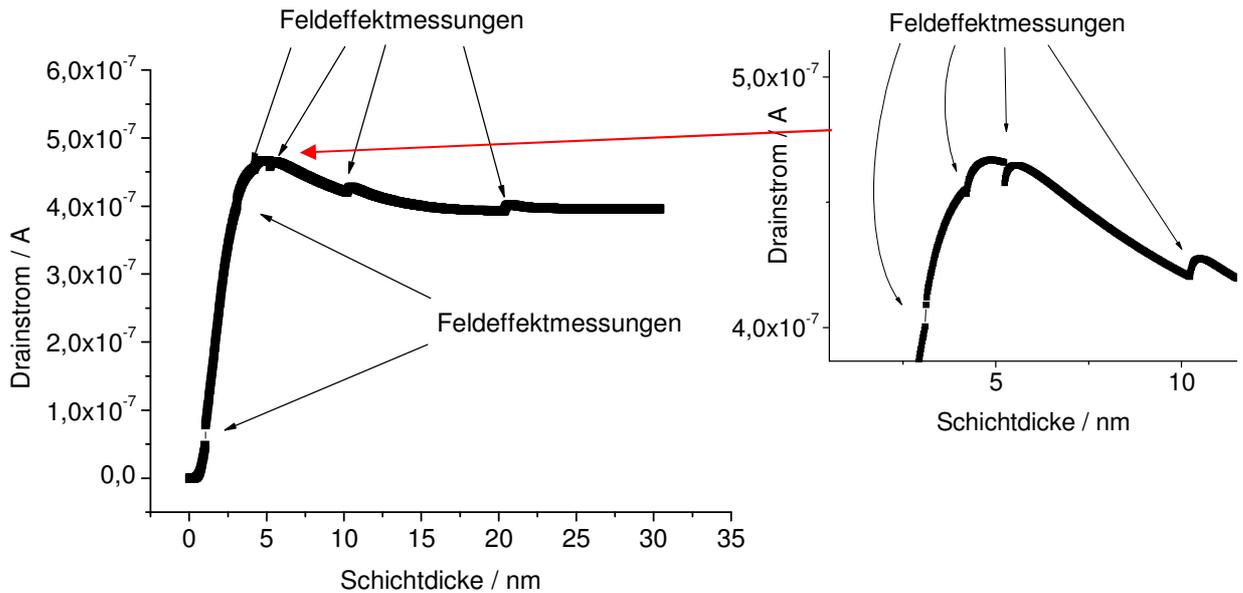


Abb. 57: Wachstumscharakteristik einer $F_{16}PcCu$ – Dünnschicht auf mit HMDS vorbehandeltem SiO_2 (Vorbehandlung auf erhitztem SiO_2 , Subs 007) mit schichtdickenabhängigen Feldeffektmessungen

Zur Durchführung der Feldeffektmessung bei definierten Schichtdicken wurde der Aufdampfvorgang bei verschiedenen Schichtdicken unterbrochen und anschließend wieder aufgenommen. Die Temperatur des Substrats ändert sich während der Unterbrechungen des Aufdampfvorgangs aufgrund des Messaufbaus nicht. Wie man in Abb. 57 sieht, wird trotz der Unterbrechungen der Messung der Wachstumscharakteristik durch die Feldeffektmessungen die Entwicklung der Leitfähigkeit aufgrund der gleich vorbehandelten Oberfläche qualitativ genau reproduziert (vergleiche Abb. 48). Die Unterbrechung des Aufdampfvorgangs wirkt sich allerdings kurzfristig auf die Leitfähigkeit der Dünnschicht aus und zwar je nach Phase dem dann vorliegenden Wachstumsmechanismus entsprechend. Bei einer Unterbrechung des Aufdampfvorgangs im Regime der Ausbildung von Monolagen durch Lagenwachstum bei 1 nm (und bei 3 nm) kommt es durch die Unterbrechung zu einem Anstieg der Leitfähigkeit aufgrund einer weiteren Verteilung der bereits aufgetragenen Moleküle auf der Oberfläche, da die Wechselwirkung zwischen der Oberfläche und den $F_{16}PcCu$ -Molekülen größer ist als die Wechselwirkung der Moleküle untereinander. Bei einer Unterbrechung im Bereich des Peaks der Leitfähigkeit bei 4 nm bzw. wesentlich ausgeprägter bei 5 nm führt die Unterbrechung zu einer Abnahme der Leitfähigkeit, da in diesem Regime des Schichtwachstums die Umorientierung der einzelnen Moleküle von Lagen in die Ausbildung von Kristallnadeln erfolgt und dieser Prozess auch beim Beenden des Aufdampfprozesses fortgeführt wird. Bei

größeren Schichtdicken im Bereich des Inselwachstums führt eine Unterbrechung des Aufdampfprozesses zu einer geringfügigen Erhöhung der Leitfähigkeit, da nach der Umlagerung der Moleküle in die energetisch günstigere Kristallstruktur ein Reifungsverhalten insbesondere bei fortdauernder Erwärmung des Substrats einsetzt. Der wieder beginnende Aufdampfprozess sorgt nach anfänglich unterstützender Anlagerung der Moleküle mit dem höheren Eintrag von kinetischer Energie schließlich wieder für die Herstellung der Schichtstruktur wie sie ohne Unterbrechung des Aufdampfprozesses vorliegen würde. Durch die Wiederaufnahme des Bedampfungsprozesses wird die Wachstumskurve in jedem Fall auf den für diese Oberfläche charakteristischen Verlauf zurückgeführt. Schon bei Erreichen einer nominellen Schichtdicke von 1 nm konnte ein Feldeffekt gemessen werden.

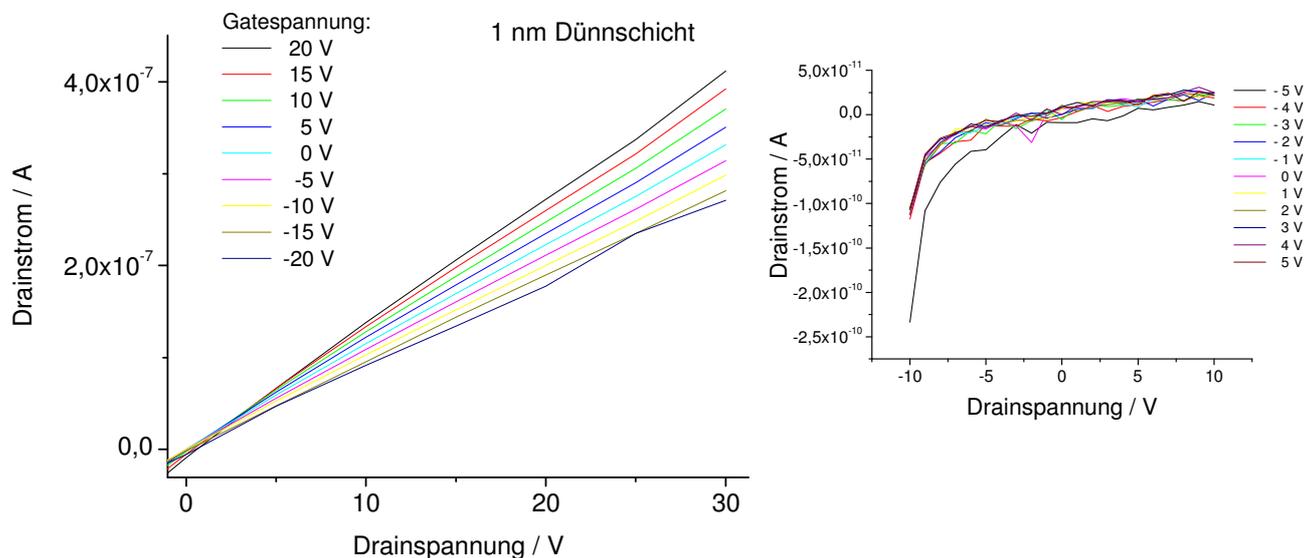


Abb. 58: Ausgangskennlinienfeld eines 1 nm F₁₆PcCu-Dünnschichttransistors (n-Kanal) mit HMDS vorbehandelter SiO₂ Oberfläche (Vorbehandlung von erhitztem SiO₂, Subs 007, links) und Ausgangskennlinienfeld des unbedampften Substrates (rechts)

Anhand des Ausgangskennlinienfeldes erkennt man, dass zu Beginn des Dünnschichtwachstums noch keine Sättigung des Drainstromes für die gezeigten Gate und Drainspannungen erreicht werden kann. Die Feldeffektbeweglichkeit ist in der 1 nm-Dünnschicht deutlich verringert und mit $\mu = 7,02 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ um eine Größenordnung kleiner als bei Dünnschichten auf den HMDS vorbehandelten SiO₂-Oberflächen von 30 nm Dicke. Der Leckstrom ist hierbei auch bei 1 nm Dicke der Dünnschicht zu vernachlässigen und liegt im Bereich der kapazitiven Aufladung (siehe Abb. 58, rechts). Bei einer Schichtdicke von 3 nm und für höhere Schichtdicken ist im Ausgangskennlinienfeld eine leichte Krümmung der

Geraden aufgrund einer beginnenden Abschnürung des Drainstromes bei angelegter Gatespannung zu erkennen.

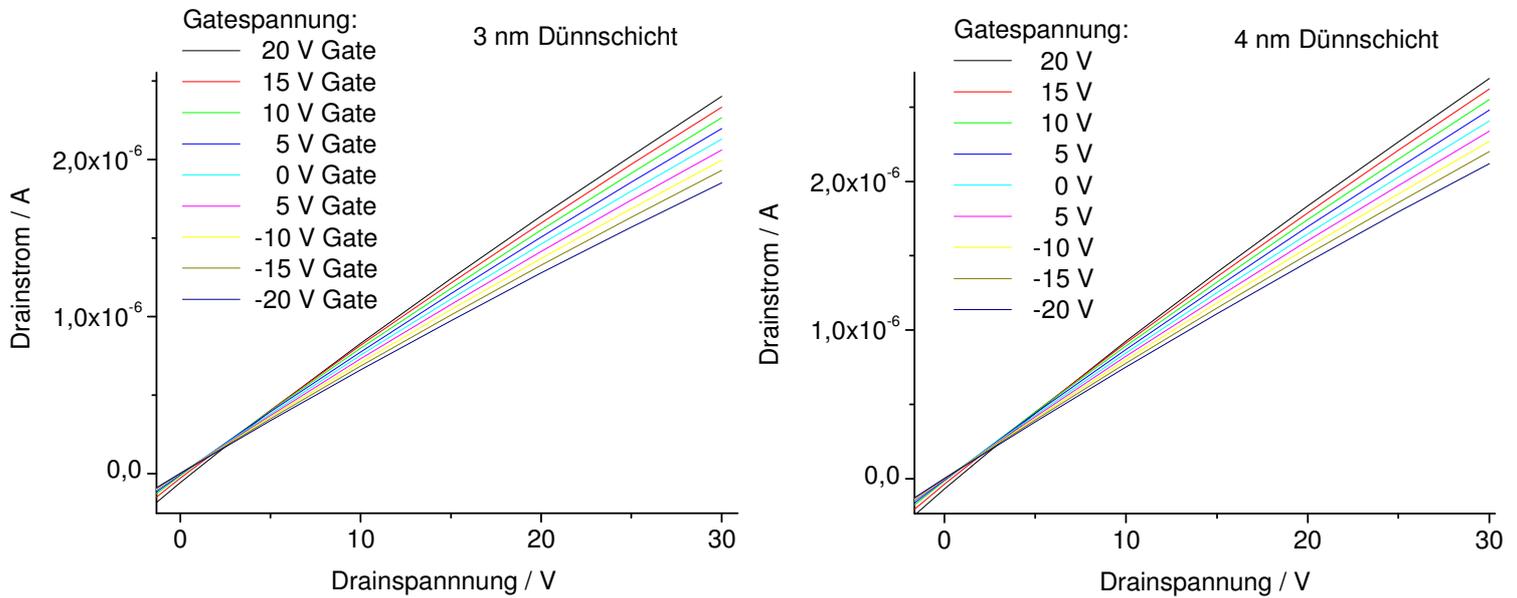


Abb. 59: Ausgangskennlinienfeld eines 3 nm (links) und eines 4 nm (rechts) F₁₆PcCu-Dünnschichttransistors (n-Kanal) mit HMDS vorbehandelter SiO₂ Oberfläche (Vorbehandlung von erhitztem SiO₂, Subs 007)

Insgesamt zeigt sich bei den bei verschiedenen Schichtdicken durchgeführten Feldeffektmessungen eine Abhängigkeit der Feldeffektbeweglichkeit von der Schichtdicke, welche der Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Schichtdicke folgt.

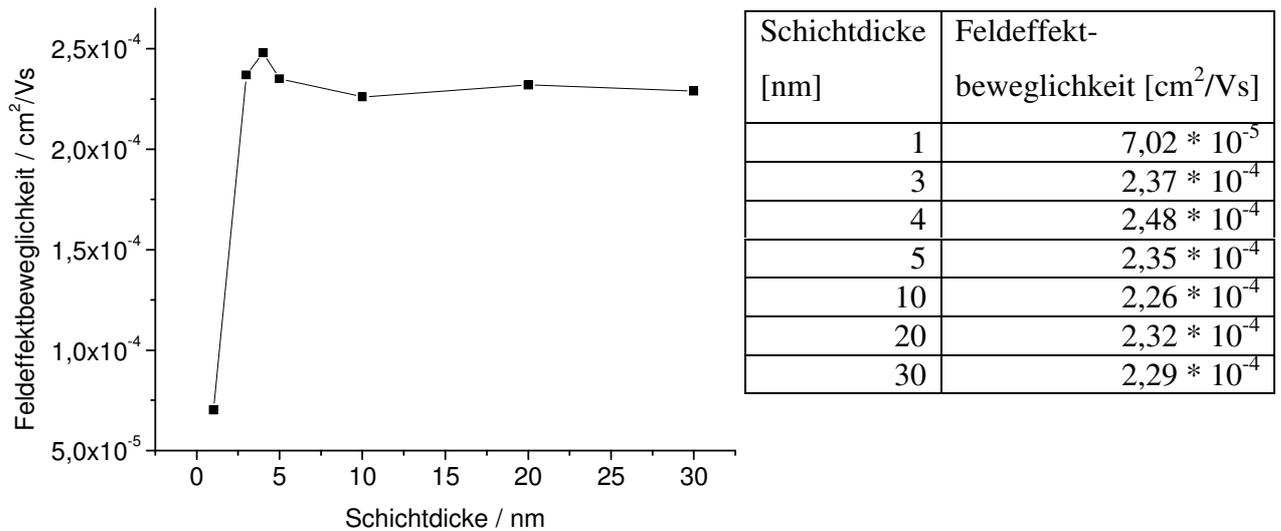


Abb. 60: Feldeffektbeweglichkeiten der verschiedenen Schichtdicken einer F_{16}PcCu -Dünnschicht auf mit HMDS vorbehandelter SiO_2 Oberfläche (Vorbehandlung von erhitztem SiO_2 , Subs 007)

Hier zeigt sich, dass die Feldeffektbeweglichkeit in der F_{16}PcCu -Dünnschicht auf dieser Oberfläche ein Maximum durchläuft, welches schon im Bereich von 4 nm erreicht wird. Eine Bedampfung mit weiterem Material führt nicht zu einer weiteren Zunahme sondern verringert in der Folge die Feldeffektbeweglichkeit auf einen stabilen Wert. Bei einem Vergleich der schichtdickenabhängigen Feldeffektbeweglichkeit mit der Wachstumscharakteristik in Abb. 57 fällt auf, dass der Peak hier schmaler ist, d. h. die Feldeffektbeweglichkeit nimmt etwas schneller ab als der Strom. Dies kann dadurch erklärt werden, dass das bei der Bedampfung abgeschiedene Material an der Oberfläche der F_{16}PcCu -Dünnschicht für eine Zunahme des Stroms sorgt, während die Umorientierung der unteren Schichten eine Abnahme des Stromes bewirkt. Da die Akkumulation hauptsächlich an der Grenzfläche zum Dielektrikum stattfindet, hat die Zunahme der Leitung an der F_{16}PcCu -Dünnschicht-Oberfläche einen geringeren Einfluss und der zweite Effekt tritt deutlicher zu Tage. Bei hohen Schichtdicken ist die erreichte Beweglichkeit um den Faktor 3 kleiner als bei einer ohne wiederholt erfolgende Feldeffektmessungen aufgedampften F_{16}PcCu -Dünnschicht. Zur Einordnung eines solchen Unterschieds sind weitere Messungen unter jeweils gleichen Bedingungen mit direkter Gegenüberstellung zu Messungen mit veränderten Parametern erforderlich. Neben einer statistischen Quantisierung ergibt sich hier auch die Frage, ob die Unterbrechungen des

Aufdampfvorgangs oder die wiederholten Messungen des Feldeffekts für den gemessenen Unterschied verantwortlich sind.

9.6 F₁₆PcCu auf HMDS-vorbehandeltem Waferoxid (20 h HMDS-Vorbehandlung aus der Gasphase)

Eine HMDS Vorbehandlung unter Stickstoffatmosphäre brachte bei auf 120° C erhitzten, passivierten Siliziumwafern eine größere Verbesserung der Transistoreigenschaften als die gleiche Vorbehandlung von passivierten Siliziumwafern bei Raumtemperatur. Um eine weitere Verbesserung der Silanisierung der SiO₂-Oberflächen zu erreichen, wurden die Wafer unter HMDS-Gasatmosphäre für 20 Stunden auf 350° C erhitzt.

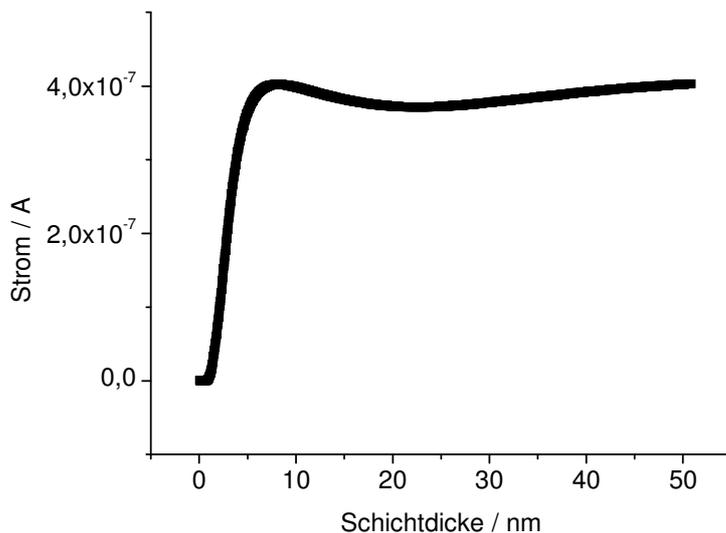


Abb. 61: Wachstumscharakteristik einer F₁₆PcCu – Dünnschicht auf mit HMDS vorbehandeltem SiO₂ (20h Vorbehandlung mit HMDS aus der Gasphase, Subs 008)

Beim Vergleich der Wachstumscharakteristik mit der bei der vorherigen Oberflächenbehandlung mit HMDS erzielten erkennt man, dass die maximale Leitfähigkeit nur noch geringfügig erhöht wird. Auffällig ist aber die fortgesetzte Tendenz, dass die HMDS-Behandlung der Abnahme der Leitfähigkeit nach Erreichen des Peaks bei geringen Schichtdicken entgegenwirkt. Beim Aufdampfen ist nur ein geringes Absinken des Stromes nach Erreichen der maximalen Leitfähigkeit bei 8,16 nm nomineller Schichtdicke zu

beobachten. Weiterhin ist die Zunahme des Stroms nach einem Durchlaufen eines Minimums bei 22,5 nm deutlich ausgeprägter als bei den vorherigen Siliziumsubstraten.

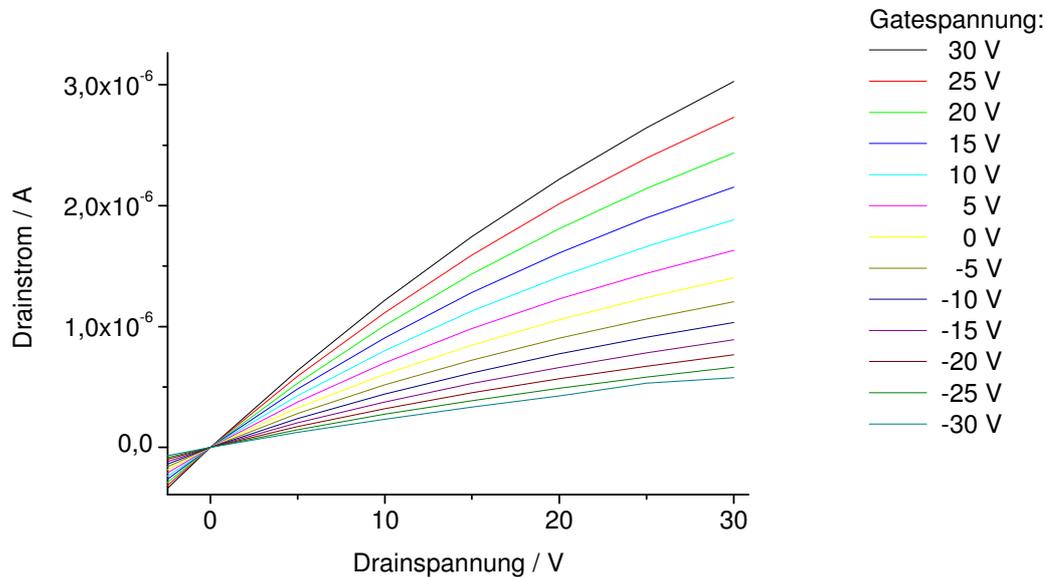


Abb. 62: Ausgangskennlinienfeld eines $F_{16}PcCu$ -Dünnschichttransistors (n-Kanal) mit HMDS vorbehandelter SiO_2 Oberfläche (20h Vorbehandlung mit HMDS aus der Gasphase, Subs 008)

Die Feldeffektbeweglichkeit erfährt durch die HMDS-Behandlung aus der Gasphase mit $\mu = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ eine weitere Verbesserung. Durch die insgesamt höhere Leitfähigkeit ist der Betrieb sowohl in Akkumulation als auch in Depletion mit annähernd der gleichen Beweglichkeit möglich. Im Unterschied zum idealen Feldeffekttransistor kommt es wie zuvor auch bei relativ hohen Spannungen über 20 V zu einer Zunahme des Drainstromes.

Die Reifung auf den aus der Gasphase mit HMDS vorbehandelten Substraten ist im Vergleich mit den per Spin-Coating vorbehandelten Substraten erhöht. Die Zunahme beträgt im Mittel $3,7 \cdot 10^{-9}$ A pro Stunde und liegt damit in der Größenordnung der Glassubstrate, ist allerdings um den Faktor 3 kleiner.

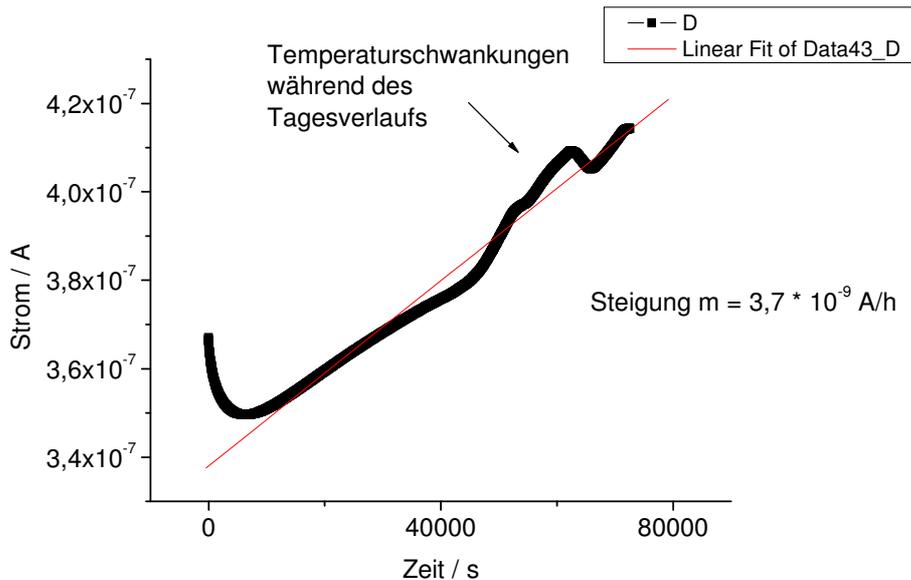


Abb. 63: Reifung einer $F_{16}PcCu$ -Dünnschicht auf mit HMDS vorbehandeltem SiO_2 (20h Vorbehandlung mit HMDS aus der Gasphase, Subs 008)

Die Reifung der $F_{16}PcCu$ -Dünnschicht im Hochvakuum im Bereich von 10^{-7} mbar resultiert neben einer Zunahme der Leitfähigkeit auch in einer geringen Zunahme der Feldeffektbeweglichkeit mit der Zeit. Bei einer Exposition der Dünnschicht an synthetischer Luft kommt es hingegen zu einer Abnahme der Feldeffektbeweglichkeit auf 39 % des im Hochvakuum gemessenen Wertes, die nur zum Teil reversibel ist. Bei einer erneuten Evakuierung der Vakuumkammer auf Hochvakuumniveau ist zwar eine Zunahme der Feldeffektbeweglichkeit zu beobachten, die vor der erfolgten Belüftung gemessene Feldeffektbeweglichkeit in der Dünnschicht kann jedoch nicht wieder erreicht werden. Die Leitfähigkeit bleibt nach der an der synthetischen Luft erfolgte Abnahme bei erneutem Evakuieren relativ stabil (siehe Abb. 64 rechts), es kommt hier nur zu einer vergleichsweise geringen, bei Erreichen des Hochvakuumniveaus sättigenden Zunahme. Auch hier kann das Ausgangsniveau der Leitfähigkeit durch erneutes Evakuieren nicht wieder erreicht werden.

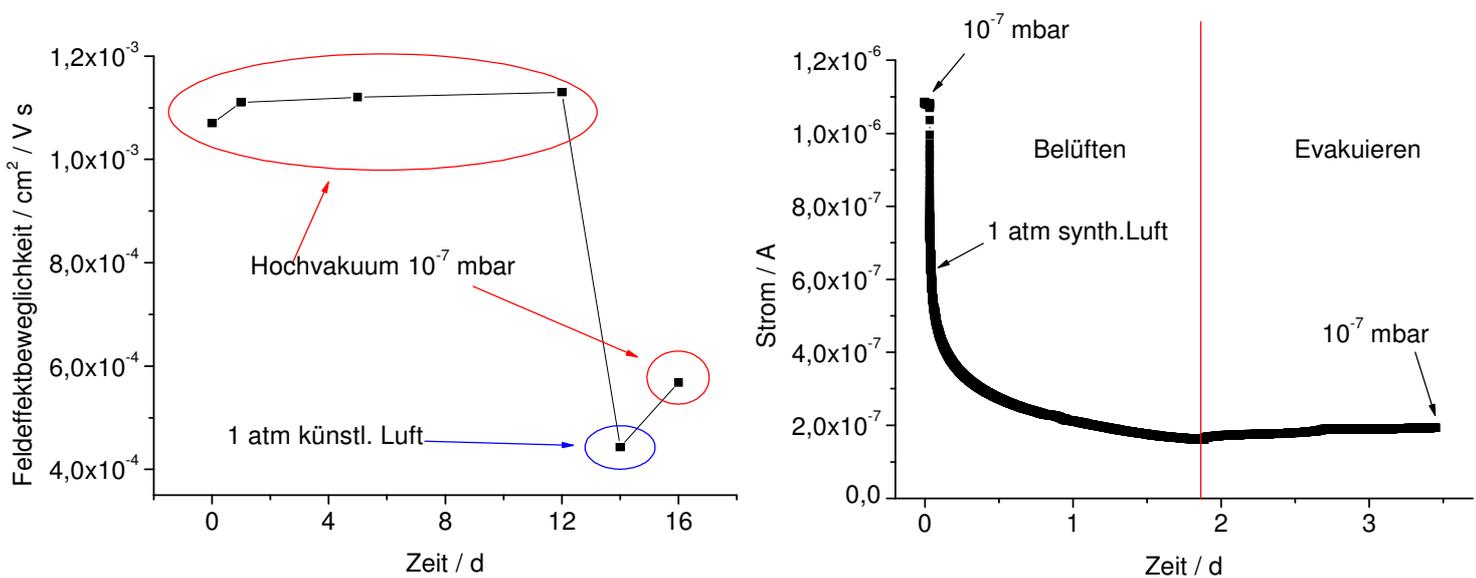


Abb. 64: Feldeffektbeweglichkeit (links) und Stromentwicklung (rechts) einer F₁₆PcCu-Dünnschicht auf mit HMDS vorbehandeltem SiO₂ (20h Vorbehandlung mit HMDS aus der Gasphase, Subs 008) bei Lagerung im Hochvakuum, an synthetischer Luft und nach erneutem Evakuieren

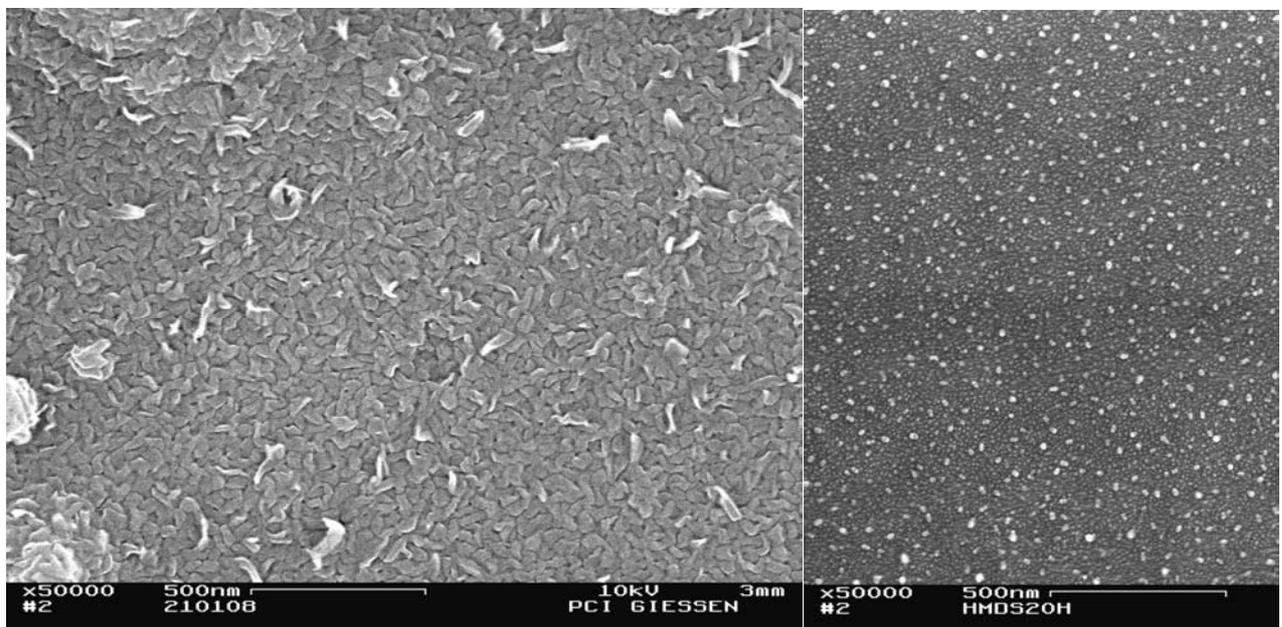


Abb. 65: Morphologie einer F₁₆PcCu-Dünnschicht (rechts) auf mit HMDS vorbehandelter SiO₂ Oberfläche (20 h HMDS Vorbehandlung aus der Gasphase, Subs 008), SEM-Aufnahme einer vorbehandelten SiO₂-Oberfläche (links)

Bei einem Vergleich der Morphologie der $F_{16}PcCu$ -Dünnschichten auf aus der Gasphase vorbehandelten Substraten fällt eine Entstehung größerer Gebilde auf (am auffälligsten links oben und unten im Bild), die sich aus kleineren Phthalocyaninstrukturen aufbauen, die wiederum ungeordneter und überlappender angeordnet sind als zuvor. Die unbedampfte thermische Siliziumoxidoberfläche unterscheidet sich bei einer SEM-Aufnahme auch bei 20-stündiger Vorbehandlung aus der Gasphase nicht wesentlich von einer unbehandelten Oberfläche.

9.7 Vergleich der Wachstumscharakteristiken und Morphologien der $F_{16}PcCu$ -Dünnschichten auf den verschiedenen anorganischen Oberflächen

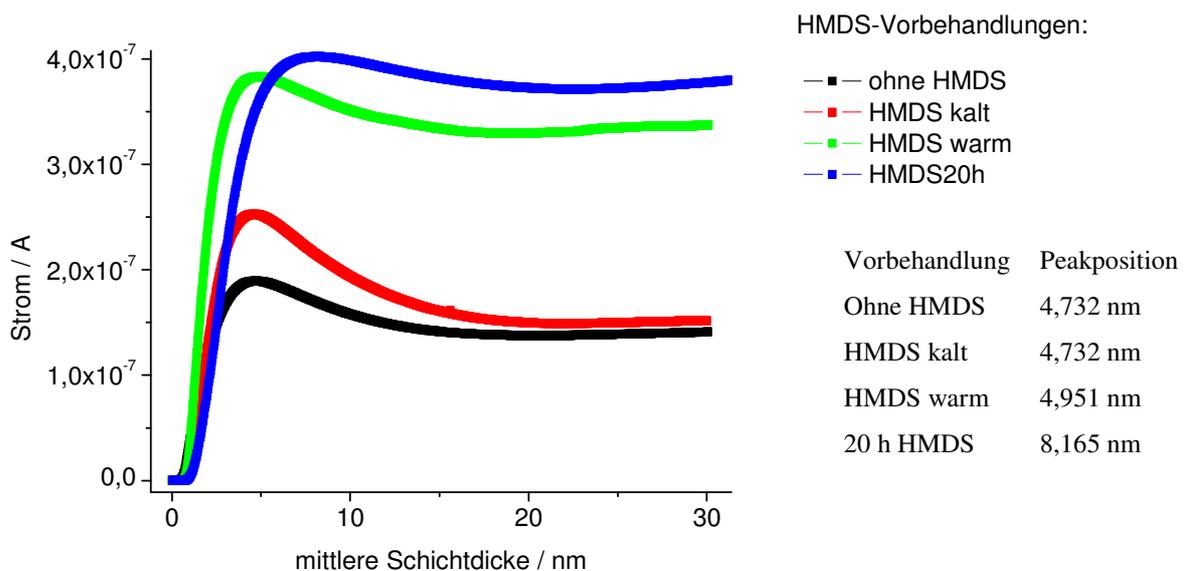


Abb. 66: Vergleich der Wachstumscharakteristiken von $F_{16}PcCu$ – Dünnschichten auf SiO_2 -Oberflächen mit den verschiedenen Oberflächenbehandlungen

Mit einer Verbesserung der Silanisierung der Siliziumdioxid-Oberfläche durch eine Intensivierung der Vorbehandlung mit HMDS nimmt die erzielte Leitfähigkeit in den $F_{16}PcCu$ -Dünnschichten kontinuierlich zu. Hier fällt zum einen auf, dass der Peak der Leitfähigkeit zu höheren Werten der Leitfähigkeit in den einzelnen Schichten hin verschoben wird, zum Anderen ist die Abnahme des Stroms in der Schicht nach dem Erreichen des Peaks der Leitfähigkeit verlangsamt und wesentlich geringer. Dies gilt insbesondere auch für den

Vergleich der Wachstumscharakteristiken „ohne HMDS“ und „HMDS warm“ für die in Abb. 66 kaum qualitative Unterschiede erkennbar sind. Wenn man die Wachstumskurve „ohne HMDS“ allerdings mit dem Faktor 2 multipliziert, um die Strompeaks auf dasselbe Niveau zu legen, ist der Unterschied deutlich erkennbar (siehe Abb. 67). Die Schichtdickenvariation des Peaks ist bei den mit Spin-Coating vorbehandelten Substraten (HMDS warm, HMDS kalt) und den unbehandelten Substraten (ohne HMDS) sehr gering. Bei der aus der Gasphase erfolgten Oberflächenbehandlung hingegen ist der Peak der Leitfähigkeit zu einer höheren Schichtdicke hin verschoben (siehe Tabelle Abb. 66). Dieser Effekt stellt sich hierbei auf SiO₂-Oberflächen ein, die bei SEM-Aufnahmen keinen signifikanten Unterschied der Oberfläche zeigen (vgl. Abb. 55, Abb. 65 zuvor).

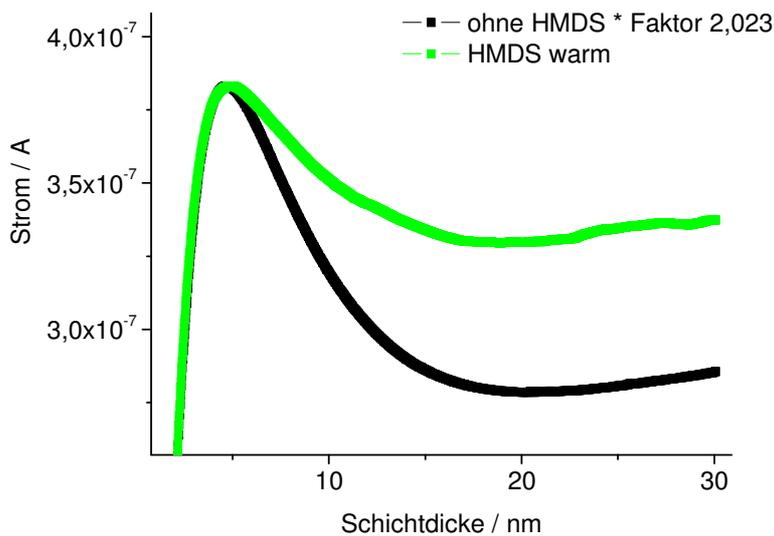


Abb. 67: Qualitativer Vergleich der Wachstumscharakteristiken einer F₁₆PcCu – Dünnschicht auf unbehandelter SiO₂-Oberfläche und auf einer bei 120°C mit HMDS vorbehandelten SiO₂-Oberfläche

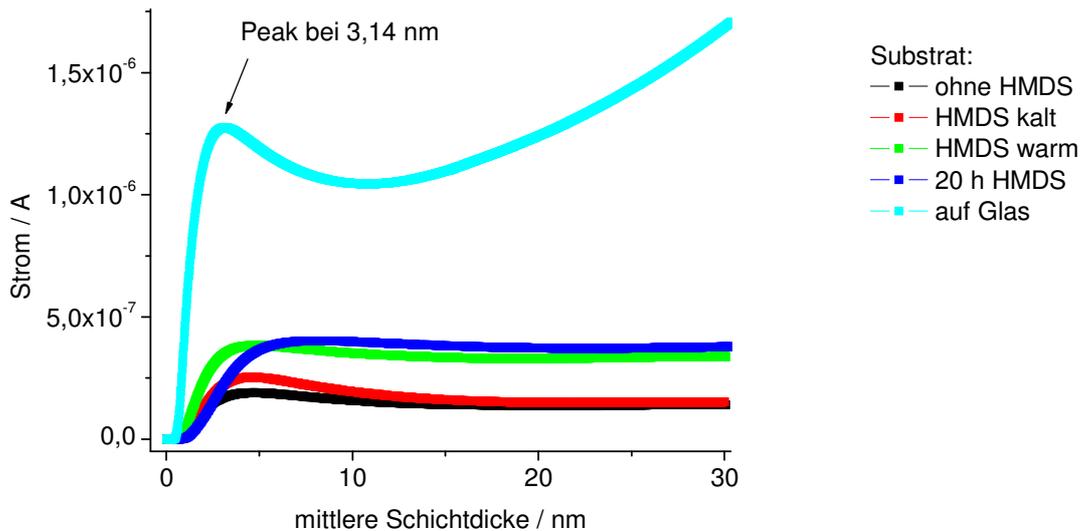


Abb. 68: Vergleich der Wachstumscharakteristiken von $F_{16}PcCu$ – Dünnschichten auf den verschiedenen vorbehandelten SiO_2 -Oberflächen mit der Wachstumscharakteristik einer $F_{16}PcCu$ – Dünnschicht auf Glas

Die auf den Glassubstraten erzielten Leitfähigkeiten konnten auf den thermischen Oxidschichten der Siliziumwafer nicht erreicht werden. Die HMDS Behandlung führte zwar zu einer Verbesserung der Leitfähigkeit, die gemessenen Ströme in den $F_{16}PcCu$ -Dünnschichten auf den Glassubstraten übertrafen allerdings auch die Ströme in den auf vorbehandelten SiO_2 -Substraten gewachsenen Schichten um eine Größenordnung. Da auch bei den sehr geringen Schichtdicken vor dem Erreichen des Peaks der Leitfähigkeit deutlich größere Ströme gemessen werden konnten, ist es wahrscheinlich, dass die auf dieser Oberfläche gewachsenen $F_{16}PcCu$ -Dünnschichten auch eine höhere Feldeffektbeweglichkeit aufweisen als die auf den HMDS vorbehandelten Substraten gewachsenen Schichten. Der Strompeak ist auf Glas im Vergleich zu $F_{16}PcCu$ -Dünnschichten auf thermischem Waferoxid interessanterweise zu niedrigeren Schichtdicken verschoben. Auffällig ist auch das die Stromabnahme nach Erreichen des Peaks schon bei etwa 10 nm beendet ist, wobei dies auf thermischen Waferoxid erst bei einer doppelt so hohen Schichtdicke der Fall ist. Ein weiterer Unterschied ist der erneut erfolgende starke Anstieg des Stroms bei hohen Schichtdicken, der auf thermischem Waferoxid nicht gefunden werden kann.

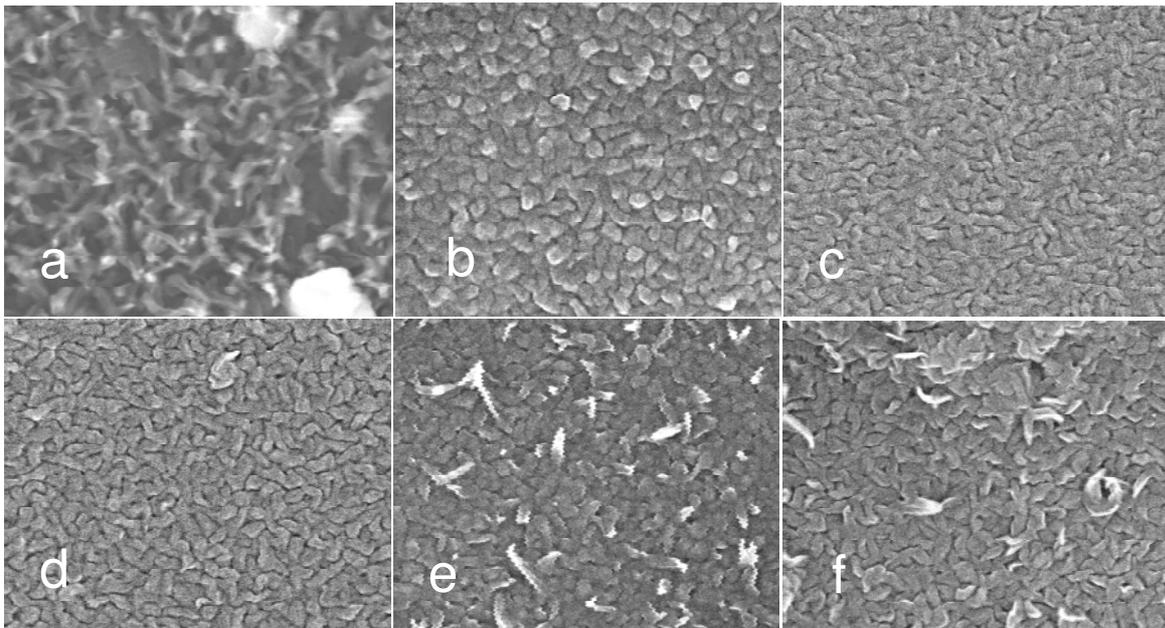


Abb. 69: Vergleich der SEM-Aufnahmen (Vergrößerung 50000 x) der Morphologien von $F_{16}PcCu$ – Dünnschichten auf Glas (a) und den verschiedenen vorbehandelten SiO_2 -Oberflächen: photolithografisch vorbehandeltes SiO_2 (b), unbehandeltes thermisches Waferoxid (c), bei Raumtemperatur per Spincoating mit HMDS vorbehandeltes Waferoxid (d), bei $120^\circ C$ per Spincoating mit HMDS vorbehandeltes Waferoxid (e), bei $300^\circ C$ 20 h aus der Gasphase vorbehandeltes Waferoxid (f)

Bei einem Vergleich der unterschiedlichen Schichtmorphologien fällt auf, dass die auf Glas gewachsene Dünnschicht eine ausgeprägte Nadelbildung aufweist. Diese quervernetzten Nadeln sind hierbei ein Zeichen für ausgeprägtes Kristallwachstum. Diese Schichtmorphologie wurde auch zuvor schon bei $F_{16}PcZn$ auf Glas gefunden, wobei auch in diesem Falle eine hohe Leitfähigkeit gemessen wurde¹⁶¹. Für $F_{16}PcZn$ -Dünnschichten konnte auf den Chipoberflächen in der Folge für $F_{16}PcZn$ gar keine Leitung von elektrischem Strom gemessen werden. Die Leitfähigkeit von $F_{16}PcCu$ -Dünnschichten auf den Chipoberflächen ist hier im Vergleich zu der auf Glasoberflächen um mehrere Zehnerpotenzen erniedrigt und stimmt gut mit der Morphologie größerer, schlecht vernetzter, runder Inseln überein. Auf unbehandeltem Waferoxid ist eine bessere Quervernetzung länglicher Inseln zu beobachten, welche mit einer erhöhten Leitfähigkeit der $F_{16}PcCu$ -Dünnschicht einhergeht. Eine Vorbehandlung des thermischen Waferoxids mit HMDS bei Raumtemperatur beeinflusst die Morphologie der Schicht kaum. Die sehr ähnliche Morphologie führt auch quantitativ am Ende des Aufdampfvorgangs zu einer fast identischen Leitfähigkeit. Die länglichen, quervernetzten Inseln sind im Vergleich zur unbehandelten SiO_2 -Oberfläche ein wenig größer

(der Maßstab ist bei allen gezeigten SEM-Aufnahmen identisch). Im Hinblick auf die Wachstumscharakteristik ist dies eine Folge des am Anfang des Bedampfungsvorgangs stärker ausgeprägten Lagenwachstums. Eine Vorbehandlung des erhitzten thermischen Waferoxids mit HMDS führt zu einer Verringerung der Segmentierung in einzelne Inseln und zu einer Verstärkung der Überlappung der Strukturen. Eine Behandlung des Waferoxids mit HMDS aus der Gasphase setzt diesen Trend fort, zusätzlich ist die Ausbildung einer „Sekundärstruktur“ zu beobachten, die Unordnung nimmt mit steigender Überlappung der länglichen Inseln zu. Die Vernetzung der Inseln nimmt also mit der Silanisierung des Waferoxids zu.

Substrat	Peakleitfähigkeit [S cm ⁻¹]	Leitfähigkeit bei 30 nm [S cm ⁻¹]	Feldeffekt- beweglichkeit bei 30 nm [cm ² /Vs]	Reifung [A/h]	Morphologie
Glas	1,24*10 ⁻³	4,50 * 10 ⁻⁴	-	8,5*10 ⁻⁹	a
Waferoxid Photolithografie	-	1,71 * 10 ⁻⁶	1,13 * 10 ⁻⁴	9,8*10 ⁻¹¹	b
Waferoxid unbehandelt	3,22*10 ⁻⁴	3,76 * 10 ⁻⁵	2,3 * 10 ⁻⁴	8,0*10 ⁻¹¹	c
Waferoxid HMDS kalt	4,42*10 ⁻⁴	4,04 * 10 ⁻⁵	6,34 * 10 ⁻⁴	6,7*10 ⁻¹¹	d
Waferoxid HMDS warm	6,31*10 ⁻⁴	8,99 * 10 ⁻⁵	9,22 * 10 ⁻⁴	7,4*10 ⁻¹⁰	e
Waferoxid 20 h HMDS	3,94*10 ⁻⁴ (5,94*10 ⁻⁴)	1,01 * 10 ⁻⁴	1,1 * 10 ⁻³	3,7*10 ⁻⁹	f

Tabelle 3: Eigenschaften der F₁₆PcCu-Dünnschichten auf den untersuchten anorganischen Oberflächen

Bei der Peakleitfähigkeit in Tabelle 3 ist die Leitfähigkeit im Strompeak angegeben, die gleichzeitig mit einer Ausnahme auch die maximale Leitfähigkeit darstellt. Bei der F₁₆PcCu-Dünnschicht auf Waferoxid mit Vorbehandlung aus der Gasphase wurde hingegen bei einer Schichtdicke von 4,79 nm eine höhere Leitfähigkeit gefunden als im Strompeak, diese wurde in Klammern angegeben. Der Anstieg des Stromes nach dieser Schichtdicke erfolgt somit zu langsam, als dass eine Verminderung der Leitfähigkeit durch das Ansteigen der Schichtdicke

vermieden werden könnte. Des Weiteren fällt die vergleichsweise sehr geringe Leitfähigkeit einer $F_{16}PcCu$ -Dünnschicht auf Waferoxid mit photolithografischer Vorbehandlung auf. Die Leitfähigkeit ist hier um eine Größenordnung gegenüber unbehandeltem Waferoxid verringert, während die Feldeffektbeweglichkeit nur um den Faktor 2 verringert ist. Dieser Unterschied kann durch die Dünnschichtmorphologie (Abb. 41, Abb. 69 b) erklärt werden. Hier sieht man gut voneinander abgegrenzte Inseln, die nur an der Basis vernetzt sind. Eine Akkumulation der Ladungsträger durch die Gatespannung an der Basis führt dementsprechend zu einem vergleichsweise starken Anstieg des Stroms. Dieser Effekt kann die Auswirkungen der unvorteilhaften Morphologie allerdings nicht vollständig kompensieren, so dass auf dieser Oberfläche die kleinste Feldeffektbeweglichkeit gemessen wird. Insgesamt ergibt sich, dass bei einer Änderung der Adhäsionsenergie der Moleküle an der Depositionsoberfläche durch unterschiedliche Vorbehandlungen eine Veränderung der Morphologie und der elektrischen Eigenschaften gefunden werden kann. Beim Vergleich mit einem PMMA-Gatedielektrikum (siehe Abschnitt 10.3) als ebenfalls elektrisch passive Depositionsoberfläche und durch den Einfluss der HMDS-Vorbehandlung auf die Molekülkopplung (siehe Abschnitt 11) zeigt sich der dominierende Einfluss der Dünnschichtstruktur. Hierfür spricht auch der gefundene ambipolare Ladungstransport bei $PcZn$ -Dünnschichten auf nicht vorbehandeltem Waferoxid (SiO_2), der eine geringe Anzahl von Elektronenfallen auf der dielektrischen Oberflächen anzeigt (siehe Abschnitt 14).

10 Elektrische Charakterisierung von $F_{16}PcCu$ auf organischen Dielektrika

10.1 $F_{16}PcCu$ auf PMMA

Um eine möglichst dünne und gleichmäßige PMMA-Schicht zu erhalten, wurde PMMA aus einer Lösung per Spincoating auf das thermische Oxid eines Siliziumwafers aufgebracht. Anschließend wurden Silberkontakte durch einen Sputterprozess aufgebracht (siehe Abschnitt 8.1). Die so erhaltene Bottom-Contact Transistorstruktur wurde im Hochvakuum mit $F_{16}PcCu$ bedampft. Die erhaltene Wachstumscharakteristik ist in Abb. 70 gezeigt.

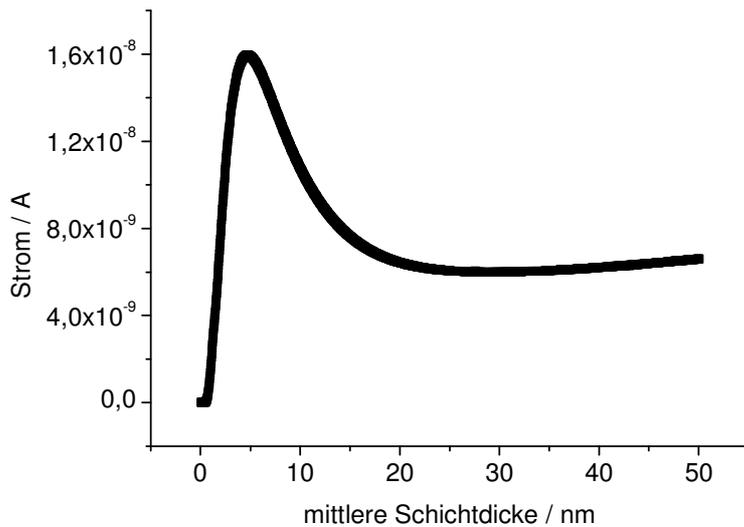


Abb. 70: Wachstumscharakteristik einer $F_{16}PcCu$ – Dünnschicht auf PMMA (Doppelschicht-Dielektrikum: PMMA auf thermischem Waferoxid, Subs 009)

Die PMMA-Beschichtung führt im Vergleich zu einer $F_{16}PcCu$ -Dünnschicht auf unbehandeltem thermischem Waferoxid zu einer Erniedrigung der Leitfähigkeit um eine Größenordnung. Der Peakstrom beträgt auf PMMA $1,595 \cdot 10^{-8}$ A, wobei der Strom bis zur Schichtdicke von 30 nm um 62,44 % auf $5,991 \cdot 10^{-9}$ A abnimmt. Bei der unbehandelten Oxidoberfläche nimmt der Strom in der $F_{16}PcCu$ -Dünnschicht hingegen nur um 27,63 % ab. Der Peak der Leitfähigkeit zu Beginn wird bei 4,7 nm erreicht, die Lage des Peaks wird durch die PMMA-Schicht also nicht verschoben (siehe Tabelle in Abb. 66).

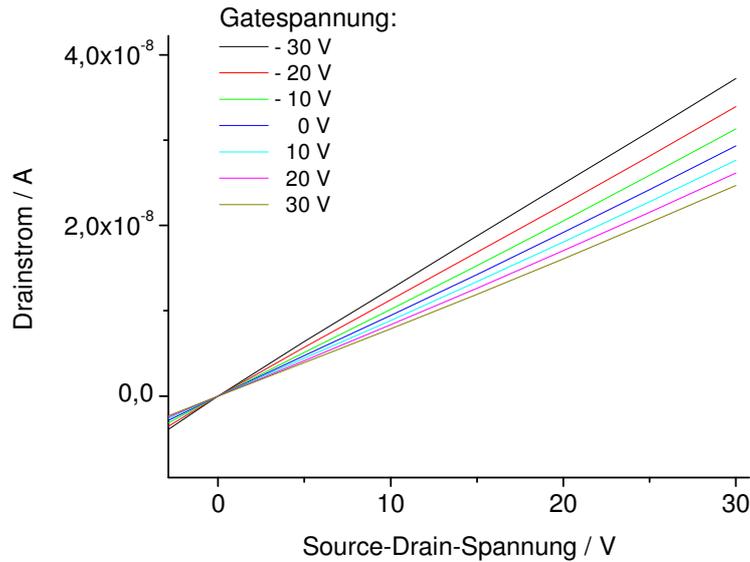


Abb. 71: Ausgangskennlinienfeld eines F₁₆PcCu – Dünnschicht - Transistors mit Doppelschicht-Dielektrikum: PMMA auf thermischem Waferoxid (Subs 009)

Auch auf PMMA zeigt die F₁₆PcCu-Dünnschicht deutlich selbstleitendes Verhalten, welches mit einer negativen Threshold Voltage V_T einhergeht. Im Gegensatz zum Ausgangskennlinienfeld eines Transistors mit rein anorganischem Dielektrikum konnte in der F₁₆PcCu-Dünnschicht auf PMMA keine Abschnürung des Drainstromes durch Anlegen einer Gatespannung im gezeigten Bereich erzielt werden. Auch für Drainspannungen bis 30 V bleibt das Ausgangskennlinienfeld trotz der relativ hohen Spannungen im linearen Bereich. Die Feldeffektbeweglichkeit ist mit $1,35 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ um eine Zehnerpotenz niedriger als auf thermischem Siliziumoxid ohne organische Beschichtung.

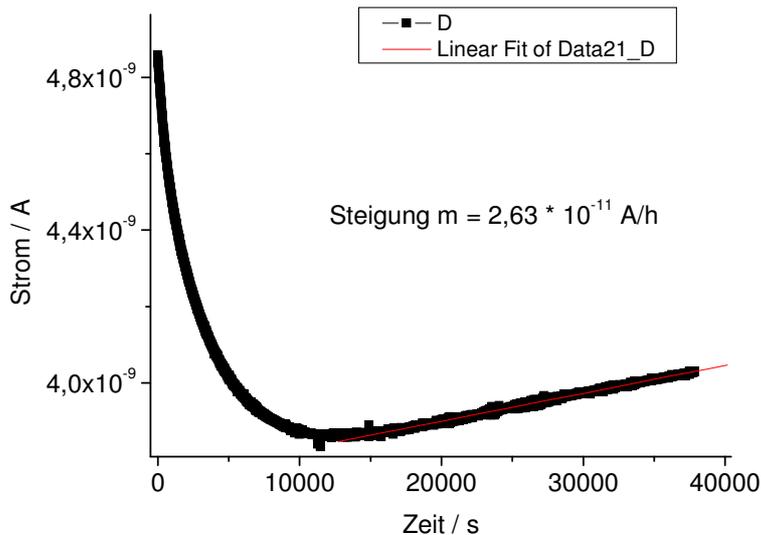


Abb. 72: Reifung einer $F_{16}PcCu$ – Dünnschicht auf PMMA (Subs 009)

Nach Beenden des Aufdampfvorgangs und Abkühlen der Halbleiterschicht, welches mit einem Absinken des Stroms in der Halbleiterschicht verbunden ist, kommt es auch auf PMMA zu einer Zunahme des Stromes in der Halbleiterschicht mit der Zeit. Mit $2,63 \cdot 10^{-11}$ A pro Stunde ist die Zunahme des Stromes jedoch um den Faktor vier geringer als auf den unbeschichteten SiO_2 -Oberflächen. Die Zunahme erfolgt nach 12680 Sekunden, bei unbeschichtetem SiO_2 nach 10680 s. Nach Lagerung der $F_{16}PcCu$ -Dünnschicht im Hochvakuum kann eine leichte Zunahme der Feldeffektbeweglichkeit auf $1,63 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/Vs$ gemessen werden (siehe Abb. 73). Bei einer Bestimmung der Threshold Voltage ergibt sich bei einer linearen Extrapolation der Transfercharakteristik im negativen Gatespannungsbereich bis 10 V bei einer Drainspannung von einem Volt eine Schwellspannung U_{th} von -119 V. Diese Schwellspannung ist deutlich geringer als die zuvor auf der unbeschichteten Waferoxidoberfläche auf die gleiche Weise bestimmte Schwellspannung von -19 V. Allerdings stellt sich hier auch wieder die Frage nach dem Konzept der Schwellspannung bei eigenleitendem Transport. Bei Anlegen von negativen Gatespannungen wird bei einer Erhöhung der Gatespannung keine lineare Verringerung des Drainstroms sondern eine asymptotisch kleiner werden Verringerung des Drainstroms gefunden. Bei einer linearen Tangente im Bereich von -30 bis -40 V Gatevoltage ergibt sich dementsprechend bei einer Extrapolation eine Schwellspannung von -196 V. Dieses Verhalten spricht neben einer Depletion von Majoritätsladungsträgern für eine zunehmende Akkumulation von Minoritätsladungsträgern, die der Abnahme des Drainstromes entgegenwirkt. Somit ist es fraglich, ob die Leitung der Dünnschicht durch Anlegen einer

negativen Gatespannung überhaupt unterdrückt werden kann, bevor es wieder zu einem Anstieg des Stroms durch Akkumulation von Minoritätsladungsträgern kommt (siehe hierzu auch Abschnitt 14.1)

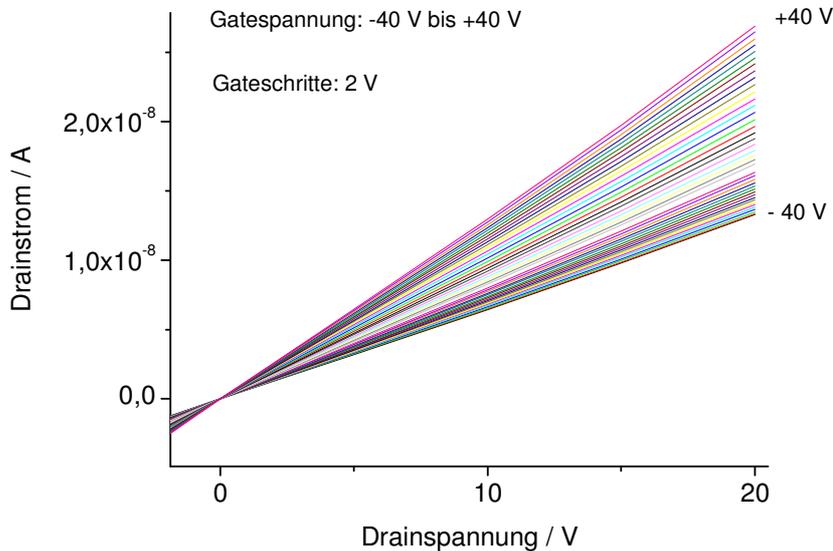


Abb. 73: Ausgangskennlinienfeld eines F₁₆PcCu – Dünnschicht - Transistors mit Doppelschicht-Dielektrikum: PMMA auf thermischem Waferoxid nach einem Tag Lagerung im Hochvakuum (Subs 009)

Im Ausgangskennlinienfeld ist zu erkennen, dass bei einer Drainspannung von 20 V nicht nur keine Sättigung auftritt, sondern dass auch eine leicht überlineare Zunahme des Stromes gemessen werden kann. Dies spricht für eine Aktivierung von zuvor in Fallenzuständen lokalisierten Elektronen für höhere Source-Drain-Spannungen (Raumladungsbegrenzung)⁷⁰. Bei einer Messung in Depletion ist die Aufspaltung der Messkurven insgesamt etwas geringer, als bei einer Messung in Akkumulation. Die Eigenleitung kann auch mit einer angelegten Gatespannung von -40 V nicht unterdrückt werden. Bei einer Lagerung der F₁₆PcCu-Dünnschicht im Hochvakuum für eine Woche kann eine geringe Zunahme der Feldeffektbeweglichkeit gefunden werden. Die Zunahme des Feldeffektes um $2,8 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei einem Tag Lagerung im Hochvakuum ist relativ gering. Die Zunahme auf diesem Niveau zeigt aber den Zusammenhang der Leitfähigkeitssteigerung nach dem Abkühlen der Schicht mit der gemessenen Feldeffektbeweglichkeit. Dies spricht für eine geringfügige morphologische Veränderung (Reifung) der Dünnschicht mit der Zeit. Beim Begasen der Dünnschicht mit synthetischer Standardluft kann man einen deutlichen Abfall der Leitfähigkeit messen.

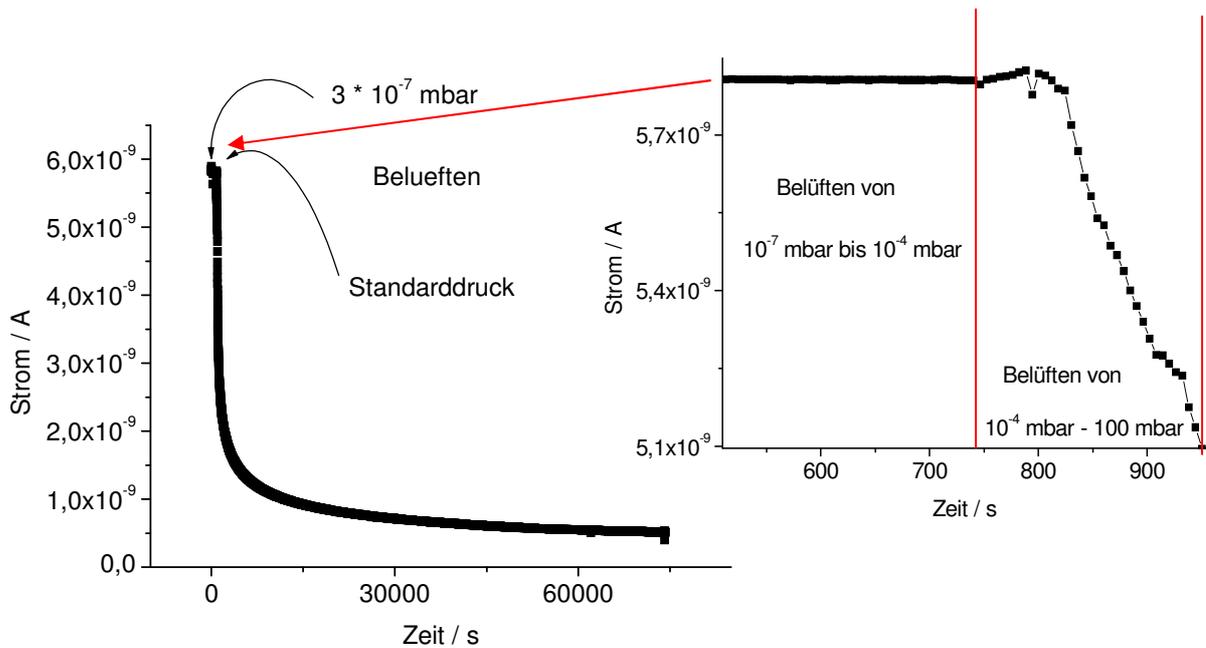


Abb. 74: Begasen einer $F_{16}PCCu$ -Dünnschicht auf PMMA mit synthetischer Luft (Subs 009)

Die Verringerung der Leitfähigkeit der $F_{16}PcCu$ -Dünnschicht erfolgt in relativ großen Zeiträumen. Wie man an den Sättigungsbestrebungen des Stroms sieht, ist dieser Prozess auch nach 74000 s (1 Tag = 86400 s) nicht vollkommen zum Abschluss gekommen. Bei der Belüftung sieht man im Bereich zwischen 10^{-7} mbar und 10^{-4} mbar keine Veränderung der Leitfähigkeit der Dünnschicht. Ab 10^{-4} mbar lässt sich zuerst ein geringer Anstieg des Stromes messen, analog zu der Belüftung einer noch nicht auskristallisierten $F_{16}PcCu$ -Dünnschicht auf Glas (siehe Abb. 29). Ab einem Erreichen von 10^{-1} mbar Druck kommt es hingegen zu einer starken Abnahme der Leitfähigkeit, die sich auch nach Erreichen des Normaldrucks weiter fortsetzt. Der Normaldruck wurde in dieser Messung nach 985 Sekunden erreicht.

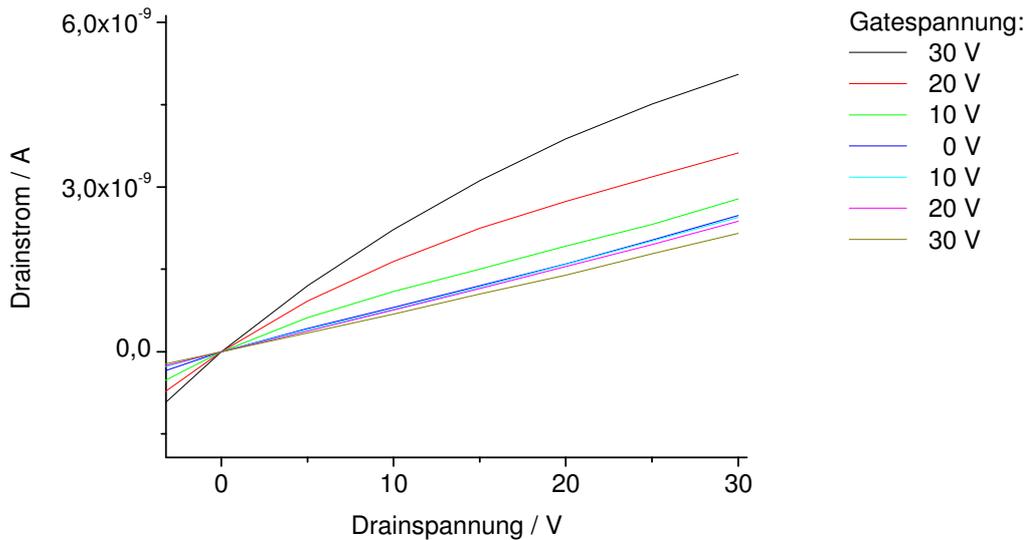


Abb. 75: Ausgangskennlinienfeld eines $F_{16}PCCu$ -Dünnschichttransistors mit $PMMA-SiO_2$ -Doppelschichtdielektrikum ($F_{16}PcCu$ auf $PMMA$, Subs 009) an synthetischer Luft

Beim Ausgangskennlinienfeld des $F_{16}PcCu$ -Dünnschichttransistors nach Belüften mit synthetischer Luft, sind zwei Veränderungen der Charakteristik auffällig. Zum einen ist hier ganz klar ein beginnendes Sättigungsverhalten des Feldeffekts für hohe Drainspannungen erkennbar, zum anderen ist die Aufspaltung bei einer Messung des Feldeffekts in Akkumulation im Vergleich zu der Aufspaltung bei einer Messung in Depletion deutlich größer als bei den Messungen im Hochvakuum zuvor. Die Feldeffektbeweglichkeit gemessen in Akkumulation ist an Luft mit $\mu = 6,51 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ um den Faktor zwei kleiner als unter Hochvakuum. In Depletion ist mit $6,84 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ nur noch eine um eine Zehnerpotenz verkleinerte Feldeffektbeweglichkeit messbar. Dies spricht dafür, dass durch die Dotierung mit Sauerstoff die Akkumulation von Löchern bei einer negativen Gatespannung verbessert wurde und die Depletion der Elektronen dadurch verstärkt kompensiert wird. Die zu erkennende beginnende Abschnürung des Leitungskanals bei hohen Drainspannungen zeigt zudem die Verringerung der Elektronen durch die Dotierung mit Sauerstoff, da hier keine Raumladungsbegrenzung mehr gefunden werden kann. Dies bedeutet, dass die Morphologie der Dünnschicht nun für den Transport der verbleibenden Ladungsträger ausreicht und die zuvor spannungsaktivierten Ladungsträger in der belüfteten Schicht nun nicht mehr zur Verfügung stehen. Da die beginnende Abschnürung zuvor bei gleichen Kontakten auf HMDS vorbehandeltem Waferoxid im Hochvakuum gefunden werden konnte und dort um zwei Größenordnungen höhere Ströme gemessen wurden, zeigt sich, dass die

Raumladungsbegrenzung und damit auch die strukturellen Fallenzustände in einer $F_{16}PcCu$ -Dünnschicht auf PMMA deutlich ausgeprägter sind.

Bei einer Belichtung der $F_{16}PcCu$ -Dünnschicht ist eine Aktivierung von Ladungsträgern aus Fallenzuständen erkennbar, allerdings unterscheidet sich das Verhalten einer $F_{16}PcCu$ -Dünnschicht auf PMMA hierbei deutlich von dem Verhalten einer $F_{16}PcCu$ -Dünnschicht auf mit HMDS vorbehandeltem, thermischen SiO_2 .

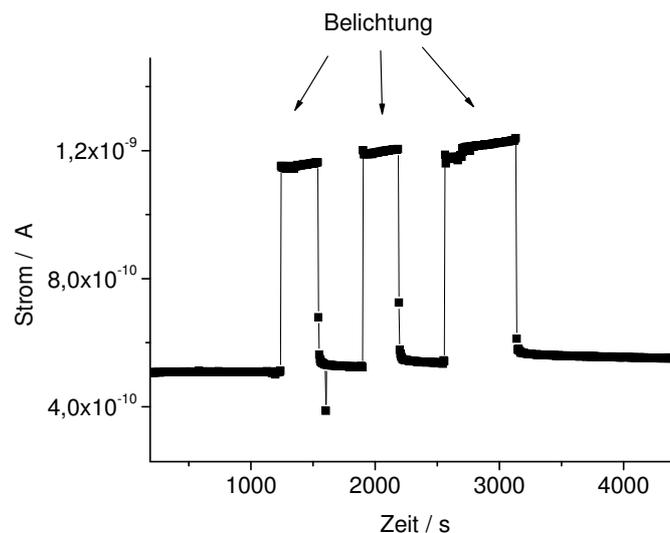


Abb. 76: Belichtung einer $F_{16}PcCu$ -Dünnschicht auf PMMA- SiO_2 -Oberfläche an Luft (Subs 009)

Bei einem Vergleich der Belichtung einer $F_{16}PcCu$ -Dünnschicht auf PMMA und der Belichtung einer $F_{16}PcCu$ -Dünnschicht auf mit bei Erwärmung HMDS vorbehandeltem Waferoxid in Abb. 56 fällt zuerst der um drei Größenordnungen höhere Dunkelstrom auf. Dieser kommt zum einen durch die um den Faktor 100 höhere Stromentwicklung bei Bedampfen der Oberfläche und zum Anderen durch einen prozentual geringeren Abfall des Stroms bei Belüftung zustande. Nach der Belüftung der $F_{16}PcCu$ -Dünnschicht auf dem vorbehandelten Waferoxids sind noch 72% der Leitfähigkeit und damit auch des Stroms in erhalten, während nach der Belüftung der $F_{16}PcCu$ -Dünnschicht auf PMMA hier nur noch 8,3 % des Stroms erhalten sind. Allerdings ist die absolute Verringerung des Stroms durch Belüftung mit etwa $7,5 \cdot 10^{-8}$ A in der $F_{16}PcCu$ -Dünnschicht auf dem vorbehandelten Waferoxid deutlich größer als in der $F_{16}PcCu$ -Dünnschicht auf PMMA, wo der Stromabfall nur $5,5 \cdot 10^{-9}$ A beträgt.

Wie man bei einem Vergleich mit der Abb. 76 mit Abb. 56 erkennen kann, überwiegen bei einer belichteten $F_{16}PcCu$ -Dünnschicht auf PMMA Fallenzustände mit einer kurzen Anregungs- und Relaxationszeit. Metastabile Anregungen sind in Abb. 76 in wesentlich geringerem Maße zu erkennen als in Abb. 56. Beim Einsetzen der Belichtung erfolgt hier der Großteil der Zunahme des Stromes unmittelbar, während der Belichtung kann die weitere Stromzunahme hingegen vernachlässigt werden. Nach Beenden der Belichtungsdauer zeigt sich das gleiche Bild, der Strom fällt fast sofort wieder auf das Ausgangsniveau zurück. Auf dem mit HMDS vorbehandelten Substrat bleibt hingegen ein deutlich größerer Teil des Stromzuwachs nach Beenden der Belichtungsphase erhalten, hier erfolgt der erneute Ladungsträgereinfang und damit eine Abnahme des Stromes zum Teil auf deutlich größeren Zeitskalen. Wie auch schon auf den mit HMDS vorbehandelten SiO_2 -Substraten, wird die Feldeffektbeweglichkeit durch eine Belichtung der Schicht nur sehr geringfügig erhöht.

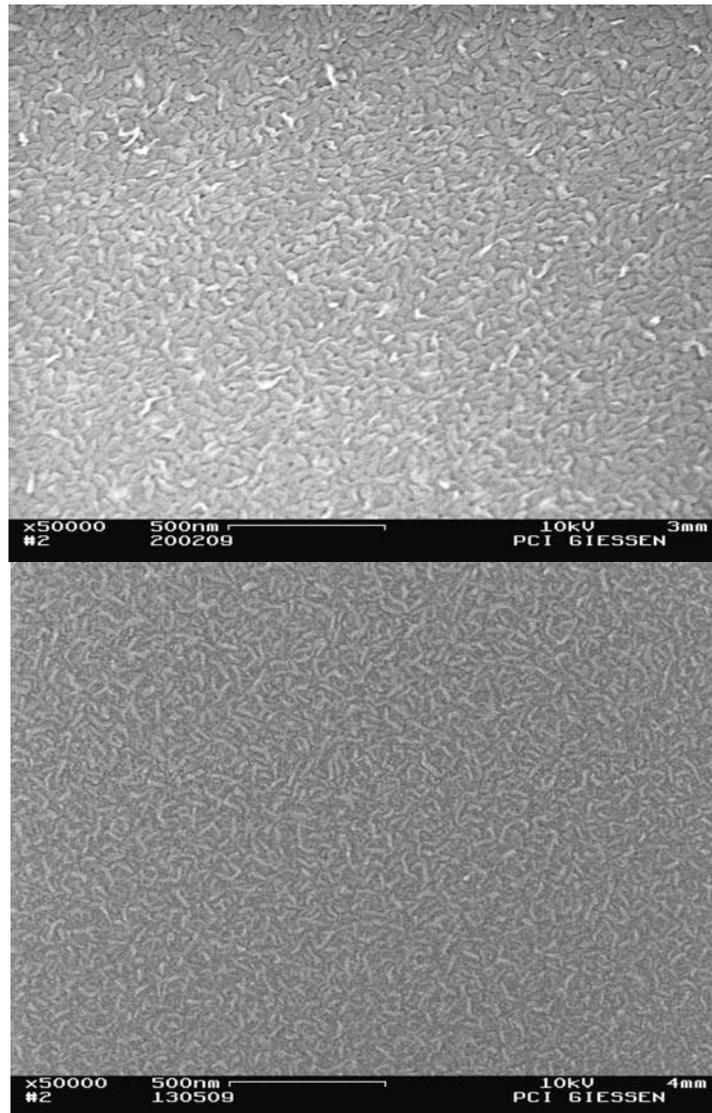


Abb. 77: SEM Aufnahme (50000x) einer $F_{16}PcCu$ – Dünnschicht auf PMMA auf thermischem Waferoxid (Subs 009, oben), SEM-Aufnahme eines unbedampften PMMA-auf-Waferoxid-Substrats (unten)

Morphologisch unterscheiden sich die $F_{16}PcCu$ -Dünnschichten kaum von einer auf unbeschichtetem thermischen Oxid gewachsenen Schicht. Auf der SEM-Aufnahme ist eine Segmentierung der Strukturen in kleinere Einheiten zu sehen, allerdings ist die Aufnahme aufgrund der zusätzlichen isolierenden Schicht von etwas geringerem Kontrast als zuvor. Interessant ist hierbei, dass auch das unbedampfte PMMA-Substrat eine Oberflächenstruktur aufweist, die der späteren $F_{16}PcCu$ -Dünnschicht ähnelt. Bei einer weiteren Vergrößerung dominieren in der Darstellung die punktförmigen Gebilde auf den länglichen Strukturen. Auf unbeschichtetem Waferoxid wurden solche länglichen Strukturen wie in Abb. 77 nicht

gefunden. Bei Betrachtung mit dem Auge ist die PMMA Schicht transparent und bildet auf dem SiO₂ Interferenzfarben aus.

10.2 F₁₆PcCu auf Polyimid-SiO₂-Doppelschichtdielektrikum

Die Polyimidbeschichtung wurde wie zuvor die PMMA-Beschichtung zuerst auf das thermische Oxid eines Siliziumwafers aufgebracht, auch um eine direkte Vergleichbarkeit mit den auf unbeschichteten SiO₂-Substraten erhaltenen Ergebnissen zu erzielen. In späteren Messungen wurde die isolierende anorganische Schicht weggelassen und die Polyimidschicht hinsichtlich einer besseren elektrischen Durchschlagsfestigkeit verändert. Die Beschichtung der SiO₂-Substrate mit Polyimid erfolgte aus Lösung per Spin-Coating mit anschließendem Ausbacken der organischen Dünnschicht (siehe Abschnitt 8.1.5). Bei der Bedampfung der Bottom-Contact-Transistorstruktur wurden wiederum wie zuvor in-situ die Charakteristika der Leitfähigkeitsentwicklung gemessen.

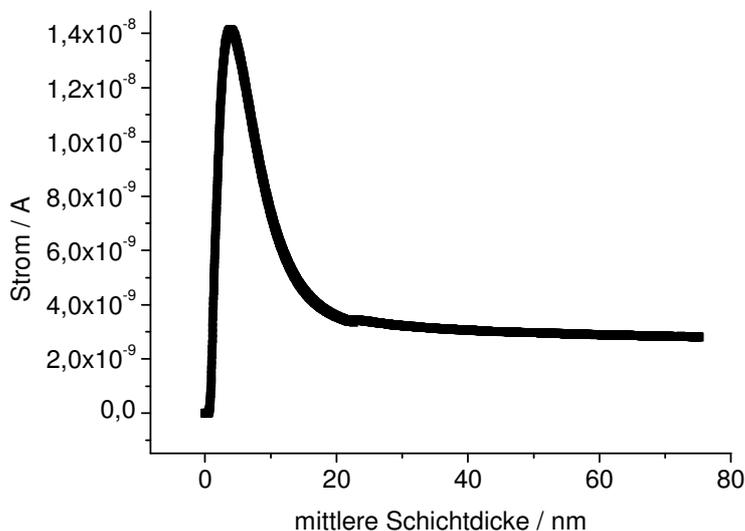


Abb. 78: Wachstumscharakteristik einer F₁₆PcCu – Dünnschicht auf Polyimid (Doppelschicht-Dielektrikum: Polyimid auf thermischem Waferoxid, Subs 010)

Auf Polyimid ist der sich bildende Strompeak „steiler“ als auf einer PMMA-Schicht. Dies lässt sich daran sehen, dass im Peak der Leitfähigkeit eine F₁₆PcCu-Dünnschicht auf Polyimid

noch etwa 87,5 % des Stromes einer $F_{16}PcCu$ -Dünnschicht auf PMMA erreicht, während eine $F_{16}PcCu$ -Dünnschicht auf Polyimid bei 25 nm mittlerer Schichtdicke nur noch etwa 49,5 % des Stromes einer $F_{16}PcCu$ -Dünnschicht auf PMMA erreicht. Des Weiteren bleibt die zuvor beobachtete geringe Zunahme des Stromes ab einer mittleren Schichtdicke von etwa 30 nm aus. Auch bei sehr hohen Schichtdicken ist bei einer weiteren Bedampfung des Substrates nur eine Abnahme des Stromes zu beobachten. Bei weiter Bedampfung hätte hierbei schon ein Gleichbleiben des Stromes eine Abnahme der Leitfähigkeit zur Folge. Die Beschichtung mit Polyimid unterscheidet sich mit dieser Auswirkung auf die Leitfähigkeit der $F_{16}PcCu$ -Dünnschicht bei hohen Schichtdicken auch deutlich von allen zuvor untersuchten SiO_2 -Substraten.

Nach Beenden des Aufdampfvorgangs und nach dem Abkühlen der halbleitenden Schicht, das mit einem Rückgang der Leitfähigkeit verbunden ist, zeigt das einsetzende Reifungsverhalten eine Fortführung des am Ende des Aufdampfvorgangs beobachtenden Trends der Stromabnahme.

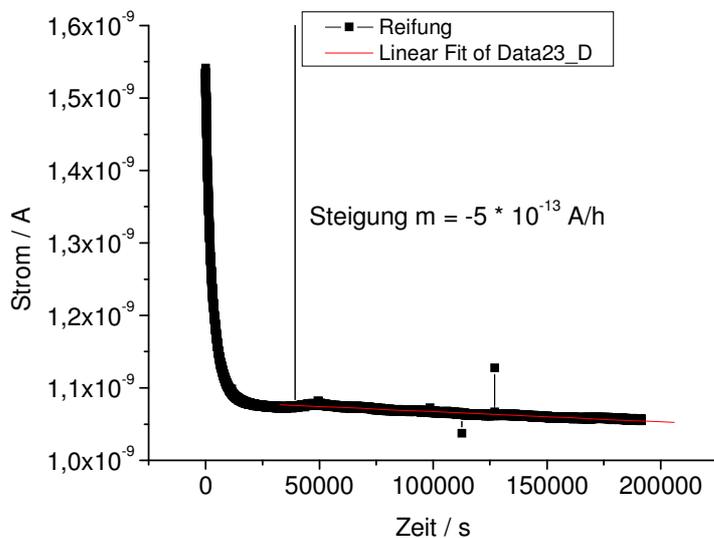


Abb. 79: Reifung einer $F_{16}PcCu$ – Dünnschicht auf Polyimid (Polyimid auf thermischem Waferoxid, Subs 010)

Mit einer Abnahme des Stromes von $5 * 10^{-13}$ A pro Stunde fällt die Verringerung der Leitfähigkeit wesentlich geringer aus, als es bei einer Zunahme auf den zuvor besprochenen Substraten beobachtet werden konnte. Bei diesen war bisher die Zunahme auf PMMA mit

$2,6 \cdot 10^{-11}$ A pro Stunde am geringsten, die Zunahme des Stromes liegt dort pro Stunde allerdings immer noch um zwei Zehnerpotenzen über der hier beobachteten Abnahme.

Der gemessene Feldeffekt vor der beginnenden Reifung ist in der folgenden Abbildung dargestellt.

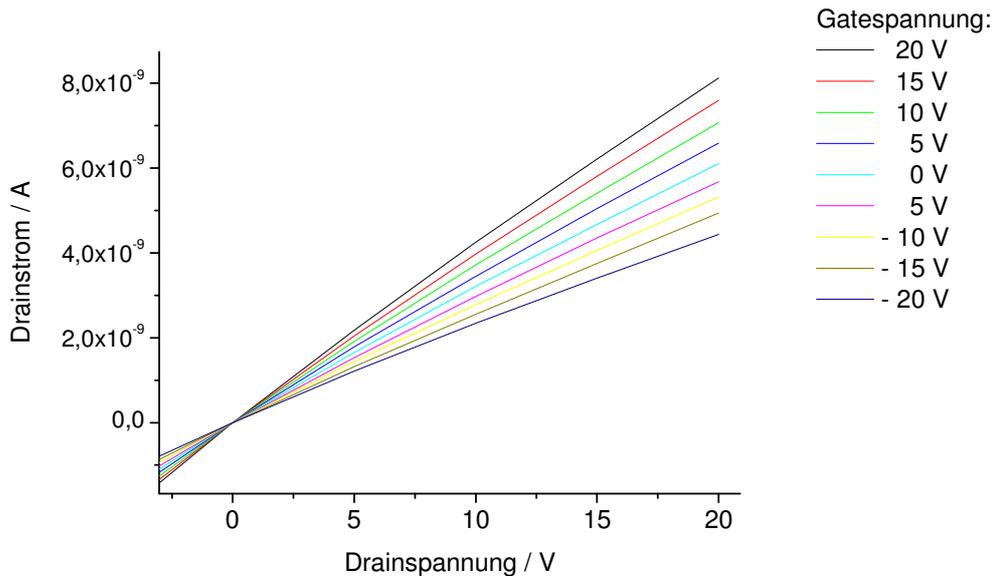


Abb. 80: Ausgangskennlinienfeld eines $F_{16}PCCu$ -Dünnschichttransistors mit Polyimid- SiO_2 -Doppelschichtdielektrikum ($F_{16}PcCu$ auf Polyimid, Subs 010)

Für Drainspannungen größer 10 V ist bei genauerem Hinsehen eine beginnender Abschnüreffekt erkennbar, da die Strom-Spannungskurve hier leicht unter einem linearen Anstieg des Stroms mit der Spannung bleibt. Deutlich werden auch wieder die relativ hohe Eigenleitung und die relativ hohe Aufspaltung in Depletion des Transistors. Die Feldeffektbeweglichkeit ist mit $8,8 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/Vs$ noch etwas geringer als auf der PMMA-Beschichtung. Bei Lagerung im Hochvakuum konnte auch eine geringe Abnahme der Feldeffektbeweglichkeit auf $8,65 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/Vs$ vier Tage nach Aufdampfen beobachtet werden. In der Folge nimmt die Feldeffektbeweglichkeit allerdings wieder zu, so dass nach 2 Wochen im Hochvakuum mit $1,19 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/Vs$ eine höhere Feldeffektbeweglichkeit als nach Aufdampfen der Schicht festgestellt werden kann. Dies lässt darauf schließen, dass die Umorientierung der Moleküle in der $F_{16}PcCu$ -Dünnschicht nach dem Anfangspeak der Leitfähigkeit während des Aufdampfvorgangs und auch danach nicht abgeschlossen ist. Dies

wird erst vier Tage nach Beenden des Aufdampfvorgangs erreicht. Erst im Anschluss erfolgt die Auskristallisation bzw. dominiert das damit verbundene Zusammenwachsen der auf der Oberfläche der F₁₆PcCu-Dünnschicht gebildeten Inseln. Dies passt zu der Beobachtung, dass die Wachstumscharakteristik nach Erreichen des Strompeaks bei niedrigen Schichtdicken und der darauf folgenden Umlagerung der Moleküle schon während des Bedampfungsvorgangs keine Zunahme des Stromes für Schichtdicken größer 20 nm zeigt. Diese Zunahme des Stromes, die auf den zuvor untersuchten Oberflächen bei höheren Schichtdicken jeweils gefunden werden konnte, konnte zuvor durch ein Zusammenwachsen der an der Oberfläche der F₁₆PcCu-Dünnschichten entstehenden Inselstrukturen erklärt werden. Die Feldeffektmessungen zeigen hierbei, dass der Prozess der Umorientierung der Moleküle und der Prozess des Zusammenwachsens der Inseln auch einen Einfluss auf die Grenzfläche Polyimid zu F₁₆PcCu-Dünnschicht haben.

Neben der Betrachtung der Molekülorientierung ließe sich die beobachtete Abnahme der Leitfähigkeit bei höheren Schichtdicken und nach Aufdampfen auch durch eine Lokalisierung von Ladungsträgern in Elektronenfallen auf der Polyimidoberfläche erklären, die erst sichtbar wird, nach dem die Umlagerung der Moleküle die Leitfähigkeit nicht mehr dominiert.

Interessant ist hierbei auch, dass eine Begasung mit Sauerstoff einen vergleichsweise geringen Einfluss auf die Feldeffektbeweglichkeit hat. Bei 10 mbar Sauerstoffdruck kann eine Feldeffektbeweglichkeit von $9,21 \cdot 10^{-6}$ mbar gemessen werden, bei 1 bar Sauerstoffdruck $8,12 \cdot 10^{-6}$ mbar. Dies würde den Schluss nahe legen, dass die auf der Oberfläche allein bereits vorhandenen Elektronenfallen die Feldeffektbeweglichkeit zum Großteil bestimmen und dass eine spätere Begasung mit einem Elektronenakzeptor nur noch einen geringen Einfluss auf die Feldeffektbeweglichkeit ausüben kann. Bei einer im Anschluss erfolgten erneuten Evakuierung der Vakuumkammer konnte kein positiver Einfluss auf die Feldeffektbeweglichkeit mehr gemessen werden, wie es bei den mit HMDS vorbehandelten Siliziumdioxidoberflächen in geringerem Maße der Fall war.

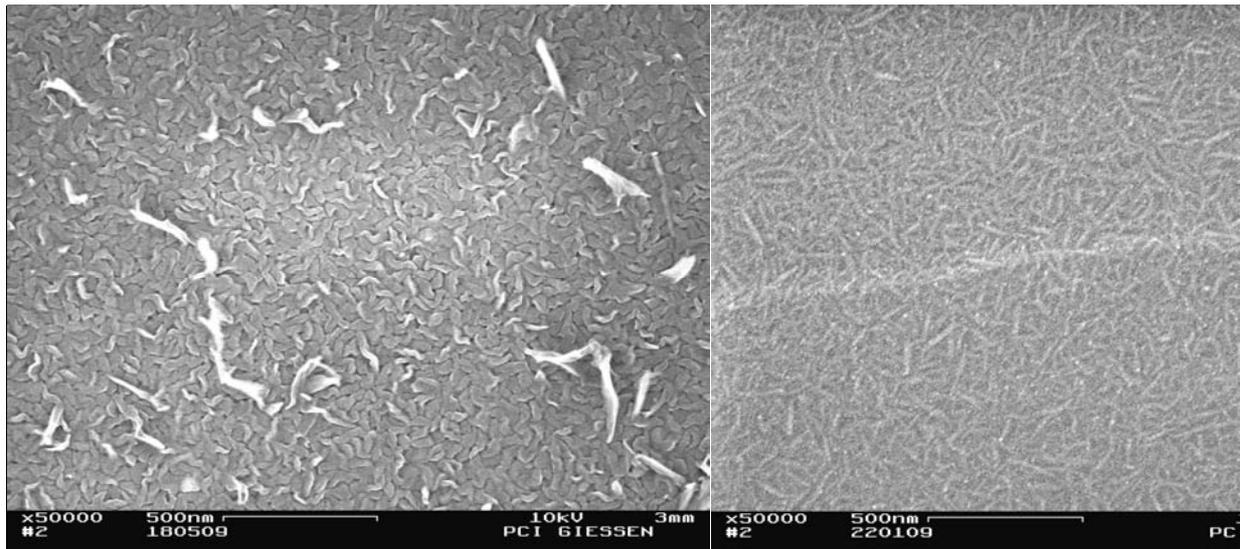


Abb. 81: SEM Aufnahme (50000x) einer $F_{16}PcCu$ – Dünnschicht auf Polyimid auf thermischem Waferoxid (Subs 010, links), SEM-Aufnahme von unbedampftem Polyimid auf SiO_2 (Subs 011, rechts)

Bei der SEM-Aufnahme der $F_{16}PcCu$ -Dünnschicht fallen größere Gebilde an der Oberfläche auf, die durch eine hohe Elektronendichte auf der SEM-Aufnahme weiß erscheinen. Die Strukturen sind insgesamt größer als auf PMMA und weniger homogen. Von der Morphologie her ähnelt die Schicht auf Polyimid den $F_{16}PcCu$ -Dünnschichten auf bei erhöhter Temperatur mit HMDS vorbehandelter thermischer Siliziumoxidoberfläche, obwohl auf Polyimid gerade auch im Vergleich zu einer Schicht auf PMMA eine geringere Feldeffektbeweglichkeit gemessen wurde. Das unbedampfte Polyimid ist etwas deutlicher strukturiert als das PMMA, wobei das PMMA und das Polyimid eine bei elektronenmikroskopischer Aufnahme sehr ähnliche Oberfläche zeigen. Der helle Streifen in der Mitte der SEM-Aufnahme stellt kein Artefakt da, die Faltung ist auch bei höherer Auflösung noch zu erkennen. Bei Betrachtung mit dem Auge ist die Polyimid-Beschichtung der Waferoxid-Oberfläche nicht von der PMMA-Beschichtung zu unterscheiden, beide sind transparent und bilden im Schichtdickenbereich auf dem thermischen Oxid eines Siliziumwafers aufgrund der glatten Oberfläche Interferenzfarben aus. Wahrscheinlich erschweren die wesentlich größeren Strukturen auf der Glasoberfläche die Herstellung einer elektrisch dichten Polyimid-Einzelschicht.

10.2.1 F₁₆PcCu auf Polyimid-Doppelschicht

Zur Realisierung eines All-Organic-OFET ist es notwendig, eine elektrisch dichte Gateisolation aus organischem Material zu etablieren. Das zuvor verwendete Doppelsystem aus polyimidbeschichtetem SiO₂ brachte die Vorteile der sehr hohen elektrischen Dichtigkeit von SiO₂ und die Möglichkeit zur Untersuchung des Einflusses einer sehr dünnen Polyimidschicht auf das Wachstum der aktiven Schicht des Transistors mit sich. Als Trägermaterial für die Polyimid-Doppelschicht wurde normales Glas verwendet. Der Gatekontakt wurde zum einen durch ITO oder durch eine 50 nm dicke Silberschicht unter dem Gap des fertigen Transistors verwirklicht (siehe Abschnitt 8.1.5). Als Isolation zwischen Gatekontakt und Source-Drain-Kontakten fungierte eine Doppelschicht aus Polyimid, da die gewünschte elektrische Dichtigkeit mit einer einmaligen Polyimidbeschichtung nur in sehr geringem Ausmaß gewährleistet werden konnte (unter 5%). Die Verwendung einer Doppelschicht erhöhte den Anteil an verwendbaren Bottom-Contact-Transistorstrukturen auf ein für die Durchführungen der in-situ Messungen notwendiges Niveau (~50 %).

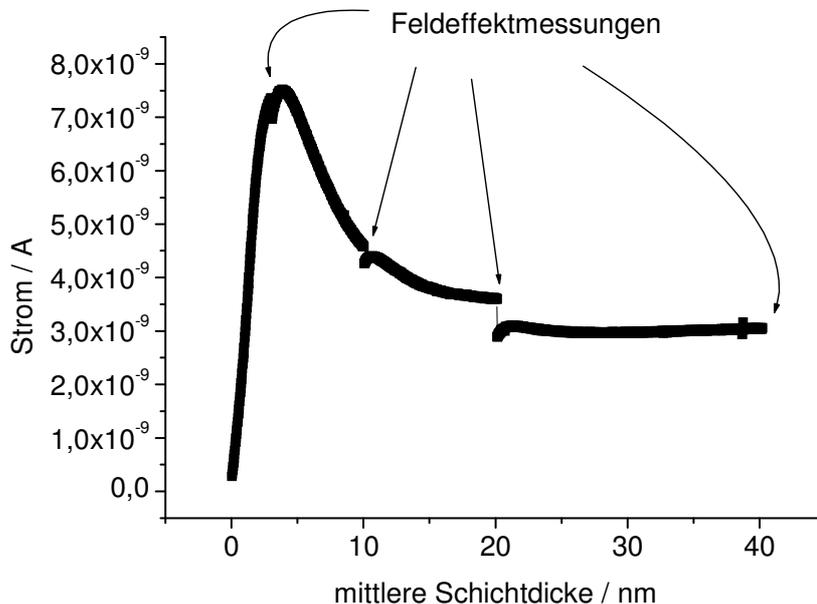


Abb. 82: Wachstumscharakteristik einer F₁₆PcCu – Dünnschicht auf Polyimid mit schichtdickenabhängig erfolgten Messungen der Feldeffektbeweglichkeit (Polyimid-Doppelschicht-Dielektrikum, Substratnummer 183)

Wie man bei einem Vergleich von Abb. 53 und Abb. 57 in Abschnitt 9.5 erkennen kann, wird die Wachstumscharakteristik auf einer Oberfläche insgesamt nicht durch die bei verschiedenen Schichtdicken durchgeführten Feldeffektmessungen beeinflusst. Es zeigen sich allerdings die bereits besprochenen kurzfristigen Auswirkungen der etwa fünfminütigen Unterbrechungen des Bedampfungsvorganges in der Phase des Schichtwachstums nach Erreichen des Strompeaks. Hier hat eine Unterbrechung eine Abnahme des Stromes zur Folge. Da auf Polyimid im Unterschied zu einer Wachstumscharakteristik auf Waferoxid auch nach Erreichen einer Schichtdicke von 20 nm der Strom weiter abnimmt (siehe Abb. 78), hat eine Unterbrechung auch bei dieser relativ hohen Schichtdicke eine Abnahme des Stroms zur Folge. Da diese Unterbrechung des Aufdampfens im Gegensatz zu den beiden vorherigen für 24 Stunden erfolgte, wird die negative Reifung von $5 \cdot 10^{-13}$ A/h, die zuvor nach Aufdampfen auf Polyimid gefunden werden konnte (siehe Abb. 79), vorweg genommen. Aufgrund dessen wird das Stromniveau vor der Unterbrechung bei 20 nm nach der Neuaufnahme des Bedampfungsvorganges auch nicht wieder erreicht.

Die Feldeffektmessungen wurden bei Erreichen des Peaks der Leitfähigkeit, in der Phase der Stromabnahme aufgrund der erfolgenden Neuorientierung der Moleküle, bei Erreichen der Plateaubildung bei etwa 20 nm und nach Ende des Bedampfungsvorganges bei 40 nm mittlerer Schichtdicke durchgeführt. Bei einem Vergleich der Wachstumskurve mit der Wachstumskurve einer $F_{16}PcCu$ -Dünnschicht auf einem Polyimid- SiO_2 -Doppelschichtdielektrikum (Abb. 78), fällt auf, dass die maximale Peakhöhe hier nur noch etwa die Hälfte (53%) des zuvor gefunden Wertes beträgt. Das Verhältnis vom beginnenden Stromplateau bei 20 nm zum anfänglich erzielten Strompeak ist mit 48 % beim rein organischen Dielektrikum doppelt so hoch wie bei den 24 %, welche beim polyimidbeschichteten SiO_2 vorgefunden werden. Dies führt dazu, dass nach dem Anfangspeak der Leitfähigkeit die erreichten Ströme in den verschiedenen $F_{16}PcCu$ -Dünnschichten quasi gleich sind.

Interessanterweise konnte hierbei erst nach Beenden des Aufdampfvorganges ein Feldeffekt gemessen werden, der mit einer Feldeffektbeweglichkeit von $\mu = 4,27 \cdot 10^{-6}$ cm^2/Vs allerdings sehr gering ausfällt. Bei einer Begasung mit Sauerstoff erniedrigt sich dieser Wert sogar noch auf $2,14 \cdot 10^{-7}$ cm^2 / Vs . Bei anderen Messreihen ohne gleichzeitig erfolgende Messung der charakteristischen Leitfähigkeitsentwicklung konnte hingegen für den Bereich des charakteristischen Peaks der Leitfähigkeit bei geringen Schichtdicken und auch nachfolgend ein Feldeffekt gemessen werden.

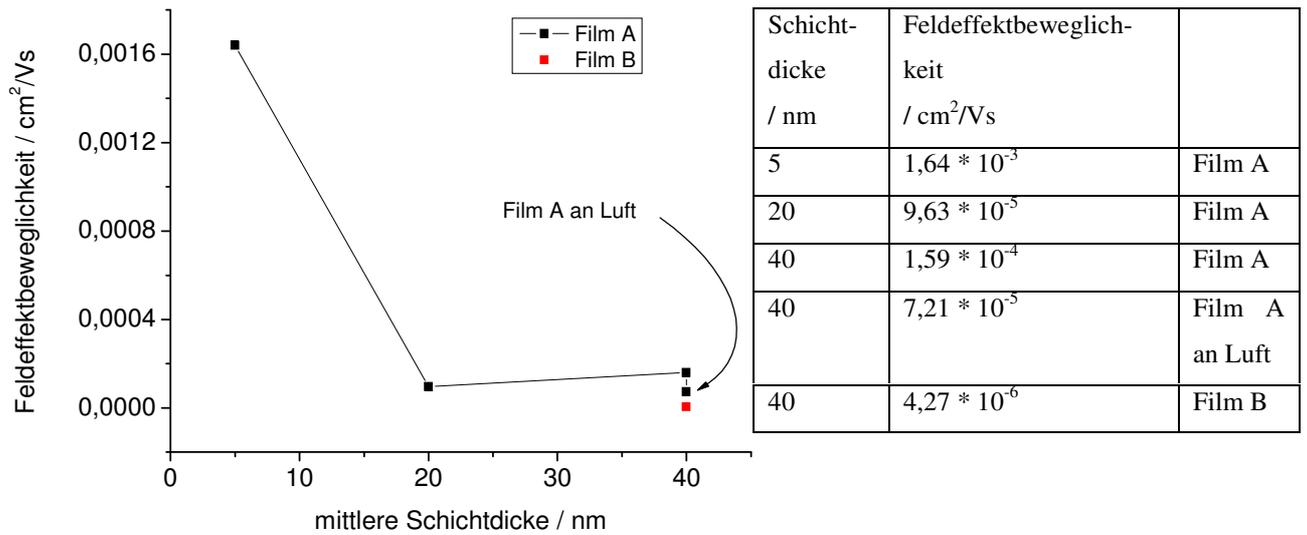
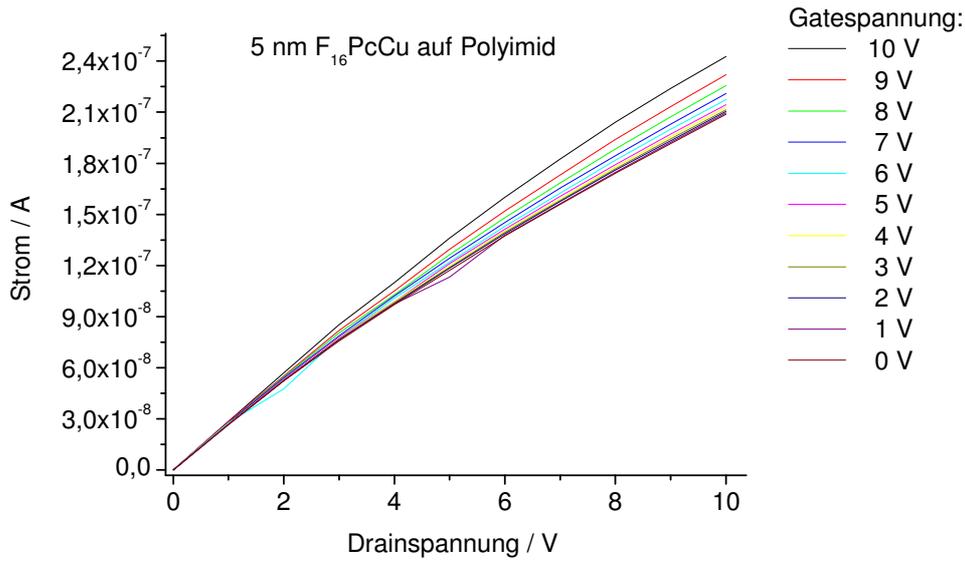


Abb. 83: Feldeffektbeweglichkeiten der verschiedenen Schichtdicken von F₁₆PcCu-Dünnschichten auf Polyimid-Doppelschicht-Dielektrika (Subs 88, Subs 183)

Hieran wird deutlich, dass die größte Feldeffektbeweglichkeit mit $1,64 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ auch auf Polyimid im Bereich geringer Schichtdicken gefunden werden kann. Somit kann auch auf Polyimid dieselbe Größenordnung wie auf SiO₂ erreicht werden. Eine Feldeffektbeweglichkeit von F₁₆PcCu auf Polyimid in dieser Größenordnung wurde bereits zuvor berichtet²¹⁸. Vor allem für größere Schichtdicken wird allerdings für F₁₆PcCu auf organischen Oberflächen eine deutlich verringerte Feldeffektbeweglichkeit gemessen.

Während die gemessenen Feldeffektbeweglichkeiten auf SiO₂ und auf den wesentlich dünneren Polyimid- und PMMA-Einfachschichten auf SiO₂ im wesentlichen quantitativ sehr gut zu reproduzieren waren, ergibt sich auf den Polyimid-Doppelschicht Dielektrika eine große quantitative Schwankungsbreite. Die Charakteristika der Leitfähigkeitsentwicklung bleiben hierbei erhalten, allerdings variiert die Größe der gemessenen Ströme hierbei beträchtlich. Dies lässt sich durch die bei der Herstellung der organischen Doppelschichten deutlich inhomogenere Oberfläche erklären (siehe Abb. 85).

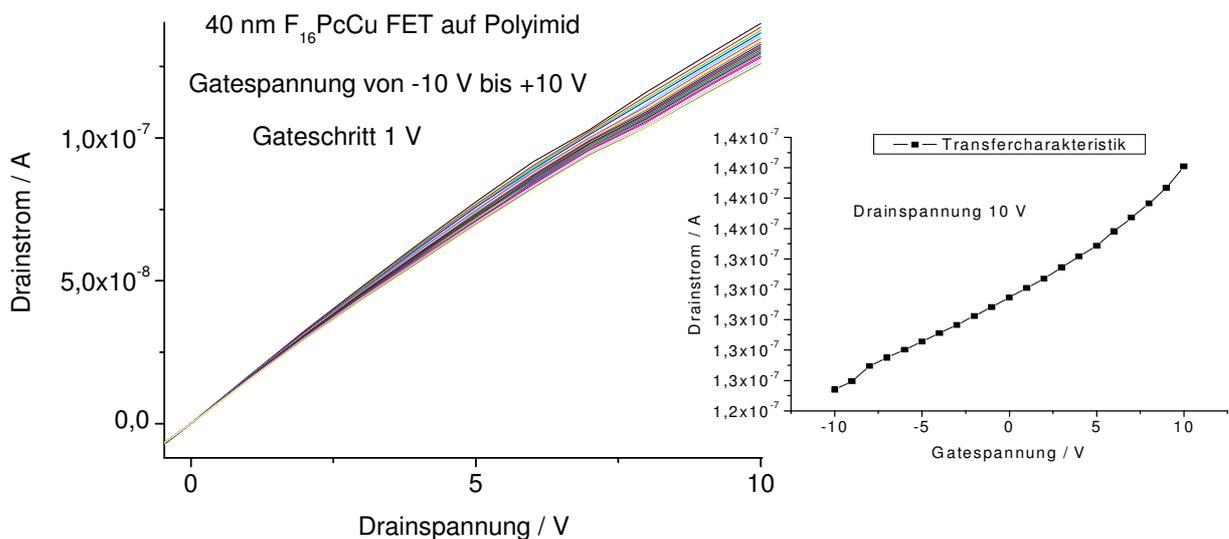


Abb. 84: Ausgangskennlinienfeld und Transfercharakteristik eines F₁₆PcCu-Dünnschichttransistors mit Polyimid-Doppelschichtdielektrikum (F₁₆PcCu auf Polyimid, Subs 88)

Wie man auch an der Transfercharakteristik erkennen kann, ist ein Betrieb des Dünnschichttransistors aufgrund der hohen Eigenleitung wiederum in Akkumulation und in Depletion möglich. Aufgrund der geringen anliegenden Spannungen mit einem Gateschritt von 1 V ist allerdings nur eine geringe Aufspaltung der Ausgangskennlinien zu sehen.

Bei der Morphologie einer F₁₆PcCu-Dünnschichten mit hoher Feldeffektbeweglichkeit auf den Polyimid-Doppelschicht Dielektrika fällt auf, dass hier für hohe Schichtdicken eine ähnliche Struktur der Oberfläche wie auf HMDS-vorbehandelten SiO₂-Substraten gefunden wird (vergleiche Abb. 86 rechts und Abb. 69 e bzw. f). Auch hier sieht man Strukturen hoher Kristallinität und Ladungsträgerdichte und einen relativ ungeordneten Film. Die Polyimid-Oberfläche ist im Vergleich zu einer Einfach-Schicht auf Waferoxid deutlicher texturiert (siehe Abb. 85). Schon bei einer recht geringen nominellen Schichtdicke von 9 nm bedeckt

das aufgebrauchte $F_{16}PcCu$ die Polyimidoberfläche vollständig (siehe Abb. 86). Man kann hier in guter Übereinstimmung zu der gemessenen Stromentwicklung eine zusammenhängende Schicht erkennen, auf der eine Bildung von Inseln erfolgt (siehe Abb. 86).

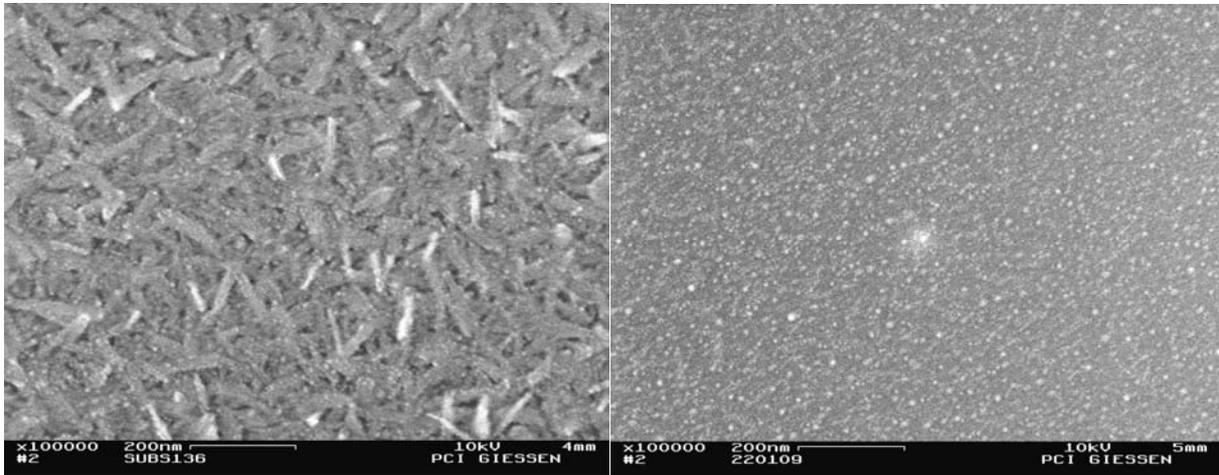


Abb. 85: Unbedampftes Polyimid-Doppelschicht-Substrat (Subs 136, links), unbedampftes Polyimid-SiO₂-Substrat (Subs 011, rechts)

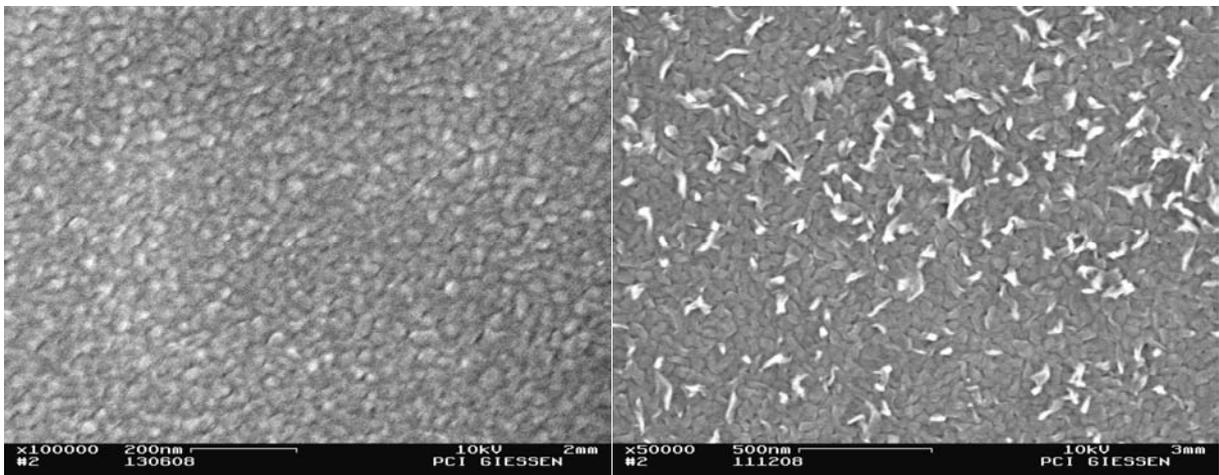


Abb. 86: SEM-Aufnahme einer 9 nm $F_{16}PcCu$ -Dünnschicht auf Polyimid-Doppelschicht (Subs 182, links) und einer 40 nm $F_{16}PcCu$ -Dünnschicht auf Polyimid-Doppelschichtsubstrat (Subs 88, rechts)

Bei einem Vergleich der Dünnschichtmorphologie auf der Polyimid-Einfach-Schicht von Abb. 81 mit der Dünnschichtmorphologie von Abb. 86 auf der Polyimid-Doppelschicht, kann man eine Zunahme der kristallinen Nadeln feststellen, während zuvor größere Strukturen auf der Oberfläche gefunden werden konnten.

10.2.2 F₁₆PcCu auf PMMA/Polyimid-Mehrfachschicht

Um die elektrische Dichtigkeit des Polyimid-Doppelschichtdielektrikums für eine Untersuchung des Einflusses der PMMA-Oberfläche auf das Schichtwachstum in einer rein organischen Konfiguration zu nutzen, wurden Polyimidsubstrate per Spin-Coating mit PMMA beschichtet. Die Wachstumscharakteristik einer F₁₆PcCu-Dünnschicht auf dieser Oberfläche ist in Abb. 87 gezeigt.

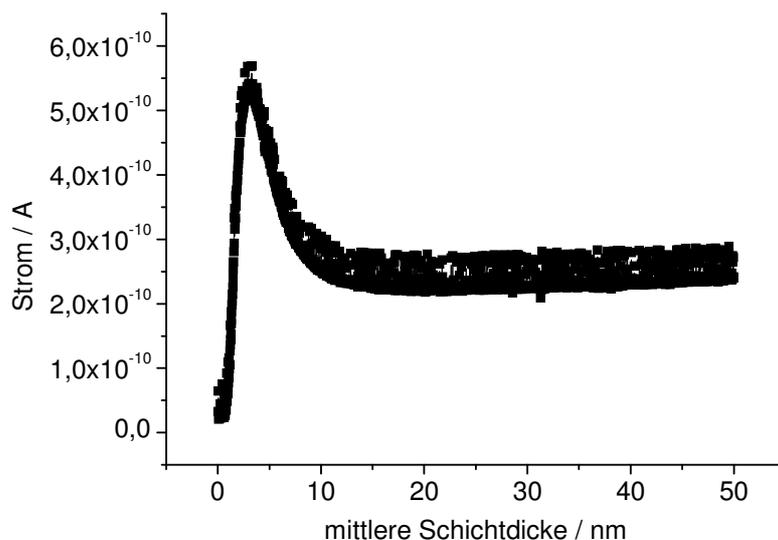


Abb. 87: Wachstumscharakteristik einer 40 nm F₁₆PcCu-Dünnschicht auf PMMA-Polyimid-Doppelschichtsubstrat (Subs 200)

Die Stromentwicklung der sich bildenden F₁₆PcCu-Dünnschicht ist hier selbst im Peakbereich um zwei Größenordnungen geringer als auf der PMMA Einfachschicht auf SiO₂ (Vergleiche Abb. 70). Nach Aufbringen der PMMA-Beschichtung auf das Polyimid konnten allerdings schon bei Betrachtung der transparenten Beschichtung mit dem Auge Unregelmäßigkeiten auf der Oberfläche erkannt werden. Auf den beschichteten Polyimidoberflächen waren Zusammenballungen von PMMA zu beobachten. Eine nur teilweise Bedeckung der Polyimidoberfläche mit PMMA ist in diesem Zusammenhang also nicht auszuschließen.

Nach Beenden des Aufdampfvorgangs und auch noch nach einem Tag Lagerung im Hochvakuum konnte kein Feldeffekt gemessen werden. Während dieser Zeit ließ sich allerdings eine Reifung der Schicht beobachten, die in einem Anstieg der Leitfähigkeit resultierte.

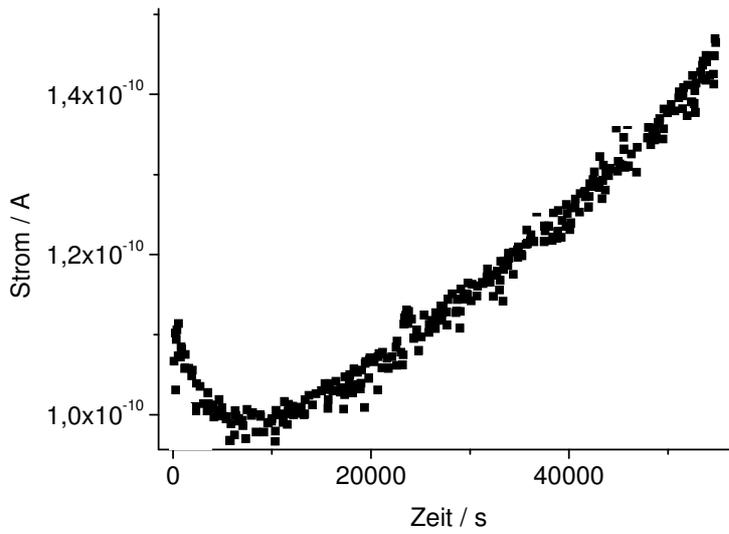


Abb. 88: Reifung einer $F_{16}PcCu$ -Dünnschicht auf PMMA-Polyimid-Doppelschichtsubstrat (Subs 200)

Erst nach einer zweitägigen Lagerung im Hochvakuum stellte sich ein messbarer Feldeffekt ein.

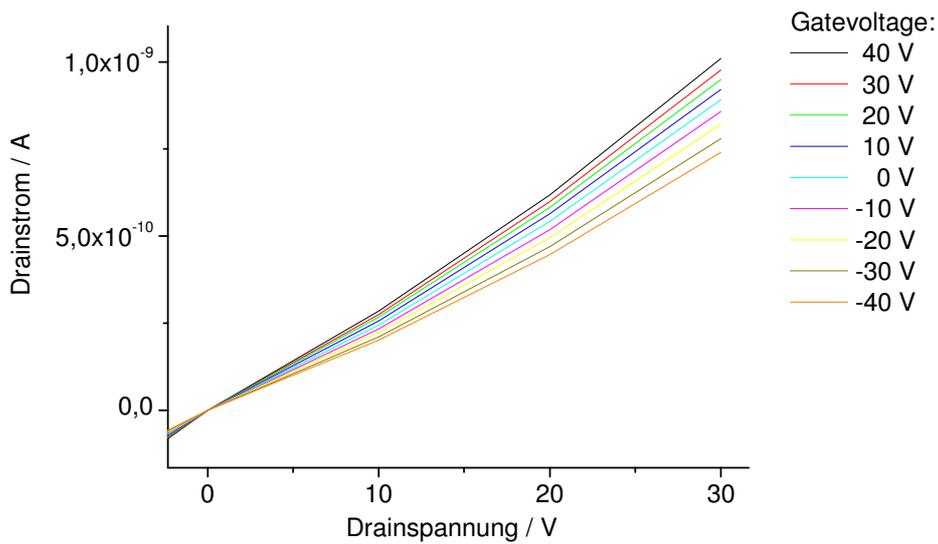


Abb. 89: Ausgangskennlinienfeld eines $F_{16}PcCu$ -Dünnschicht-Transistors mit PMMA/Polyimid-Doppelschichtdielektrikum (Subs 200)

Die Source-Drainspannung wurde in 10 V Schritten gemessen. Der Strom-Spannungsverlauf kann hier durch einen polynomialen Fit zweiter Ordnung sehr gut dargestellt werden (siehe Abb. 90). Diese wie schon zuvor auf PMMA (siehe Abb. 73) gefundene quadratische Abhängigkeit des Drainstroms von der Drainspannung spricht hier wieder für eine Raumladungsbegrenzung des Stromes.

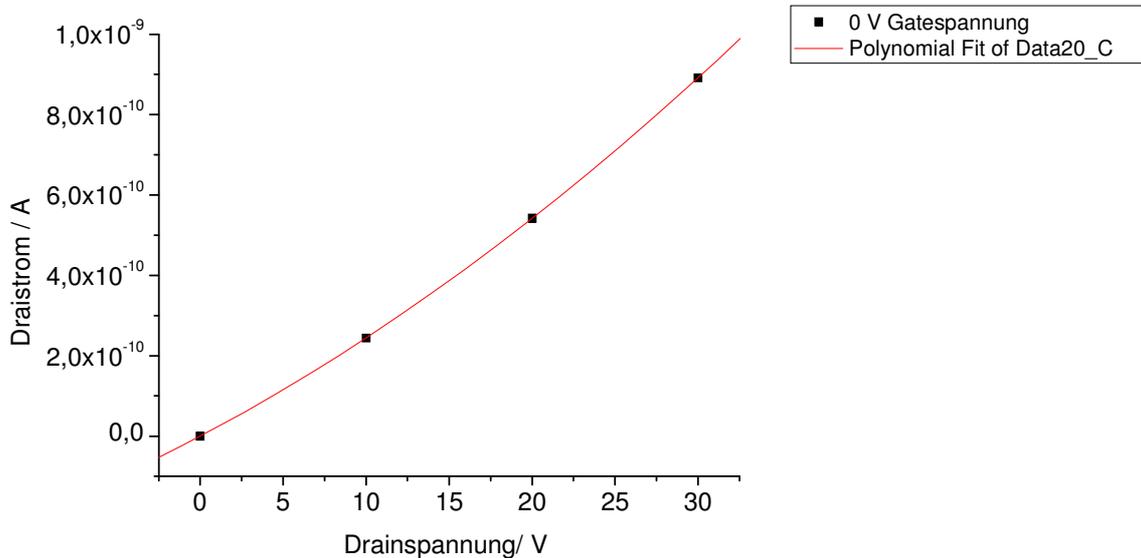


Abb. 90: Polynomialer Fit zweiter Ordnung des Strom-Spannungsverlaufs bei 0 V Gatespannung (Subs 200)

Eine einsetzende Sättigung kann somit auch für hohe Drain- und Gatespannungen nicht beobachtet werden. Die Feldeffektbeweglichkeit ist mit $2,14 * 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ sehr gering. Bei Begasen mit Sauerstoff sinkt die Feldeffektbeweglichkeit geringfügig auf $1,74 * 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Bei Lagerung an Sauerstoff kann nach vier Wochen eine wiederum erhöhte Feldeffektbeweglichkeit mit $\mu = 3,65 * 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ gemessen werden. Wie in Abschnitt 9.1 erklärt, kann auch bei einer F_{16}PcCu -Dünnschicht an Luft eine weiterhin erfolgende Reifung und damit auch eine Stromzunahme innerhalb des n-Leiters gemessen werden. Diese Reifung der Schicht kann somit auch hier das beobachtete Verhalten erklären. Positiv ist hierbei vor allem die Langzeitstabilität des Bauteils mit rein organischem aktivem Material und Dielektrikum an Sauerstoff zu bewerten.

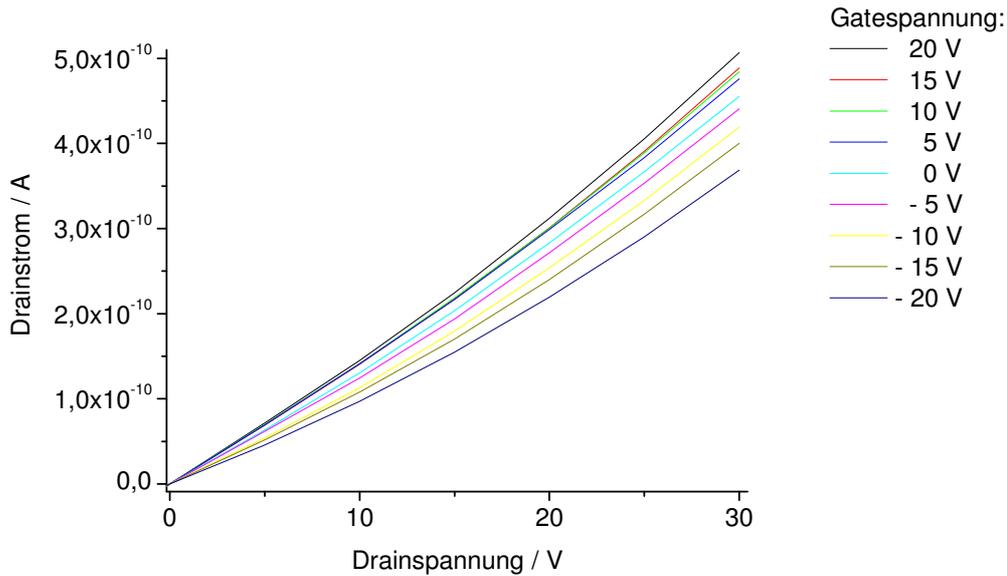


Abb. 91: Ausgangskennlinienfeld eines $F_{16}PcCu$ -Dünnschicht-Transistors mit PMMA/Polyimid-Doppelschichtdielektrikum nach vier Wochen an Sauerstoff (Subs 200)



Abb. 92: SEM-Aufnahme einer $F_{16}PcCu$ -Dünnschicht auf PMMA/Polyimid-Doppelschichtdielektrikum (Subs 200, links), unbedampftes Substrat (rechts)

Obwohl auf dem unbedampften Substrat makroskopisch Zusammenballungen von PMMA auf der Polyimidoberfläche zu sehen waren, ist die mikroskopische Oberfläche deutlich weniger strukturiert als die der Polyimid-Doppelschicht (vgl. Abb. 85 links). Die Oberfläche zeigt hier sogar feinere Strukturen als eine PMMA-Einfachschicht auf Waferoxid (vgl. Abb. 77 unten). Die $F_{16}PcCu$ -Dünnschicht unterscheidet sich durch die vorhandenen größeren Strukturen auf der

Oberfläche von einer F₁₆PcCu-Dünnschicht, die auf einer PMMA-Einfachschicht auf Waferoxid aufgewachsen ist (vgl. Abb. 77 oben). Im Gegensatz zu den anderen Filmen mit größeren kristallinen Strukturen an der Oberfläche hat hier die Größe der einzelnen Segmente (Körner) nicht zugenommen.

10.3 Vergleich der elektrischen Eigenschaften der F₁₆PcCu-Dünnschichten auf den verschiedenen organischen Oberflächen

In der folgenden Tabelle sind die elektrischen Eigenschaften der F₁₆PcCu-Dünnschichten auf den verschiedenen organischen Oberflächen noch einmal zusammengefasst.

Substrat	Peak-leitfähigkeit [S cm ⁻¹]	Peakposition [nm]	Leitfähigkeit bei 50 nm [S cm ⁻¹]	Feldeffekt- beweglichkeit bei 50 nm [cm ² /Vs]	Reifung [A/h]
PMMA- Waferoxid	2,73 * 10 ⁻⁵	4,68	1,06 * 10 ⁻⁶	1,35 * 10 ⁻⁵	2,63 * 10 ⁻¹¹
Polyimid- Waferoxid	2,89 * 10 ⁻⁵	3,91	4,73 * 10 ⁻⁷	8,8 * 10 ⁻⁶	- 5 * 10 ⁻¹³
Polyimid- Doppelschicht	1,56 * 10 ⁻⁵	3,86	6,08 * 10 ⁻⁷	4,27 * 10 ⁻⁶ (1,64 * 10 ⁻³)†	Nicht gemessen.
PMMA- Polyimid- Doppelschicht	1,37 * 10 ⁻⁶	3,10	3,84 * 10 ⁻⁸	2,14 * 10 ⁻⁷	4,2 * 10 ⁻¹²

Tabelle 4: Eigenschaften der F₁₆PcCu-Dünnschichten auf den untersuchten organischen Oberflächen bei einer Schichtdicke von 50 nm († gemessen bei einer Schichtdicke von 5 nm)

Die Dielektrizitätszahl von PMMA beträgt 2,6. Die Dielektrizitätszahl von Polyimid beträgt 2,9. Wie zuvor beschrieben (siehe Abschnitt 7.2.1.1) kommt es bei organischen Heterogrenzflächen zwischen Halbleiter und Dielektrikum zumindest bei hohen Gatespannungen zu einer Abhängigkeit der Feldeffektbeweglichkeit von der Dielektrizitätszahl. Dies hat zur Folge, dass bei einer höheren Dielektrizitätszahl des Dielektrikums eine geringere Feldeffektbeweglichkeit gemessen werden kann. Dieser

Abhängigkeit entsprechen die gemessenen Feldeffektbeweglichkeiten bei einem Vergleich der Werte in einer $F_{16}PcCu$ -Dünnschicht auf PMMA und Polyimid bei einer polymeren Einzelschicht auf Waferoxid und Polyimid-Doppelschichtdielektrikum. Davon abweichend führt die Beschichtung des Polyimid-Doppelschichtdielektrikums mit PMMA nicht zu einer Erhöhung der Feldeffektbeweglichkeit durch die Veränderung der organischen Heterogrenzfläche. Hierfür können eine unvollständige Bedeckung des Polyimids mit PMMA und morphologische Veränderungen der PMMA-Oberfläche auf der Polyimid-Doppelschicht verantwortlich sein.

Bei der Diskussion des Einflusses des Gatedielektrikums ist es hier wichtig anzumerken, dass bei experimentell realisierten Transistoren mit PMMA-Gatedielektrikum nur ein untergeordneter Einfluss von Polaronen gefunden werden konnte¹³² und dass PMMA als elektrisch passive Oberfläche dazu verwendet wird, Elektronenfallen auf SiO_2 -Oberflächen zu eliminieren^{144,145}. Hinzu kommt, dass auch ohne angelegte Gatespannung und damit ohne Akkumulation der Ladungsträger an der Grenzfläche auf organischen Dielektrika eine deutlich geringere Leitfähigkeitsentwicklung gemessen werden kann. Dies deutet darauf hin, dass Änderungen in der Dünnschichtstruktur bzw. Morphologie hier eine größere Rolle spielen. Bei den optischen Messungen (siehe nächstes Kapitel) wurden Unterschiede in der Molekülkopplung auf den verschiedenen Substraten gefunden, die dies unterstützen.

11 Optische Messungen von $F_{16}PcCu$ auf verschiedenen Oberflächen

Um die Kopplung der Moleküle miteinander auf den verschiedenen Oberflächen zu untersuchen, wurden soweit dies möglich war Messungen der spektralen Absorption in Transmission durchgeführt.

11.1 Transmissionsmessungen auf Glas

Auf unbehandeltes und auf mit HMDS vorbehandeltes Glas wurde $F_{16}PcCu$ aufgedampft und die Absorption der verschiedenen Wellenlängen des ultravioletten und sichtbaren Spektralbereichs in-situ gemessen. Diese Spektren wurden untereinander und mit dem Lösungsspektrum in Pyridin verglichen.

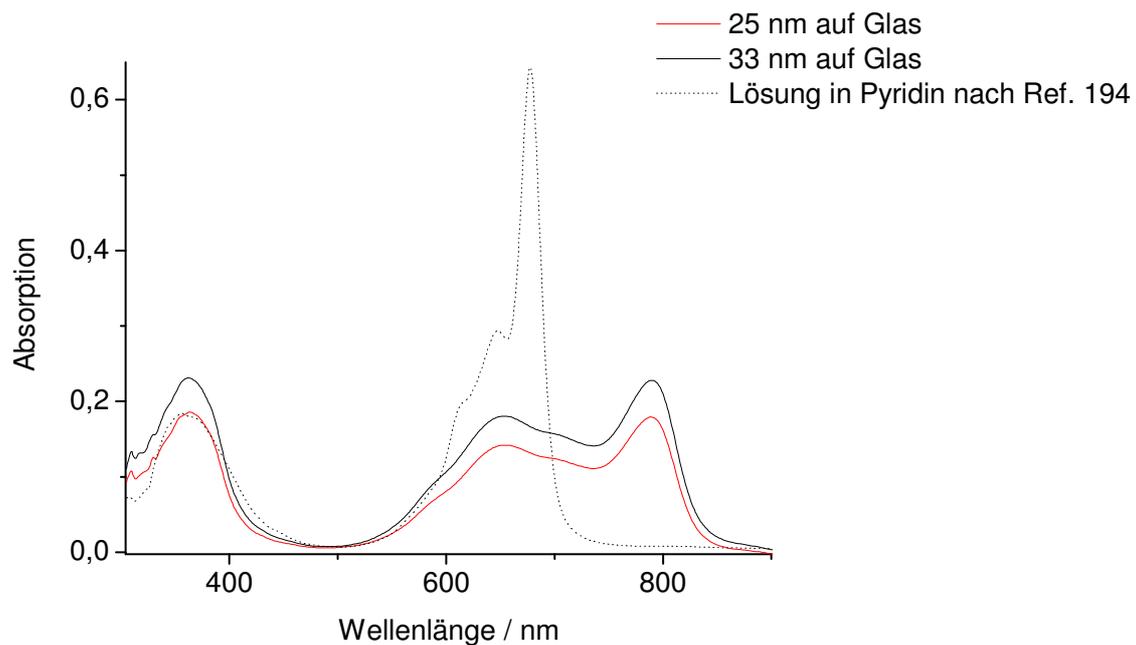


Abb. 93: UV/Vis-Spektren von $F_{16}PcCu$ auf Glas und gelöst in Pyridin²¹⁹

Man erkennt deutlich sowohl eine Bandenverbreiterung bzw. Aufspaltung als auch eine Rotverschiebung der Absorptionsbande der $F_{16}PcCu$ -Dünnschicht im Vergleich zur Absorption in Lösung. In der Lösung liegt das Absorptionsmaximum des $F_{16}PcCu$ bei 677 nm Wellenlänge, dies ist im Bereich der charakteristischen Q-Bande des Phthalocyanins. In der Dünnschicht liegt das Hauptmaximum bei 790 nm Wellenlänge. Im Lösungsmittel ist die Q-Bande aufgrund der veränderten dielektrischen Umgebung etwas verschoben (Lösungsmittelverschiebung), allerdings lässt hier die Größe der Rotverschiebung auf eine dominierende Head-to-Tail-Dipolkopplung schließen. Dies steht für eine hohe Kristallinität der $F_{16}PcCu$ -Dünnschicht. Die Aufspaltung in ein Nebenmaximum bei 653 nm Wellenlänge zeigt eine insgesamt coplanar gewinkelte Anordnung der Übergangsdipolmomente und damit der Molekülebenen (siehe Abschnitt 4).

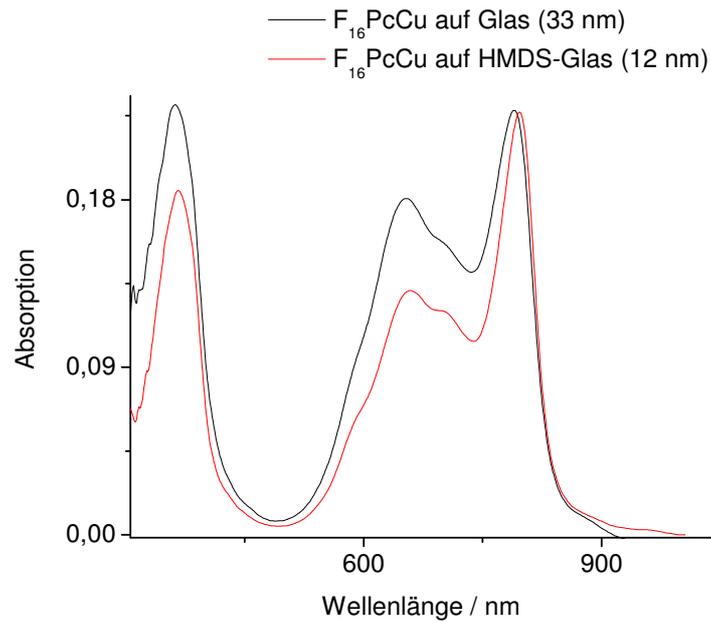


Abb. 94: Vergleich der UV/Vis-Spektren von $F_{16}PcCu$ auf Glas und auf mit HMDS vorbehandeltem Glas

Bei einem Vergleich der Spektren auf Glas und auf mit HMDS vorbehandeltem Glas, erkennt man, dass das Hauptmaximum auf dem vorbehandelten Glas deutlich stärker ausgeprägt ist, bzw. die Aufspaltung in zwei Banden ist deutlich verringert. Dies zeigt, dass hier durch die Vorbehandlung die Head-to-Tail Dipolkopplung verstärkt wird. Wie man am Beispiel des $PcZns$ sehen kann, findet sich die Bevorzugung der Head-to-Tail Dipolkopplung bei einer geringeren Verkippung der Moleküle zueinander. Da dies mutmaßlich auch für $F_{16}PcCu$ zutrifft, verkleinert sich also durch eine Vorbehandlung mit HMDS die Verkippung der Moleküle zueinander.

Auf dem mit HMDS vorbehandeltem Glassubstrat wurden schichtdickenabhängige UV/Vis-Spektren aufgenommen, um die Veränderung der Kopplung der Moleküle mit der Schichtdicke zu untersuchen.

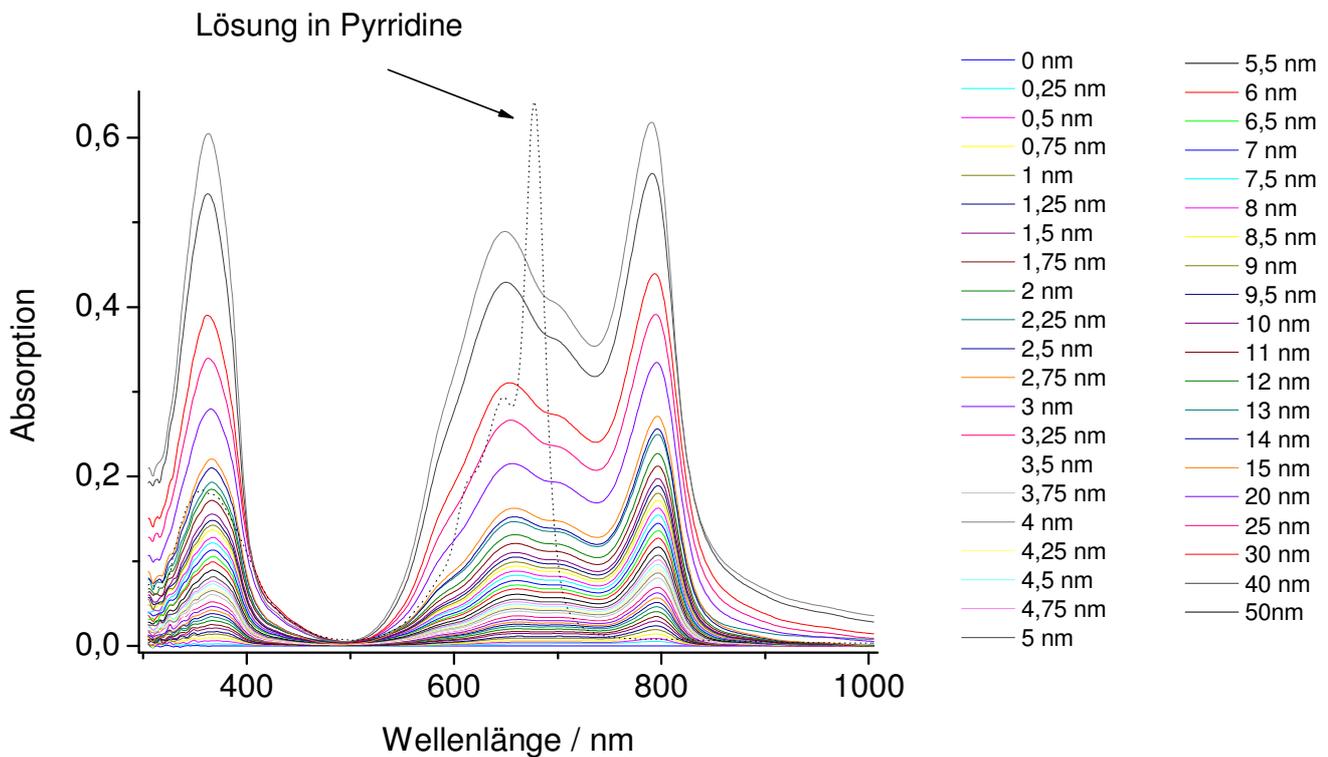
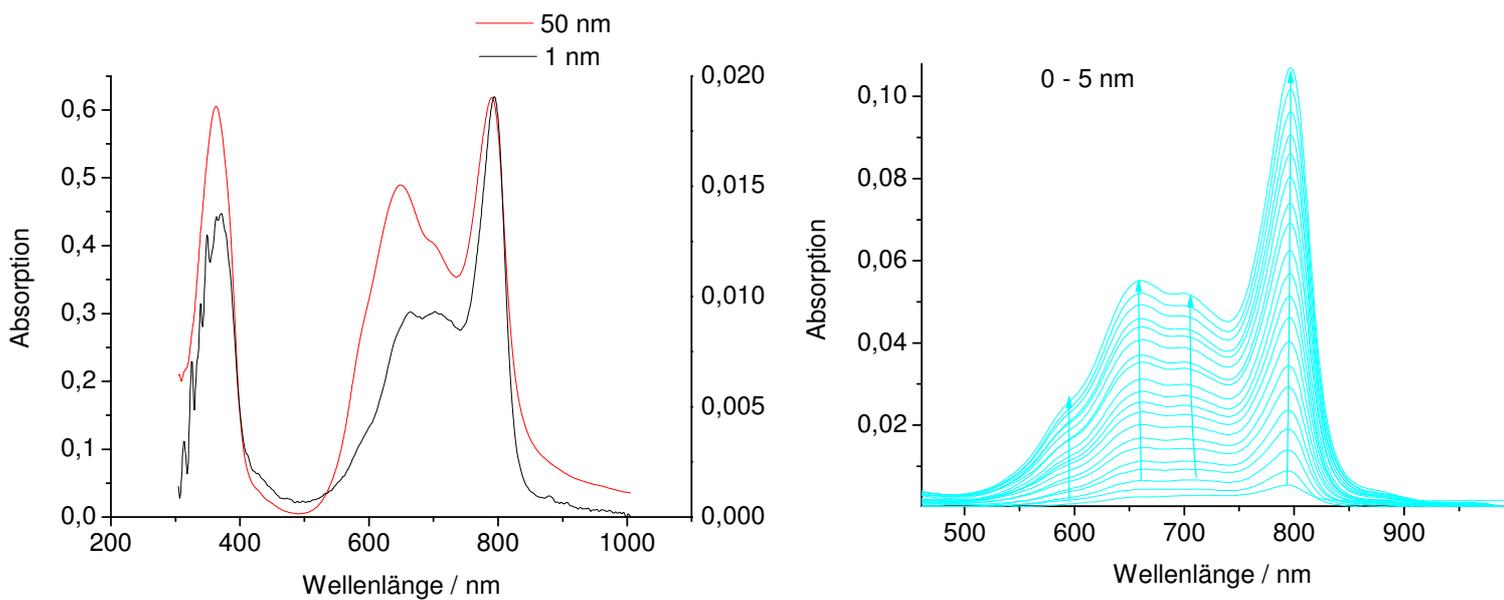


Abb. 95: UV/Vis-Spektren verschiedener Schichtdicken von F₁₆PcCu auf mit HMDS vorbehandeltem Glas

Man erkennt auch bei geringen Schichtdicken eine Rotverschiebung und Bandenverbreiterung des F₁₆PcCu-Spektrums in Lösung. Für Schichtdicken unterhalb von 1 nm gibt es allerdings noch keine Aufspaltung der Q-Bande in Haupt- und Nebenmaximum. Die Rotverschiebung ohne Bandenaufspaltung spricht für zueinander parallel angeordnete Moleküle auf der

Oberfläche bei geringen Schichtdicken. Mit zunehmender Schichtdicke bilden sich dann auch Nebenmaxima aus, die eine Verkippung der Moleküle zueinander anzeigen. Die unterschiedliche Orientierung der Moleküle bei den verschiedenen Schichtdicken kann auch durch die Veränderung des integralen Absorptionskoeffizienten gezeigt werden. Da der Absorptionskoeffizient bei optischer Anisotropie keine Materialkonstante ist und bei der Berechnung die Schichtdicke berücksichtigt wird (siehe Abschnitt 4), sollte der integrale Absorptionskoeffizient der Q-Bande für die verschiedenen Schichtdicken nur bei gleicher Orientierung der Moleküle zum einfallenden Licht gleich sein. Durch die sich verändernde optische Kopplung der Moleküle bei den sehr geringen Schichtdicken und die damit verbundene Bandenverbreiterung und -aufspaltung ist hier eine Veränderung des integralen Absorptionskoeffizienten gegeben. Bei höheren Schichtdicken sollte der integrale Absorptionskoeffizient durch die dann gleichbleibende Kopplung im Material keinerlei Veränderung mehr zeigen.

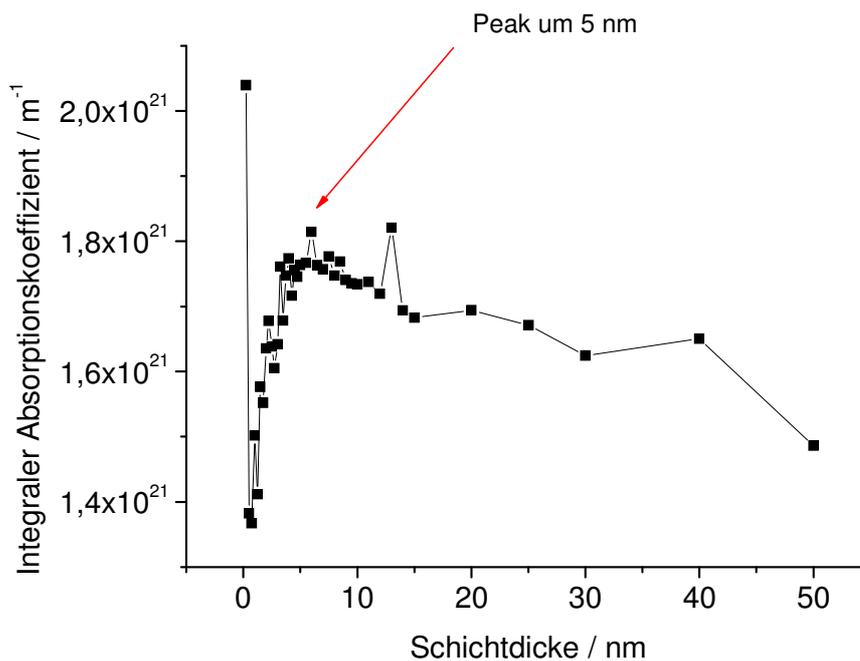


Abb. 96: Veränderung des integralen Absorptionskoeffizienten der Q-Bande mit der Schichtdicke, F₁₆PcCu-Dünnschicht auf mit HMDS vorbehandeltem Glas

Der integrale Absorptionskoeffizient hängt davon ab, wie die miteinander van-der-Waals wechselwirkenden Moleküle zum einfallenden Licht hin orientiert sind. Das elektrische Feld des Lichts ist dabei orthogonal zur Ausbreitungsrichtung des Lichts gerichtet und kann nur

dann zu einer Ladungsverschiebung im Molekül führen, wenn das elektrische Feld und die Richtung der Anregung im Molekül übereinstimmen. Da das Licht senkrecht zum Substrat eingestrahlt wird, sprechen ein hoher integraler Absorptionskoeffizient dementsprechend für eher liegende Moleküle und ein niedriger integraler Absorptionskoeffizient für eher stehende Moleküle. Für sehr kleine Schichtdicken wurden hierbei die geringsten Werte für den integralen Absorptionskoeffizient gemessen. Hier finden sich auf der Oberfläche dementsprechend eher stehende Moleküle. Anschließend kann eine überlineare Zunahme der Absorption mit der Schichtdicke festgestellt werden bis ab einer bestimmten Schichtdicke die Koordination neuer Moleküle für die Absorption und die Kopplung nicht mehr positiv wirkt. Dies ist die Schichtdicke bei der die Verkippung der Moleküle untereinander (Kristallisation der Monolagen, Umordnung der Dünnschicht in Kristallite) der bestimmende Faktor für die Größe des integralen Absorptionskoeffizienten wird. Die Schichtdicke der größten optischen Kopplung ist hierbei auch die Schichtdicke mit der größten Leitfähigkeit. Die Abhängigkeit des integralen Absorptionskoeffizienten steht damit in sehr guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Oyteza et. al für die per GIXD untersuchten strukturellen Übergänge in der Dünnschicht mit der Schichtdicke (siehe Abschnitt 7.2.2.7.2). Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang auch die erste Messung bei einer nominellen mittleren Schichtdicke von 0,25 nm, die einen außergewöhnlich hohen integralen Absorptionskoeffizienten aufweist. Nach Oyteza et al. wurde ja die Formation einer interfacialen Lage liegender Moleküle direkt auf einer SiO₂-Oberfläche gefunden, auf der im Anschluss stehende Moleküle aufwuchsen. Dies zeigt sich hier ebenfalls. In der Folge wurde die Formation einer sogenannten β_{bilayer} -Schicht beobachtet, die ab einer Schichtdicke von etwa 14 Monolagen von einer β -Struktur abgelöst wurde. Die β_{bilayer} -Struktur zeichnet sich hierbei dadurch aus, dass die Moleküle hier weniger aufrecht stehen als bei der β -Struktur. Die Anordnung in der β_{bilayer} -Struktur ist also verantwortlich für das Maximum des integralen Absorptionskoeffizienten bei 5 nm. Die Ausbildung des Leitfähigkeitsmaximums bei dieser Schichtdicke ist wiederum auf das Vorhandensein aufrecht stehender Moleküle vor dieser Schichtdicke zurückzuführen. Die Anordnung der Moleküle ist hierbei nicht nur abhängig von der Schichtdicke, sondern auch von der seit dem Beenden des Aufdampfvorgangs verstrichenen Zeit (vgl. Abschnitt 14.2). Man kann an den Spektren auch den Einfluss einer Auskristallisation der Schicht erkennen, wie sie schon bei den elektrischen Messungen festgestellt wurde.

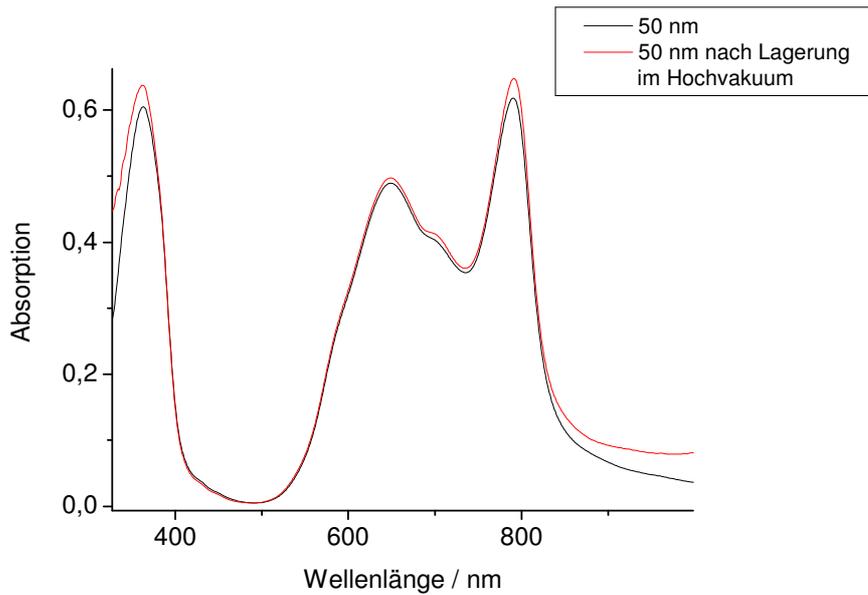


Abb. 97: Veränderung der Absorption einer $F_{16}PcCu$ -Dünnschicht auf mit HMDS vorbehandeltem Glassubstrat bei Lagerung im Hochvakuum

Wie man in Abb. 97 sehen kann, erhöht sich die Absorption der Q-Bande bei einer Lagerung. Bei mehrmaligem Messen einer Dünnschicht ohne zwischendurch erfolgte Lagerung konnte kein signifikanter Unterschied gemessen werden. Strukturelle Veränderungen einer organischen Dünnschicht nach Beenden des Aufdampfvorgangs wurden bereits zuvor bei Pentacen gefunden²²⁰. Nach Lagerung kann man eine Zunahme der Subbanden bei 659, 705 und 794 nm Wellenlänge erkennen, wo hingegen bei der Bande (Schulter) bei 595 nm Wellenlänge keine Zunahme zu erkennen ist. Auch bei den Banden im längerwelligen Spektralbereich ist die Zunahme bei der niederenergetischsten Bande am höchsten. Diese Zunahme zeigt die Bevorzugung der Head-to-Tail Dipolkopplung der coplanar zueinander gewinkelten Moleküle. Mit der Erhöhung des integralen Absorptionskoeffizienten ist eine Verbesserung der Kopplung der Moleküle nach dem Aufdampfen verbunden, die auf den verschiedenen Oberflächen zu einer messbaren Verbesserung der Leitfähigkeit und Feldeffektbeweglichkeit der $F_{16}PcCu$ -Dünnschicht auch unter Atmosphäre geführt hatte (siehe Abschnitt 9).

11.2 Transmissionsmessungen auf organischem Dielektrikum

$F_{16}PcCu$ wurde auf PMMA beschichtetes Glas aufgebracht und es wurden in-situ die Absorptionsspektren in Transmission für unterschiedliche Schichtdicken im ultravioletten und sichtbaren Bereich gemessen.

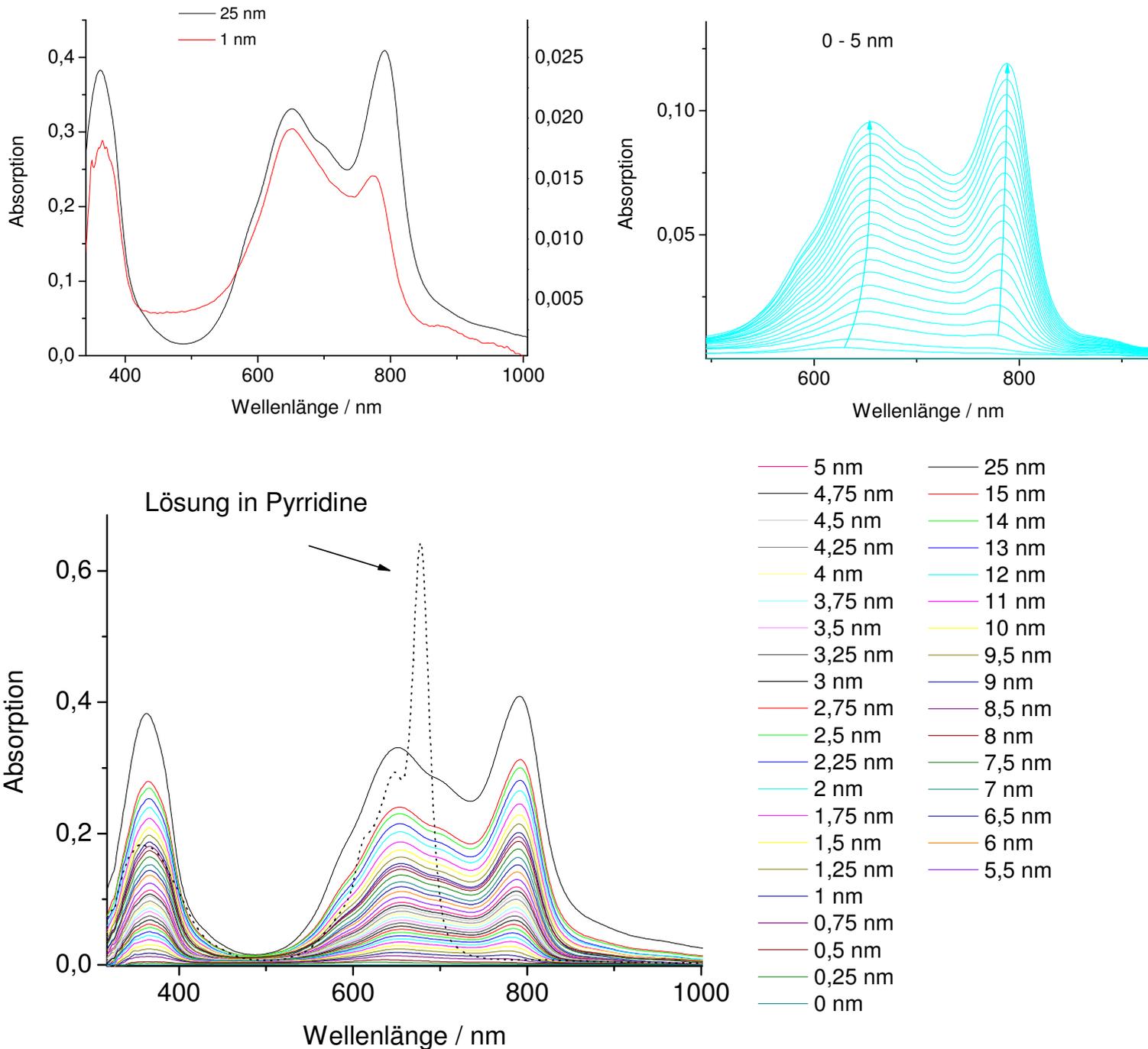


Abb. 98: UV/Vis-Spektren verschiedener Schichtdicken von $F_{16}PcCu$ auf PMMA-Schicht

Insbesondere bei den Spektren der niedrigen Schichtdicken sieht man hier Unterschiede in der Molekülkopplung des auf Pmma gewachsenen Films im Vergleich zu dem auf mit HMDS vorbehandelter Glasoberfläche gewachsenen Film. Auf Pmma zeigt sich bei Schichtdicken unter 1 nm zuerst die Bande bei 652 nm Lichtwellenlänge. Für höhere Schichtdicken erscheint dann auch die Bande bei 772 nm, die sich mit zunehmender Schichtdicke noch weiter in den langwelligen Spektralbereich verschiebt. Für die hier erreichte Schichtdicke von 25 nm befindet sich der Peak der Absorption bei 791 nm, die Bande bei geringerer Wellenlänge verschiebt sich kaum und hat das Maximum nun bei 651 nm Wellenlänge bei gleichbleibender Ausformung der Bande.

Für den integralen Absorptionskoeffizienten der Q-Bande der $F_{16}PcCu$ -Dünnschicht auf Pmma ergibt sich wie schon zuvor eine Abhängigkeit von der Schichtdicke.

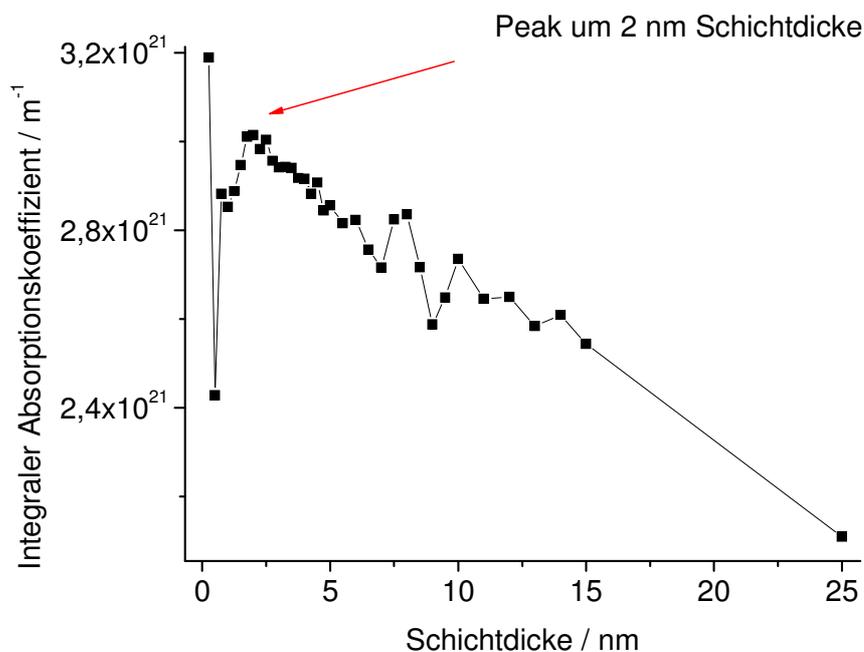


Abb. 99: Veränderung des integralen Absorptionskoeffizienten der Q-Bande mit der Schichtdicke, $F_{16}PcCu$ -Dünnschicht auf Pmma

Auffällig ist hierbei die Verschiebung des maximalen integralen Absorptionskoeffizienten hin zu einer niedrigeren Schichtdicke sowie die starke Abnahme bei höheren Schichtdicken. Wie auch auf HMDS behandeltem Glas, wird hier bei einer Schichtdicken von 0,25 nm der höchste integrale Absorptionskoeffizient erreicht. Dies spricht dafür, dass auch auf PMMA eine interfaciale Lage liegender Moleküle gebildet wird. Aufgrund der sehr geringen Absorption und der sehr geringen Schichtdicke wirken sich etwaige durch den Messaufbau

bedingte Schwankungen des Spektrums hier allerdings am meisten aus. Insgesamt wird auch auf PMMA der gleiche qualitative Verlauf des integralen Absorptionskoeffizienten mit der Schichtdicke wie auf Glas gefunden. Allerdings werden hier durchgängig höhere Werte gemessen. Dies spricht dafür, dass der Anteil an eher liegenden Molekülen in einer $F_{16}PcCu$ -Dünnschicht auf PMMA bei jeder Schichtdicke im Vergleich zu einer Dünnschicht auf Glas höher ist. Dies stimmt mit der geringeren gemessenen Leitfähigkeit von $F_{16}PcCu$ -Dünnschichten auf PMMA überein. Die Abnahme des integralen Absorptionskoeffizienten bei hohen Schichtdicken zeigt die Zunahme der Verkippung der Moleküle in der β -Struktur. Die damit zur Oberfläche zunehmend senkrechte Orientierung der Moleküle zeigt sich beim Verhalten des Stroms in einer auf PMMA-SiO₂-Doppelschichtdielektrikum aufwachsenden $F_{16}PcCu$ -Dünnschicht allerdings erst ab einer Schichtdicke von 30 nm, bei der wieder eine Zunahme des Stromes gemessen werden kann. Die Leitfähigkeit der $F_{16}PcCu$ -Dünnschicht wird also bis zu einer Schichtdicke von 30 nm von den zuerst aufgedampften zwei Nanometern und ihrer strukturellen Veränderung dominiert, bevor sich die strukturellen Veränderungen der später aufgedampften Lagen beim Strom bemerkbar machen.

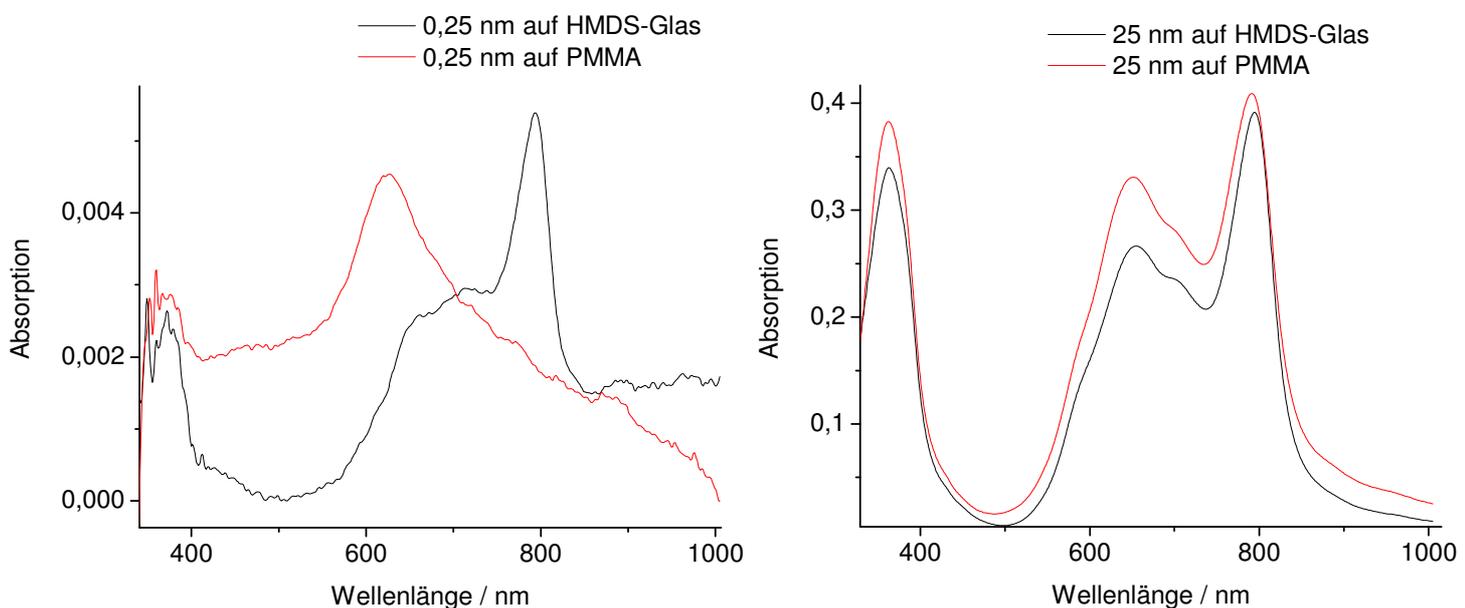


Abb. 100: Vergleich der Q-Bande einer $F_{16}PcCu$ -Dünnschicht auf PMMA und auf mit HMDS vorbehandeltem Glas bei verschiedenen Schichtdicken

Bei einem Vergleich der verschiedenen Schichtdicken der $F_{16}PcCu$ -Dünnschicht auf den verschiedenen Oberflächen, erkennt man, dass sich die Spektren bei höheren Schichtdicken einander angleichen, während bei sehr dünnen Schichtdicken die Q-Bande deutlich gegeneinander verschoben ist. Auch die Bandenaufspaltung prägt sich erst deutlich bei

höheren Schichtdicken aus. Die Bande bei kürzeren Wellenlängen, die bei niedrigen Schichtdicken auf PMMA dominiert, ist allerdings auch noch bei höheren Schichtdicken deutlich stärker ausgeprägt als auf der HMDs vorbehandelten Glasoberfläche. Die bei einer Schichtdicke von 0,25 nm gefundene optische Kopplung der interfacialen Lage mit dem Substrat beeinflusst also auch die optische Kopplung bei höheren Schichtdicken. Die fehlende Bandenaufspaltung, zeigt, dass hier noch keine koplanar zueinander gewinkelten Moleküle existieren, während der hohe integrale Absorptionskoeffizient die liegende Orientierung anzeigt. Die Rotverschiebung der Absorption auf Glas, zeigt dass die optische Kopplung mit dem Substrat eine Head-To-Tail Anordnung der Übergangsdipolmomente bewirkt, während auf PMMA eher eine energetisch ungünstigere Head-To-Head bzw. Tail-To-Tail Anordnung vorliegt.

11.3. Reflexionsmessungen auf thermisch oxidierten Siliziumwafern mit verschiedenen Vorbehandlungen bzw. Beschichtungen

Auf thermisch oxidierten Siliziumwafern wurde die Absorption von aufwachsendem $F_{16}PcCu$ wie in Abschnitt 4.1 und 8.3 erläutert in Reflexion gemessen. In Abb. 101 ist für das Aufwachsen von $F_{16}PcCu$ auf unbehandeltem Waferoxid jeweils die Änderung der Reflexion $-\Delta R$ gegen die Wellenlänge aufgetragen.

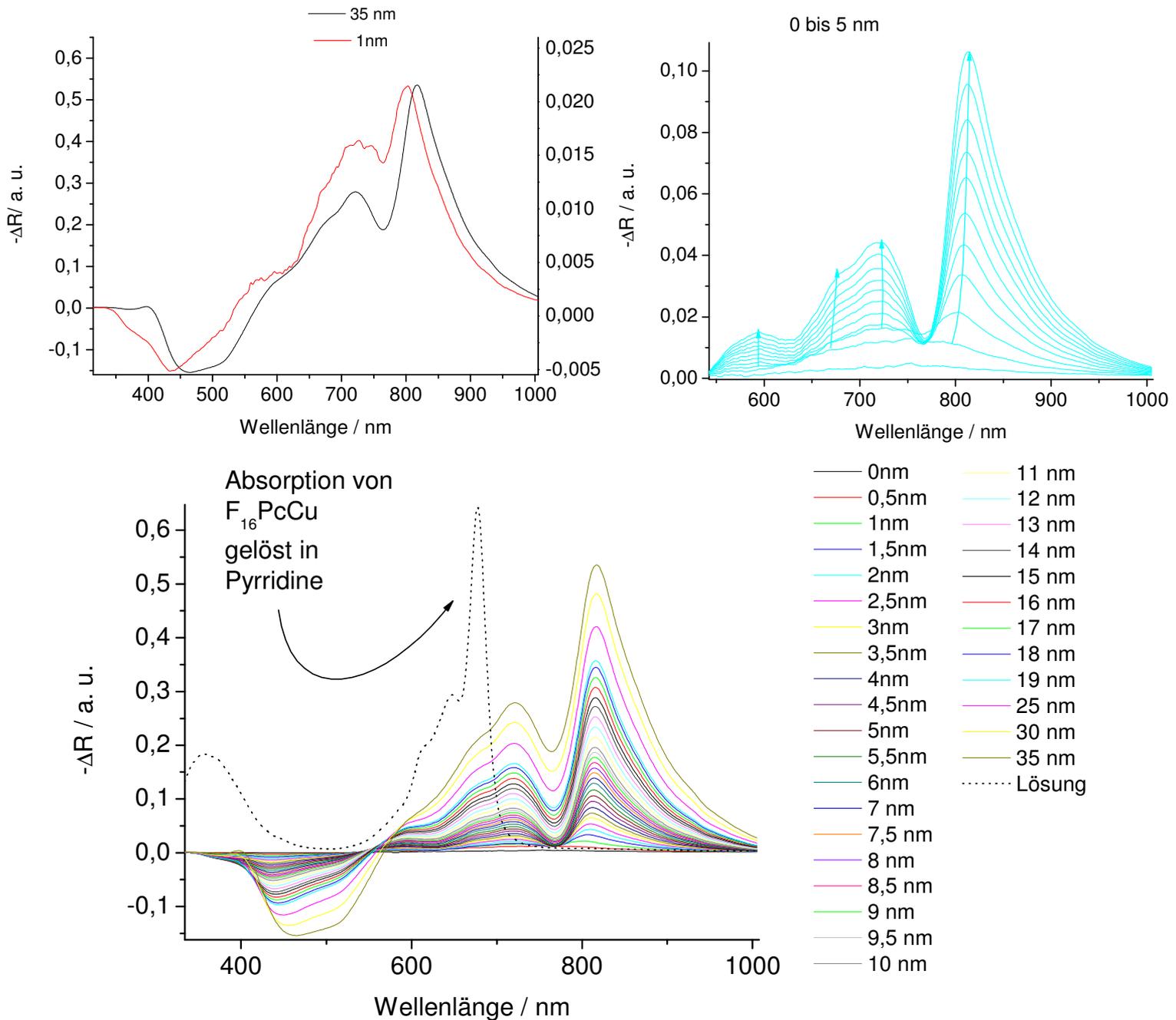


Abb. 101: UV/Vis-Reflexionsspektren verschiedener Schichtdicken von $F_{16}PcCu$ auf Siliziumwafer (absolute Absorption)

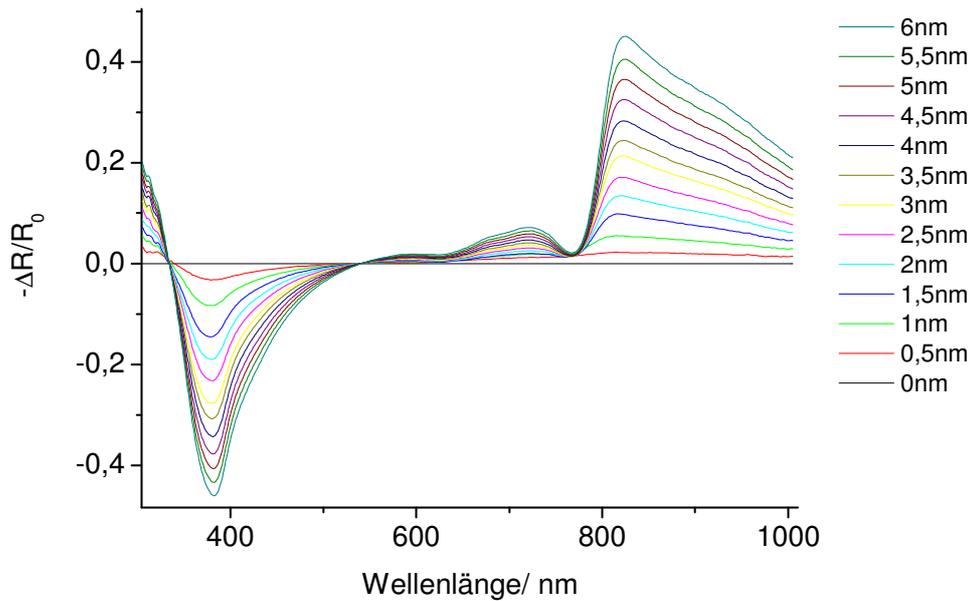


Abb. 102: UV-Vis-Reflexionsspektren von $F_{16}PcCu$ auf Siliziumwafer für geringe Schichtdicken (relative Absorption)

Bei einem Vergleich der Abb. 101 unten mit der Abb. 102 und der Abb. 104 erkennt man den Einfluss des Lampenspektrums auf die Form der Absorptionsbanden. Die Auftragung der Größe $-\Delta R$ zeigt die absolute Photonenabsorption bei den verschiedenen Wellenlängen, wobei die Intensität des eingestrahlt Lampenspektrums bei Wellenlängen unter 400 und über 900 nm stark abnimmt. Bei einer Auftragung der relativen Absorption $-\Delta R/R_0$ haben dementsprechend schon geringe Abweichungen der registrierten Anzahl der reflektierten Photonen in diesen Wellenlängenbereichen einen großen Einfluss auf das dargestellte Ergebnis, während sich die Bandenlage im Bereich hoher Intensität bei Berücksichtigung von R_0 nicht verschiebt. In Abb. 104 sind die Bereiche niedriger Intensität aufgrund einer relativen hohen Abweichung aufgrund der niedrigen Anzahl an Messpunkten nicht gezeigt. Dies gilt vor allem im langwelligen Bereich, da, um eine gleichbleibende Verdampfungsrate bei der erfolgenden Leerung des Tiegels zu gewährleisten, die Heizleistung der Verdampfungsquelle im Laufe des Aufdampfprozesses hochgeregelt werden musste. Aufgrund des Streulichts der Glühwendel ist die Q-Bande der Absorption im langwelligen Bereich des Spektrums bei einer Auftragung von $-\Delta R/R_0$ nicht klar definiert, dies gilt insbesondere für hohe Schichtdicken. Hier bedingt die Verschiebung des Spektrums der Glühwendel zu niedrigeren Wellenlängen bei höheren Temperaturen eine Zunahme des Verhältnisses $-\Delta R/R_0$ im nahen Infrarotbereich, die nicht auf die Absorption durch die Farbstoffdünnschicht

zurückgeführt werden kann. Die Soret-Bande hingegen ist ohne den Ausgleich der Gewichtung durch das Lampenspektrum in Abb. 101 fast gar nicht zu erkennen.

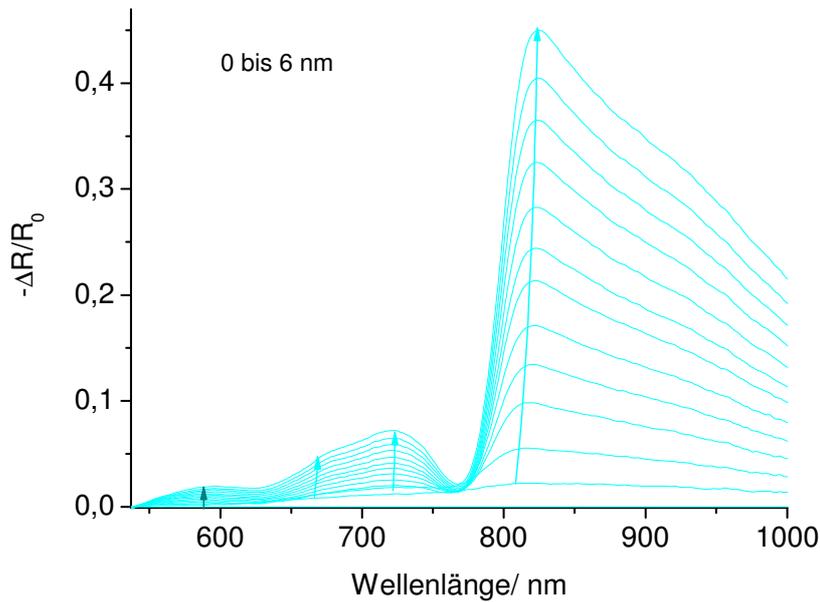


Abb. 103: UV-Vis-Reflexionsspektren der Q-Bande von $F_{16}PcCu$ auf Siliziumwafer für geringe Schichtdicken (relative Absorption)

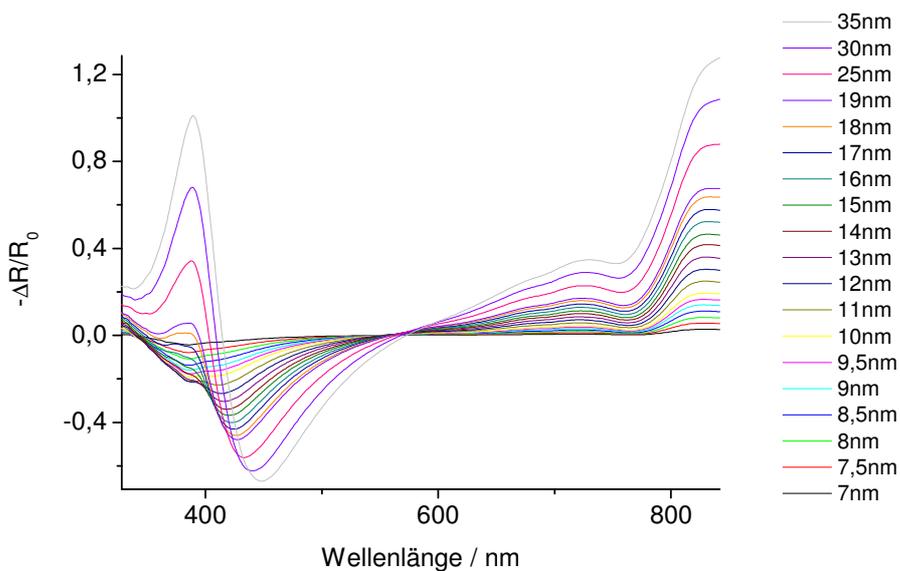


Abb. 104: UV-Vis-Reflexionsspektren der Soret-Bande und der Q-Bande von $F_{16}PcCu$ auf Siliziumwafer für hohe Schichtdicken (relative Absorption)

Im Bereich geringer Absorption durch das Silizium bei hohen Wellenlängen sieht man bei aufwachsender organischer Dünnschicht entsprechend den Gleichungen in Abschnitt 4.1 zunehmend positive Werte für $-\Delta R$ und $-\Delta R/R_0$ wie es für reflektierende Materialien zu erwarten ist. Durch die hohe Absorption des Siliziums im Bereich niedriger Wellenlängen kommt es im aufgezeichneten Spektrum zu einem Wechsel des Vorzeichens, der für geringe Schichtdicken bei ungefähr 540 nm liegt. Dies lässt sich leicht dadurch erklären, dass Silizium hier nur einen sehr geringen Anteil des einfallenden Lichts reflektiert. Da die Absorption des Siliziums im Bereich von 330 bis 540 nm höher ist als die einer dünnen $F_{16}PcCu$ -Dünnschicht, kommt es hier genau dann zu größeren negativen Werten des Reflexionsverhaltens $-\Delta R/R_0$, je weniger Licht mit dem Siliziumsubstrat wechselwirken kann, da sich die Absorption dann insgesamt verringert. Dies ist mit zunehmender Bedeckung des Substrates, also mit zunehmender Schichtdicke, zunächst gegeben, bis eine gewisse Schichtdicke erreicht ist. Diese Dicke wird bei 13 nm erreicht, bei der die Absorption der Soret-Bande der $F_{16}PcCu$ -Dünnschicht auf Waferoxid die Absorption des Schichtsystems einer 12 nm $F_{16}PcCu$ -Dünnschicht auf Waferoxid übersteigt. Dies hat zur Folge, dass bei höheren Schichtdicken wieder geringere negative Werte der Absorption im zugehörigen Wellenlängenbereich gemessen werden. Ab einer Schichtdicke von 18 nm übersteigt die Absorption des mit der $F_{16}PcCu$ -Dünnschicht bedeckten Substrates im Bereich der Soret-Bande schließlich die Absorption des unbedeckten Substrats. Dort wo $F_{16}PcCu$ nicht absorbiert verursacht eine Aufbringung der Dünnschicht weiterhin eine Abnahme der Absorption des Schichtsystems aus Silizium und Farbstoff, dieser Bereich liegt bei einer Schichtdicke von 35 nm $F_{16}PcCu$ bei 445 bis 570 nm Wellenlänge. Die Soret-Bande des Makrozyklus des Phthalocyanins bei niedriger Wellenlänge liegt auf Waferoxid bei 389 nm und ist hier im Vergleich zur Absorption auf einem Glassubstrat zur höheren Wellenlängen hin verschoben. Die Soret-Bande auf Glas liegt hierbei bei 362 nm (siehe Abb. 105) und ist im Vergleich zur Soret-Bande des Lösungsmittelspektrums selbst schon rotverschoben.

Im Bereich geringer Absorption des Siliziums und hoher Absorption des Farbstoffes ist durch das Aufbringen der Farbstoffschicht eine Verringerung der Reflexion zu erwarten. Durch die coplanar-gewinkelte Anordnung der Moleküle kommt es zu einer Aufspaltung der Q-Bande mit einem Minimum der Absorption bei etwa 766 nm Lichtwellenlänge. Durch die geringe Absorption in diesem Bereich, erreicht hier ein großer Teil des Lichts die Siliziumoberfläche. Die Reflexion ändert sich bei dieser Wellenlänge dementsprechend gering im Vergleich zum unbeschichteten Substrat, sehr gut kann man dies im Bereich geringer Schichtdicken bis 5 nm sehen (siehe Abb.101 rechts oben bzw. Abb. 103).

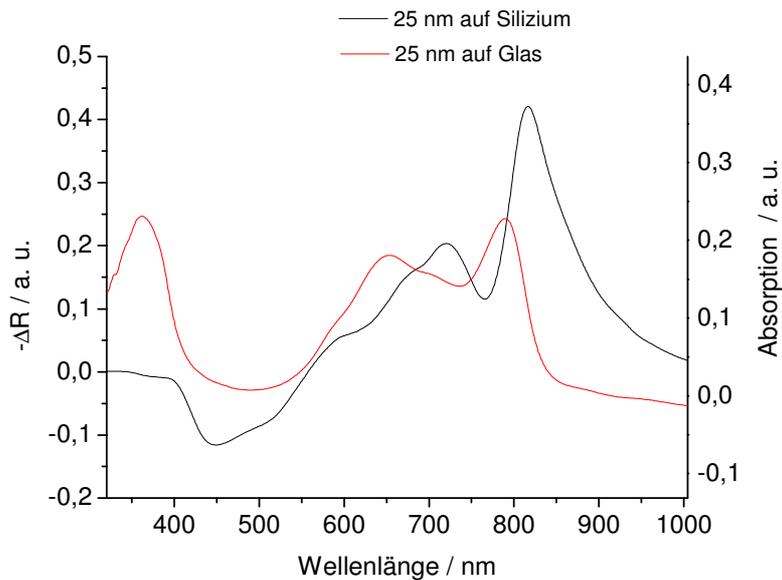


Abb. 105: Vergleich der UV/Vis-Spektren F₁₆PcCu auf Glas mit F₁₆PcCu auf Siliziumwafer

Da die Lage der Q-Bande vor allem bei hohen Schichtdicken besser bei Auftragung der absoluten Absorption zu sehen ist, wurde beim Reflexionsspektrum in Abb. 105 die absolute Absorption aufgetragen. Die Soret-Bande ist kaum zu sehen, sie liegt hier bei 389 nm (vgl. Abb. 104). Wie man bei einem Vergleich der UV/Vis-Spektren auf Glas und Siliziumwafer sieht, ist das Spektrum auf Silizium rotverschoben. Bei der Q-Bande ist das Nebenmaximum von 653 nm auf 725 nm und das Hauptmaximum von 790 nm auf 818 nm verschoben. Die kurzwelligere Bande ist also weiter verschoben und bei hohen Wellenlängen ist die Bande verbreitert. Die Rotverschiebung zeigt an, dass auf Waferoxid im Vergleich zu Glas eine Zunahme der energetisch günstigeren Head-to-Tail Dipolorientierung zu finden ist.

In Abb. 106 und Abb. 110 sind die Reflexionsspektren von F₁₆PcCu auf mit HMDS vorbehandeltem und mit PMMA beschichtetem Siliziumwafer zusammengestellt.

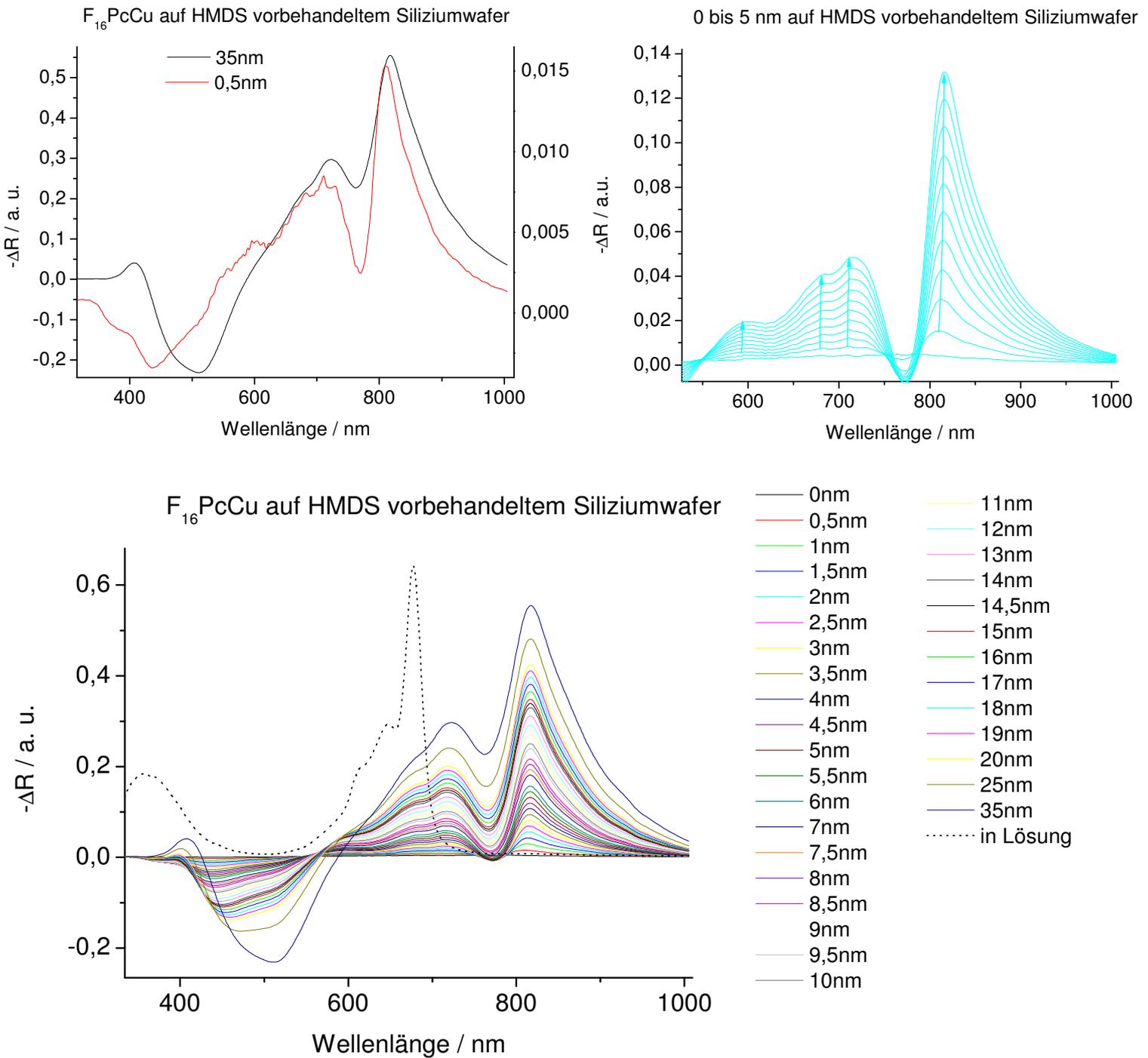


Abb. 106: UV/Vis-Reflexionsspektren verschiedener Schichtdicken von F₁₆PcCu auf mit HMDS vorbehandeltem Siliziumwafer (absolute Absorption)

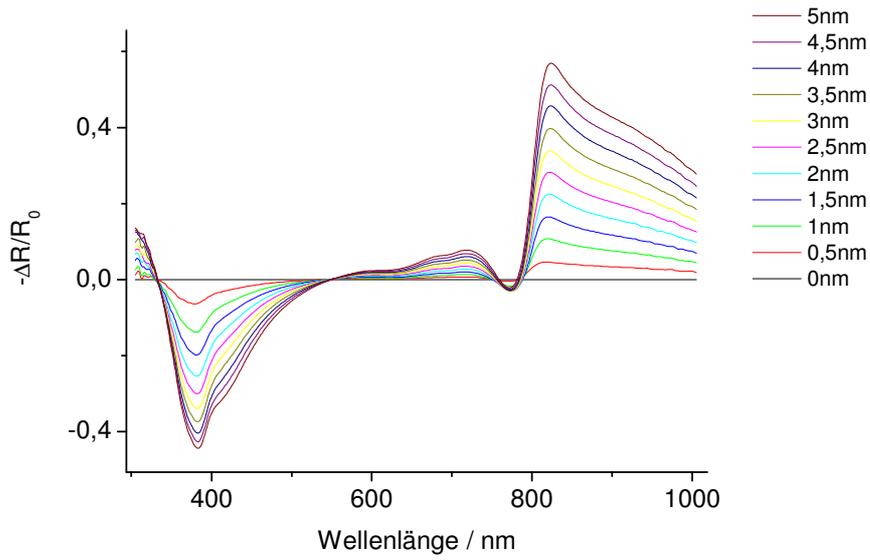


Abb. 107: UV-Vis-Reflexionsspektren von F₁₆PcCu auf mit HMDS vorbehandeltem Siliziumwafer für geringe Schichtdicken (relative Absorption)

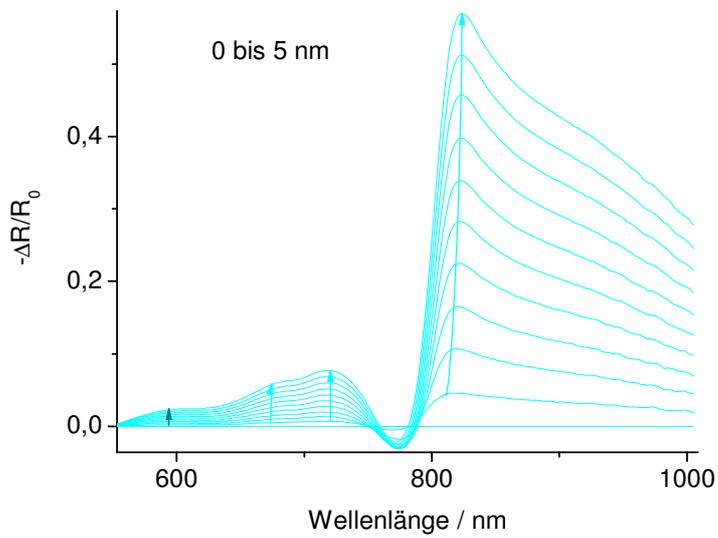


Abb. 108: UV-Vis-Reflexionsspektren der Q-Bande von F₁₆PcCu auf mit HMDS vorbehandeltem Siliziumwafer für geringe Schichtdicken (relative Absorption)

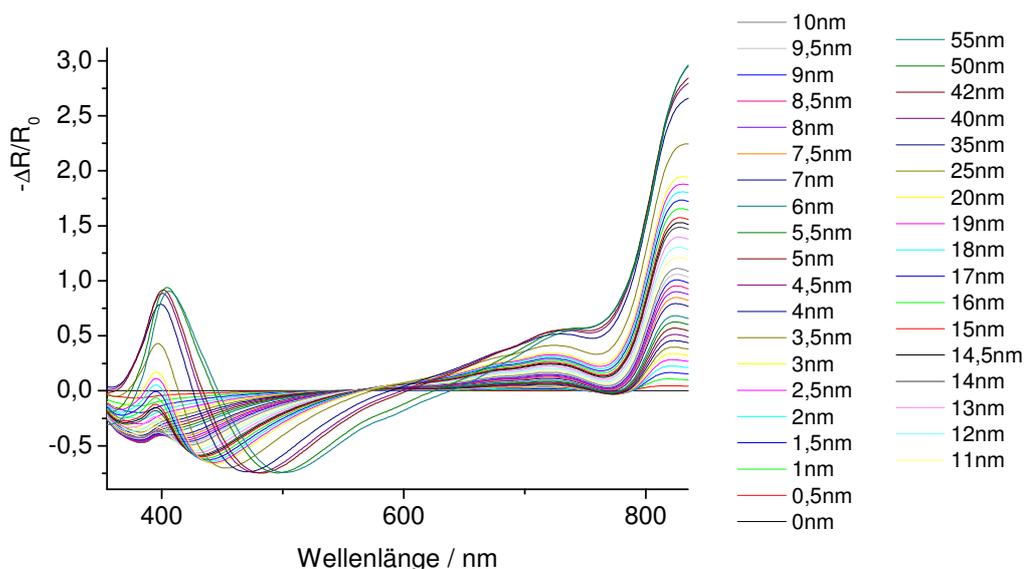


Abb. 109: UV-Vis-Reflexionsspektren der Soret-Bande und der Q-Bande von $F_{16}PcCu$ auf mit HMDS vorbehandeltem Siliziumwafer für hohe Schichtdicken (relative Absorption)

Die Reflexionsspektren einer aufwachsenden $F_{16}PcCu$ -Dünnschicht auf mit HMDS vorbehandeltem Waferoxid ähneln sehr stark den Spektren auf nicht vorbehandeltem Waferoxid. Die Lage der Hauptunterbanden der Q-Bande ändert sich nicht. Im Bereich des Absorptionsminimums bei etwa 770 nm Wellenlänge werden hier negative Werte für $-\Delta R/R_0$ gemessen, gleichzeitig werden höhere Werte für das Absorptionsmaximum bei 823 nm gemessen (vgl. Abb. 108 und Abb. 103). Dies spricht im Vergleich zu einer $F_{16}PcCu$ -Dünnschicht auf nicht vorbehandeltem Waferoxid für eine Verstärkung der Head-To-Tail Dipolorientierung der coplanar-gewinkelten Moleküle schon bei geringen Schichtdicken. Bei einer Schichtdicke von 35 nm ist die Soret-Bande auf HMDS vorbehandeltem Waferoxid kleiner und die Q-Bande größer ist als auf unbehandeltem Waferoxid. Dies zeigt, dass die Dipolkopplung auch bei höheren Schichtdicken auf dem vorbehandelten Waferoxid größer ist. Bei Absorptionsmessungen in Transmission von $F_{16}PcCu$ -Dünnschichten auf Glas und HMDS vorbehandeltem Glas wurde ebenfalls eine Verstärkung der Head-To-Tail Dipolkopplung bei den zueinander coplanar gewinkelt orientierten Molekülen durch die HMDS-Vorbehandlung gefunden (siehe Abb. 94).

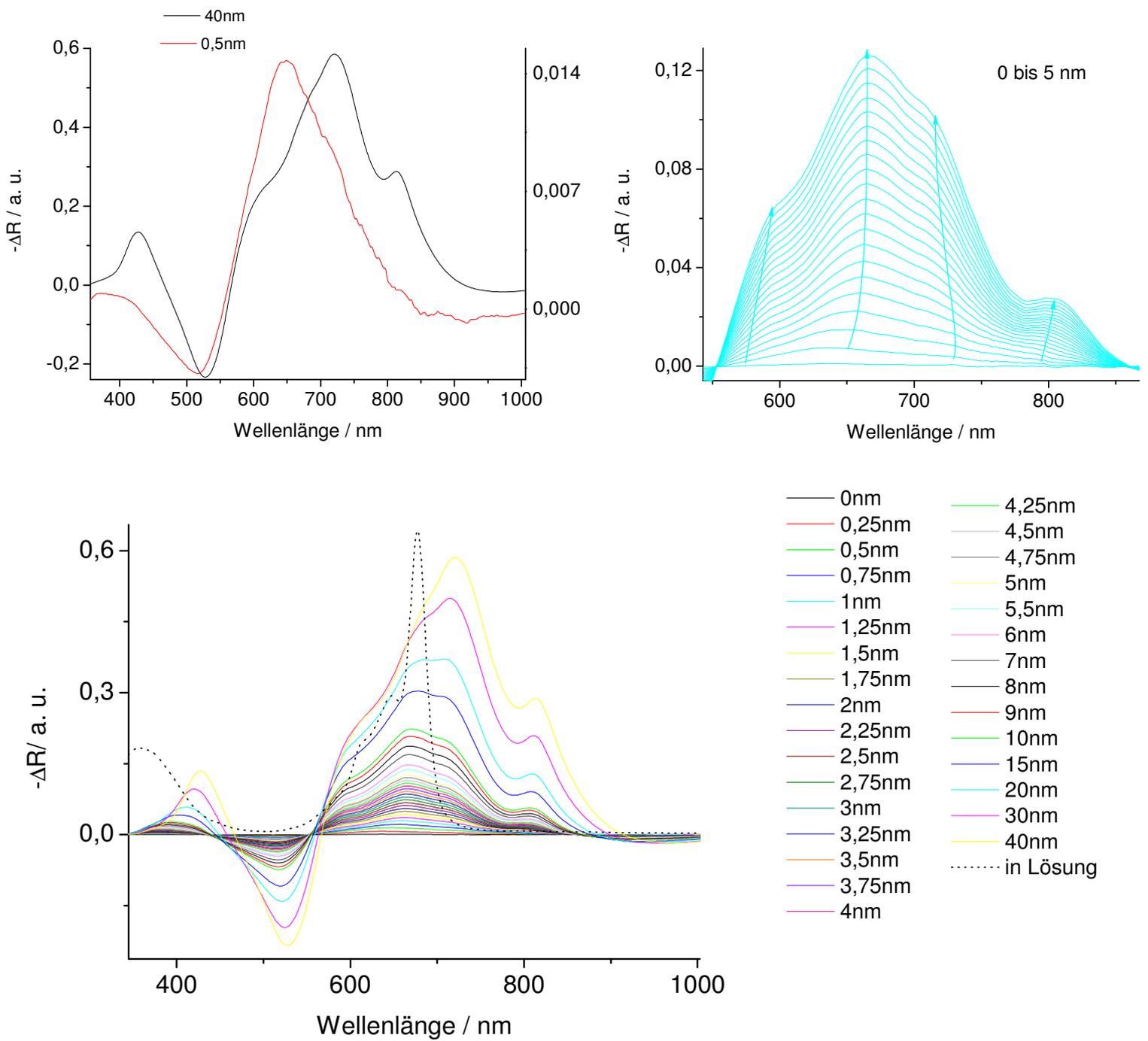


Abb. 110: UV/Vis-Reflexionsspektren verschiedener Schichtdicken von F₁₆PcCu auf mit PMMA beschichtetem Siliziumwafer (absolute Absorption)

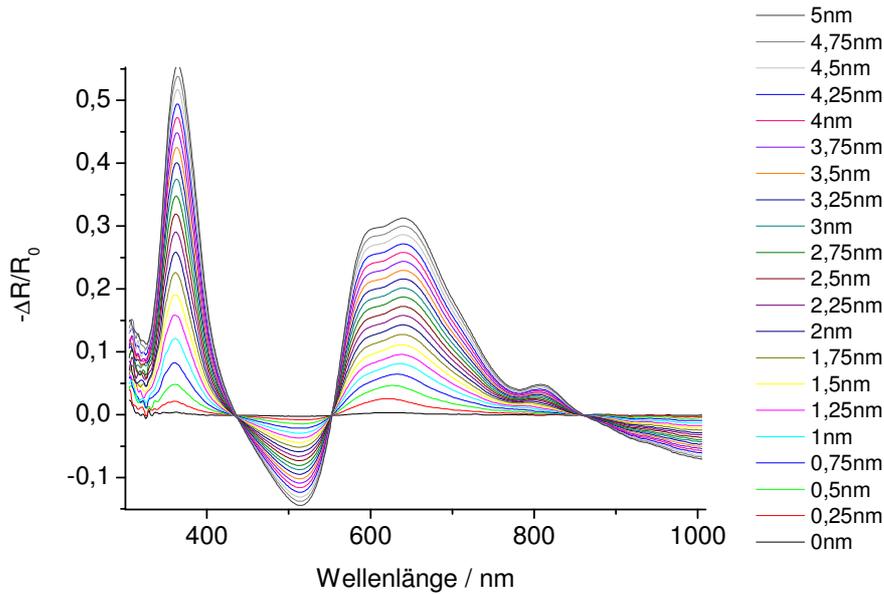


Abb. 111: UV-Vis-Reflexionsspektren von $F_{16}PcCu$ auf mit PMMA-beschichtetem Siliziumwafer für geringe Schichtdicken (relative Absorption)

Im UV-Bereich sieht man, dass die PMMA-Beschichtung hier die Reflektivität erhöht, da die Soret-Bande schon bei geringen Schichtdicken sichtbar wird. Im Bereich der Wellenlänge über der Soret-Bande von etwa 434 bis 552 nm sieht man allerdings wieder, dass die Absorption des zugrundeliegenden Siliziumwafers durch das Aufdampfen der $F_{16}PcCu$ -Dünnschicht verringert wird. Bei dieser Wellenlänge verändert die PMMA-Beschichtung das Verhalten beim Aufdampfen also nicht, hier dominieren bereits die Eigenschaften des Siliziumwafers die Reflektion. Im Bereich des sichtbaren Lichts ist durch die Beschichtung selbst ist also keine Veränderungen des Reflexionsverhaltens im Vergleich zu einem unbeschichteten Siliziumwafer zu erwarten, da die PMMA-Beschichtung hier ebenso durchsichtig ist wie das Waferoxid.

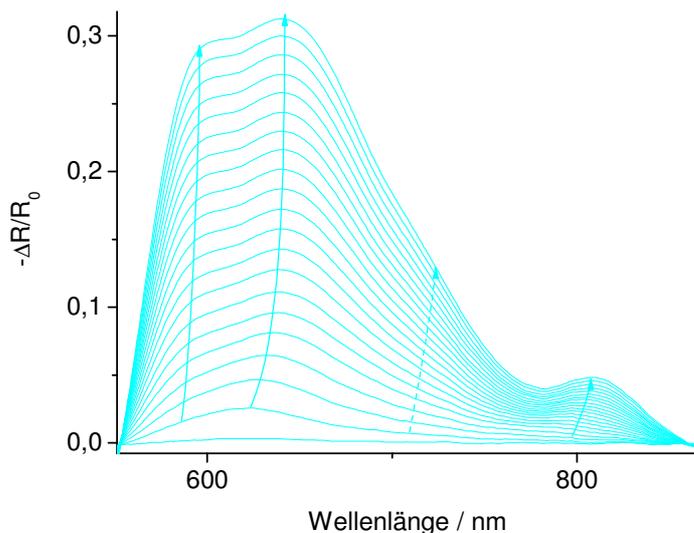


Abb. 112: UV-Vis-Reflexionsspektren der Q-Bande von $F_{16}PcCu$ auf mit PMMA beschichtetem Siliziumwafer für geringe Schichtdicken (relative Absorption)

Das Maximum der Absorption der Q-Bande einer $F_{16}PcCu$ -Dünnschicht ist auf PMMA im Vergleich zur Absorption auf Waferoxid blauverschoben und liegt bei etwa 640 nm. Bei Auftragung der absoluten Absorption in Abb. 110 kann man erkennen, dass auch auf PMMA vier Subbanden im Bereich der Q-Bande zu finden sind. Bei Auftragung der relativen Absorption in Abb. 112 ist die dritte Bande bei 723 nm Wellenlänge nur noch als leichte Ausformung einer Schulter zu erkennen. Die vierte Bande liegt auf PMMA bei etwa 808 nm und stellt hier im Unterschied zu Absorption auf Waferoxid die kleinste Bande dar. Auf Waferoxid liegt die vierte Bande bei 818 nm (823 nm bei HMDS-Vorbehandlung) bei einer Schichtdicke von 5 nm und ist die dominierende Bande der Q-Bande. Das durch das Davydov-Splitting verursachte Absorptionsminimum der Q-Bande liegt auf PMMA bei 779 nm und ist im Vergleich zur Lage auf Waferoxid rotverschoben als Folge des Wechsels der dominierenden Banden. Die Aufspaltung der Q-Bande und das Maximum die Absorption im Bereich geringer Wellenlängen zeigen, dass die zueinander coplanar-gewinkelt orientierten Moleküle auf PMMA eine Head-To-Head-Dipolkopplung aufweisen. Auf den anorganischen Substratoberflächen wurde hingegen eine Head-To-Tail-Dipolkopplung gefunden. Diese unterschiedlichen Dipolkopplungen wurden bereits zuvor für $PcZn$ bzw. $PcCu$ gefunden. Hier zeigen die unterschiedlichen Dipolkopplungen ein Vorliegen von unterschiedlichen Kristallmodifikationen an (siehe Abschnitt 3.1.1). Die Änderung der Dipolkopplung auf der anorganischen und organischen Substratoberfläche spricht also für das Vorliegen einer unterschiedlichen Modifikation der Kristallstruktur auf den unterschiedlichen Substraten. Zur

Aufklärung der genauen Unterschiede der Kristallstrukturen auf den verschiedenen Oberflächen sind weitere Experimente (Röntgenbeugung etc.) erforderlich.

Beim Vergleich der $F_{16}PcCu$ -Spektren auf der PMMA-beschichteten und der HMDS-vorbehandelten Waferoberflächen mit den $F_{16}PcCu$ -Spektren auf der unbeschichteten bzw. nicht vorbehandelten Waferoberfläche fällt auf, dass nur auf der HMDS vorbehandelten Waferoberfläche schon bei sehr geringen Schichtdicken eine Davydov-Bandenaufspaltung erzielt werden kann. Für eine Schichtdicke von 0,5 nm sind die Spektren auf den verschiedenen in Abb. 113 gegenübergestellt. Die fehlende Bandenaufspaltung auf PMMA und Waferoxid zeigt, dass die Moleküle bei dieser sehr geringen Schichtdicke auf diesen Oberflächen noch nicht coplanar gewinkelt zueinander vorliegen. Die Blauverschiebung auf PMMA und die Rotverschiebung auf Waferoxid zeigen zudem die unterschiedliche Dipolkopplung der Moleküle an, die auf eine unterschiedliche räumliche Orientierung auf den verschiedenen Oberflächen hinweist.

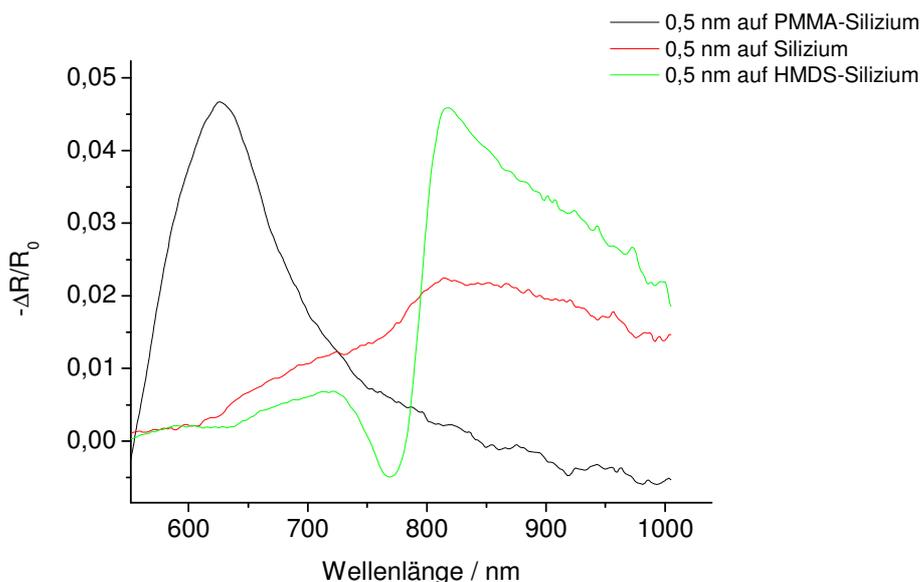


Abb. 113: UV/Vis-Reflexionsspektren der Q-Bande von $F_{16}PcCu$ bei einer Schichtdicke von 0,5 nm auf den verschiedenen Substraten (relative Absorption)

Ab einer Schichtdicke von 1 nm kann man auch auf unbehandeltem Wafer eine beginnende Bandenaufspaltung messen. Hier dominiert wie auf HMDS behandeltem Wafer in der Folge die Bande bei höherer Wellenlänge. Dies legt nahe, dass die HMDS-Vorbehandlung zu einer besseren Kopplung der Moleküle bereits bei sehr geringeren Schichtdicken führt. Die Lage der Bande mit der maximalen Absorption verschiebt sich durch die HMDS-Vorbehandlung

hingegen kaum. Bei 0,5 nm Schichtdicke auf unbehandelter Waferoberfläche liegt der Peak der Absorption bei 815 nm, während bei gleicher Schichtdicke auf HMDS-vorbehandeltem Wafer der Peak bei 817 nm (geringe Rotverschiebung) liegt. Auch bei höherer Schichtdicke (vergleiche 35 nm in Abb. 104 und Abb. 109) bleibt der Peak der Absorption der $F_{16}PcCu$ -Dünnschicht auf vorbehandeltem und nicht vorbehandeltem Wafer unverändert bei 823 nm. Während die HMDS-Vorbehandlung gerade bei höheren Schichtdicken nur zu einer geringen Veränderung des $F_{16}PcCu$ -Dünnschichtspektrums führt, unterscheidet sich das Absorptionsspektrum einer $F_{16}PcCu$ -Dünnschicht auf PMMA-beschichtetem Siliziumwafer für alle Schichtdicken deutlich von den Spektren auf anorganischem Substrat. Wie bereits zuvor erläutert, ist durch die PMMA-Beschichtung selbst im Bereich des sichtbaren Lichts und damit im Bereich der Q-Bande keine Veränderungen des Reflektionsverhaltens zu erwarten. Bei geringen Schichtdicken unter einem Nanometer ist auf PMMA noch keine Bandenaufspaltung der Q-Bande des $F_{16}PcCu$ -Dünnschichtspektrums zu sehen. Im Vergleich zu einem unbeschichteten Siliziumwafer ist die Absorptionsbande der Dünnschicht leicht blauverschoben. Im Schichtdickenbereich von 0,25 nm bis 1,5 nm, in dem die Davydov-Aufspaltung kaum zu sehen ist, verschiebt sich das Maximum der Absorptionsbande von 624 nm auf 639 nm Lichtwellenlänge und bleibt dann in der Folge bis zu einer Schichtdicke von 15 nm im Bereich von 637 bis 640 nm (siehe Abb. 112 und Abb. 114). Schon bei geringeren Schichtdicken wächst eine zusätzliche Bande im Bereich von 590 nm heraus, die dann für Schichtdicken ab 15 nm dominiert (siehe Abb. 114, vgl. 10 nm und 15 nm).

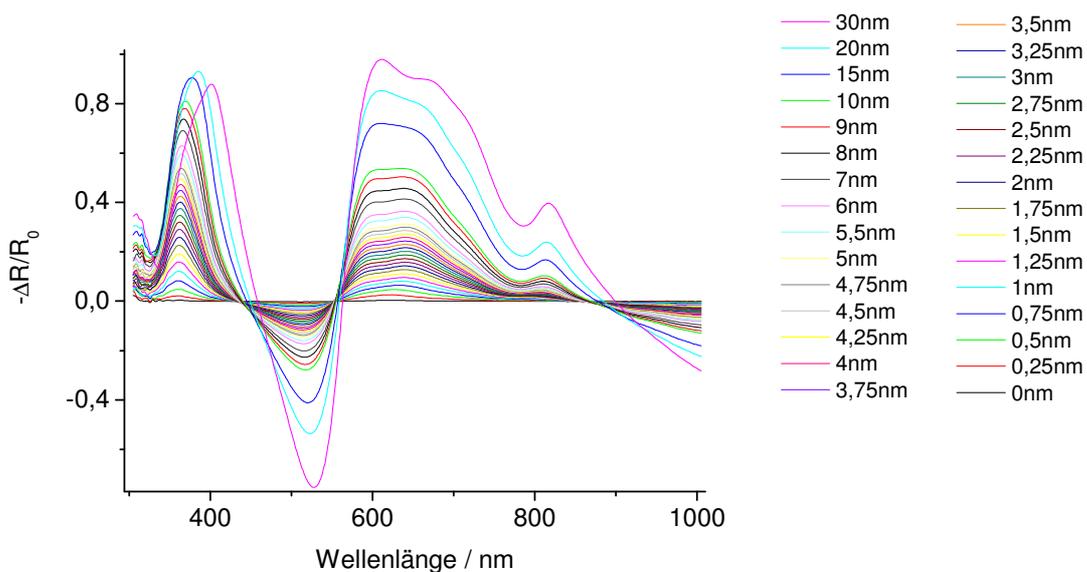


Abb. 114: UV-Vis-Reflexionsspektren der Soret-Bande und der Q-Bande von $F_{16}PcCu$ auf mit PMMA beschichtetem Siliziumwafer für hohe Schichtdicken (relative Absorption)

Somit ändert sich auf PMMA die dominierende Bande, während sie auf Waferoxid mit oder ohne HMDS-Vorbehandlung im Laufe des Aufdampfprozesses nur verschoben wird.

Die großen Unterschiede des Absorptionsspektrums auf PMMA im Vergleich zu den Absorptionsspektren auf unbehandeltem oder HMDS-vorbehandeltem Silizium zeigen den großen Einfluss der organischen Beschichtung auf die $F_{16}PcCu$ -Dünnschicht, der auch mit einer deutlich größeren Veränderung der Leitfähigkeit verbunden ist. Die auf PMMA gefundene dominierende Head-To-Head Anordnung von coplanar-gewinkelten Molekülen in der $F_{16}PcCu$ -Dünnschicht geht hierbei einher mit einer um eine Größenordnung verminderten Leitfähigkeit einer $F_{16}PcCu$ -Dünnschicht auf PMMA-beschichtetem Siliziumwafer im Vergleich zu einer $F_{16}PcCu$ -Dünnschicht auf Waferoxid. Bei einer PMMA-Beschichtung eines Glassubstrats konnte für geringe Schichtdicken die gleiche Molekülkopplung in der $F_{16}PcCu$ -Dünnschicht gefunden werden wie auf PMMA-beschichtetem Waferoxid (siehe Abb. 98). Interessanterweise wurde diese Molekülkopplung auf PMMA-beschichtetem Glas nicht beibehalten. Innerhalb der ersten fünf Nanometer kommt es auf PMMA-beschichtetem Glas zu einer Annäherung der Molekülkopplung zu der auf anorganischen Substraten gefundenen Molekülkopplung, während auf PMMA-beschichtetem Waferoxid auch für hohe Schichtdicken der $F_{16}PcCu$ -Dünnschicht eine vollkommen unterschiedliche Molekülkopplung gefunden wird. Dies ist insofern interessant, da für $F_{16}PcCu$ -Dünnschichten auf Polyimid-Dünnschichten auf Glas eine deutlich höhere Feldeffektbeweglichkeit gefunden wurde als für $F_{16}PcCu$ -Dünnschichten auf polyimidbeschichtetem Waferoxid (siehe Abb. 83). Dies wurde hier auf die deutlich sichtbaren Unterschiede der erhaltenen Polyimidoberflächen auf Glas und Waferoxid zurückgeführt (siehe Abb. 85). Die gefundenen Unterschiede bei einer organischen Beschichtung auf Glas und Waferoxid in den Absorptionsspektren der $F_{16}PcCu$ -Dünnschichten, die auf Glas eine Verschiebung hin zu einer Molekülkopplung zeigen, wie sie auch auf Substraten gefunden wird, welche eine hohe Feldeffektbeweglichkeit in aufwachsenden $F_{16}PcCu$ -Dünnschichten hervorrufen, stehen also in guter Übereinstimmung mit den gefundenen höheren Feldeffektbeweglichkeiten in $F_{16}PcCu$ -Dünnschichten auf Glas mit organischen Beschichtung im Vergleich zu den niedrigeren Werten auf Waferoxid mit organischer Beschichtung. Insgesamt wird bei einem Vergleich der unterschiedlichen Molekülkopplungen auf den verschiedenen Substraten deutlich, dass auf Oberflächen, die die Head-To-Tail-Dipolkopplung in einer aufwachsenden Dünnschicht verstärken, auch die elektrischen Eigenschaften der Dünnschicht verbessert werden.

Für die mit Polyimid beschichteten Silizium- bzw. Glassubstrate, die für die elektrischen Messungen verwendet wurden, konnten aufgrund der erhaltenen Schichtdicke weder in

Transmission- noch in Reflexionsspektroskopie UV/Vis-Spektren aufgenommen werden, die nicht durch Dünnschichtinterferenzen dominiert wurden.

12 Messungen an teilfluoriertem Phthalocyaninatokupfer F_8PcCu

12.1 Optische Messungen von F_8PcCu auf Glas

F_8PcCu (Octafluorophthalocyaninatokupfer, siehe Abschnitt 3.1) wurde auf Glas aufgedampft und es wurden in-situ die Transmissionsspektren bei verschiedenen Schichtdicken aufgenommen.

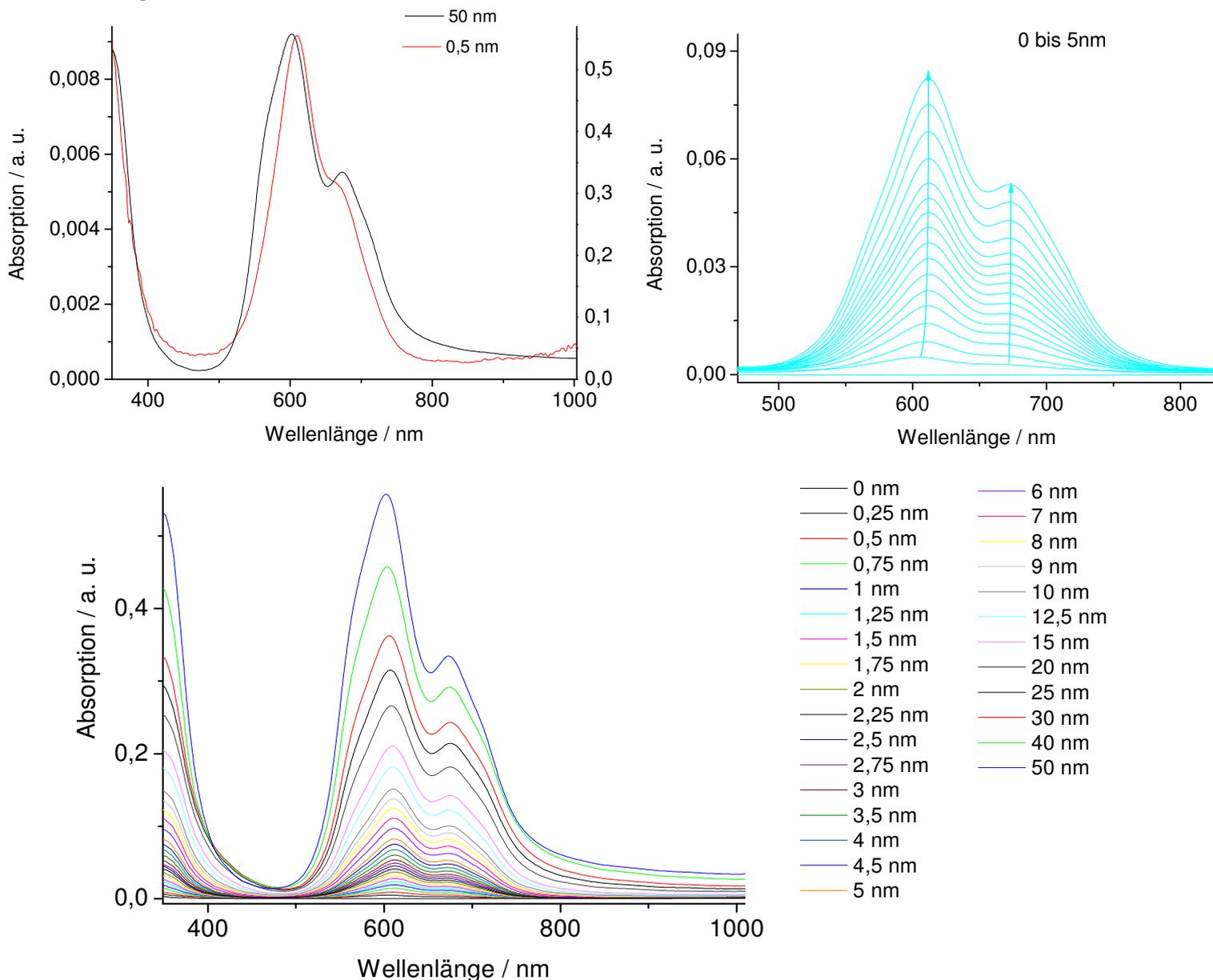


Abb. 115: UV/Vis-Spektren verschiedener Schichtdicken von F_8PcCu auf Glas

Während bei $F_{16}PcCu$ auf Glas das Hauptmaximum der Absorption der Q-Bande bei 790 nm Wellenlänge liegt, liegt das Maximum der Absorption einer F_8PcCu -Dünnschicht auf Glas bei

602 nm Lichtwellenlänge. Die Q-Bande von F_8PcCu auf Glas ist im Vergleich zu der Q-Bande von $F_{16}PcCu$ auf Glas deutlich blauverschoben und die Aufspaltung in zwei Banden ist eindeutig reduziert. Bei 0,5 nm Schichtdicke kann man bei F_8PcCu noch keine Aufspaltung in zwei Banden ausmachen, allerdings dominiert schon hier die Absorption bei 602 nm. Für $F_{16}PcCu$ kann man bei 0,5 nm ebenfalls noch keine Aufspaltung in zwei Banden beobachten und auch hier liegt das Maximum der Absorption auch schon bei der geringen Schichtdicke bei 790 nm Wellenlänge, bei der auch bei höherer Schichtdicke die größte Absorption auftritt. Im Unterschied zur Absorption bei $F_{16}PcCu$ auf Glas, gibt es bei F_8PcCu allerdings auch bei höherer Schichtdicke nur eine geringfügige Aufspaltung in zwei Banden. Die Absorption bei 0,5 nm und bei 50 nm Schichtdicke ähneln sich bei F_8PcCu viel stärker als bei $F_{16}PcCu$. Hier ist also im Unterschied zu $F_{16}PcCu$ auf Glas kaum eine Umlagerung der Molekülstruktur im Verlauf des Aufdampfprozesses zu erwarten. Bei einer Zunahme der Schichtdicke kommt es allerdings zu einer Bandenverbreiterung. Dies zeigt eine verstärkte Kopplung der Moleküle in der Dünnschicht.

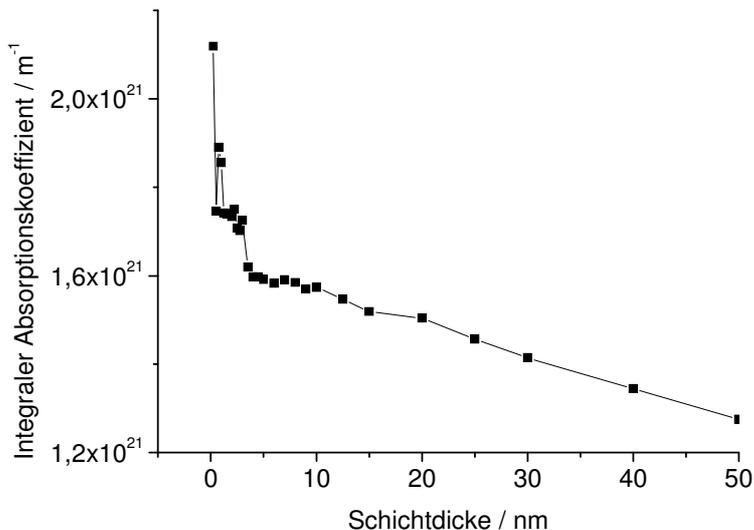


Abb. 116: Veränderung des integralen Absorptionskoeffizienten der Q-Bande mit der Schichtdicke, F_8PcCu -Dünnschicht auf Glas

Bei der Veränderung des integralen Absorptionskoeffizienten mit der Schichtdicke fällt allerdings auf, dass die höchste Absorption im Bereich geringer Schichtdicken gefunden wird. In der Folge nimmt der integrale Absorptionskoeffizient ab. Bei hohen Schichtdicken wird also eine zunehmend stehende Orientierung der Moleküle gefunden, während die Moleküle bei niedrigen Schichtdicke eine eher liegende Orientierung auf der Glasoberfläche einnehmen. Die Werte mit geringem Absorptionskoeffizienten bei niedriger Schichtdicke werden bei

F_8PcCu im Unterschied zu $F_{16}PcCu$ nichtgefunden. Für F_8PcCu wird im Vergleich zu $F_{16}PcCu$ ein insgesamt niedrigerer integraler Absorptionskoeffizient gefunden.

12.2 Elektrische Messungen von F_8PcCu auf Glas

Aufgrund der gleichbleibenden Orientierung der Moleküle zueinander ist bei der Entwicklung der Leitfähigkeit auf Glas kein Peak der Leitfähigkeit bei geringen Schichtdicken zu erwarten. In Abb. 117 ist die Wachstumscharakteristik einer F_8PcCu -Dünnschicht auf Glas gezeigt.

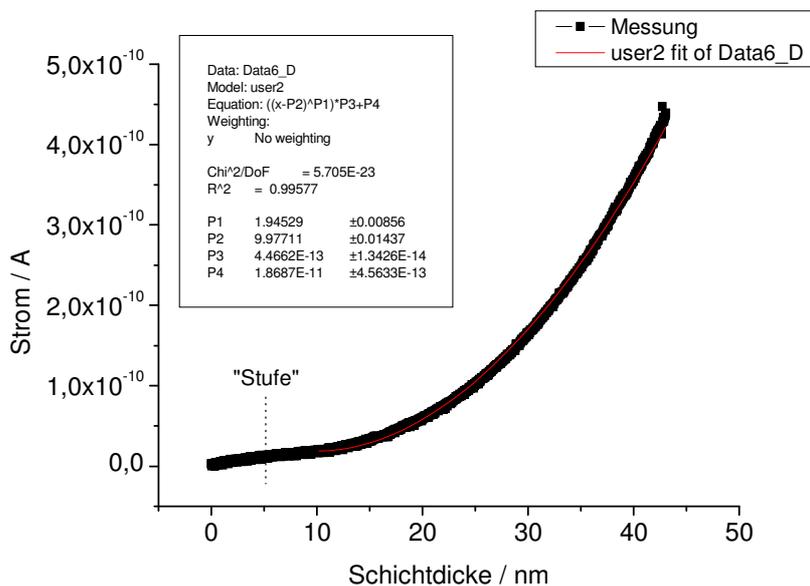


Abb. 117: Wachstumscharakteristik einer F_8PcCu – Dünnschicht auf Glas

Die Wachstumscharakteristik einer F_8PcCu -Dünnschicht auf Glas wird durch Inselwachstum dominiert. Bei einem Fit des Perkolationsexponenten ergibt sich hier ein Wert von etwa 1,95 (Parameter P1 in der Legende), es überwiegt also die dreidimensionale Perkolation. Den Beginn der Perkolation gibt der Fit hier mit circa 10 nm (Parameter P2) an. Bis etwa 10 nm bilden sich vereinzelt Leitungspfade an der Glasoberfläche aus, die zu einem vergleichsweise geringen Stromanstieg führen (auf $1,87 \cdot 10^{-11}$, Parameter P4), während das meiste Material an Wachstumskeimen abgeschieden wird. Diese Wachstumsphase ist durch dominierendes lineares Wachstum gekennzeichnet. Dieser Bereich wurde nicht gefittet, es wurde nur den Bereich der Perkolation gefittet, um den Perkolationsexponenten zu erhalten. Bei genauerem Hinsehen lässt sich eine „Stufe“ bei 5 nm erkennen. Diese Stufe wurde hier gekennzeichnet, da auch der integrale Absorptionskoeffizient bei dieser Schichtdicke eine

Stufe erkennen lässt. Dies lässt sich dahingehend interpretieren, dass hier eine kleine Änderung der Molekülorientierung in der Folge zur Perkolation der Dünnschicht führt. Hierzu sind allerdings weitere Untersuchungen notwendig.

Die aufwachsenden Inseln perkolieren ab etwa 10 nm Schichtdicke und bestimmen ab dieser Schichtdicke die Wachstumscharakteristik und ab hier kann man eine schnellere, annähernd quadratische Zunahme des Stromes beobachten. Nach dem Beenden des Aufdampfvorgangs ist eine ausgeprägte Reifung zu beobachten.

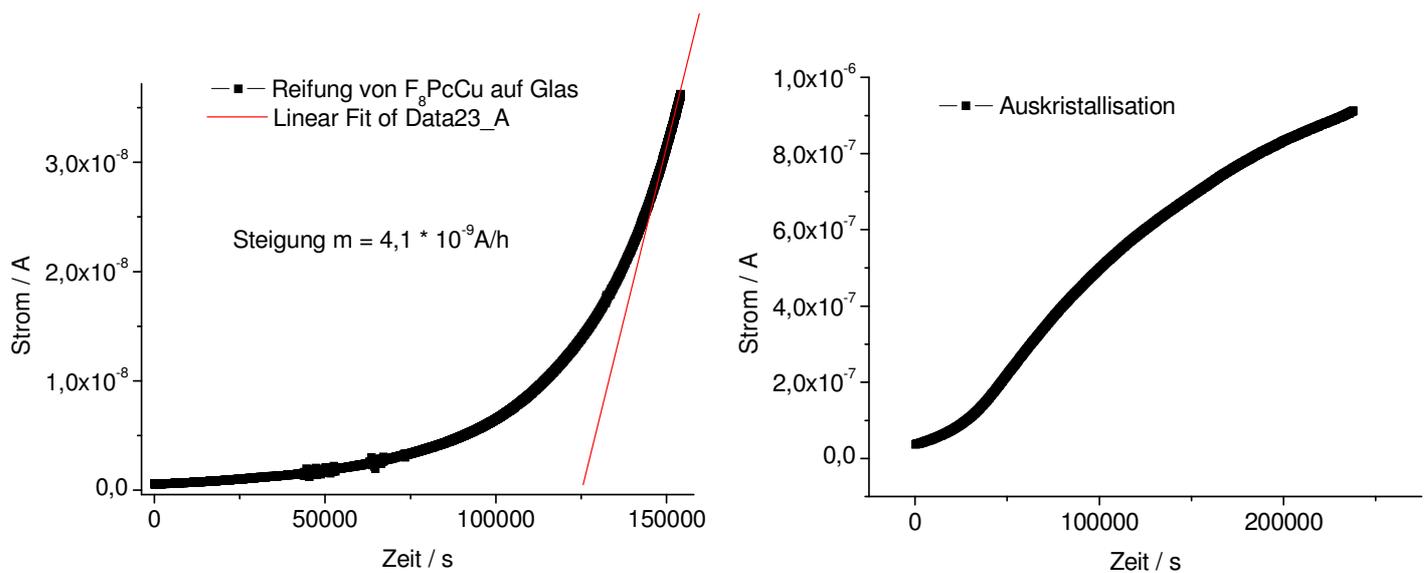


Abb. 118: Reifung und Auskristallisation einer F_8PcCu – Dünnschicht auf Glas

Nach Beenden des Aufdampfvorgangs kommt es aufgrund der Abkühlung zu einer Stromabnahme in der F_8PcCu -Dünnschicht. Diese Abnahme bewegt sich im Bereich von 10^{-10} Ampere und ist wegen der um zwei Größenordnungen größeren Stromzunahme aufgrund der einsetzenden Reifung in Abb. 118 nicht zu sehen. Die erreichte Stromzunahme beträgt nach etwa 2 Tagen $4,1 \cdot 10^{-9}$ A pro Stunde. Die Stromzunahme pro Stunde liegt damit in derselben Größenordnung wie bei $F_{16}PcCu$ auf Glas. Im Unterschied zu $F_{16}PcCu$ bedeutet dies für eine F_8PcCu -Dünnschicht allerdings einen um den Faktor $2 \cdot 10^3$ größeren Strom nach Auskristallisation im Vergleich zum erreichten Strom direkt nach Aufdampfen der F_8PcCu -Dünnschicht. Bei einer $F_{16}PcCu$ -Dünnschicht liegt der Strom direkt nach Aufdampfen auch aufgrund des komplett unterschiedlichen Schichtwachstums bereits im Bereich von 10^{-6} Ampere. Diese Größenordnung wird bei einer F_8PcCu -Dünnschicht erst nach etwa vier Tagen Reifung im Hochvakuum bei $4,8 \cdot 10^{-7}$ mbar erreicht, nachdem der Strom in der Dünnschicht nach Aufdampfen im Bereich von 10^{-10} A lag.

Im Gegensatz zu $F_{16}PcCu$ ist die Stromleitung in der F_8PcCu -Dünnschicht nicht teilstabil gegen den Einfluss von Umgebungsatmosphäre.

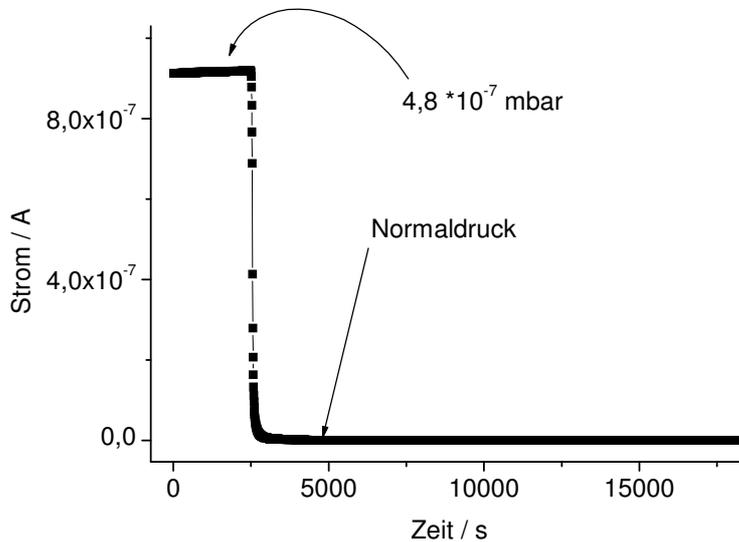


Abb. 119: Belüften einer F_8PcCu – Dünnschicht auf Glas

Bei Belüften der Vakuumkammer mit Umgebungsluft kommt es zu einem Zusammenbruch der Leitung. Bei Erreichen von Normaldruck beträgt der Strom in der Dünnschicht noch $1,1 \cdot 10^{-10}$ Ampere. Am Ende der Messung liegen durch die Eindiffusion von Sauerstoff keine freien Ladungsträger mehr vor und dementsprechend ist hier keine Leitfähigkeit mehr feststellbar.

Bei F_8PcCu interessant ist auch ein Vergleich eines 15 nm dünnen Films mit dem bereits gezeigten 45 nm dicken Film, da hier das gleiche Verhalten nach Aufdampfen auftritt, wie es bereits für F_8PcZn gezeigt wurde¹⁶². Obwohl der dickere Film bei 15 nm mit einem Strom von $3,27 \cdot 10^{-11}$ A geringfügig leitfähiger ist als der dünnere Film mit $2,34 \cdot 10^{-11}$ A, führt die Reifung des dünneren Films zu höheren Strömen als die Reifung des dickeren Films. Während des Aufdampfens zeigten beide Filme die gleiche Wachstumscharakteristik. Nach 5 Stunden Lagerung im Hochvakuum weist der dünnere Film aufgrund der stärkeren Reifung allerdings bereits den höheren Ladungstransport auf.

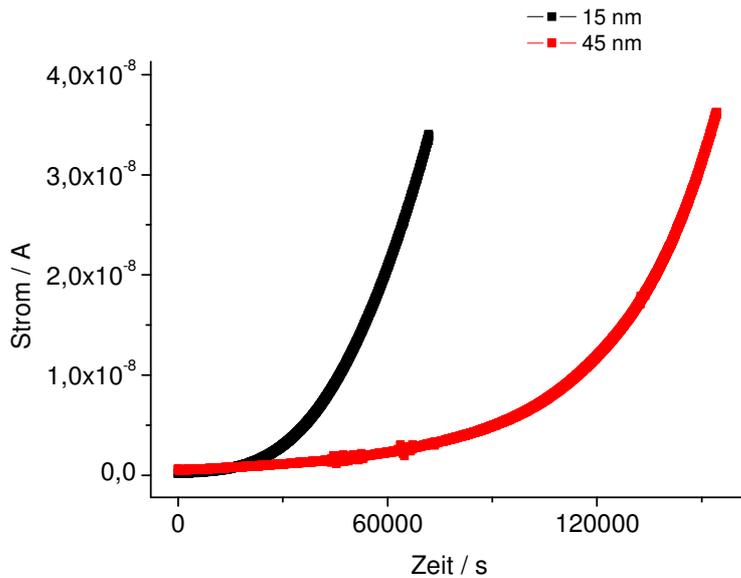


Abb. 120: Vergleich der Reifung von F_8PcCu -Dünnschichten verschiedener Schichtdicken

Nach fast vollständiger Reifung (siehe Abb. 118, rechts) ist der Strom im dünneren Film um den Faktor 2,4 größer als in dem dickeren Film. Der höhere Strom im dünneren Film lässt sich dadurch erklären, dass die Reifung vor allem an der Oberfläche des Films stattfindet. Bewegliche Moleküle an der Oberfläche lagern sich in einer entsprechend energetisch günstigeren Position an und erhöhen so durch die verbesserte Kopplung der Moleküle untereinander die Leitfähigkeit. Eine 15 nm dünne Dünnschicht weist im Verhältnis zum Volumen im Vergleich mit einem dickeren Film die größere Oberfläche auf. Dies legt eine entsprechend vollständige Reifung des gesamten Films nahe. Bei einem dickeren Film, bei dem es nur zur Reifung an der Oberfläche bzw. den obersten Lagen kommt, bleiben die Moleküle in den unteren Lagen teilweise in der beim Aufdampfen eingenommenen Position, welche energetisch ungünstiger sein kann, als bei durch Diffusion angelagerten Molekülen. Dies hat zur Folge, dass gerade auch bei organischen Dünnschichten, die per Inselwachstum aufwachsen und während des Aufdampfens erst bei höheren Schichtdicken Ströme aufweisen, das Aufdampfen von dünneren Schichtdicken für Bauteile wie organische Feldeffekttransistoren Vorteile aufweisen kann.

Die unterschiedliche Reifung einer 15 und 45 nm dicken F_8PcCu -Dünnschicht führt auch zu deutlich sichtbaren Unterschieden in der Morphologie.

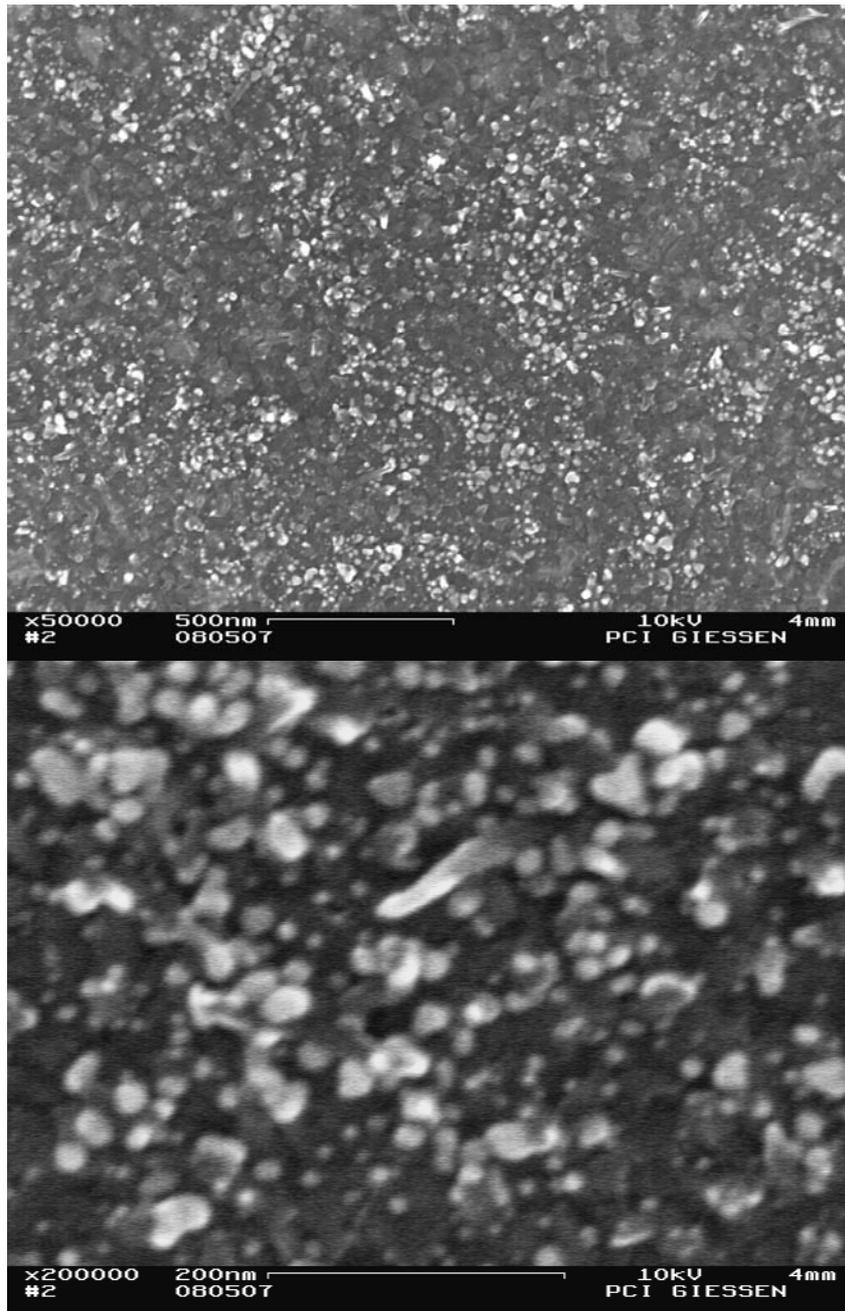


Abb. 121: SEM-Aufnahmen einer 15 nm F₈PcCu-Dünnschicht auf Glas (nach Reifung)

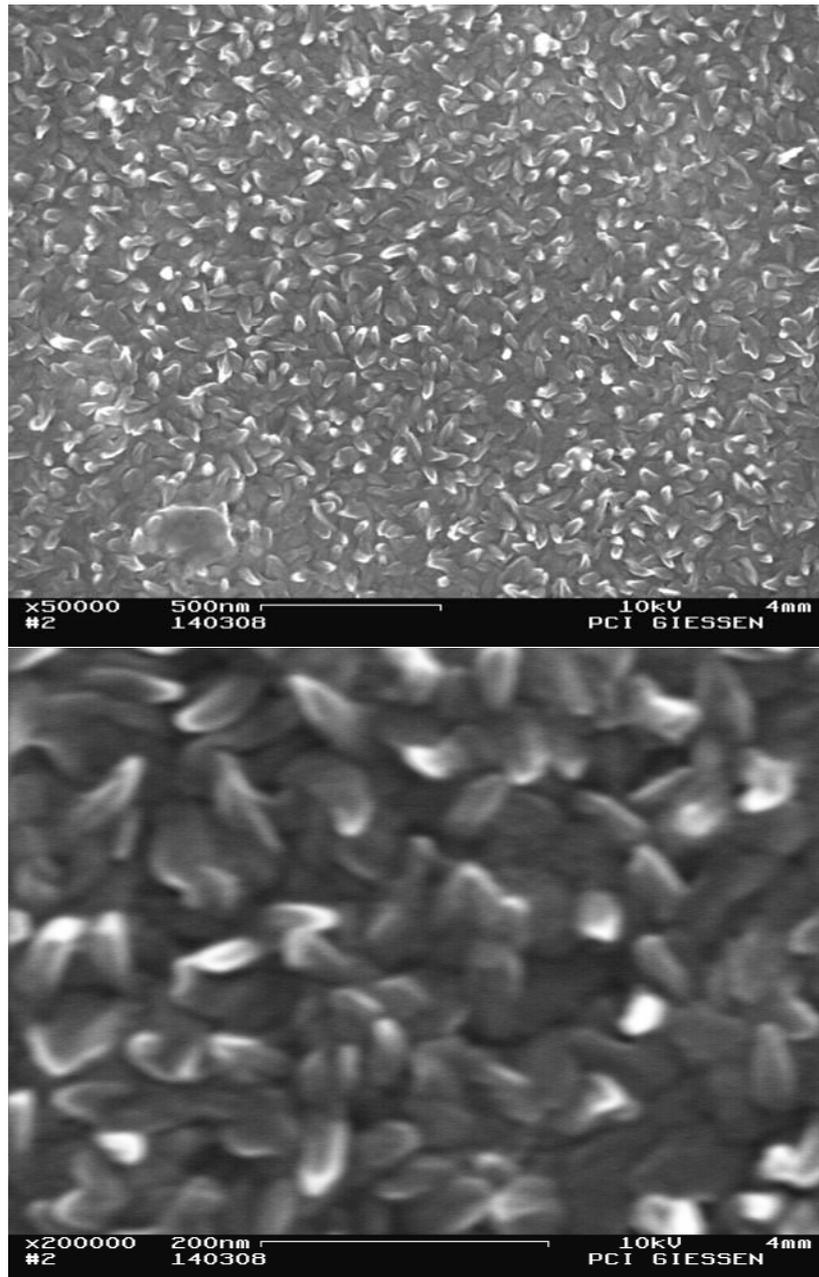


Abb. 122: SEM-Aufnahmen einer 45 nm F_8PcCu -Dünnschicht auf Glas (nach Reifung)

Beide Dünnschichten sind hier vollständig auskristallisiert. Eine dünnere Schicht zeigt hier deutlich mehr Kristallite, die sich auf den SEM-Bildern durch eine hohe Elektronendichte auszeichnen. Bei hoher Vergrößerung erscheint die Filmoberfläche auf der SEM-Aufnahme in größerer Fläche weiß, während es bei dem dickeren Film nur einzelne weiße Nadeln gibt. Eine Morphologie kleinerer Strukturen, die eine hohe Elektronendichte (weiße Darstellung auf der SEM-Aufnahme) aufweisen, ist im Vergleich zu recht großen, zerfurchten Strukturen, die eine geringere Elektronendichte aufweisen, also für den Ladungstransport von Vorteil.

Die höhere Elektronendichte (höhere Dichte „freier“ Elektronen) spricht hier für eine höhere Kristallinität.

F_8PcCu ist aufgrund seiner Instabilität an Sauerstoff gegenüber $F_{16}PcCu$ im Nachteil, weist allerdings eine vollständige Reversibilität nach einer Exposition an Sauerstoff auf. Beim erneuten Einbringen ins Hochvakuum stellt sich wieder der zuvor aufgezeichnete Strom ein.

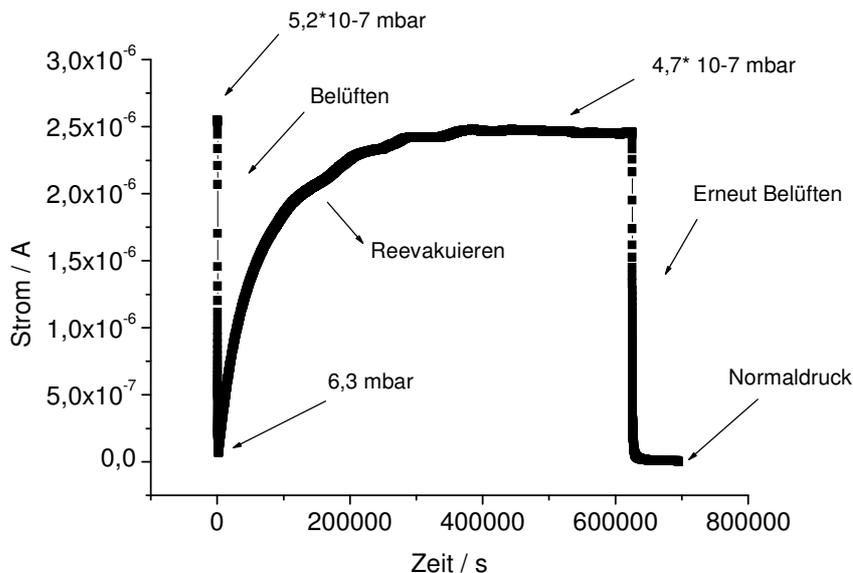


Abb. 123: Belüften und Reevakuieren einer 15 nm F_8PcCu -Dünnschicht

Wie man in Abb. 123 sehen kann, geht der Verlust der Leitfähigkeit an Luft wesentlich schneller vorstatten, als die Wiederherstellung der Leitfähigkeit im Vakuum.

12.3 Elektrische Messungen von F_8PcCu auf photolithografisch strukturierten Siliziumsubstraten

Für die Messung des Feldeffekts einer F_8PcCu -Dünnschicht wurde F_8PcCu auf die außer Haus hergestellten Bottomtransistorchips aufgebracht. Für diese photolithographisch strukturierten Siliziumchips (siehe Abschnitt 8.1.6) wurde bereits das Aufbringen von $F_{16}PcCu$ beschrieben (siehe Abschnitt 9.2). In Abb. 124 ist die Wachstumscharakteristik einer F_8PcCu -Dünnschicht auf einem Chip gezeigt.

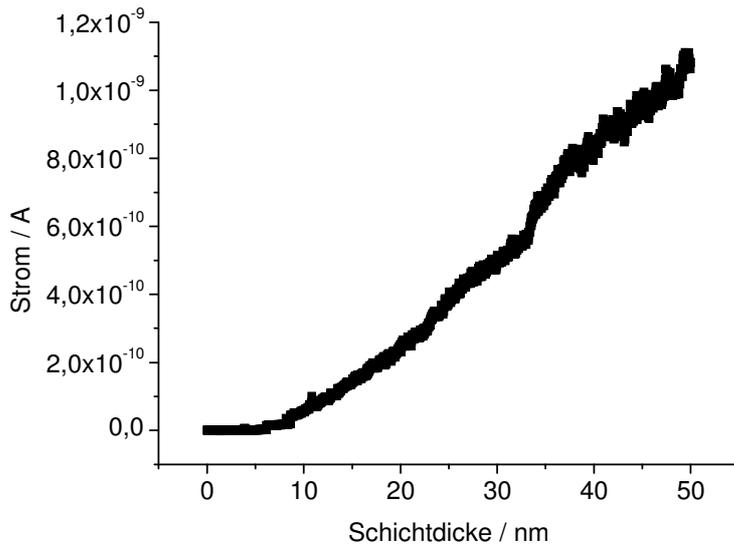


Abb. 124: Wachstumscharakteristik von F_8PcCu auf thermisch passiviertem Silizium (SiO_2) mit photolithografischer Vorbehandlung

Die Leitfähigkeitsentwicklung auf den Siliziumchips ähnelt der Leitfähigkeitsentwicklung von F_8PcCu auf Glas. Das Inselwachstum unterscheidet sich hier durch eine Perkolation bereits vor einer Schichtdicke von 10 nm. Allerdings ist die Kanallänge auf den Siliziumchips nur halb so groß wie auf den Glassubstraten, so dass die Perkolation sich früher in der Wachstumskurve bemerkbar macht. In der Folge kann prinzipiell Volumenwachstum der perkolierten Inseln beobachtet werden, das einem linearen Verlauf folgt. Während sich F_8PcCu und $F_{16}PcCu$ auf Glas deutlich in ihrer Wachstumscharakteristik unterscheiden, verhalten sich F_8PcCu und $F_{16}PcCu$ Moleküle auf der Chipoberfläche hingegen sehr ähnlich.

Auch das Verhalten nach Aufdampfen ist auf der Chipoberfläche beim perfluorierten und teilfluorierten Phthalocyaninatokupfer entsprechend ähnlich.

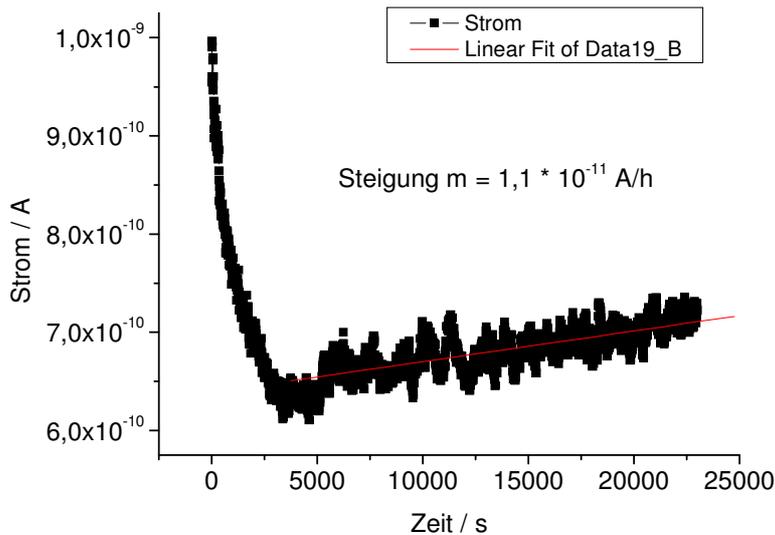


Abb. 125: Reifung von F_8PcCu auf thermisch passiviertem Silizium (SiO_2) mit photolithografischer Vorbehandlung

Nach Abkühlung der F_8PcCu -Dünnschicht, die mit einer entsprechenden Abnahme des Stromes in der Halbleiterschicht verbunden ist, stellt sich auf den Chipoberflächen eine lineare Zunahme des Stroms ein. Für F_8PcCu war auf Glas direkt nach Aufdampfen eine annähernd exponentielle Zunahme des Stroms zu beobachten gewesen (Fit siehe Anhang).

Diese lineare Zunahme auf den Chipoberflächen ändert sich auch für große Zeitskalen nicht und im Gegensatz zu F_8PcCu -Dünnschichten auf Glas erfolgt hier keine Zunahme des Stroms um mehrere Größenordnungen. Für $F_{16}PcCu$ war es für alle Oberflächen so, dass sich gleich nach Abkühlen der Dünnschicht ein lineares Reifungsverhalten einstellte. Für F_8PcCu ergibt sich hier eine Stromzunahme um $1,1 \cdot 10^{-11}$ Ampere pro Stunde.

Für die auf die Chips aufgetragenen F_8PcCu -Dünnschichten konnte ein Feldeffekt gemessen werden.

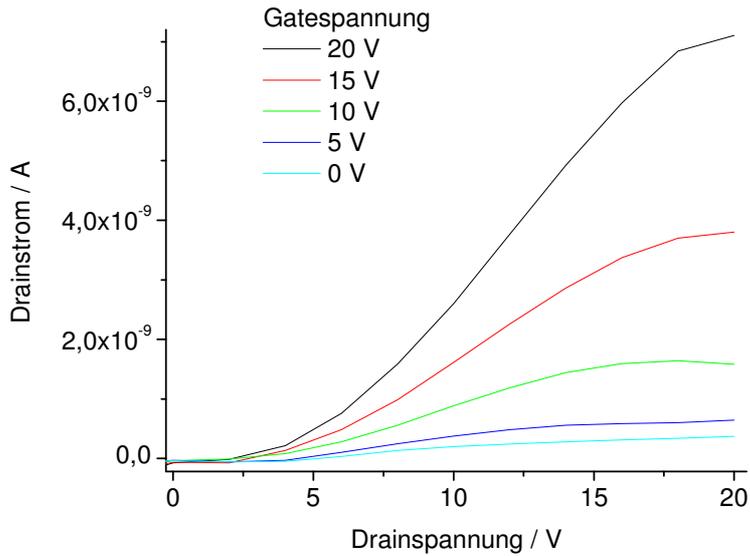


Abb. 126: Ausgangskennlinienfeld einer F₈PcCu-Dünnschicht auf thermisch passiviertem Silizium (SiO₂) mit photolithografischer Vorbehandlung

F₈PcCu zeigt n-leitendes Verhalten und damit einen starken Anstieg des Stroms bei Anlegen einer positiven Gatespannung. Ambipolarer Transport konnte nicht gefunden werden, bei Anlegen einer negativen Gatespannung kommt es zu einer geringen Depletion von Ladungsträgern in der F₈PcCu-Dünnschicht und damit zu einem sinkenden Strom.

Die in Akkumulation gemessene Feldeffektbeweglichkeit für eine F₈PcCu-Dünnschicht auf dieser Oberfläche ist mit $\mu = 6,64 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ um zwei Größenordnungen kleiner als für F₁₆PcCu, für das eine Feldeffektbeweglichkeit im Bereich von $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ auf diesen Substraten gefunden wurde.

Im Gegensatz zu F₁₆PcCu konnte für F₈PcCu an Luft keinerlei Feldeffekt mehr gefunden werden. Der gemessene Strom war auf den Chips nach Belüftung im Bereich von 10^{-13} Ampere.

Die Morphologie der F₈PcCu-Dünnschicht auf den photolithografisch strukturierten Siliziumsubstraten unterscheidet sich deutlich von der zuvor gefunden Morphologie auf Glassubstraten.

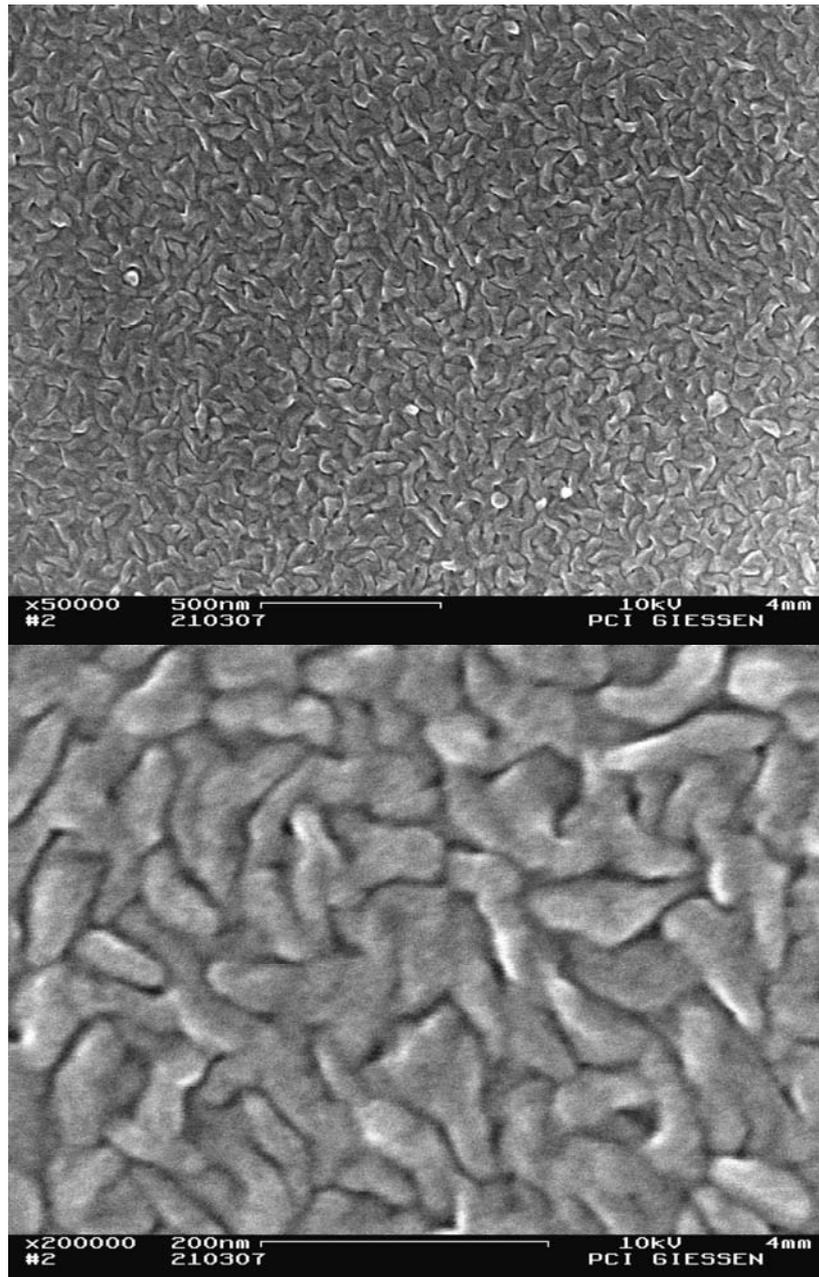


Abb. 127: SEM-Aufnahmen einer 50 nm F₈PcCu-Dünnschicht auf FET-Chip

Die hier gezeigte Morphologie einer 50 nm dicken F₈PcCu-Dünnschicht auf FET-Chip ähnelt der Morphologie einer 50 nm dicken Dünnschicht auf Glas. Man sieht hier allerdings deutlich flächigere Strukturen, die eine geringere Kristallinität aufweisen. Die Bildung von Nadeln ist stark eingeschränkt. Dieser Unterschied drückt sich auch in den Leitfähigkeiten aus. Auf Glas ist eine 50 nm dicke Dünnschicht mit $5,42 \cdot 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ mehr als doppelt so leitfähig wie auf einer Chipoberfläche ($\sigma = 2,51 \cdot 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$). Insgesamt ist eine F₈PcCu-Dünnschicht damit auf den untersuchten Oberflächen deutlich weniger leitfähig als eine F₁₆PcCu-Dünnschicht.

Auf Polyimidoberflächen und auf thermischen Siliziumoxidoberflächen ohne photolithografische Vorbehandlungen konnten nach Aufdampfen von F_8PcCu keine leitfähigen Dünnschichten erzielt werden. Hier konnte auch kein Feldeffekt gemessen werden.

13 Messungen an unsubstituiertem Phthalocyaninatokupfer $PcCu$

13.1 $PcCu$ auf Glas

Um den Einfluss eventuell vorhandener Donor- bzw. Akzeptorniveaus auf den verschiedenen Oberflächen zu untersuchen, wurde unsubstituiertes Phthalocyaninatokupfer aufgrund der hier vorherrschenden p-Leitung auf verschiedene Oberflächen aufgebracht. Nachfolgend ist die Wachstumscharakteristik von $PcCu$ auf Glas gezeigt.

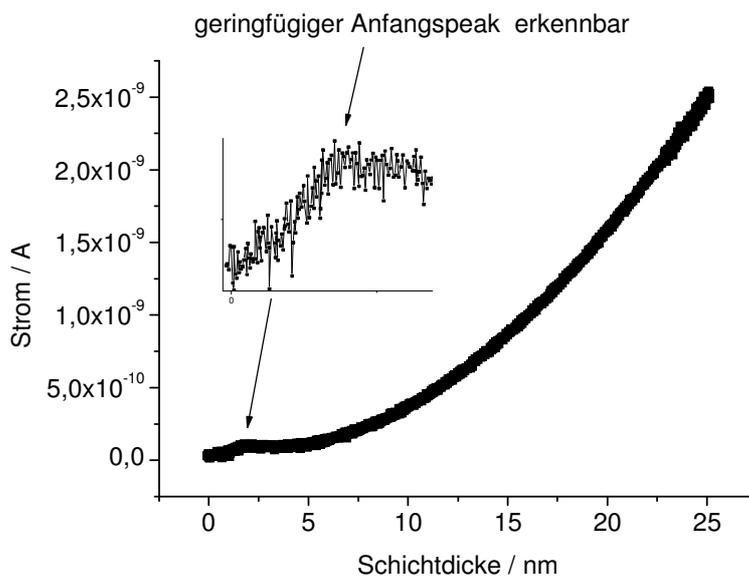


Abb. 128: Wachstumscharakteristik einer $PcCu$ -Dünnschicht auf Glas

Für unsubstituiertes Phthalocyaninatokupfer konnte im Unterschied zur F_8PcCu auf Glas ein kleiner Anfangspeak im Bereich niedriger Schichtdicken gefunden werden. Dies zeigt hierbei eine gute Übereinstimmung der Kupfer-Komplexe mit den Zinkkomplexen, für die bei den teilfluorierten Molekülen ebenfalls kein Anfangspeak gefunden werden konnte, für die unsubstituierten und perfluorierten Moleküle hingegen schon¹⁶¹. Dies lässt darauf schließen,

dass die Änderungen im Schichtwachstum direkt mit den Änderungen der Symmetrie der Moleküle in Verbindung stehen. Für eine PcZn-Dünnschicht auf Glas ist der Peak zu Beginn des Schichtwachstums allerdings deutlich stärker ausgeprägt.

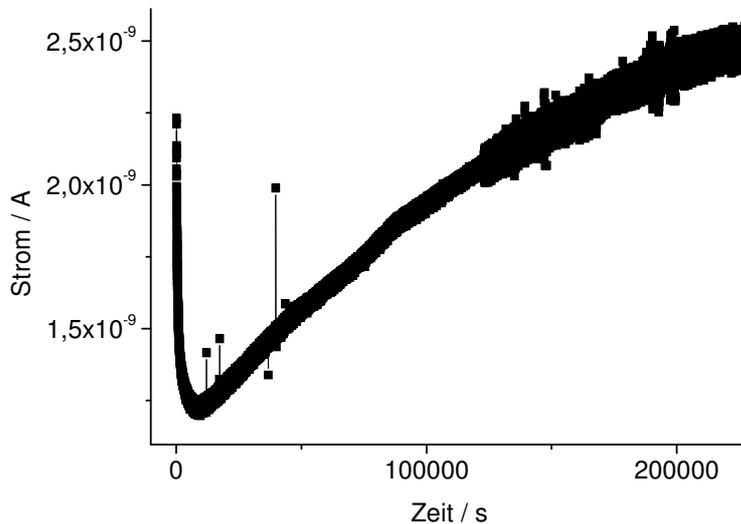


Abb. 129: Reifung einer PcCu-Dünnschicht auf Glas

Nach Beenden des Aufdampfvorgangs konnte nach der Abkühlung des halbleitenden Materials auch für eine PcCu-Dünnschicht auf Glas im Hochvakuum eine Zunahme der Leitfähigkeit mit der Zeit gemessen werden. Im Gegensatz zum teilfluorierten Phthalocyaninatokupfer konnte hier keine Stromzunahme um mehrere Größenordnungen erzielt werden. Eine einsetzende Sättigung kann für PcCu früher beobachtet werden.

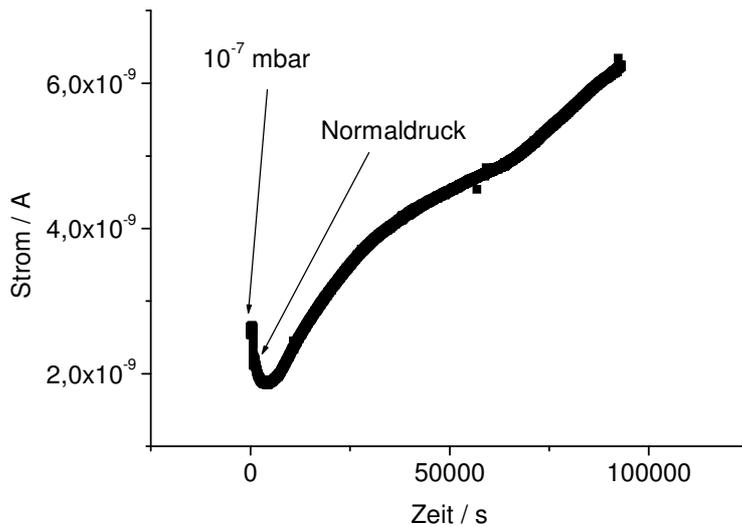


Abb. 130: Belüften einer PcCu-Dünnschicht auf Glas

Beim Belüften einer PcCu-Dünnschicht kann man das gleiche Verhalten beobachten, wie bei einer PcZn-Dünnschicht. Anfänglich kommt es zu einem vergleichsweise geringen Absinken der Leitfähigkeit, gefolgt von einem Anstieg der Leitfähigkeit, wie es für einen p-Halbleiter an Luft zu erwarten ist. Dieses Verhalten wurde für PcZn so interpretiert, dass im Volumen der PcZn-Dünnschicht neben der p-Leitung auch n-leitende Domänen vorliegen, die zur allgemeinen Leitfähigkeit beitragen¹⁶¹. Für sehr dünne PcZn-Dünnschichten im Bereich mehrerer Monolagen konnte dieses Verhalten nicht beobachtet werden, da gerade die Oberfläche bereits durch noch vorhandene Sauerstoffatome im Vakuum dotiert wird¹⁶². Dies kann auch erklären, dass es nach mehreren Stunden bei einer dickeren Schicht noch einmal einen Anstieg in der Zunahme des Stromes gibt, da dann der Einfang der freien Elektronen im Volumen der Dünnschicht abgeschlossen ist, und die weitere Eindiffusion von Sauerstoff ausschließlich positiv wirkt. Für $F_{16}PcCu$ als n-Leiter wurde hierbei ein entsprechend gegenteiliger initialer Anstieg des Stromes durch Begasen mit Standardluft gefunden, gefolgt durch ein Absinken des Stromes wie es für einen n-Leiter zu erwarten ist (siehe Abschnitt 9.1). Dies kann analog durch eine Dotierung der Oberfläche des n-Leiters durch im Restgas enthaltene Sauerstoffmoleküle, die dort zur p-Leitung an der Oberfläche führt, erklärt werden. Für eine PcCu-Dünnschicht zeigt sich durch die hier besprochene Veränderung des Stroms bei Belüften nun ebenfalls das Vorliegen von prinzipiell ambipolarem Ladungstransport.

13.1.1 Vergleichsmessung von unsublimiertem PcCu auf Glas

Zum Vergleich wurde PcCu in einer Dünnschicht aufgedampft, das zuvor nicht wie bei allen anderen Messungen durch Zonensublimation aufgereinigt wurde. Die besprochenen Effekte beim Belüften von PcCu können beim Aufdampfen von unsublimiertem Material nicht beobachtet werden. Während die Wachstumscharakteristik bei deutlich verringertem Strom ähnlich ist, kommt es bei unsublimiertem PcCu nach Aufdampfen nicht zu einer Reifung, sondern vielmehr zu einer anhaltenden Verringerung des Stroms mit der Zeit. Beim Belüften der Dünnschicht aus unsublimiertem PcCu kann hier auch keine anfängliche Abnahme des Stroms gefunden werden. Nach einer geringen Zunahme des Stroms innerhalb einiger Minuten nach Belüftung bleibt der Strom hier auch auf gleichem Niveau. Für die aus nicht durch Sublimation aufgereinigtem PcCu hergestellte Dünnschicht ergibt sich hier also keine auf ambipolaren Ladungstransport hinweisende Reaktion bei Belüftung. Dies kann dadurch erklärt werden, dass die hier noch existierenden Verunreinigungen als Elektronenfallen wirken.

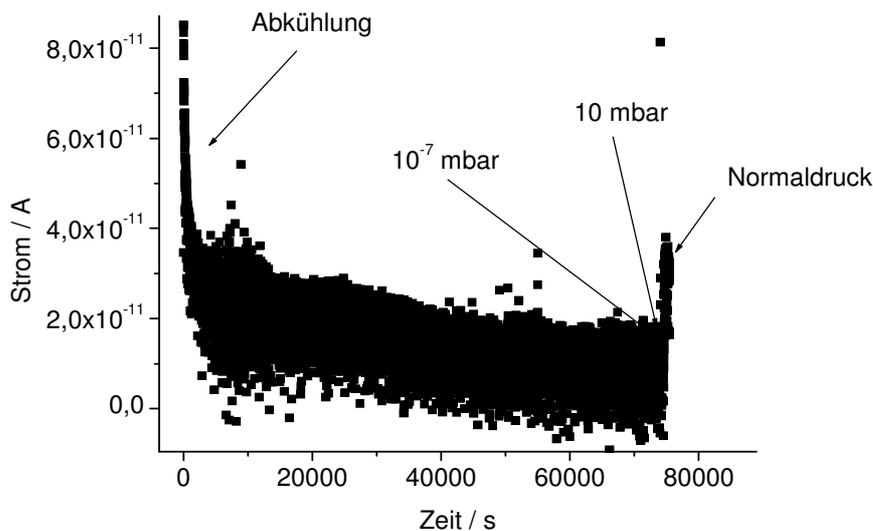


Abb. 131: „Reifung“ und Belüften einer Dünnschicht aus unsublimierten PcCu-Molekülen auf Glas

Der Strom bleibt nach dem Belüften hier konstant bei $3 \cdot 10^{-11}$ A. Bei einer Belichtung des Substrats kann eine Zunahme des Stroms gemessen werden. Wie durch die photoinduzierte Aktivierung der größtenteils eingefangenen Ladungsträger gezeigt werden kann, bildet die PcCu-Dünnschicht trotz Abnahme des Stroms noch eine leitfähige Schicht. Die in diesem

Abschnitt gezeigte Messung ist die einzige Messung in dieser Doktorarbeit bei der unsublimiertes Ausgangsmaterial verwendet wurde.

13.2 PcCu auf Waferoxid

Auf thermischem Siliziumoxid konnten auch für sublimiertes PcCu hingegen keine leitfähigen Dünnschichten erzielt werden. Mit PcZn als ebenfalls p-halbleitendem Molekül war dies jedoch problemlos möglich (siehe Abschnitt 14.1).

13.3 PcCu auf Polyimid

Auf Polyimid wiederum konnte während des Aufdampfens von PcCu die Ausbildung von Leitungspfaden gemessen werden. Hierzu wurde ein Polyimid-Doppelschicht-Dielektrikum verwendet, auf denen für die F₁₆PcCu-Dünnschichten eine höhere Feldeffektbeweglichkeit gefunden wurde als für das Polyimid-Siliziumoxid-Hybriddielektrikum.

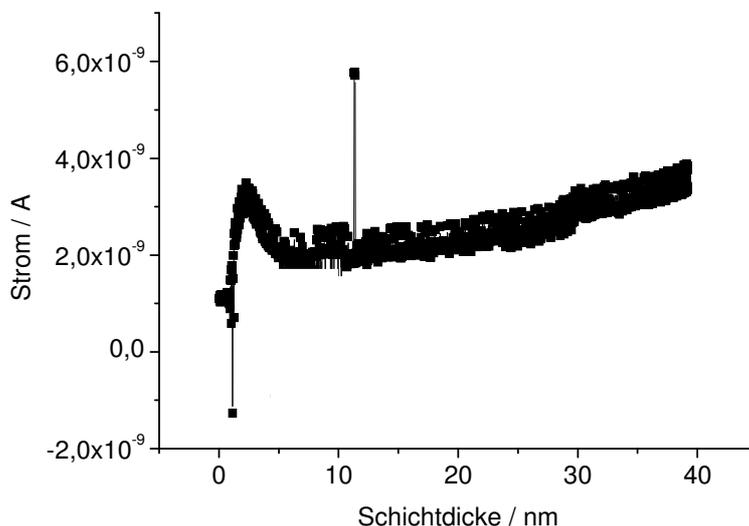


Abb. 132: Wachstumscharakteristik einer PcCu-Dünnschicht auf Polyimid-Doppelschichtdielektrikum (Substrat134)

Auf Polyimid ist der Anfangspeak im Vergleich zur Wachstumscharakteristik auf Glas deutlich vergrößert und stellt den Punkt der größten Leitfähigkeit für PcCu auf Polyimid dar, der auch bei größeren Schichtdicken nicht wieder erreicht wird.

Der gemessene Feldeffekt fällt bei PcCu auf Polyimid erwartungsgemäß deutlich kleiner aus als bei der perfluorierten Variante.

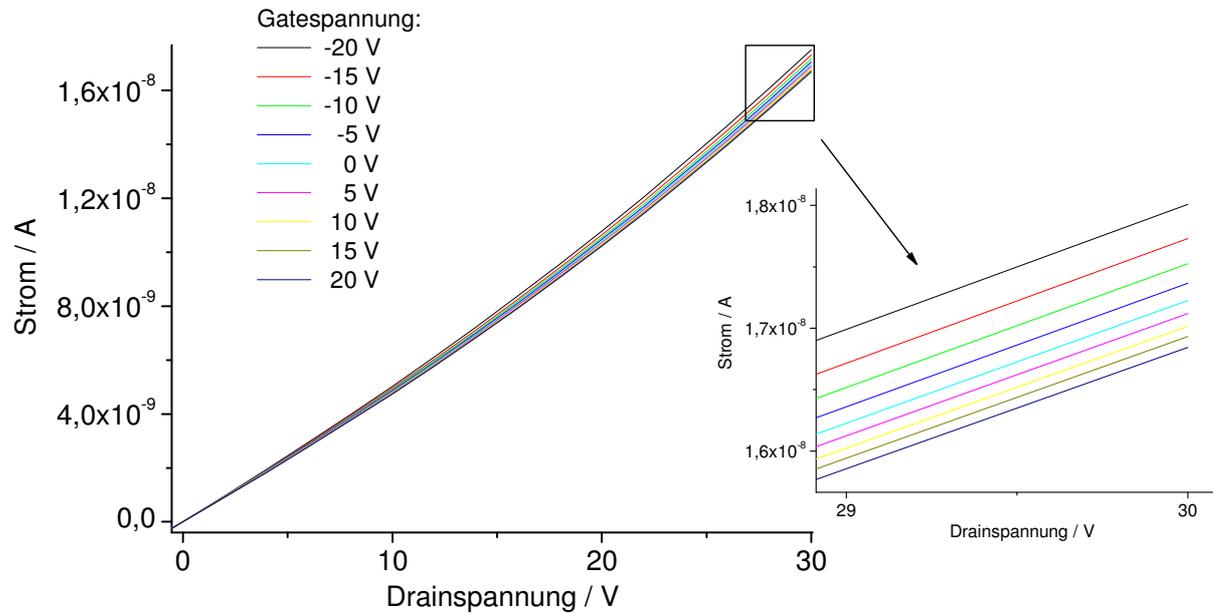


Abb. 133: Ausgangskennlinienfeld eines PcCu-Dünnschicht-Transistors mit Polyimid-Doppelschichtdielektrikum im Hochvakuum

Im Unterschied zu F_{16} PcCu auf Polyimid können hier bei der PcCu-Dünnschicht keinerlei Sättigungsbestrebungen bei hoher Source-Drain-Voltage gefunden werden. Die annähernd quadratische Abhängigkeit des Stroms von der Drainspannung auch schon bei 0 V angelegter Gatespannung (siehe Fit Anhang) weist auf ein hohes Maß an feldinduzierten Ladungsträgern in der PcCu-Dünnschicht hin. Man findet für die PcCu-Dünnschicht also eine Raumladungsbegrenzung des Stroms. Diese Aktivierung der Ladungsträger durch das elektrische Feld sorgt so für eine Erhöhung des Stroms im Bereich des Ausgangskennlinienfelds des Dünnschichttransistors, in dem aufgrund der angelegten Gatespannung ohne die Aktivierung der Ladungsträger durch das anliegende elektrische Feld eine Sättigung zu erwarten gewesen wäre. Die Dominanz der Raumladungsbegrenzung führt zu einer vergleichsweise geringen Aufspaltung der Strom-Spannungskurven, gleichzeitig kann durch die angelegte Gatespannung deutlich die dominierende p-Leitung in der PcCu-Dünnschicht gezeigt werden. Darüberhinaus kann man an der Auspaltung der

Ausgangskennlinien in Abb. 133 erkennen, dass die Aufspaltung in Akkumulation im Vergleich zur Depletion größer ist und dass die Aufspaltung mit zunehmend positive angelegter Gatespannung geringer wird. Dies kann mit dem zuvor schon bei der Belüftung gefunden ampipolaren Ladungstransport in einer PcCu-Dünnschicht (ohne dominierende Verunreinigungen) erklärt werden. Durch die zunehmend positive Gatespannung wird die Verringerung der Lochleitung durch ein Ansteigen der Elektronenleitung kompensiert. Prinzipiell müsste dementsprechend bei höheren positiven Gatespannungen ab einem bestimmten Punkt wieder ein Ansteigen des Stroms gefunden werden. Da für PcCu auf Polyimid eine recht hohe Leitfähigkeit gefunden wurde, konnte diese dominierende p-Leitung mit den verwendeten angelegten positiven Gatespannungen jedoch noch nicht vollständig unterdrückt werden. (Dies ist in Abschnitt 14.1 für PcZn auf thermischem Waferoxid gezeigt. Für PcCu konnten auf dem verwendeten thermischen Waferoxid keine leitfähigen Dünnschichten erzielt werden.) Die Feldeffektbeweglichkeit einer PcCu-Dünnschicht auf Polyimid liegt mit $1,23 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ deutlich unter der von F_{16}PcCu und ist auch eine Größenordnung kleiner, als es für eine PcCu-Dünnschicht auf PMMA und unbehandeltem SiO_2 bei Raumtemperatur (jeweils Top-Kontakt) gefunden wurde^{144, 12}.

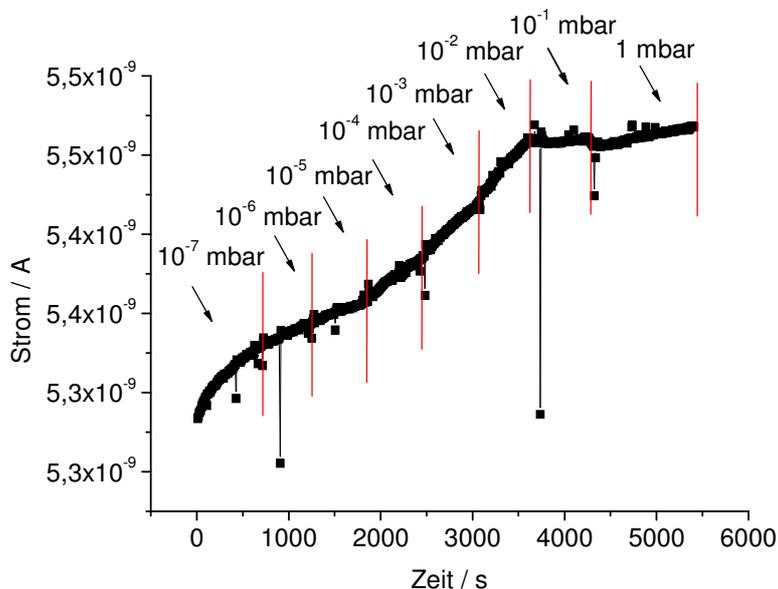


Abb. 134: Begasen einer PcCu-Dünnschicht mit Sauerstoff bis 1 mbar

Die PcCu-Dünnschicht wurde mit Sauerstoff begast, um den Einfluss der erfolgenden p-Dotierung auf die Feldeffektbeweglichkeit zu untersuchen. Für die gezeigte Messung wurde durch die geregelte Zufuhr von Sauerstoff der Druck in der Vakuumkammer für 10 Minuten konstant gehalten. Für die Leitfähigkeit hat eine Erhöhung des Drucks von 10^{-7} mbar auf 10^{-5} mbar keine Erhöhung der Stromzunahme zur Folge, während ab 10^{-4} mbar eine deutlich erhöhte Zunahme der Leitfähigkeit beobachtet wird. Diese Zunahme setzt sich fort, bis der Sauerstoffdruck in der Vakuumkammer auf 10^{-1} mbar erhöht wird. Bei diesem Druck bleibt der Strom in der PcCu-Dünnschicht konstant. Bei einer weiteren Erhöhung des Drucks auf 1 mbar kommt es zu einem anfänglichen Absinken der Leitfähigkeit, das in der Folge bei konstant bleibendem Druck wieder von einer Zunahme der Leitfähigkeit kompensiert wird. Im Anschluss wurde weiter begast bis auf 1 bar Sauerstoffdruck. Dies ist in einer zweiten Messung gezeigt.

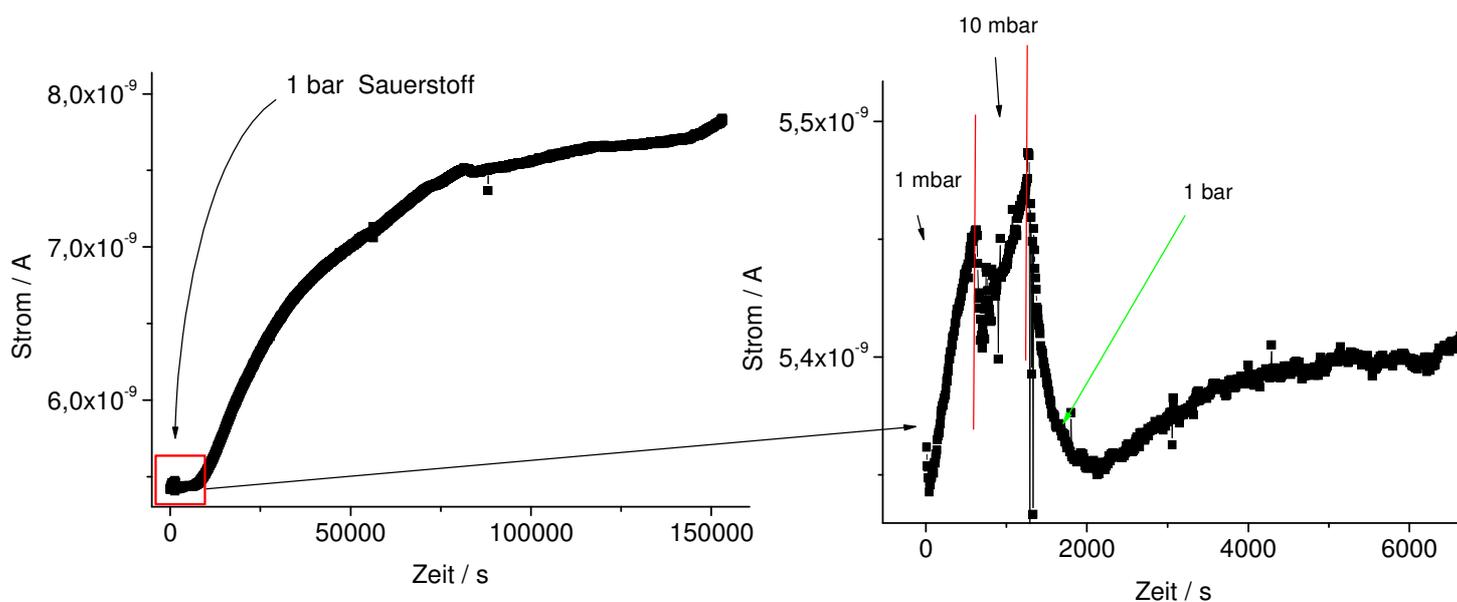
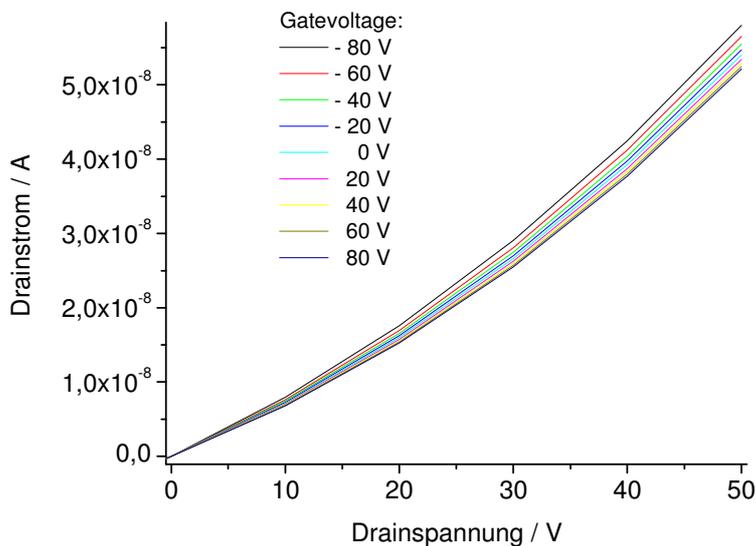


Abb. 135: Begasen einer PcCu-Dünnschicht mit Sauerstoff bis 1 bar

Beim Erhöhen des Sauerstoffdrucks auf 1 mbar konnte zuvor schon ein geringes anfängliches Absinken der Leitfähigkeit beobachtet werden (Abb. 134). Bei einer weiteren Erhöhung auf 10 mbar und später 1 bar ist dieses anfängliche Absinken der Leitfähigkeit in einer PcCu-Dünnschicht mit zunehmendem Druck jeweils stärker ausgeprägt (Abb. 135). Die Abnahme der Leitfähigkeit erfolgt im Vergleich mit der anschließenden Zunahme des Stroms deutlich schneller. Für Drücke unter 1 bar kommt diese Abnahme nach Erreichen eines neueren

stabilen Drucks quasi sofort wieder zum Erliegen, während beim Einstellen auf 1 mbar auch noch eine Abnahme nach Erreichen des Drucks erzielt wird. Dieses Verhalten lässt sich im Rahmen des prinzipiell ambipolaren Ladungstransports und der zuvor vorgestellten Unterscheidung zwischen Domänen mit dominierender p- und n-Leitung in der Dünnschicht erklären. Während die direkt an der Polyimidoberfläche und am Kontaktmetall befindlichen Molekülschichten durch den an diesen Oberflächen physisorbierten Sauerstoff ebenso dominierend p-leitendes Verhalten zeigen, wie die Molekülschichten an der Oberfläche, die durch im Vakuum befindlichen Restsauerstoff dotiert worden sind, gibt es im Volumen der PcCu-Dünnschicht Domänen, die hauptsächlich n-Leitung zeigen. Durch die Zunahme des Sauerstoffdrucks diffundieren nun Sauerstoffmoleküle in das Innere des Films und sorgen dort für eine Lokalisierung vorhandener freier Elektronen im Film. Nach Erreichen von 1 mbar Sauerstoffdruck kann man zuerst ein Absinken des Stroms und anschließend einen Bereich konstanten Stroms beobachten, bevor der Strom wieder im starken Maße zu steigen beginnt. Den Bereich des konstanten Stroms kann man gut durch ein Gleichgewicht zwischen erfolgreichem Elektroneneinfang, der nach einiger Zeit abgeschlossen ist, und p-Dotierung erklären, die im Anschluss an das vorliegende Gleichgewicht zum dominierenden Faktor wird.



Druck / mbar	Feldeffektbeweglichkeit / cm^2Vs
$5,6 * 10^{-7}$	$1,23 * 10^{-6}$
$4,6 * 10^{-7}$	$1,33 * 10^{-6}$
1	$1,36 * 10^{-6}$
1000	$1,66 * 10^{-6}$

Abb. 136: Ausgangskennlinienfeld eines PcCu-Dünnschicht-Transistors mit Polyimid-Doppelschichtdielektrikum unter 1 bar Sauerstoffdruck (links), Tabelle der gemessenen Feldeffektbeweglichkeiten bei verschiedenen Drücken (rechts)

Die Feldeffektbeweglichkeiten wurden bei 6 Volt Source-Drain-Voltage im linearen Bereich des Ausgangskennlinienfeldes bestimmt, allerdings ergibt auch eine Bestimmung der Feldeffektbeweglichkeiten bei hoher Source-Drain-Voltage ähnliche Werte (bei Verwendung der im linearen Bereich anzuwendenden Gleichung, da hier keine Sättigung gefunden werden kann), obwohl hier wie schon zuvor erläutert aufgrund der Raumladungsbegrenzung kein klassisches Sättigungsverhalten des Transistors erzielt werden kann. Man erkennt bei den Feldeffektbeweglichkeiten sowohl eine Verbesserung im Hochvakuum, als auch beim Begasen der Dünnschicht. Dieses Verhalten kann durch die schon zuvor beobachtete Reifung erklärt werden, wobei zwischen den ersten und letzten beiden Messungen jeweils 1 Tag liegt, während zwischen der zweiten und dritten nur etwa anderthalb Stunden liegen. Bei Messungen mit hoher Gatespannung an Sauerstoff (siehe Abb. 136) wurden auch bei Anliegen von 80 V Gatespannung bei 0 Volt Drainspannung maximal $1,1 \cdot 10^{-10}$ Ampere gemessen. Das verwendete Polyimid-Doppelschichtdielektrikum zeigt sich hier also sehr stabil gegen Leckströme. An Sauerstoff kann durch den erfolgten Elektroneneinfang auch bei hohen positiven Spannungen von bis zu 80 V keine n-Leitung festgestellt werden, der Betrieb erfolgt hier weiterhin in Depletion.

Die Dünnschichtmorphologie von PcCu auf Glas und von PcCu auf Polyimid ist in folgender Abbildung gegenübergestellt.

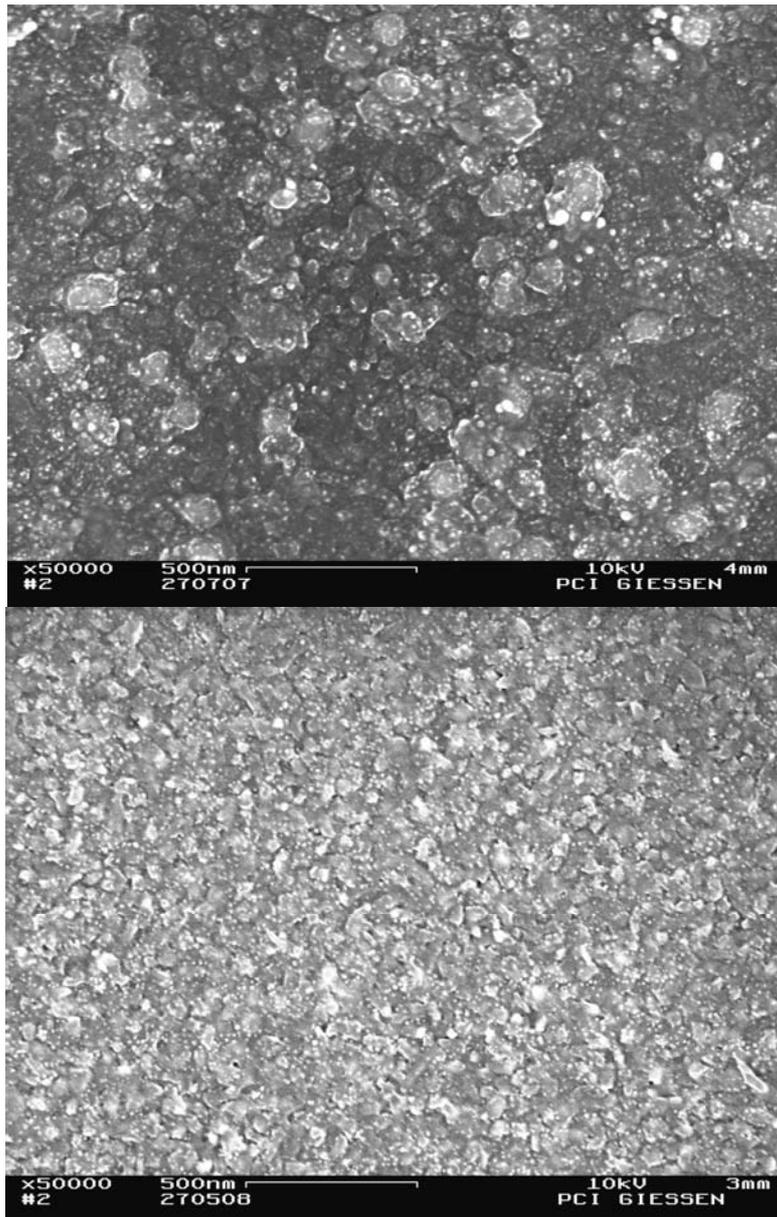


Abb. 137: SEM-Aufnahmen einer 25 nm PcCu-Dünnschicht auf Glas (oben) und einer 40 nm PcCu-Dünnschicht auf Polyimid (unten)

Bei beiden Dünnschichten wurde eine Schichtdicke erreicht, in der sich die Wachstumscharakteristik in der letzten Phase befindet und sich nicht mehr ändert. Aufgrund dessen wurde auf beiden Oberflächen die endgültige Schichtmorphologie erreicht und die Vergleichbarkeit ist auch bei den leicht unterschiedlichen Schichtdicken gegeben. Auf Polyimid ist eine homogenere Dünnschicht entstanden. Die Wachstumscharakteristik auf Polyimid zeigt einen deutlich ausgeprägteren Peak der Leitfähigkeit am Anfang des Schichtwachstums. Dies zeigt, dass schon bei geringer Schichtdicke ein größtenteils geschlossener Film vorliegt, auf dem in der Folge ein Inselwachstum zu beobachten ist. Dies entspricht gut der gefundenen Morphologie. Auf Glas ist ein Peak der Leitfähigkeit bei

geringen Schichtdicken hingegen nur angedeutet. Der Großteil der Leitfähigkeit ergibt sich hier erst in der Folge durch das Inselwachstum. Dies hat wie in Abb. 137 zu sehen einen wesentlich inhomogeneren Film zur Folge als auf Polyimid. Die Leitfähigkeit ist im Strompeak zu Beginn mit $1,06 \cdot 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ bei einer PcCu-Dünnschicht auf Polyimid im Vergleich zu $2,32 \cdot 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ auf Glas um zwei Größenordnungen höher. Bei einer Schichtdicke von 25 nm gleichen sich die Leitfähigkeiten der Dünnschicht etwas an, mit $7,85 \cdot 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ ist die Leitfähigkeit auf Polyimid aber immer noch etwa doppelt so hoch wie auf Glas mit $3,99 \cdot 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$.

14 Messungen an unsubstituiertem Phthalocyaninatozink PcZn

14.1 PcZn auf Waferoxid (SiO₂)

Da für PcCu weder auf photolithografisch vorbehandeltem thermischem Siliziumoxid, noch auf unbehandeltem thermischem Siliziumoxid leitfähige Dünnschichten erzielt werden konnten, wurde zum Vergleich als p-Leiter PcZn auf thermisches Siliziumoxid aufgebracht. Für PcZn konnten bereits zuvor auf den photolithografisch vorbehandelten Chipoberflächen zwei unterschiedliche Schichtmorphologien gefunden werden¹⁶². Im Regelfall wurde hier eine nicht leitende PcZn-Dünnschicht gefunden, die eine körnige Dünnschichtmorphologie aufwies, die sich deutlich von der Morphologie einer leitfähigen PcZn-Dünnschicht unterschied, bei der kristalline PcZn-Nadeln gefunden werden konnten. Für die Präparation einer leitfähigen Dünnschicht wurden vor Aufdampfen durch ein Spülen der an sich sehr sauberen Chipoberfläche mit Ethanol und Aceton Kristallisationskeime geschaffen, an denen in der Folge das Wachstum einer leitfähigen Dünnschicht beobachtet werden konnte.

Da auf den photolithografisch vorbehandelten thermischen Siliziumdioxidoberflächen in der Regel keine leitfähige PcZn-Dünnschicht zu beobachten ist, wurde PcZn auf unbehandeltes thermisches Siliziumdioxid aufgedampft. Hier konnten leitfähige Dünnschichten und dementsprechend eine Wachstumscharakteristik gemessen werden.

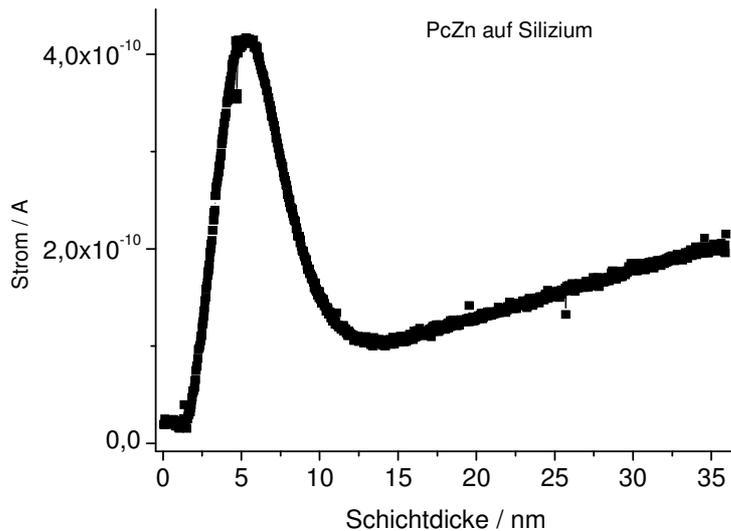


Abb. 138: Wachstumscharakteristik einer PcZn-Dünnschicht auf thermischem Siliziumoxid ohne photolithografische Vorbehandlung

An der TU Chemnitz ist die mittlere Orientierung von PcZn-Molekülen auf einem oxidierten Silizium-Wafer zu $66,1^\circ$ zum Substrat bestimmt worden²²¹. Die höchste Leitfähigkeit einer PcZn-Dünnschicht auf Silizium wird während des Schichtwachstums bei etwa 5 nm mittlerer Schichtdicke erreicht. Dies spricht für eine anfängliche Bedeckung des Substrats mit aufrecht stehenden PcZn-Molekülen. Dann steigt der Strom nicht weiter an und es kommt, wie schon bei Messungen von F₁₆PcCu auf Glas erläutert, zu einer Abnahme der Leitfähigkeit mit weiterhin aufgebrachtem Material. Bei etwa 12 nm ist dieser Prozess abgeschlossen und im Folgenden kann eine streng lineare Zunahme des Stroms mit der Schichtdicke beobachtet werden. Diese lineare Zunahme des Stroms mit der Schichtdicke deutet auf eine gleichförmige Zunahme des Leiterquerschnitts hin. Dies kann hierbei entweder durch die Bildung von Lagen oder das gleichmäßige Volumenwachstum von Inseln erreicht werden, die so durch ihre fortschreitende Perkolation leitfähige Schichten an ihrer Basis hervorbringen. Auf Glas kann für PcZn ein ähnliches Verhalten wie für PcCu beobachtet werden, allerdings ist hier der Anfangspeak der Leitfähigkeit deutlich stärker ausgeprägt als beim Aufdampfen von PcCu¹⁶². Dies führt dazu, dass eine PcZn-Dünnschicht auf Glas bereits bei 10 nm aufgrund einer annähernd quadratischen Zunahme nach dem Anfangspeak der Leitfähigkeit einen höheren Strom aufweist als im Anfangspeak, obwohl auch bei 50 nm noch keine höhere Leitfähigkeit erzielt werden kann. Für eine PcZn-Dünnschicht auf thermischem Siliziumoxid kann hingegen auch bei einer mittleren Schichtdicke von 35 nm kein höherer Strom erzielt

und aufgrund der streng linearen Zunahme des Stroms mit der Schichtdicke auch für keine Schichtdicke größer 5 nm ein höhere Leitfähigkeit erzielt werden. Dies erkennt man leichter an der grafischen Darstellung der Leitfähigkeit gegen die Schichtdicke (siehe Anhang). Die Peakleitfähigkeit beträgt $6,81 \cdot 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$, während des Aufdampfens erfolgt eine Abnahme auf $4,15 \cdot 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$.

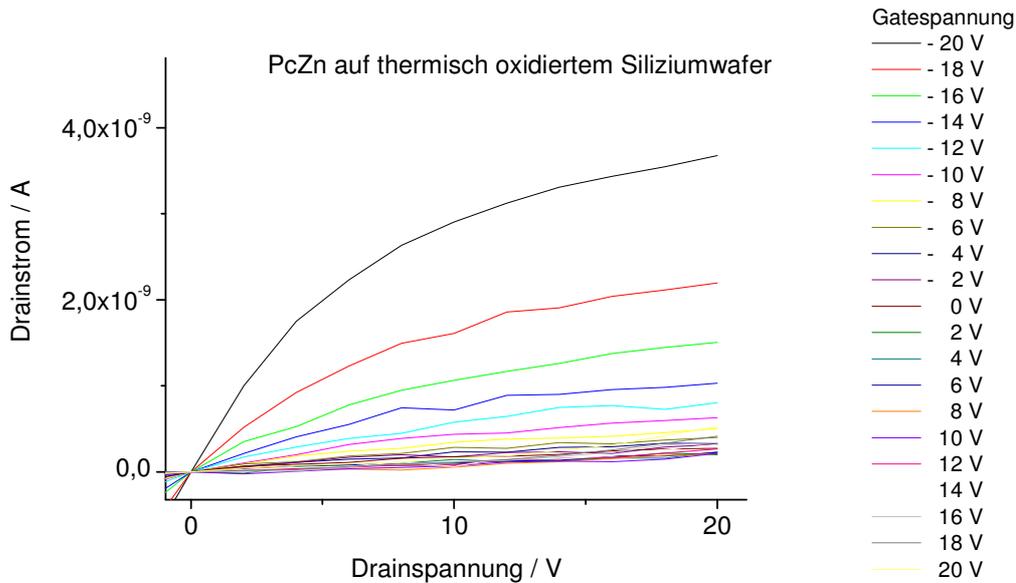


Abb. 139: Ausgangskennlinienfeld eines PcZn-Dünnschicht-Transistors mit thermischem Siliziumoxiddielektrikum im Hochvakuum (positive und negative Gatespannung)

Für die Feldeffektbeweglichkeit wird hier in guter Übereinstimmung mit früheren Messungen¹⁶² ein Wert von etwa $4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ gefunden. Wie man in der Abbildung erkennen kann, wird das Verhalten des Transistors direkt nach Aufdampfen klar durch p-Leitung und Akkumulation der Ladungsträger dominiert. Für positive Gatespannungen kann bei genauerer Betrachtung zuerst eine Depletion an Ladungsträgern mit einer damit verbundenen Stromabnahme und in der Folge bei höherer positiver Gatespannung wieder eine Akkumulation von Ladungsträgern mit einer damit verbundenen Stromabnahme gefunden werden. Dies deutet auf vorhandene n-Leitung in der PcZn-Dünnschicht auf thermischem Siliziumoxid hin.

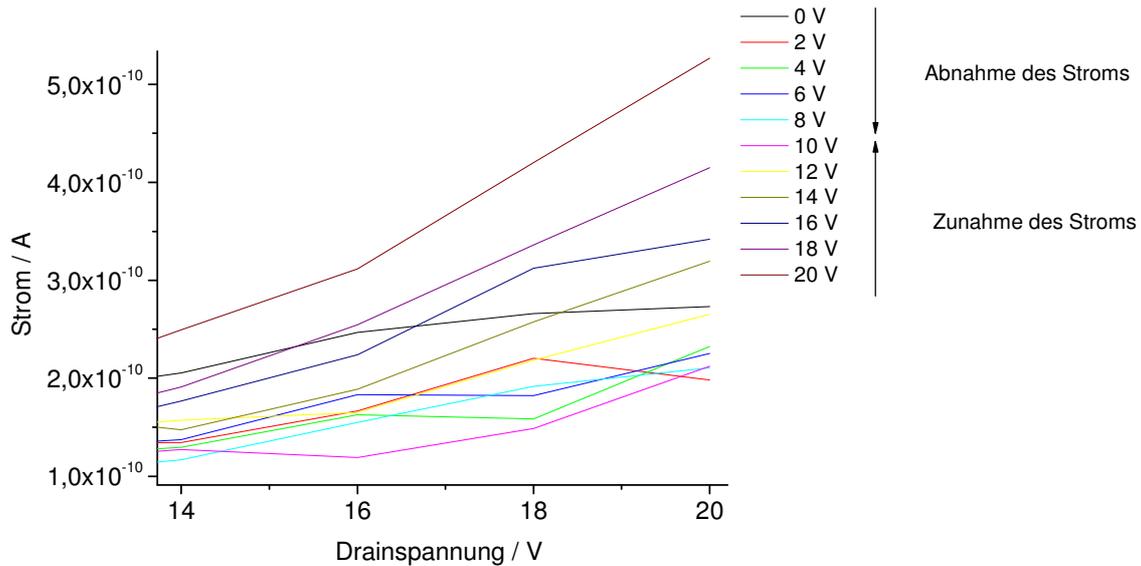


Abb. 140: Ausgangskennlinienfeld eines PcZn-Dünnschicht-Transistors mit thermischem Siliziumoxiddielektrikum im Hochvakuum (nur negative Gatespannung)

Für das ebenfalls p-leitende PcCu konnte auf Polyimid aufgrund der wesentlich höheren Eigenleitung bei positiver Gatespannung nur eine Depletion in der Dünnschicht festgestellt werden. Die Eigenleitung kann bei einer PcZn-Schicht auf thermischem Siliziumoxid hingegen schon bei 10 V soweit unterdrückt werden, dass eine weitere Erhöhung der positiven Gatespannung wieder einen Anstieg des Stromes zur Folge hat. Bei einer Lagerung im Hochvakuum verstärkt sich dieser Effekt noch. Dies deutet darauf hin, dass sich in der Dünnschicht mit der Zeit aufgrund der Hochvakuumbedingungen und der Reifung der Schicht verstärkt n-leitende Bereiche in der Dünnschicht ausbilden.

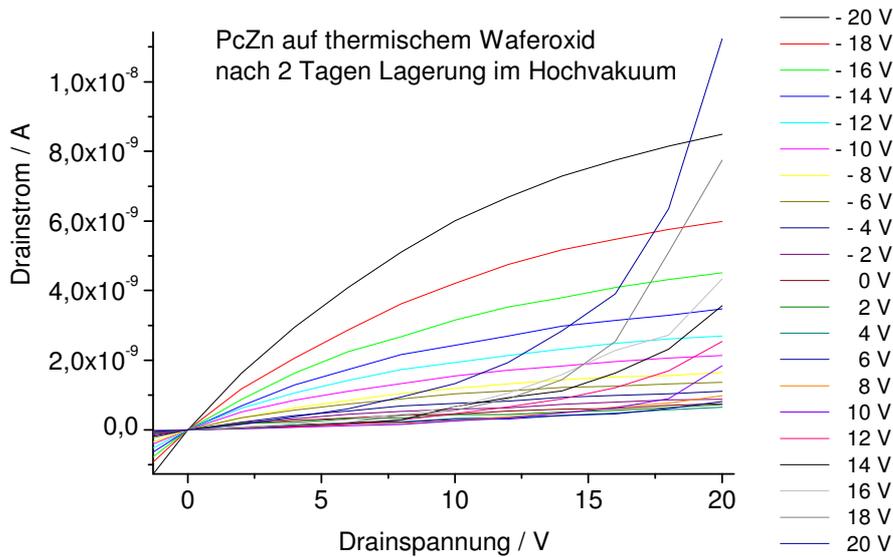
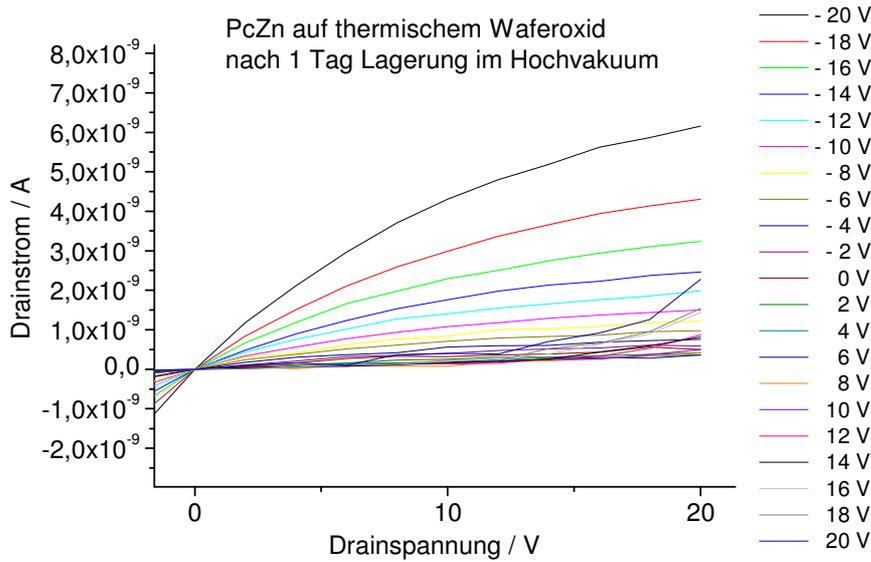


Abb. 141: Ausgangskennlinienfeld eines PcZn-Dünnschicht-Transistors mit thermischem Siliziumoxiddielektrikum nach Lagerung im Hochvakuum (positive und negative Gatespannung)

In Abb. 141 ist die Zunahme des Stromes bei Lagerung im Hochvakuum gezeigt. Obwohl auch bei p-Leitung eine Zunahme des Stromes festgestellt wird, fällt die Zunahme bei n-Leitung deutlich größer aus. Deutlich ist auch der Unterschied des Einflusses des elektrischen Feldes. Der Betrieb bei n-Leitung folgt einer quadratischen Abhängigkeit und damit einer feldinduzierten Aktivierung von Ladungsträgern, eine Sättigung ist hier nicht zu erkennen (Raumladungsbegrenzung).

14.2 PcZn auf Polyimid

Auf Polyimid hingegen konnten keine Hinweise auf eine Akkumulation von Elektronen bei hohen positiven Gatespannungen in einer PcZn-Dünnschicht gefunden werden. Hier wird das Ausgangskennlinienfeld von der deutlich höheren Eigenleitung dominiert. Schon während des Aufdampfens werden für eine PcZn-Dünnschicht auf Polyimid deutlich höhere Ströme gefunden.

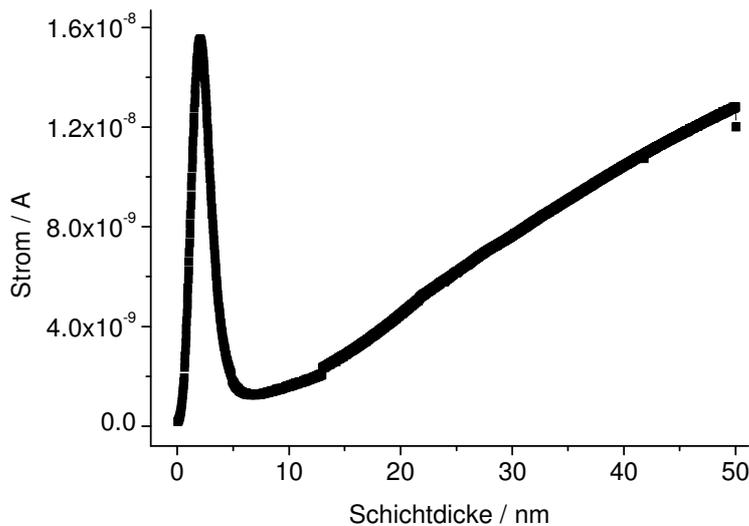


Abb. 142: Wachstumscharakteristik einer PcZn-Dünnschicht auf Polyimid-Doppelschicht-Dielektrikum (Substrat 132)

Wie man in Abb. 142 sehen kann, ist der Peak der Leitfähigkeit zu dünneren Schichtdicken hin verschoben, das sich anschließende Minimum des Stroms vor erneutem linearen Anstieg des Stromes ist hier ebenfalls zu dünneren Schichtdicken hin verschoben. Insgesamt gesehen ist die Wachstumscharakteristik auf Polyimid der Wachstumscharakteristik auf thermischem Siliziumdioxid qualitativ ähnlich, allerdings sind die einzelnen Wachstumsphasen deutlicher ausgeprägt. So nimmt der Strom nach Erreichen des Maximums im Anfangspeak um 91,5 % ab, während auf thermischem Siliziumoxid nur eine Abnahme um 76% zu verzeichnen ist. Im Folgenden steigt der Strom in der PcZn-Dünnschicht auf Polyimid nach Durchlaufen des Minimums wieder auf 63,5 % des Wertes beim Anfangspeak an, während es bei der PcZn-Dünnschicht auf SiO₂ nur 49% sind. Dies ist verbunden mit einem insgesamt niedrigeren Strom auf Siliziumoxid. Während hier nur Ströme im Bereich von 10⁻¹⁰ Ampere erreicht werden können, sind die erreichten Ströme auf Polyimid hingegen um zwei Größenordnungen

größer und liegen im Bereich von 10^{-8} Ampere. Die Leitfähigkeit beträgt auf Polyimid im Peak $6,75 \cdot 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$, durchläuft bei etwa 10 nm ein Minimum und sättigt bei 50 nm bei $2,06 \cdot 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$.

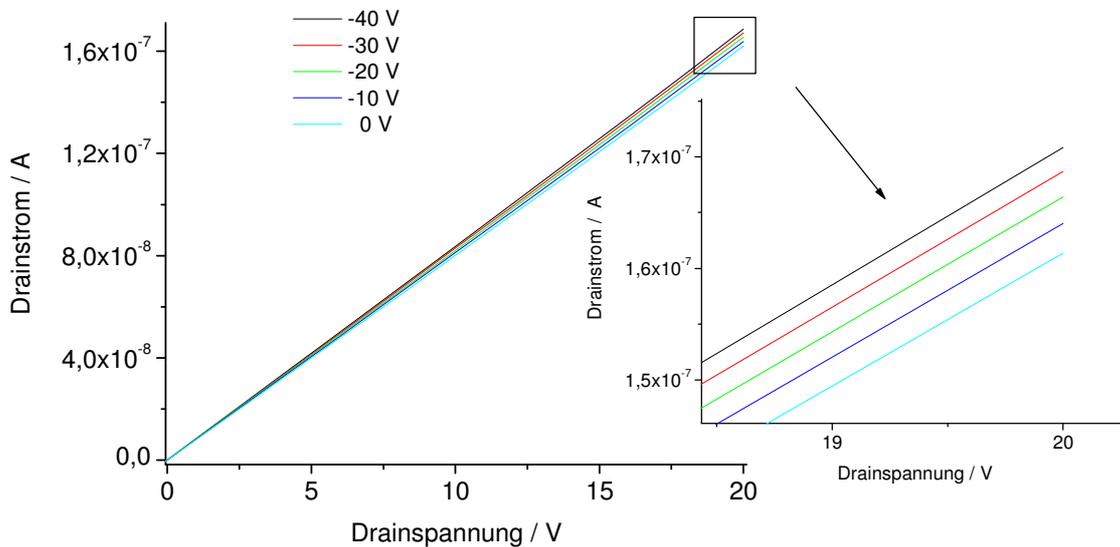


Abb. 143: Ausgangskennlinienfeld eines PcZn-Dünnschicht-Transistors mit Polyimid-Doppelschichtdielektrikum nach vier Wochen an Luft (nur negative Gatespannung)

In Abb. 143 ist der deutlich höhere Strom bei der Messung des Ausgangskennlinienfeldes gezeigt, der von der höheren Eigenleitung einer PcZn-Dünnschicht auf Polyimid herrührt. Gleichzeitig ist die Feldeffektbeweglichkeit hier trotz des insgesamt höheren Stroms erniedrigt. Wurden auf Siliziumoxid Werte im Bereich von $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ gefunden, liegt die Feldeffektbeweglichkeit auf Polyimid um eine Größenordnung niedriger im Bereich von $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Dies ist auch der Bereich, der für PcCu auf Polyimid gefunden wurde. Dies lässt sich mit der Verringerung der Feldeffektbeweglichkeit auf Polyimid durch die Bildung von Spiegelladungen an der organischen Heterogrenzfläche bei Akkumulation von Ladungsträgern an der Grenzfläche zum Dielektrikum durch die angelegte Gatespannung erklären (Fröhlich-Polaronen¹²²). Im Unterschied zum Ausgangskennlinienfeld eines PcCu-Dünnschicht-Transistors mit Polyimid-Doppelschichtdielektrikum konnte für PcZn keine quadratische Abhängigkeit des Stroms von der Drainspannung gefunden werden. Dies deutet darauf hin, dass die Ladungsträger in einer PcZn-Dünnschicht auf Polyimid nur in geringerem Maße durch das Anlegen des elektrischen Feldes aktiviert werden. Wie auch für PcCu konnte

allerdings keinerlei Sättigungsverhalten erzielt werden. Für positive Gatespannungen wurde Depletion und damit in umgekehrter Richtung eine Aufspaltung des Ausgangskennlinienfeldes in der gleichen Größenordnung gefunden. Aufgrund der Höhe der Eigenleitung konnte hier die p-Leitung nicht vollständig unterdrückt werden, n-Leitung war hier dementsprechend nicht zu beobachten. Die Feldeffektbeweglichkeit erhöht sich allerdings im Laufe der Zeit für PcZn an Luft stärker, als es für PcCu der Fall gewesen war. Qualitativ verändert sich das Ausgangskennlinienfeld an Luft auch nach vier Wochen nicht im Vergleich zum gemessenen Ausgangskennlinienfeld im Hochvakuum.

Druck / mbar	Feldeffekt- beweglichkeit / cm^2/Vs
$3,1 * 10^{-7}$	$2,76 * 10^{-6}$
Belüftet (Normaldruck)	$5,61 * 10^{-6}$
1 Tag belüftet	$9,55 * 10^{-6}$
3 Wochen belüftet	$3,25 * 10^{-5}$

Tab. 5: Veränderung der Feldeffektbeweglichkeit in einer PcZn-Dünnschicht auf Polyimid an Luft

Wie man an Tab. 5 sieht, nimmt die Feldeffektbeweglichkeit an Luft mit der Zeit zu. Für PcCu konnte die geringe Zunahme der Feldeffektbeweglichkeit bei einer Begasung mit 1 bar Sauerstoff mit der zeitlichen Reifung der Dünnschicht erklärt werden. Für PcZn fällt die Zunahme der Feldeffektbeweglichkeit höher aus. Da für PcZn auf Polyimid zuvor eine recht geringe Reifung mit der Zeit gefunden wurde¹⁶¹, wirkt sich die Eindiffusion von Sauerstoff in die PcZn-Dünnschicht offenbar positiv auf die Feldeffektbeweglichkeit aus. Hierbei ist zu beachten, dass wie bereits zuvor erläutert die Reifung von der Dünnschichtmorphologie abhängt, die wiederum davon abhängt, auf welche Oberfläche die Moleküle abgeschieden wurden, so dass hier ein abweichendes Reifungsverhalten für PcZn auf einer vergleichbaren Polyimidschicht nicht angenommen wird (siehe dazu auch Abb. 151).

Da beim Wachstum einer PcZn-Dünnschicht auf Polyimid das Maximum der Leitfähigkeit bei niedrigen Schichtdicken gefunden wurde, wurde für diese Schichtdicke auch die Feldeffektbeweglichkeit gemessen.

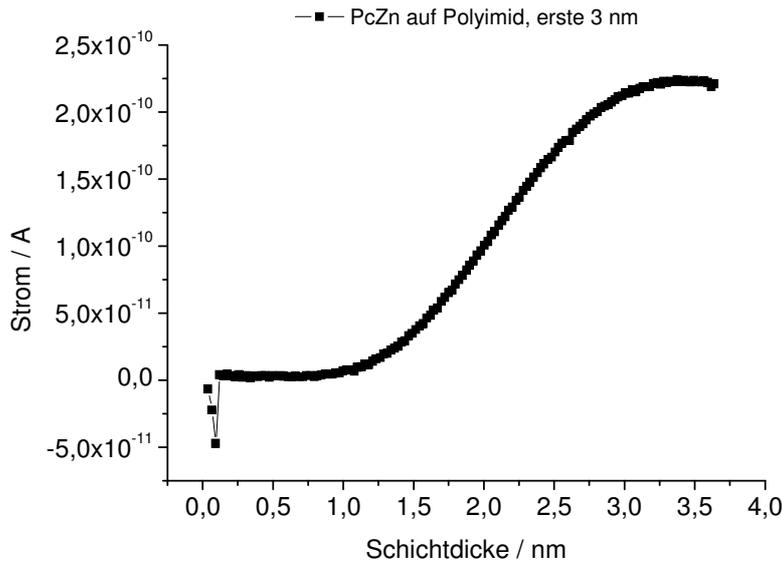


Abb. 144: Wachstumscharakteristik einer PcZn-Dünnschicht auf Polyimid-Doppelschicht-Dielektrikum (Substrat 192)

Die in Abb. 142 gezeigte Wachstumscharakteristik von PcZn auf einer Polyimid-Doppelschicht auf Glas konnte bereits während der Diplomarbeit in guter qualitativer und quantitativer Übereinstimmung mit den hier verwendeten Bottom-Transistorstrukturen gemessen werden, obwohl hier im Gegensatz zu den in der Diplomarbeit hergestellten Schichten aus unverdünnter Polyimidlösung eine 80:20 Lösung für die Polyimidschichtherstellung verwendet wurde, um eine geringere Schichtdicke zu erhalten. Hierbei veränderte sich allerdings nur die Verdünnung der Lösung, nicht aber der Herstellungsprozess. Um die Rate an brauchbaren Bottom-Transistorstrukturen zu erhöhen, wurden für die hier diskutierten Ergebnisse allerdings vermehrt 90:10 Lösungen verwendet, wie bei der in Abb. 144 gezeigten Messung. Im Gegensatz zur vorherigen Änderung der Polyimidschicht führte die Verwendung dieser Substrate zu einer deutlichen quantitativen Veränderung der Wachstumscharakteristik. Der hier ausschlaggebende Unterschied war die veränderte Schichtherstellung im Punkt des Ausbackens unter Stickstoffatmosphäre. Während sowohl die in der Diplomarbeit verwendete unverdünnte Polyimidlösung und auch die später verwendete 80:20 Polyimidlösung jeweils nach der Applikation einer Einzelschicht für zwei Stunden unter Stickstoffatmosphäre bei 300° C ausgebacken wurde, wurden die später verwendeten 90:10 Substrate um eine Verkürzung des Herstellungsprozesses zu erreichen nur jeweils 30 Minuten unter Stickstoffatmosphäre bei 350°C ausgebacken. Da die Änderung der

Lösungsverdünnung zuvor keinen Einfluss auf die Wachstumscharakteristik hatte, ist davon auszugehen, dass dieses kürzere Ausbacken bei höherer Temperatur zu dem um zwei Größenordnungen verringerten Strom führte. Da der erreichte Strom hier in der Größenordnung dem in einer PcZn-Dünnschicht auf thermischem Siliziumoxid entspricht, ist zu vermuten, dass die höheren Prozesstemperaturen hier zu einer besseren Quervernetzung der Polyimidoberfläche geführt haben. Der höhere Strom im Anfangspeak ließe sich so durch eine zuvor nicht vollständig quervernetzte Oberfläche erklären, die weniger hart ist. Auf dieser weicheren Oberfläche wäre dann die vollständige Bedeckung mit Molekülen an der Oberfläche erleichtert, da hier die Wechselwirkung zwischen den Molekülen und der Substratoberfläche erhöht ist. Diese hier entwickelte Modellvorstellung zur Erklärung des beobachteten Unterschieds der Stromgröße auf den unterschiedlich prozessierten Polyimidsubstraten bleibt an dieser Stelle allerdings spekulativ und bedarf zur Abklärung weiterer Untersuchungen. Qualitativ bleibt aber der Peak auf Polyimid im Vergleich zum Wachstum auf thermischem Oxid auch bei den mit höheren Prozesstemperaturen hergestellten Polyimidschichten zu niedrigeren Schichtdicken hin verschoben.

Trotz des auf dieser Polyimidoberfläche geringeren Stroms konnte hier bei einer Schichtdicke von 3 nm ein Feldeffekt gemessen werden.

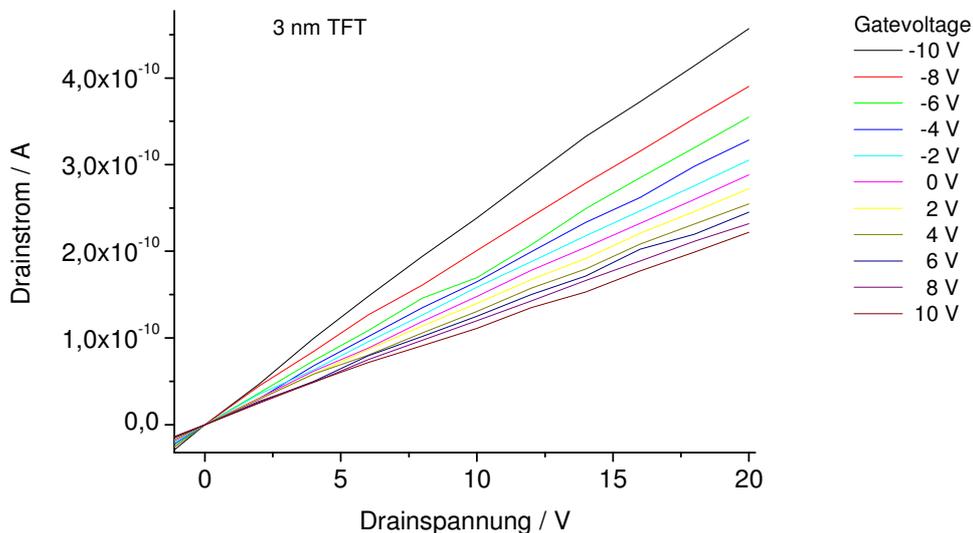


Abb. 145: Ausgangskennlinienfeld eines PcZn-Dünnschicht-Transistors mit Polyimid-Doppelschichtdielektrikum im Hochvakuum (aktive Schicht 3 nm, positive und negative Gatespannung, Substrat 192)

Durch die insgesamt geringere Eigenleitung ist hier die Aufspaltung mit angelegter Gatespannung in Abb. 145 insgesamt deutlicher als in Abb. 143 zu erkennen, obwohl die absolute Aufspaltung auch aufgrund der niedrigeren angelegten Gatespannung geringer ist als die in Abb. 143 bei einem 16 mal dickeren Film. Wie bei dem dickeren Film kann hier allerdings auch keine Sättigung bei den angelegten Spannungen erreicht werden, sodass auch bei 20 V Source-Drainspannung ein annähernd lineares Verhalten des Stroms mit der Spannung erreicht wird. Die bei 4 V Drainspannung abgeleitete Feldeffektbeweglichkeit ist mit $5,4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ auch etwas höher als bei einem dickeren Film.

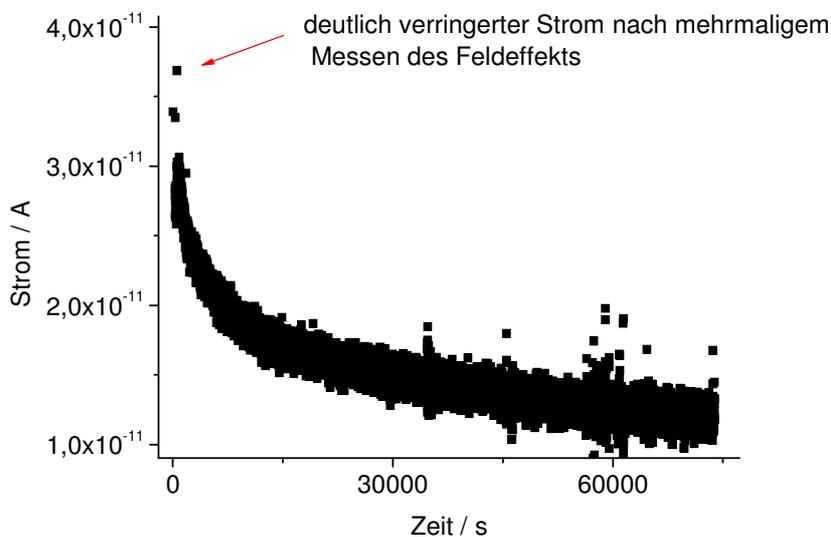


Abb. 146: Stromverlauf nach Aufdampfen von 3 nm PcZn auf Polyimid und mehrmaligem Messen des Feldeffekts (Substrat 192)

Nach Beenden des Aufdampfens wurde auch die Quelle ausgeschaltet, so dass zu Beginn der in Abb. 146 gezeigten Messung auch eine Abkühlung des Substrats erfolgte, da während des Aufdampfens die Temperatur des Substrats um etwa 20° C erhöht ist. Die Abkühlung des Substrats und des Messaufbaus ist allerdings spätestens nach 3 Stunden beendet (Messung mit Pt 100). Wie man in Abb. 146 sehen kann, erfolgt eine Abnahme des Stroms aber auch noch deutlich nach dieser Zeit ($4 \text{ h} = 14400 \text{ s}$). Auch nach 10 Stunden ist eine Abnahme des Stromes zu verzeichnen, die nicht auf eine Abkühlung der Dünnschicht zurückgeführt werden kann. Da das Aufdampfen beim Peak der Leitfähigkeit beendet wurde, ist anschließend aber aufgrund der Umlagerung der Moleküle mit einer Abnahme des Stromes in der Dünnschicht zu rechnen. Da in der Folge kein weiteres Material aufgebracht wurde, kann die anhaltende Stromabnahme mit der Auflösung der leitfähigen Monolagen auf der Oberfläche und einer

Bildung von Inseln entsprechend einer Anlagerung der Moleküle in einer dreidimensionalen Kristallstruktur erklärt werden. Bei dieser sehr dünnen Schicht wirkt sich die Reifung nach Aufdampfen also negativ auf den Ladungstransport aus.

Nach einem Tag unter Hochvakuum bei $2,4 \cdot 10^{-7}$ mbar ist in der Folge kein Feldeffekt mehr zu messen. Die beste erhaltene Messung, bei der noch ansatzweise ein Feldeffekt zu erkennen ist, ist hier gezeigt. Bei den anschließenden Messungen konnte keinerlei systematischer Einfluss der Gatespannung festgestellt werden.

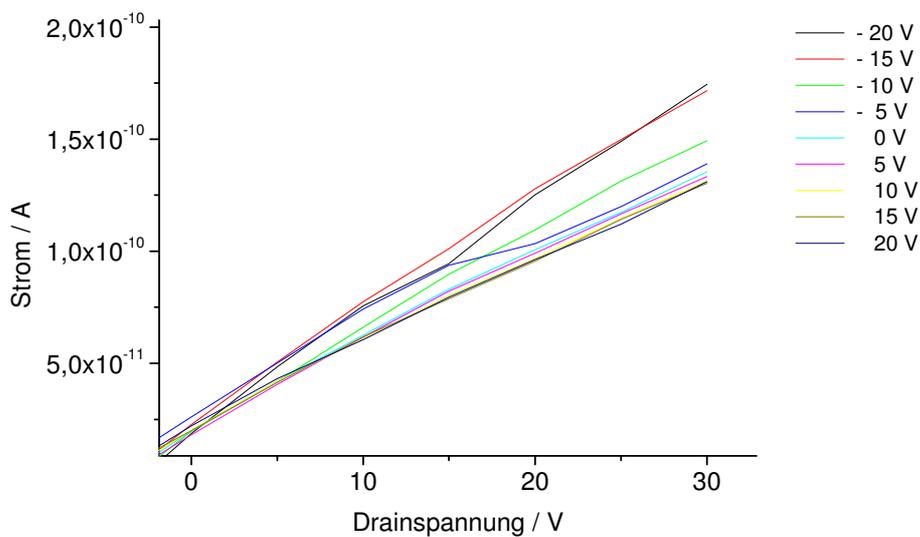


Abb. 147: Ausgangskennlinienfeld eines PcZn-Dünnschicht-Transistors mit Polyimid-Doppelschichtdielektrikum nach einem Tag Lagerung im Hochvakuum (aktive Schicht 3 nm, positive und negative Gatespannung, Substrat 192)

Die gezeigten Messungen deuten daraufhin, dass die aufgebrachte sehr dünne PcZn-Dünnschicht auch dann ihre hohe Leitfähigkeit und auch ihre Feldeffektbeweglichkeit verliert, wenn kein weiteres Material mehr aufgebracht wird. Der elektrische Stress durch die erfolgten Feldeffektmessungen ist hierbei zu vernachlässigen, wie durch Messungen des Stromverlaufs ohne erfolgende Feldeffektmessungen gezeigt werden kann. Im Folgenden ist dies für PcZn auf den zuvor besprochenen 80:20 und 90:10 Polyimidsubstraten gezeigt.

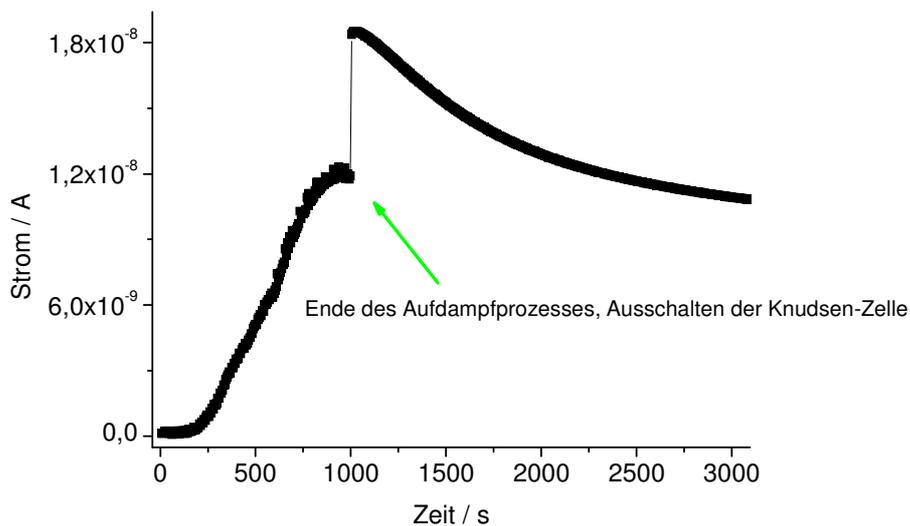
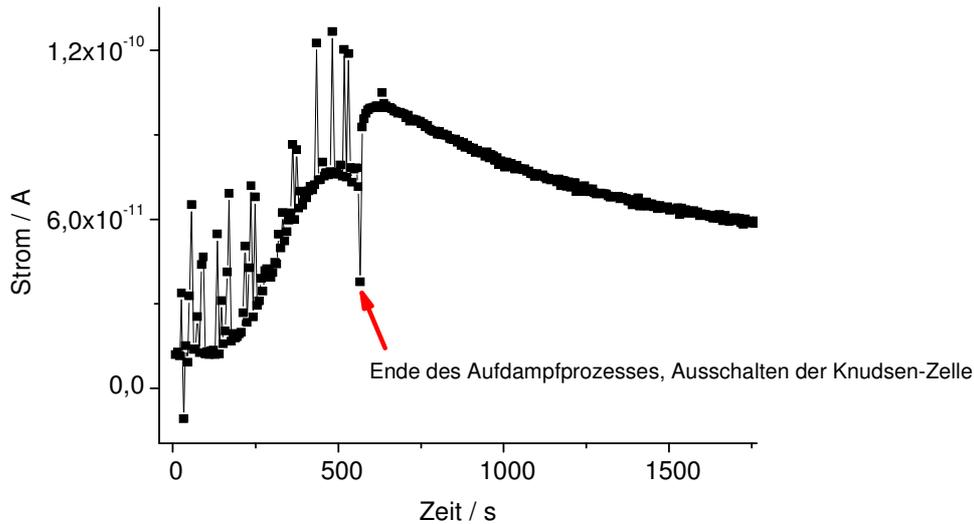


Abb. 148: Aufdampfen einer 3 nm PcZn-Dünnschicht auf eine Polyimidschicht aus 90:10 Lösung (Substrat 208, oben) und auf eine Polyimidschicht aus 80:20 Lösung (Substrat 175, unten)

Bei Beenden des Aufdampfvorgangs durch das Ausschalten der Knudsen Zelle kommt es zu einem abrupten Anstieg des Stromes. Das Ein- und Ausschalten des Heizstroms selbst erfolgte bei allen zuvor gezeigten Messungen am Ende des Aufdampfens und hatte dort keinerlei Effekt auf die Messungen selbst. Es wurde aber auch schon zuvor bei den schichtabhängigen Messungen von $F_{16}PcCu$ -Dünnschichten bei einer Unterbrechung des Aufdampfvorgangs eine geringe Veränderung des gemessenen Stromes in Abhängigkeit zur erreichten Phase der Wachstumscharakteristik gefunden. Bei PcZn führt eine Unterbrechung des Aufdampfvorgangs im Bereich des Anfangspeaks der Leitfähigkeit entsprechend zu einer Erhöhung des Stroms, da sich die Moleküle entsprechend der vorherrschenden metastabilen

Modifikation anordnen. Dieses Verhalten kann auch noch kurz nach dem Erreichen des Strompeaks gesehen werden, da hier noch die metastabile Orientierung überwiegt. Bei der ersten in Abb. 148 gezeigten Messung, erfolgte das Beenden des Aufdampfvorgangs deutlicher nach Erreichen des Peaks, als bei der zweiten Messung. Dementsprechend beträgt der prozentuale Anstieg bei der ersten Messung nur 36,2 % während er bei der zweiten Messung 56,2% beträgt. In späteren Phasen der Wachstumscharakteristik kann dieser Anstieg hingegen gar nicht mehr beobachten werden, hier ist im Gegenteil durch das Abkühlen der halbleitenden Dünnschicht zuerst immer eine Abnahme des Stromes zu beobachten.

Nach der abrupten Zunahme des Stromes ist eine langsame Abnahme des Stroms in einer 3 nm dünnen PcZn-Schicht auf den verschiedenen Polyimidschichten zu beobachten. Auf der bei 300° Celsius ausgebackenen Polyimidschicht aus 80:20 Lösung wird wie schon zuvor berichtet ein wesentlich höherer Strom im Anfangspeak erreicht. Die kontinuierliche Abnahme des Stromes in der aufgetragenen PcZn-Dünnschicht führt nach 6 Tagen Lagerung im Hochvakuum wieder zu einem Stromniveau, das bereits für das unbedampfte Substrat als Offset gemessen wurde (die vollständige Abnahme des Stromes ist in Abb. 148 nicht gezeigt). Für die wesentlich weniger leitfähige PcZn-Dünnschicht auf der bei 350° ausgebackenen Polyimidschicht aus 90:10 Lösung ist bereits einen Tag nach Aufdampfen das Offsetniveau wieder erreicht. Auf beiden Substraten kann wie auch in Abb. 147 gezeigt nach der Abnahme des Stromes kein Feldeffekt gemessen werden. Beim Bedampfen der Polyimidoberfläche wird also zuerst eine metastabile Phase der PcZn-Dünnschicht gebildet. Interessant ist hier auch ein Vergleich des Aufbringens weiterer PcZn-Moleküle auf die bereits mit PcZn bedampfte Oberfläche mit der Wachstumscharakteristik auf der unbedampften Polyimidoberfläche. Nach Bedampfen der verschiedenen prozessierten Polyimidoberflächen mit 3 nm PcZn und Lagerung im Hochvakuum bis zum jeweiligen Verlust der Leitfähigkeit wurde bei erneutem Bedampfen der so präparierten Substrate die gleiche lineare Stromentwicklung in der gleichen auch in Abb. 149 gezeigten Größenordnung gemessen. Auch auf der bei 300° C ausgebackenen Polyimidschicht wird nach einem Strom im Anfangspeak bei 10^{-8} Ampere nach dem vollständigen Verlust der Leitfähigkeit im Hochvakuum also bei erneutem Aufdampfen von 72 nm auf die bereits abgeschiedenen 3 nm nur ein Strom von $3 \cdot 10^{-10}$ Ampere erreicht. Dies lässt sich dadurch erklären, dass die ersten leitfähigen Lagen bei Lagerung im Hochvakuum entnetzen und sich auf der Polyimidoberfläche nicht leitfähig verbundene Inseln ausbilden, an die bei weiterem Aufdampfen die Moleküle angelagert werden. Sie wirken so also für die Dünnschicht direkt strukturgebend. Die lineare Zunahme des Stromes zeigt dementsprechend

das gleichmäßige Volumenwachstum der Inseln, dass ein gleichmäßiges Zusammenwachsen in leitfähige Schichten bedingt.

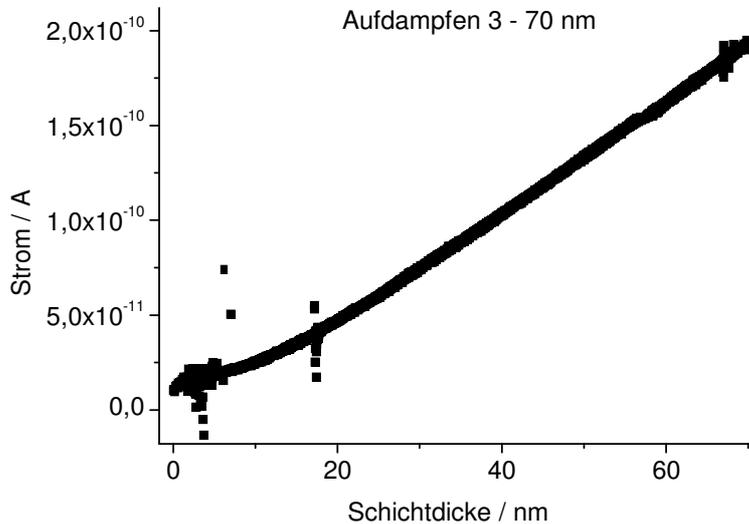


Abb. 149: Stromverlauf bei Aufdampfen von weiteren 67 nm auf die bereits mit PcZn bedampfte Polyimidoberfläche (Substrat 192)

Wie man bei chronologischer Betrachtung von Abb. 144, Abb. 146 und Abb. 149 sehen kann, wird die Wachstumscharakteristik auch nach einem Tag Lagerung im Hochvakuum und nach diversen Feldeffektmessungen an dem schon zuvor erreichten Punkt fortgesetzt. In Abb. 144 war die Ausbildung des Strompeaks und in Abb. 146 die darauffolgende Abnahme des Stroms zu sehen. Eine erneute Ausbildung eines Strompeaks kann hier nicht beobachtet werden, ebenso wenig eine Abnahme des Stroms mit dem aufgetragenen Material. Auffällig ist auch, dass erst bei einer Schichtdicke von insgesamt 70 nm wieder der Strom erreicht wird, der zuvor auch schon bei einer Schichtdicke von 3 nm erreicht wurde. Dies geht aufgrund der höheren Schichtdicke natürlich einher mit einer wesentlich geringeren Leitfähigkeit im Vergleich zu der dünnen Schicht.

Nach dem Aufdampfen von weiterem Material konnte auch wieder ein Feldeffekt gemessen werden.

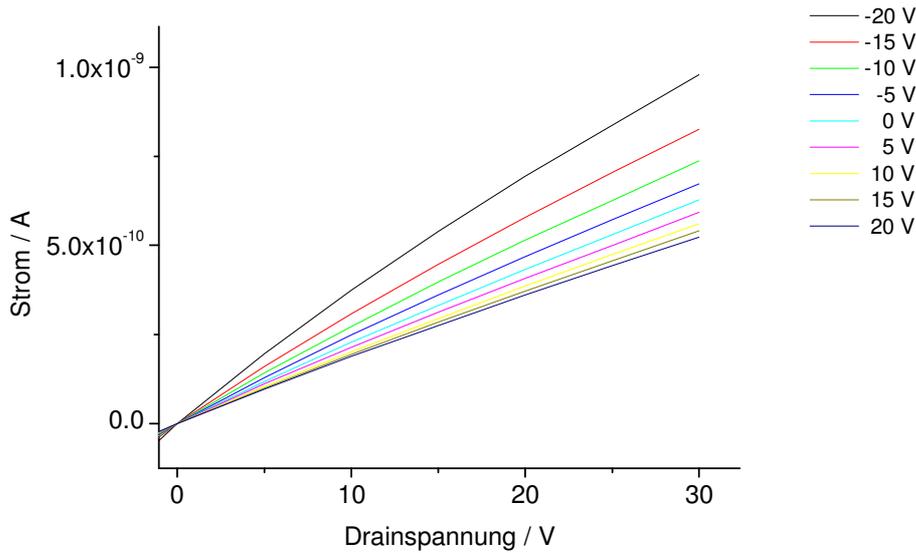


Abb. 150: Ausgangskennlinienfeld eines PcZn-Dünnschicht-Transistors mit Polyimid-Doppelschichtdielektrikum im Hochvakuum (aktive Schicht 70 nm, positive und negative Gatespannung, Substrat 192)

Bei der höheren Schichtdicke wird ein qualitativ sehr ähnliches Ausgangskennlinienfeld gefunden. Aufgrund der höheren angelegten Gatespannung ist der abschnürende Effekt des elektrischen Feldes transversal zum Leitungskanal erkennbar. Die bei einer Source-Drain-Spannung von 5 V ermittelte Feldeffektbeweglichkeit liegt mit $3,4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ etwas unter dem für die 3 nm PcZn-Dünnschicht ermittelten Wert.

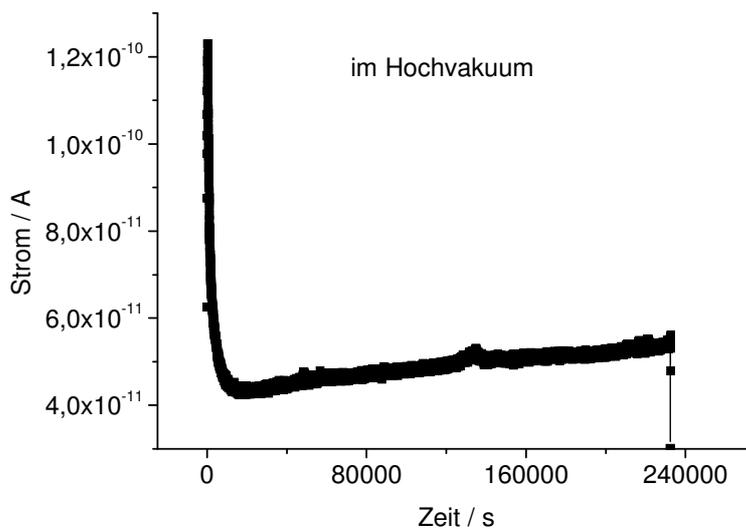


Abb. 151: Reifung einer 70 nm PcZn-Dünnschicht auf Polyimid (Subs 192)

Nach dem Aufdampfen und Abkühlen der Schicht ist eine geringe Zunahme des Stroms mit der Zeit im Hochvakuum festzustellen. Diese sehr geringe Reifung wurde bereits zuvor für PcZn auf Polyimid festgestellt¹⁶¹. Dieses Verhalten unterscheidet sich damit deutlich von dem Stromverlauf, der für eine dünne PcZn-Schicht nach Beenden des Aufdampfvorgangs festgestellt werden kann (siehe Abb. 146 und Abb. 148).

Für das Begasen mit Sauerstoff wird das gleiche Verhalten für PcZn gefunden, wie für PcCu.

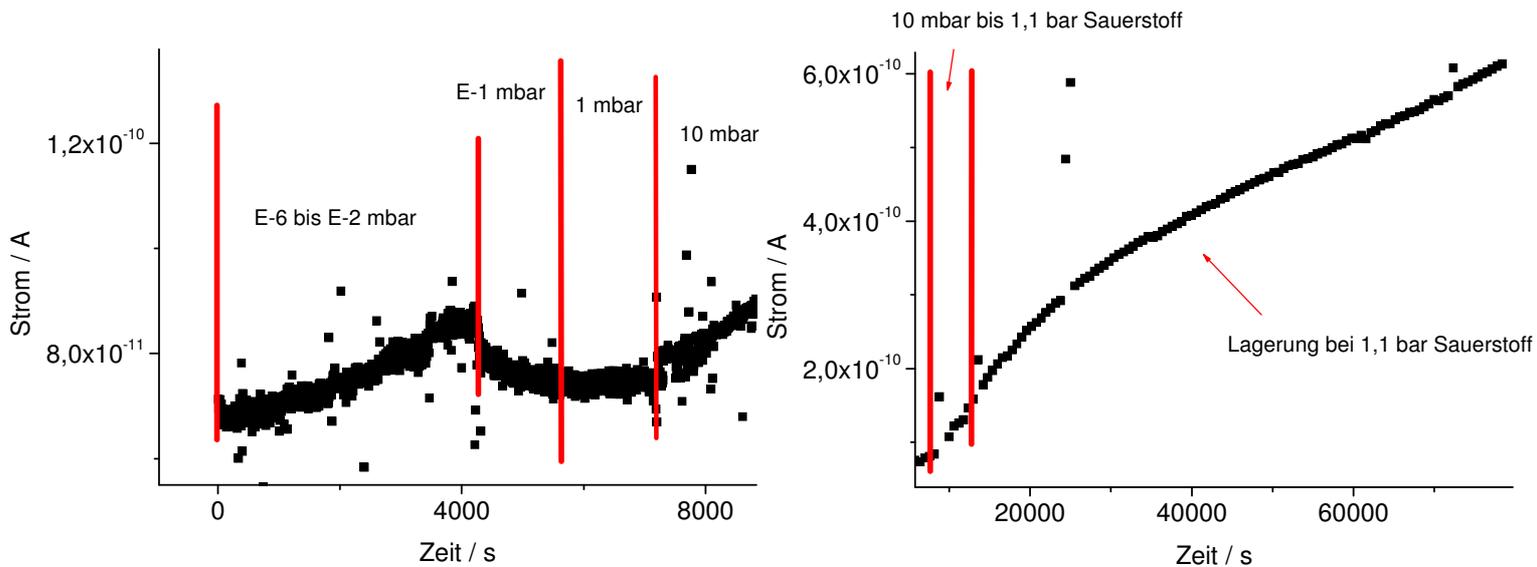


Abb. 152: Begasen einer PcZn-Dünnschicht auf Polyimid mit Sauerstoff

Die initiale Abnahme der Leitfähigkeit einer PcZn-Dünnschicht kann auch bei einer Belüftung des Filmes festgestellt werden. Im Unterschied zur Feldeffektbeweglichkeit in einer PcCu-Dünnschicht ist die Feldeffektbeweglichkeit einer PcZn-Schicht an Sauerstoff deutlich erhöht.

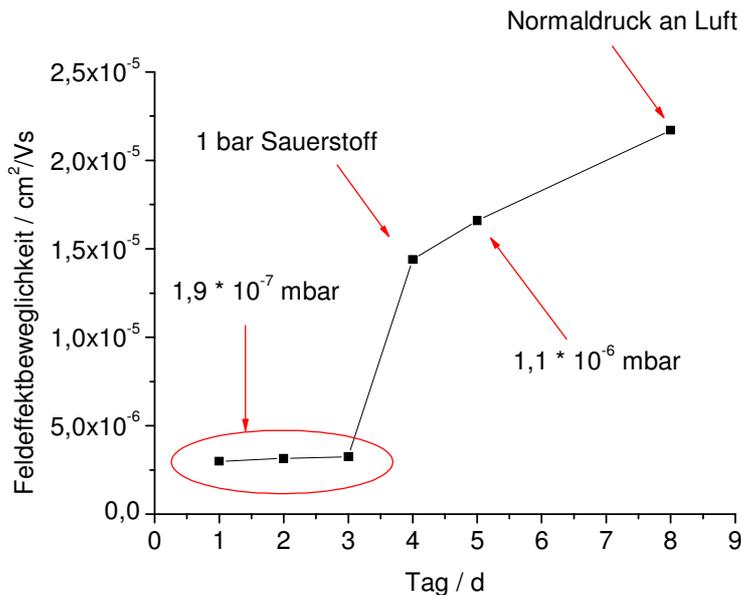


Abb. 153: Feldeffektbeweglichkeit einer PcZn-Dünnschicht auf Polyimid im Hochvakuum, bei Begasen mit Sauerstoff und an Luft

Wie in Abb. 153 zu sehen ist, kann unter Hochvakuum aufgrund der sehr geringen Reifung nur eine vergleichsweise geringe Zunahme der Feldeffektbeweglichkeit mit der Zeit gemessen werden. Bei einer Begasung der PcZn-Dünnschicht mit Sauerstoff kann eine Zunahme der Feldeffektbeweglichkeit um etwa eine Größenordnung auf $1,4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ beobachtet werden. Interessanterweise kann die Feldeffektbeweglichkeit auch bei einer erneuten Evakuierung und Lagerung unter Hochvakuum nicht wieder erniedrigt werden, es ist vielmehr eine weitere Zunahme zu beobachten. Auch bei einer Exposition an Luft kann eine weitere Zunahme der Feldeffektbeweglichkeit gemessen werden. Allerdings legt die trotz der unterschiedlichen Umgebungsatmosphäre lineare Zunahme der Feldeffektbeweglichkeit mit der Zeit nach der Begasung mit Sauerstoff nahe, dass weder das erneute Evakuieren noch das Belüften ursächlich für die Zunahme der Feldeffektbeweglichkeit sind, sondern dass nach dem Begasen der Dünnschicht mit Sauerstoff keine weitere Veränderung der Feldeffektbeweglichkeit durch die Umgebungsatmosphäre verursacht werden kann. Die gemessene Zunahme mit der Zeit wäre dann durch die weiter erfolgende Reifung der Dünnschicht mit der Zeit zu erklären. Nach Oxidation der Dünnschicht und dem damit erhöhten Strom und der erhöhten Feldeffektbeweglichkeit resultiert die Reifung der Dünnschicht allerdings in einer deutlich höheren Zunahme des Stroms und der gemessenen effektiven Feldeffektbeweglichkeit.

Bei der Morphologie der PcZn-Dünnschichten gibt es auf den verschiedenen Oberflächen verschiedene Ergebnisse. Auf der gleichen Oberfläche wird hingegen auch dann die gleiche Morphologie gefunden, wenn die Dünnschichten kontinuierlich oder mit Unterbrechungen im Aufdampfvorgang aufgebracht worden sind.

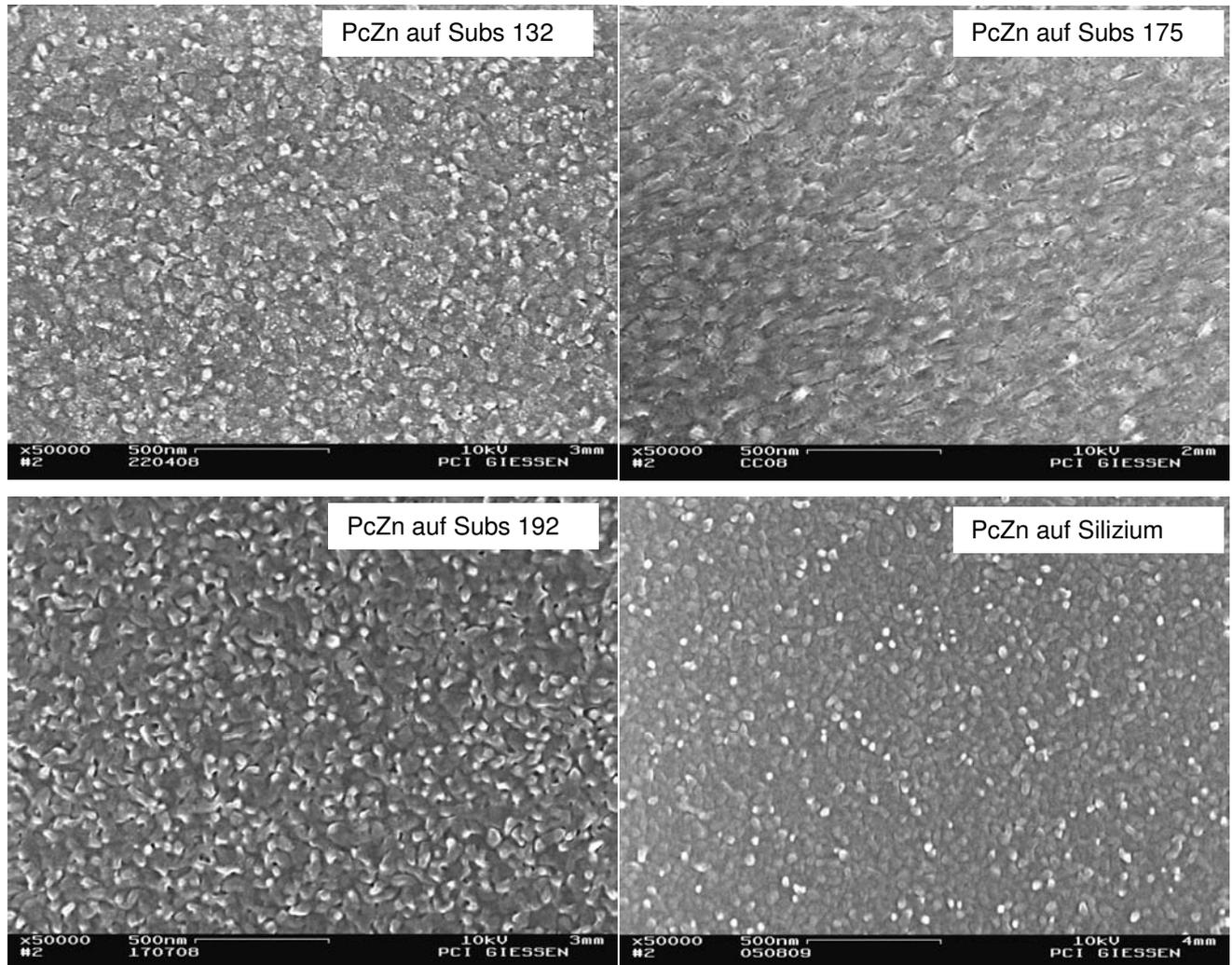


Abb. 154: SEM-Aufnahmen einer PcZn-Dünnschicht auf Polyimid (oben, links unten) und einer PcZn-Dünnschicht auf Silizium (rechts unten)

Auf bei 300° C ausgebackenem Polyimid (Substrat 132 und Substrat 175) sieht man eine körnige Struktur der PcZn-Dünnschicht. Sie ähnelt auch stark einer PcCu-Dünnschicht auf diesem Substrat (siehe Abb. 137 unten). Auf Substrat 132 wurde die PcZn-Dünnschicht kontinuierlich aufgedampft, auf Substrat 175 wurde bei einer Schichtdicke von 3 nm für einen Tag unterbrochen. Obwohl die Schichtmorphologie gleich bleibt, ist doch eine geringe Vergrößerung der einzelnen Körner zu erkennen. Dies lässt sich durch eine größere Inselbildung schon bei geringen Schichtdicken durch die Unterbrechung erklären, an die in der Folge weitere Moleküle angelagert wurden. Die dennoch große Übereinstimmung mit

einer kontinuierlich aufgedampften Dünnschicht zeigt, dass auch im kontinuierlichen Prozess die gleichen Wachstumsphasen durchlaufen werden, so dass eine sehr ähnliche Oberfläche gefunden werden kann. Bei einer bei 350° C ausgebackenen Polyimidschicht zeigt die PcZn-Schicht vermehrt eine Bildung von Nadeln, was als Folge der verminderten Substrat-Molekül-Wechselwirkung betrachtet werden kann, die aufgrund der besser vernetzten Polyimid-Oberfläche erfolgte. Noch deutlicher wird dies auf der Siliziumoberfläche, wo die einzelnen Nadeln bzw. Inseln schlechter miteinander verbunden sind. Die auf eine bei höherer Temperatur ausgebackenen Polyimidschicht aufgebrachte PcZn-Dünnschicht ähnelt also einer PcZn-Dünnschicht auf Silizium stärker als eine auf eine bei niedriger Temperatur ausgebackenen Polyimidschicht aufgebrachte PcZn-Dünnschicht. Die Tendenz eine auf Silizium schlechter vernetzte PcZn-Dünnschicht zu bilden, wird durch eine photolithografische Vorbehandlung der Siliziumschicht noch verstärkt. Bei Messungen auf diesen Substraten wurden in der Regel wesentlich feinkörnigere, nicht leitfähige PcZn-Dünnschichten erzielt¹⁶².

15 Messungen an perfluoriertem Phthalocyaninatozink F₁₆PcZn

Da für PcCu und PcZn auf jeweils verschiedenen Oberflächen keine leitfähigen Dünnschichten erzielt werden konnten, wurde zum Vergleich für F₁₆PcCu ebenfalls perfluoriertes Phthalocyaninatozink auf verschiedene Oberflächen aufgebracht. In der Diplomarbeit wurde bereits gezeigt, dass auf den photolithografisch strukturierten Chipoberflächen nur F₁₆PcZn-Dünnschichten mit einer nahezu nicht messbaren Leitfähigkeit erzielt werden konnten, während auf Glas ähnlich hohe Leitfähigkeiten erzielt werden konnten, wie für die F₁₆PcCu-Dünnschichten.

Für die selbst prozessierten Siliziumsubstrate mit durch einen Sputterprozess aufgebrachten Elektroden konnten die für die Chips erzielten Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen während des Schichtwachstums qualitativ und quantitativ reproduziert werden.

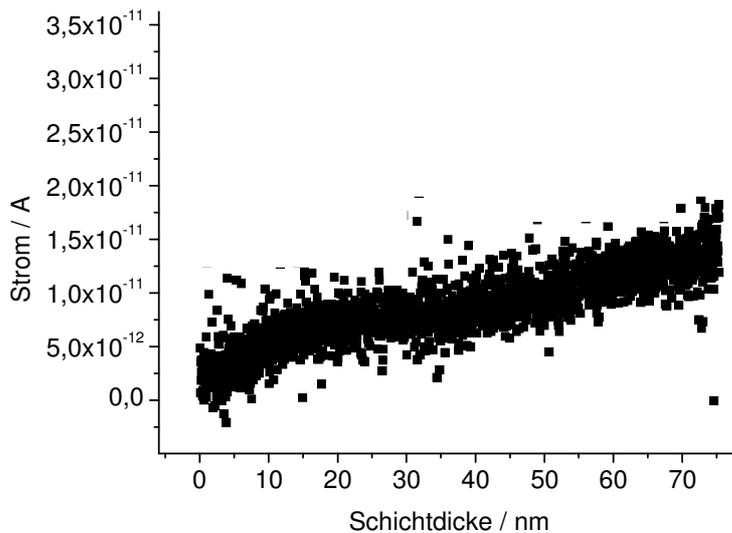


Abb. 155: Wachstumscharakteristik einer $F_{16}PcZn$ -Dünnschicht auf thermischem Siliziumoxid

An der TU Chemnitz ist die mittlere Orientierung von $F_{16}PcZn$ -Molekülen auf einem oxidierten Silizium-Wafer zu $66,5^\circ$ zum Substrat bestimmt worden²²¹. Trotzdem bilden die Moleküle hier bei Aufdampfen nur einen vergleichsweise schlecht leitenden Film aus. Nach Beenden des Aufdampfvorgangs kann hier kein Feldeffekt gemessen werden. Bei einer Lagerung im Hochvakuum ist aufgrund von Reifung eine sehr geringe Zunahme des Stroms zu beobachten. Auch nach 25 Stunden ist hier allerdings nur ein Strom von $2,5 \cdot 10^{-11}$ Ampere messbar. Diese geringfügige Erhöhung des Stroms führt auch nach Lagerung im Hochvakuum zu keinem messbaren Feldeffekt. Bei Begasung der $F_{16}PcZn$ -Dünnschicht mit synthetischer Luft kann, wie es für $F_{16}PcZn$ zu erwarten ist, eine Verringerung der Leitfähigkeit der Dünnschicht gemessen werden. Zuvor war auch bei $F_{16}PcZn$ -Dünnschichten auf Glas, für die Ströme im Bereich von Mikroampere gefunden worden war, keine Stabilität gegenüber Sauerstoff gefunden wurde. Dies führt dazu, dass auch $F_{16}PcZn$ -Dünnschichten auf Glas ihre Leitfähigkeit an Luft bei ausreichend großen Zeitskalen vollständig verlieren.

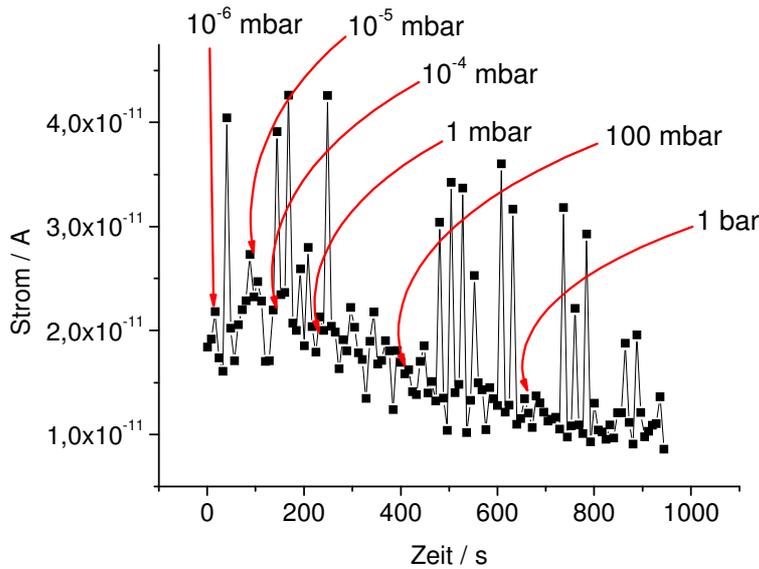


Abb. 156: Begasen einer $F_{16}PcZn$ -Dünnschicht auf thermischem Siliziumoxid mit synthetischer Luft

Beim Begasen der Dünnschicht kann für Drücke größer 10^{-4} mbar ein Einfluss der Luft auf die Leitfähigkeit der Dünnschicht gefunden werden. Nach etwa 15 Minuten hat die Dünnschicht ihre Leitfähigkeit noch nicht vollständig verloren, wie zuvor kann auch jetzt kein Feldeffekt gemessen werden. Für $F_{16}PcCu$ waren auf diesen Substraten bei gleicher Messspannung Ströme in der Größenordnung von 10^{-7} Ampere gefunden worden. Auch an Luft zeigten sich die $F_{16}PcCu$ -Dünnschichten auf thermischem Siliziumoxid größtenteils stabil und es konnten hier problemlos Feldeffekte gemessen werden.

Für $F_{16}PcZn$ wurden allerdings leitfähige Dünnschichten auf Polyimid gefunden. Für $F_{16}PcZn$ ist die Entwicklung der Leitfähigkeit bei Aufdampfen auf eine Bottom-Gate-Bottom-Contact-Transistorstruktur mit Doppelschicht-Polyimid-Dielektrikum gezeigt.

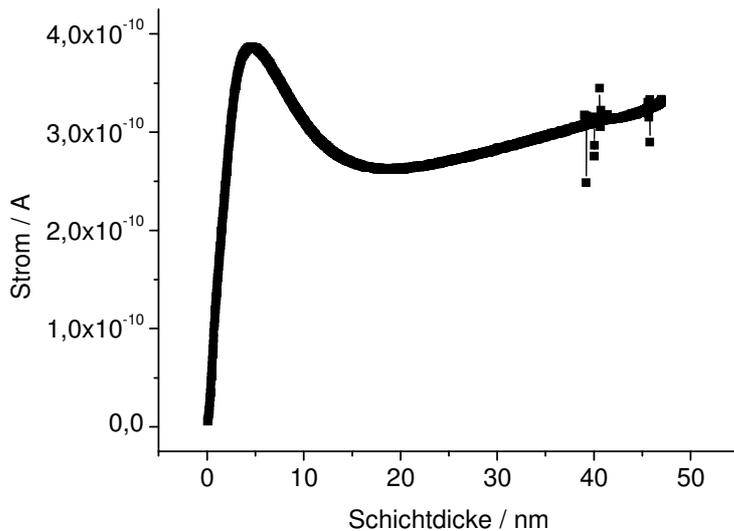


Abb. 157: Wachstumscharakteristik einer F₁₆PcZn-Dünnschicht auf Polyimid-Doppelschicht (Substrat 179)

Für F₁₆PcZn-Dünnschichten auf Polyimid wird schon bei sehr geringen Schichtdicken ein Anstieg des Stromes gemessen, der zu einem Peak der Leitfähigkeit bei 4,6 nm führt. In der Folge kommt es zu einer Abnahme des Stromes, der erst nach dem Erreichen einer Schichtdicke von 20 nm wieder ansteigt. Aber auch eine 50 nm dicke F₁₆PcZn-Dünnschicht kann keine höheren Ströme leiten als es im Peak der Leitfähigkeit der Fall war.

Direkt nach Aufdampfen und nach einem Tag Lagerung im Hochvakuum wurde bei den durchgeführten Feldeffektmessungen eine Aufspaltung des Ausgangskennlinienfeldes gemessen. Hier ist die Messung nach einem Tag Lagerung im Hochvakuum gezeigt, aufgrund der geringen Reifung sind beide Messungen fast identisch.

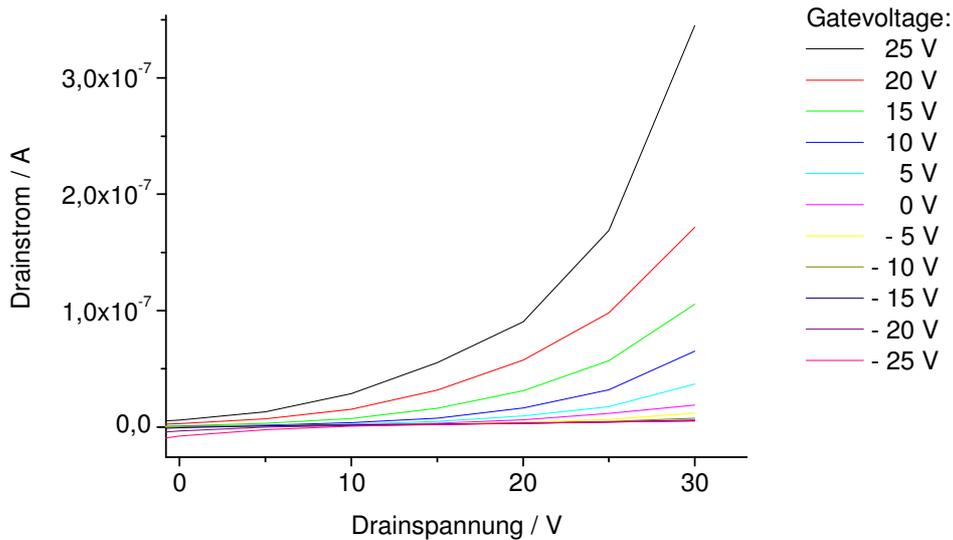


Abb. 158: Ausgangskennlinienfeld eines F₁₆PcZn-Dünnschicht-Transistors mit Polyimid-Doppelschicht-Dielektrikum im positiven Quadranten (Substrat 179)

Man kann hier im gezeigten Spannungsbereich eine Erhöhung des Stroms nur für positive Gatespannung erzielen, wie es für einen n-Leiter zu erwarten ist. Auffällig ist der mit der Drainspannung quadratisch ansteigende Strom bei angelegter positiver Gatevoltage. Dies deutet daraufhin, dass die bei positiver Gatespannung an der Grenzfläche zum Polyimid akkumulierten Elektronen erst durch ein hohes elektrisches Feld aktiviert werden können. Dies deutet auf Fallenzustände an der Grenzfläche hin. Dieses feldinduzierte Verhalten sorgt so für eine fehlende Sättigung bei hohen Source-Drainspannungen.

Allerdings wurde hier im Unterschied zu allen zuvor durchgeführten Messungen bei den verwendeten Molekülen und Substraten ein Diodenverhalten der Strom-Spannungskurven bei angelegter Gatespannung gefunden. Zuvor wurde selbst bei der ebenfalls durch das anliegende Feld in Source-Drain-Richtung aktivierten n-Leitung in PcZn das bei negativen Spannungen klassisch erwartete Verhalten der Punktspiegelung am Ursprung für das Ausgangskennlinienfeld gefunden. Für F₁₆PcZn kann hier im negativen Quadranten die erwartete analoge Aufspaltung nicht gefunden werden.

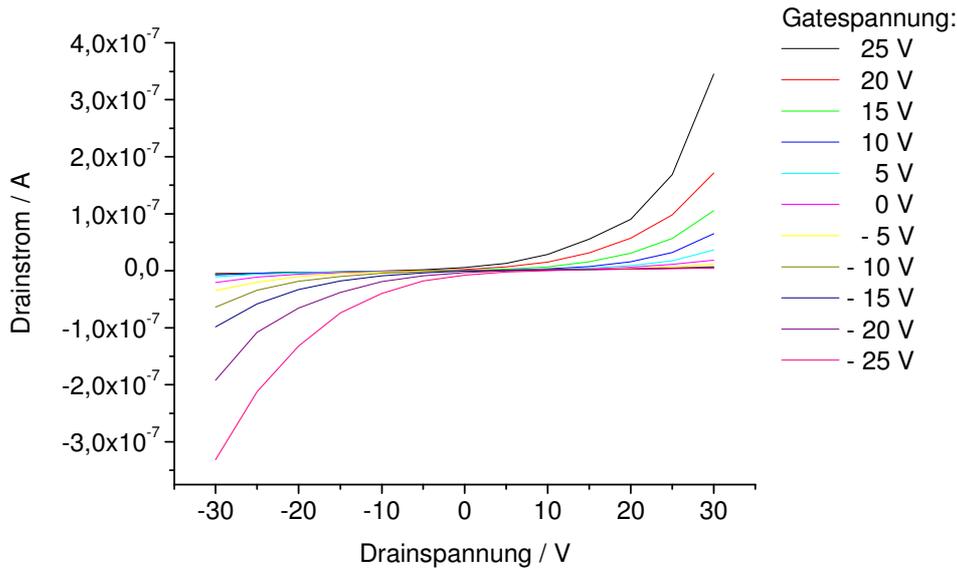


Abb. 159: Ausgangskennlinienfeld eines $F_{16}PcZn$ -Dünnschicht-Transistors mit Polyimid-Doppelschicht-Dielektrikum, ganze Kurve (Substrat 179)

Wie man in Abb. 159 sieht, wird hier klassisches Diodenverhalten in Abhängigkeit zur Gatespannung gefunden. Für positive Gatespannung ist die Durchlassrichtung der Bereich positiver Source-Drain-Spannung während bei positiver Gatespannung im Bereich negativer Source-Drainspannung praktisch kein Stromtransport erfolgt, das Bauteil hier also in Sperrichtung geschaltet ist. Für negative Gatespannung wird eine entsprechend umgekehrte Reaktion des Bauteils gefunden. Unsymmetrische Strom-Spannungscharakteristiken wurden bereits zuvor bei $F_{16}PcZn$ -Dünnschichten gefunden²²². Obwohl bei diesen Messungen verschiedene Elektrodenmaterialien (ITO, Au) verwendet wurden, konnte der beobachtete gleichrichtende Effekt nicht durch die Unterschiede in den Austrittsarbeiten erklärt werden. Hier wurden negative Oberflächenzustände reduzierten Sauerstoffs an der $Au/F_{16}PcZn$ -Schnittstelle angenommen, die positiv ionisierte Donorzustände im bulk des Materials hervorriefen. Die damit verbundenen elektrischen Felder dienten hier zur Erklärung des gleichrichtenden Effekts. Bei den hier gezeigten Messungen kann nicht geklärt werden, ob an der Substratoberfläche adsorbierter Sauerstoff tatsächlich für den stark gleichrichtenden Effekt aufgrund von Oberflächendotierungen ursächlich ist. Zur Untersuchung dieses interessanten Effekts sind weitere Messungen erforderlich.

Wie schon zuvor wird für $F_{16}PcZn$ auf Polyimid eine sehr geringe Reifung gefunden.

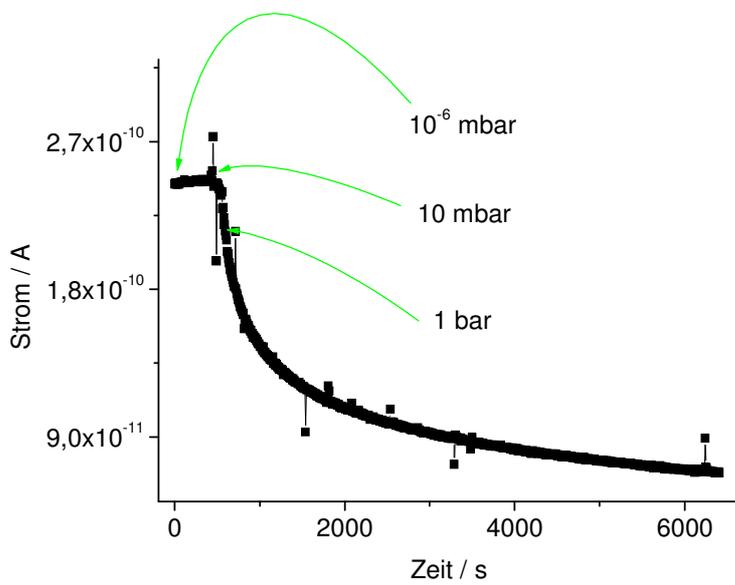
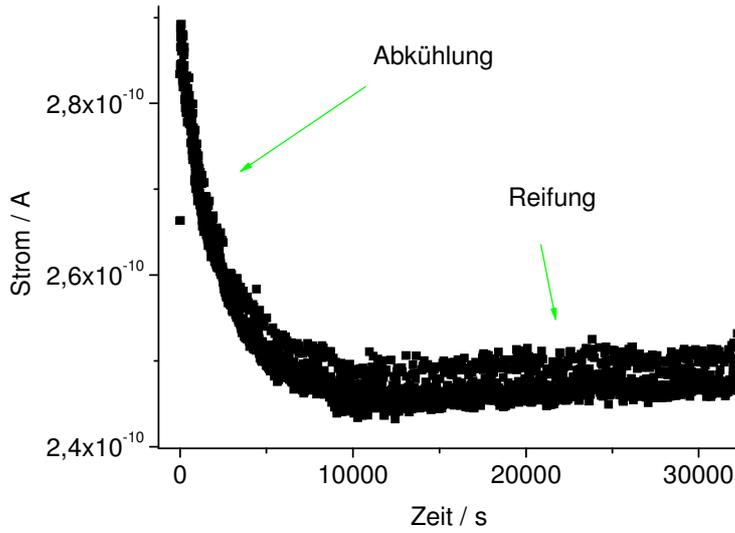


Abb. 160: Reifung einer $F_{16}PcZn$ -Dünnschicht auf Polyimid-Doppelschicht (oben), Begasen einer $F_{16}PcZn$ -Dünnschicht auf Polyimid-Doppelschicht mit synthetischer Luft (unten)

Nach Begasen der Dünnschicht mit synthetischer Luft, die mit dem erwarteten Rückgang der Leitfähigkeit einherging, wurden erneut Feldeffektmessungen durchgeführt.

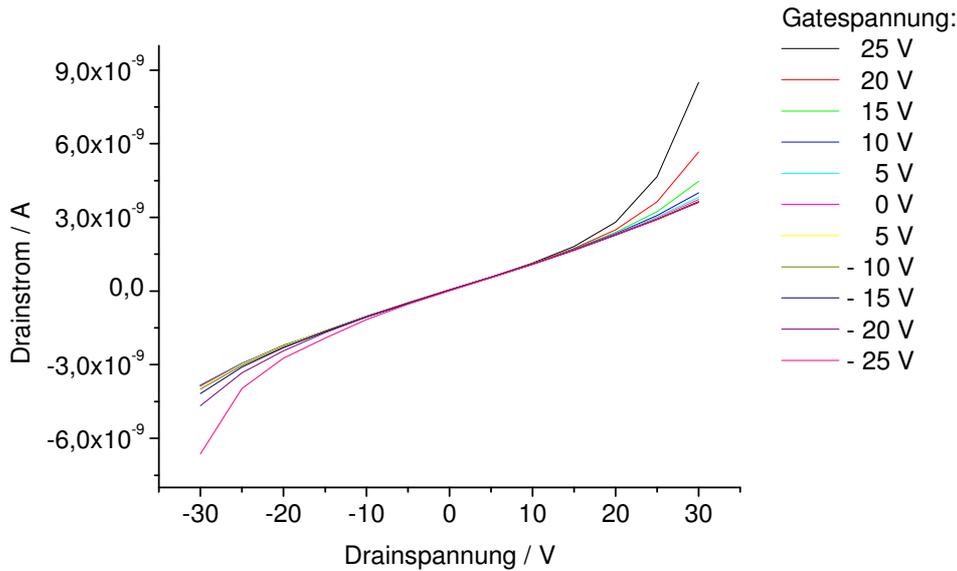


Abb. 161: Ausgangskennlinienfeld eines F₁₆PcZn-Dünnschicht-Transistors mit Polyimid-Doppelschicht-Dielektrikum an Luft (Substrat 179)

Man findet auch für die F₁₆PcZn-Dünnschicht an Luft das zuvor besprochene Diodenverhalten. Allerdings ist die Aufspaltung hier wesentlich reduziert, da der eindiffundierende Sauerstoff als Elektronenakzeptor wirkt. Bei nachfolgenden Messungen kann schließlich keine Aufspaltung bei anliegender Gatespannung mehr gefunden werden. Die Morphologie der nur sehr gering leitfähigen F₁₆PcZn-Dünnschichten auf Silizium unterscheidet sich stark von den besser leitenden F₁₆PcZn-Dünnschichten auf Polyimid.

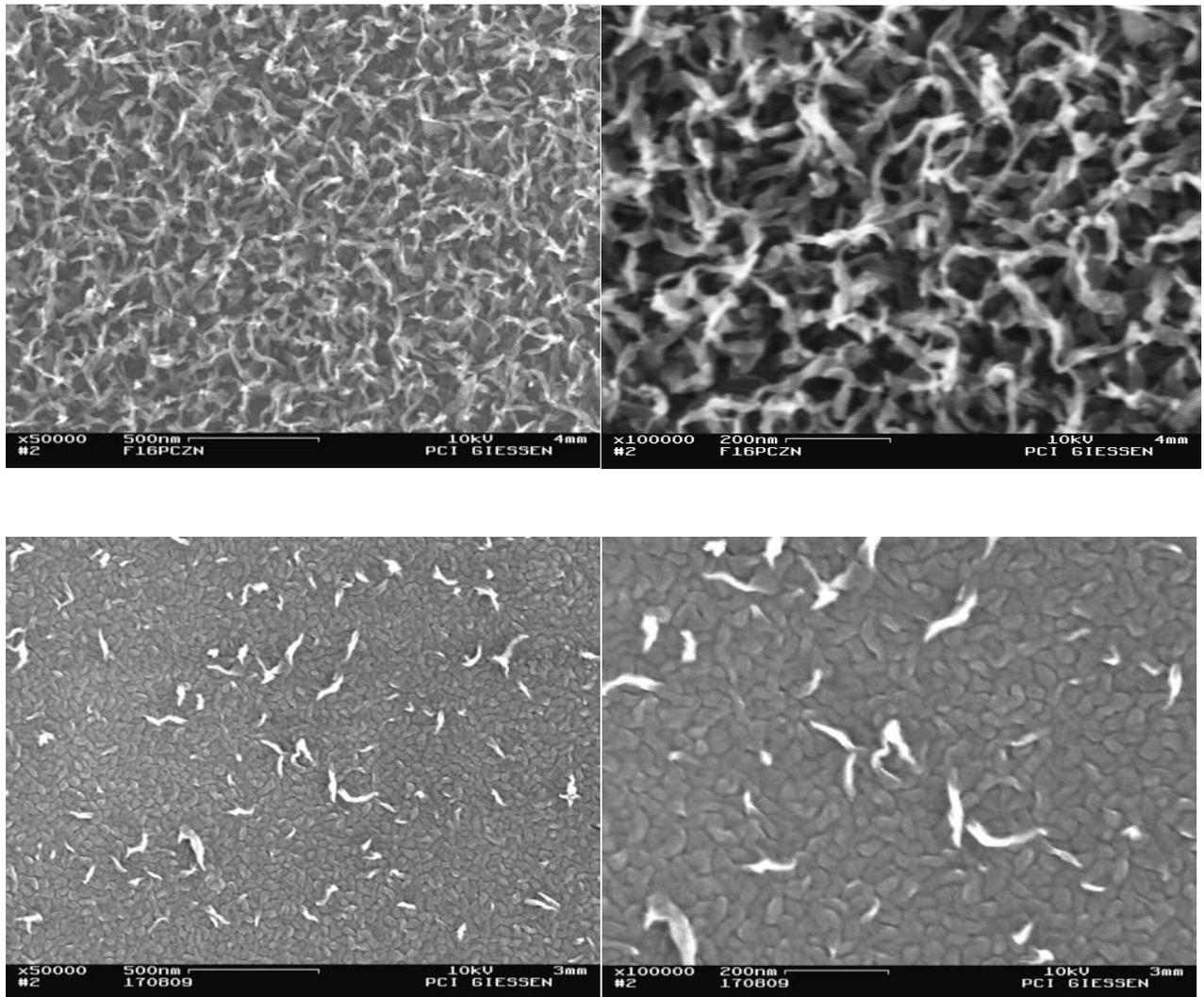


Abb. 162: SEM-Aufnahmen einer F₁₆PcZn-Dünnschicht auf Siliziumwafer (oben) und einer F₁₆PcZn-Dünnschicht auf Polyimid (unten)

16 Schlussfolgerung und Ausblick

Beim Wachstum der untersuchten Dünnschichten konnten große Unterschiede bei den verschiedenen Molekülen und den verschiedenen verwendeten Depositionsoberflächen festgestellt werden. Durch die gleichzeitige Messung von Leitfähigkeitsentwicklung und Feldeffekt auf den verschiedenen Oberflächen konnte hierbei Einsicht in die Bedeutung von Dünnschichtstruktur, Elektronenfallen und organischen Heterogrenzflächeneffekten gewonnen werden. Es zeigte sich, dass eine Hydrophobisierung der Depositionsoberfläche durch HMDS ebenso wie eine photolithografische Vorbehandlung der Oberfläche einen großen Einfluss auf die Morphologie und damit auch auf die elektrischen Eigenschaften von $F_{16}PcCu$ -Dünnschichten hat. Bei einem Vergleich mit einer elektrisch ebenfalls passiven PMMA-Oberfläche zeigte sich, dass die Morphologie hierbei im Vergleich zur Verminderung von Elektronenfallen auf der Oberfläche im Vordergrund steht. Dies war auch bei vergleichenden Messungen mit überwiegend p-leitenden Molekülen auf den verschiedenen Oberflächen zu sehen, wo bei $PcZn$ auf unbehandeltem Waferoxid ambipolarer Ladungstransport gefunden werden konnte. $F_{16}PcCu$ zeigt dementsprechend auch auf unbehandelten Substraten eine hohe n-Eigenleitfähigkeit und eine damit verbundene negative Schwellspannung. Generell zeigt sich bei den untersuchten Phthalocyaninen auch ein großer Einfluss der Schichtdicke auf die elektrischen Eigenschaften. Aufgrund von Änderungen der Molekülorientierung mit der Schichtdicke konnte bei perfluorierten und unsubstituierten Phthalocyaninen auf vielen Substraten die Ausbildung eines Leitfähigkeitsmaximums bei niedriger Schichtdicke mit ebenfalls erhöhter Feldeffektbeweglichkeit beobachtet werden. Es zeigte sich, dass hierbei die Orientierung der ersten Moleküllagen metastabil ist und sich mit weiterem Aufdampfen oder aber auch mit der Zeit verändert. Darüberhinaus zeigte sich, dass die Höhe des Leitfähigkeitsmaximum und der erhöhten Feldeffektbeweglichkeit mit der Veränderung der Substratoberfläche beeinflusst werden kann. Weitere Messungen hierzu erscheinen lohnend, gleichzeitig stellt sich die Frage, ob durch eine Einkapselung die verbesserten Dünnschichteigenschaften bei niedriger Schichtdicke bewahrt werden können. Bei teilfluorierten Phthalocyaninen zeigte sich ein stärkerer Einfluss der Reifung nach Aufdampfen. F_8PcCu zeigte eine vollständige reversible Änderung der Leitfähigkeit bei Sauerstoff und könnte daher interessant für weitere Untersuchungen im Bereich der Sensorik sein. Weitere Untersuchungen an den nichtleitenden Phthalocyaninfilmen auf den verschiedenen Oberflächen könnten einen neuen Ansatz zur Strukturierung von organischen Bauteilen eröffnen. Der gemessene ambipolare Ladungstransport von $PcZn$ auf thermischem

Waferoxid ohne Vorbehandlung und ohne speziell angepasste Elektroden zeigt, dass die p-Leitung in PcZn durch p-Dotierung hervorgerufen wird. Weiteren Untersuchungen an gezielter Dotierung von PcZn-Dünnschichten erscheinen im Hinblick auf die einfache Realisierung von ambipolaren organischen Dünnschichten lohnend. Das gemessene Diodenverhalten in Abhängigkeit von der Gatespannung von F₁₆PcZn auf Polyimid ist aufgrund der unerwarteten Bauteileigenschaften ebenfalls von Interesse für weitere Untersuchungen.

17 Probentabelle

Zur besseren Übersicht wurden die unterschiedlichen Substrate mit Probenamen versehen und in der nachfolgenden Tabelle die durchgeführten Messungen aufgelistet.

Probenname	Substrat	Molekül	Abbildung	Messung
Subs 001	Glas	F ₁₆ PcCu	Abb. 27	Wachstumscharakteristik
Subs 001	Glas	F ₁₆ PcCu	Abb. 28	Reifung
Subs 001	Glas	F ₁₆ PcCu	Abb. 29	Belüften
Subs 001	Glas	F ₁₆ PcCu	Abb. 30	Reifung nach Belüften
Subs 001	Glas	F ₁₆ PcCu	Abb. 31	Fit
Subs 001	Glas	F ₁₆ PcCu	Abb. 32	Auskristallisation
Subs 002	Glas	F ₁₆ PcCu	Abb. 33	Auskristallisation
Subs 002	Glas	F ₁₆ PcCu	Abb. 34	Belüftung
Subs 001	Glas	F ₁₆ PcCu	Abb. 35	Morphologie
Subs 002	Glas	F ₁₆ PcCu	Abb. 36	Morphologie
Subs 002	Glas	F ₁₆ PcCu	Abb. 37	Wachstumscharakteristik
Subs 003	Chip	F ₁₆ PcCu	Abb. 38	Wachstumscharakteristik
Subs 003	Chip	F ₁₆ PcCu	Abb. 39	Reifung
Subs 003	Chip	F ₁₆ PcCu	Abb. 40	Ausgangskennlinienfeld
Subs 003	Chip	F ₁₆ PcCu	Abb. 41	Morphologie
Subs 003	Chip	F ₁₆ PcCu	Abb. 42	Kontakte (Morphologie)
Subs 004	Waferoxid	F ₁₆ PcCu	Abb. 43	Wachstumscharakteristik
Subs 004	Waferoxid	F ₁₆ PcCu	Abb. 44	Ausgangskennlinienfeld
Subs 004	Waferoxid	F ₁₆ PcCu	Abb. 45	Reifung
Subs 004	Waferoxid	F ₁₆ PcCu	Abb. 46	Ausgangskennlinienfeld
Subs 004	Waferoxid	F ₁₆ PcCu	Abb. 47	Morphologie
Subs 005	Waferoxid/HMDS	F ₁₆ PcCu	Abb. 48	Wachstumscharakteristik
Subs 005	Waferoxid/HMDS	F ₁₆ PcCu	Abb. 49	Ausgangskennlinienfeld
Subs 005	Waferoxid/HMDS	F ₁₆ PcCu	Abb. 50	Transfercharakteristik
Subs 005	Waferoxid/HMDS	F ₁₆ PcCu	Abb. 51	Reifung
Subs 005	Waferoxid/HMDS	F ₁₆ PcCu	Abb. 52	Morphologie
Subs 006	Waferoxid/HMDS	F ₁₆ PcCu	Abb. 53	Wachstumscharakteristik
Subs 006	Waferoxid/HMDS	F ₁₆ PcCu	Abb. 54	Ausgangskennlinienfeld
Subs 006	Waferoxid/HMDS	F ₁₆ PcCu	Abb. 55	Morphologie
Subs 006	Waferoxid/HMDS	F ₁₆ PcCu	Abb. 56	Belichtung
Subs 007	Waferoxid/HMDS	F ₁₆ PcCu	Abb. 57	Wachstumscharakteristik
Subs 007	Waferoxid/HMDS	F ₁₆ PcCu	Abb. 58	Ausgangskennlinienfeld
Subs 007	Waferoxid/HMDS	F ₁₆ PcCu	Abb. 59	Ausgangskennlinienfeld
Subs 007	Waferoxid/HMDS	F ₁₆ PcCu	Abb. 60	Feldefektbeweglichkeiten
Subs 008	Waferoxid/HMDS	F ₁₆ PcCu	Abb. 61	Wachstumscharakteristik
Subs 008	Waferoxid/HMDS	F ₁₆ PcCu	Abb. 62	Ausgangskennlinienfeld
Subs 008	Waferoxid/HMDS	F ₁₆ PcCu	Abb. 63	Reifung
Subs 008	Waferoxid/HMDS	F ₁₆ PcCu	Abb. 64	Belüftung (Bew./Strom)
Subs 008	Waferoxid/HMDS	F ₁₆ PcCu	Abb. 65	Morphologie

Subs 004, Subs 005, Subs 006, Subs 007, Subs 008	Waferoxid, Waferoxid/HMDS	F ₁₆ PcCu	Abb. 66	Vergleich der Wachstumscharakteristiken
Subs 004, Subs 006	Waferoxid/HMDS	F ₁₆ PcCu	Abb. 67	Qualitativer Vergleich der Wachstumscharakteristiken
Subs 002, Subs 004, Subs 005, Subs 006, Subs 007, Subs 008	Glas, Waferoxid, Waferoxid/HMDS	F ₁₆ PcCu	Abb. 68	Vergleich der Wachstumscharakteristiken
Subs 002, Subs 004, Subs 005, Subs 006, Subs 007, Subs 008	Glas, Waferoxid, Waferoxid/HMDS	F ₁₆ PcCu	Abb. 69	Vergleich der Morphologien
Subs 009	Waferoxid/PMMA	F ₁₆ PcCu	Abb. 70	Wachstumscharakteristik
Subs 009	Waferoxid/PMMA	F ₁₆ PcCu	Abb. 71	Ausgangskennlinienfeld
Subs 009	Waferoxid/PMMA	F ₁₆ PcCu	Abb. 72	Reifung
Subs 009	Waferoxid/PMMA	F ₁₆ PcCu	Abb. 73	Ausgangskennlinienfeld
Subs 009	Waferoxid/PMMA	F ₁₆ PcCu	Abb. 74	Begasen
Subs 009	Waferoxid/PMMA	F ₁₆ PcCu	Abb. 75	Ausgangskennlinienfeld
Subs 009	Waferoxid/PMMA	F ₁₆ PcCu	Abb. 76	Belichtung
Subs 009	Waferoxid/PMMA	F ₁₆ PcCu	Abb. 77	Morphologie
Subs 010	Waferoxid/PI	F ₁₆ PcCu	Abb. 78	Wachstumscharakteristik
Subs 010	Waferoxid/PI	F ₁₆ PcCu	Abb. 79	Reifung
Subs 010	Waferoxid/PI	F ₁₆ PcCu	Abb. 80	Ausgangskennlinienfeld
Subs 010	Waferoxid/PI	F ₁₆ PcCu	Abb. 81	Morphologie
Subs 183	PI-Doppelschicht	F ₁₆ PcCu	Abb. 82	Wachstumscharakteristik
Subs 88, 183	PI-Doppelschicht	F ₁₆ PcCu	Abb. 83	Feldeffektbeweglichkeiten
Subs 88	PI-Doppelschicht	F ₁₆ PcCu	Abb. 84	Ausgangskennlinienfeld
Subs 136, Subs 011	PI-Doppelschicht Waferoxid/PI		Abb. 85	Morphologie (unbedampft)
Subs 182, Subs 88	PI-Doppelschicht	F ₁₆ PcCu	Abb. 86	Morphologie
Subs 200	PI-Doppelschicht/ PMMA	F ₁₆ PcCu	Abb. 87	Wachstumscharakteristik
Subs 200	PI-Doppelschicht/ PMMA	F ₁₆ PcCu	Abb. 88	Reifung
Subs 200	PI-Doppelschicht/ PMMA	F ₁₆ PcCu	Abb. 89	Ausgangskennlinienfeld
Subs 200	PI-Doppelschicht/ PMMA	F ₁₆ PcCu	Abb. 90	Fit
Subs 200	PI-Doppelschicht/ PMMA	F ₁₆ PcCu	Abb. 91	Ausgangskennlinienfeld

Subs 200	PI-Doppelschicht/ PMMA	F ₁₆ PcCu	Abb. 92	Morphologie
Subs 012	Glas	F ₁₆ PcCu	Abb. 93	UV/Vis-Spektren
Subs 012, Subs 013	Glas, Glas/HMDS	F ₁₆ PcCu	Abb. 94	Vergleich der UV/Vis-Spektren
Subs 013	Glas/HMDS	F ₁₆ PcCu	Abb. 95	UV/Vis-Spektren
Subs 013	Glas/HMDS	F ₁₆ PcCu	Abb. 96	Änderung des integralen Absorptionskoeffizienten
Subs 013	Glas/HMDS	F ₁₆ PcCu	Abb. 97	Änderung der Absorption
Subs 014	Glas/PMMA	F ₁₆ PcCu	Abb. 98	UV/Vis-Spektren
Subs 014	Glas/PMMA	F ₁₆ PcCu	Abb. 99	Änderung des integralen Absorptionskoeffizienten
Subs 013, Subs 014	Glas/HMDS, Glas/PMMA	F ₁₆ PcCu	Abb. 100	Vergleich der UV/Vis-Spektren
Subs 015	Waferoxid	F ₁₆ PcCu	Abb. 101	UV/Vis-Reflexionsspektren
Subs 012, Subs 015	Glas, Waferoxid	F ₁₆ PcCu	Abb. 105	Vergleich der UV/Vis-Spektren
Subs 016	Waferoxid/HMDS	F ₁₆ PcCu	Abb. 106	UV/Vis-Reflexionsspektren
Subs 017	Waferoxid/PMMA	F ₁₆ PcCu	Abb. 110	UV/Vis-Reflexionsspektren
Subs 015, Subs 016, Subs 017	Waferoxid Waferoxid/HMDS Waferoxid/PMMA	F ₁₆ PcCu	Abb. 113	UV/Vis-Reflexionsspektren
Subs 018	Glas	F ₈ PcCu	Abb. 115	UV/Vis-Spektren
Subs 018	Glas	F ₈ PcCu	Abb. 116	Änderung des integralen Absorptionskoeffizienten
Subs 019	Glas	F ₈ PcCu	Abb. 117	Wachstumscharakteristik
Subs 019	Glas	F ₈ PcCu	Abb. 118	Reifung
Subs 019	Glas	F ₈ PcCu	Abb. 119	Belüftung
Subs 019, Subs 020	Glas	F ₈ PcCu	Abb. 120	Vergleich der Reifung
Subs 020	Glas	F ₈ PcCu	Abb. 121	Morphologie
Subs 019	Glas	F ₈ PcCu	Abb. 122	Morphologie
Subs 020	Glas	F ₈ PcCu	Abb. 123	Belüftung
Subs 021	Chip	F ₈ PcCu	Abb. 124	Wachstumscharakteristik
Subs 021	Chip	F ₈ PcCu	Abb. 125	Reifung
Subs 021	Chip	F ₈ PcCu	Abb. 126	Ausgangskennlinienfeld
Subs 021	Chip	F ₈ PcCu	Abb. 127	Morphologie
Subs 022	Glas	PcCu	Abb. 128	Wachstumscharakteristik
Subs 022	Glas	PcCu	Abb. 129	Reifung
Subs 022	Glas	PcCu	Abb. 130	Belüften
Subs 023	Glas	PcCu unsublimiert	Abb. 131	Reifung, Belüften
Subs 134	PI-Doppelschicht	PcCu	Abb. 132	Wachstumscharakteristik
Subs 134	PI-Doppelschicht	PcCu	Abb. 133	Ausgangskennlinienfeld
Subs 134	PI-Doppelschicht	PcCu	Abb. 134	Begasen

Subs 134	PI-Doppelschicht	PcCu	Abb. 135	Begasen
Subs 134	PI-Doppelschicht	PcCu	Abb. 136	Ausgangskennlinienfeld
Subs 022, Subs 134	Glas, PI-Doppelschicht	PcCu	Abb. 137	Morphologievergleich
Subs 024	Waferoxid	PcZn	Abb. 138	Wachstumscharakteristik
Subs 024	Waferoxid	PcZn	Abb. 139	Ausgangskennlinienfeld
Subs 024	Waferoxid	PcZn	Abb. 140	Ausgangskennlinienfeld
Subs 024	Waferoxid	PcZn	Abb. 141	Ausgangskennlinienfeld
Subs 132	PI-Doppelschicht	PcZn	Abb. 142	Wachstumscharakteristik
Subs 132	PI-Doppelschicht	PcZn	Abb. 143	Ausgangskennlinienfeld
Subs 192	PI-Doppelschicht	PcZn	Abb. 144	Wachstumscharakteristik
Subs 192	PI-Doppelschicht	PcZn	Abb. 145	Ausgangskennlinienfeld
Subs 192	PI-Doppelschicht	PcZn	Abb. 146	Stromverlauf
Subs 192	PI-Doppelschicht	PcZn	Abb. 147	Ausgangskennlinienfeld
Subs 208, Subs 175	PI-Doppelschicht	PcZn	Abb. 148	Aufdampfen (Stromverlauf)
Subs 192	PI-Doppelschicht	PcZn	Abb. 149	Aufdampfen
Subs 192	PI-Doppelschicht	PcZn	Abb. 150	Ausgangskennlinienfeld
Subs 192	PI-Doppelschicht	PcZn	Abb. 151	Reifung
Subs 192	PI-Doppelschicht	PcZn	Abb. 152	Begasen
Subs 192	PI-Doppelschicht	PcZn	Abb. 153	Feldeffektbeweglichkeiten
Subs 132, Subs 175, Subs 192. Subs 024	PI-Doppelschicht, Waferoxid	PcZn	Abb. 154	Vergleich der Morphologien
Subs 025	Waferoxid	F ₁₆ PcZn	Abb. 155	Wachstumscharakteristik
Subs 025	Waferoxid	F ₁₆ PcZn	Abb. 156	Begasen
Subs 179	PI-Doppelschicht	F ₁₆ PcZn	Abb. 157	Wachstumscharakteristik
Subs 179	PI-Doppelschicht	F ₁₆ PcZn	Abb. 158	Ausgangskennlinienfeld
Subs 179	PI-Doppelschicht	F ₁₆ PcZn	Abb. 159	Ausgangskennlinienfeld
Subs 179	PI-Doppelschicht	F ₁₆ PcZn	Abb. 160	Reifung
Subs 179	PI-Doppelschicht	F ₁₆ PcZn	Abb. 161	Ausgangskennlinienfeld
Subs 025, Subs 179	Waferoxid, PI-Doppelschicht	F ₁₆ PcZn	Abb. 162	Vergleich der Morphologien

18 Danksagung

Bei Prof. Dr. Derck Schlettwein bedanke ich mich für die Bereitstellung des Arbeitsplatzes, die Betreuung und die hilfreichen Diskussionen bei Entstehen der Arbeit.

Allgemein möchte ich mich für die kollegiale Unterstützung der Mitarbeiter des Instituts für Angewandte Physik bedanken. Für die Bedienung des Elektronenmikroskops möchte ich Dr. Thomas Göddenhenrich danken. Für die Prozessierung der Polymerfilme und die HMDS-Vorbehandlungen gebührt der Dank Silvia Schmandt. Christian Kelting und Christopher Keil danke ich für technische Hilfestellungen, die gezeigten Bilder und die konstruktiven Gespräche. Enno Lorenz danke ich für die zitierten Messungen. Für technische Hilfestellungen hinsichtlich der Sputteranlage danke ich Dr. Michael Mück. Bei der Elektronik-Werkstatt bedanke ich mich für den Bau eines Invertierverstärkers. Bei der Feinmechanik-Werkstatt bedanke ich mich für die Anpassung eines neuen Probenhalters und für die Unterstützung bei Wartungsarbeiten. Für Hilfe bei der Vakuumtechnik danke ich Udo Bachmann. Für die Synthese und Bereitstellung der verschiedenen Phthalocyanine danke ich Prof. Dr. Dieter Wöhrle und seinen Mitarbeitern.

Außerdem danke ich meiner Familie und Freunden für ihre Unterstützung.

19 Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich diese Arbeit selbständig angefertigt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Gießen,

20 Quellenangaben

- ¹ J.-Y. Lee, S. T. Connor, Y. Cui, P. Peumans, *Nano Lett.*, **10**, 1276 (2010)
- ² www.osram.com/osram.com/LED/OLED_Lighting/PirOLED/index.html (09.11.2010)
- ³ T. D. Anthonopoulos, D. M. de Leeuw, E. Cantatore, S. Setayesh, E. J. Meijer, C. Tanase, J. C. Hummelen, P. W. M. Bloom, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 4205 (2004)
- ⁴ J. Zaumseil, R. H. Friend, H. Sirringhaus, *Nature Mat.*, **5**, 69 (2006)
- ⁵ B. Crone, A. Dodabalapur, Y. Y. Lin, R. W. Filas, Z. Bao, A. Laduca, R. Sarpeshkar, N. E. Katz, W. Li, *Nature (London)*, **403**, 521 (2000)
- ⁶ T. Someya, T. Sekitani, S. Iba, Y. Kato, H. Kawaguchi, T. Sakurai, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **101**, 9966 (2004)
- ⁷ O. D. Jurchescu, J. Baas, T. T. M. Palstra, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 3061 (2004)
- ⁸ K. Takimiya, Y. Kunugi, Y. Kouda, H. Ebata, Y. Toyoshimo, T. Otsubo, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 3044 (2006)
- ⁹ Y. Sun, X. Lu, S. Lin, J. Kettle, S. G. Yeates, A. Song, *Organic Electronics*, **11**, 351 (2010)
- ¹⁰ D. Song, H. Wang, F. Zhu, J. Yang, H. Tian, Y. Geng, D. Yan, *Adv. Mater.*, **20**, 2142 (2008)
- ¹¹ L.-L. Chua, J. Zaumseil, J.-F. Chang, E. C.-W. Ou, P. K.-H. Ho, H. Sirringhaus, R. H. Friend, *Nature*, **434**, 194 (2005)
- ¹² Z. Bao, A. J. Lovinger, A. Dodabalapur, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 3066 (1996)
- ¹³ Z. Bao, A. J. Lovinger, J. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 207 (1998)
- ¹⁴ Q. X. Tang, Y. H. Tong, H. X. Li, W. P. Hu, *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 083309 (2008)
- ¹⁵ H. B. Wang, F. Zhu, J. L. Yang, Y.H. Geng, G. H. Yan, *Adv. Mater.*, **19**, 2168-2171 (2007)
- ¹⁶ D. G. de Oyteza, E. Barrena, J. Oriol Ossó, S. Sellner, H. Dosch, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 15052 (2006)
- ¹⁷ J. Simon, J. Andre, *Molecular Semiconductors*, Springer Verlag (1985)
- ¹⁸ <http://www.wikipedia.de/> A. Tipler, *Physik, Spektrum Lehrbuch*
- ¹⁹ J. Cai, P. Ruffieux, R. Jaafar, M. Bieri, T. Braun, S. Blankenburg, M. Muoth, A. P. Seitsonen, M. Saleh, X. Feng, K. Müllen, R. Fasel, *Nature*, **466**, 470 (2010)
- ²⁰ V. C. Moore, L. A. McJilton, S. T. Pheasant, C. Kittrell, R. E. Anderson, D. Ogrin, F. Liang, R. H. Hauge, H. K. Schmidt, J. M. Tour, W. E. Billups, A. R. Barron, R. E. Smalley, *Carbon*, **48**, 561 (2010)
- ²¹ Y. Wen, Y. Liu, *Adv. Mater.*, **22**, 1331 (2010)
- ²² V. Podzorov, E. Menard, A. Borrisov, V. Kiryukhin, J.A. Rogers, M. E. Gershenson, *Phys. Rev. Lett*, **93**, 86602 (2004)
- ²³ V.C. Sundar, J. Zaumseil, V. Podzorov, E.Menard, R.L. Willett, T. Someya, M. E. Gershenson, J.A. Rogers, *Science*, **303**, 1644 (2004)
- ²⁴ R. Zeis, C. Besnard, T. Siegrist, C. Schlockermann, X. Chi, C. Kloc, *Chem. Mater.*, **18**, 244 (2006)
- ²⁵ J. E. Mahan, "Physical Vapor Deposition of Thin Films", ISBN0-471-33001-9, Wiley-VCH (2000)
- ²⁶ W. Brütting, *Physics of Organic Semiconductors*, Wiley-VCH (2005)
- ²⁷ J. Kruse, *Dissertation an der Christian-Albrechts-Universität Kiel*, (2003)
- ²⁸ S.R.Forrest, *Chem. Rev*, **97**, 1793 (1996)
- ²⁹ A.Koma, *J. Cryst. Growth*, **201**, 236 (1999)
- ³⁰ J. Jiang, "Functional Phthalocyanine Molecular Materials", Band 135, ISBN 978-3-642-04751-0, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2010)
- ³¹ Z. Bao, A. J. Lovinger, A. Dodabalapur, *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 3066 (1996)
- ³² Z. Bao, A. Lovinger, J. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 207 (1998)
- ³³ C.C. Leznoff, A.B.P.Lever, *Phthalocyanines Properties and Applications*, Vol.1 (1989)
- ³⁴ C.C. Leznoff, A.B.P.Lever, *Phthalocyanines Properties and Applications*, Vol.3 (1993)
- ³⁵ P. Peumans, V. Bulovic, S. R. Forrest, *J. Appl. Phys.*, **93**, 3693 (2003)
- ³⁶ U. Weiler, T. Mayer, W. Jaegermann, C. Kelting, D. Schlettwein, S. Makarov, D. Wöhrle, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 19398 (2004)
- ³⁷ T. Mayer, U. Weiler, C. Kelting, D. Schlettwein, S. Makarov, D. Wöhrle, O. Abdallah, M. Kunst, W. Jaegermann, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **91**, 1873 (2007)
- ³⁸ J.-P. Meyer, D. Schlettwein, *Adv. Mater. Opt. Electr.*, **6**, 239 (1996)
- ³⁹ T. Oekermann, D. Schlettwein, N.I. Jaeger, D. Wöhrle, *J. Porph. Phthalo.*, **3**, 444 (1999)
- ⁴⁰ R.Hiesgen, M. Rabisch, H. Böttcher, D. Meisner, *Sol. Energy Mater. & Sol. Cells*, **61**, 73 (2000)
- ⁴¹ V.Y. Davydov, T. V. Silina, *Chem. Bull.*, **45**, 41 (1990)
- ⁴² J.H. Sharp, M. Lardon, *J. Phys. Chem.*, **72**, 3230 (1968)
- ⁴³ D. Schlettwein, K. Hesse, H. Tada, S. Mashiko, U. Storm, J. Binder, *Chem. Mater.*, **12**, 989 (2000)
- ⁴⁴ M. Volmer, A. Weber, *Z. Phys. Chem.*, **119**, 277 (1926)
- ⁴⁵ F. C. Frank, J. H. van der Merwe, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, **198**, 205 (1949)

- ⁴⁶ F. C. Frank, J. H. van der Merwe, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, **198**, 216 (1949)
- ⁴⁷ F. C. Frank, J. H. van der Merwe, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, **200**, 125 (1949)
- ⁴⁸ I. N. Stranski, L. Krastanov, *Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien. Math. –Naturwiss.*, **126**, 797 (1938)
- ⁴⁹ J.-P. Meyer, D. Schlettwein, *Adv. Mater. Opt. Electr.*, **6**, 239 (1996)
- ⁵⁰ J. Adler, Y. Meir, A. Aharony, A. B. Harris, L. Klein, *J. Stat. Phys.*, **58**, 511 (1990)
- ⁵¹ D. Schlettwein, H. Graaf, J.-P. Meyer, T. Oekermann, N.I. Jaeger, *J. Phys. Chem.B*, **103**, 3078, (1999)
- ⁵² Demtröder W., „Experimentalphysik 3“, 2. Auflage, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, (2000)
- ⁵³ Atkins, P.W.:“Physikalische Chemie“, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim 1990
- ⁵⁴ Hesse M.; Meier, H.; Zeeh, B.; *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 4. Auflage Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, (1991)
- ⁵⁵ Chau, L.-K.; England, C.D.; Chen, S.; Armstrong, N.R.: *J.Phys.Chem.* **97**, 2699-2706 (1993)
- ⁵⁶ Ibach H., Lüth H., “Festkörperphysik”, 4. Auflage, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, (1995)
- ⁵⁷ J. Shah, *Ultrafast spectroscopy of semiconductors and semiconductor nanostructures*, 2. Auflage, Solid-State Science, Vol. 115, Springer-Verlag, Berlin, 1999
- ⁵⁸ W. Brütting, W. Rieß, *Physikalisches Journal*, **5**, 33 (2008)
- ⁵⁹ J. Frenkel, *Phys. Rev.* , **37**, 17 (1931)
- ⁶⁰ Kasha, M.; Rawls, H.R.; El-Bayoumi, M.A., *Pure Appl. Chem.* 1965, **11**, 371
- ⁶¹ Kasha, M. in: DiBartolo (Ed.):“Spectroscopy of the Excited State“, Plenum Press 1976
- ⁶² John. D. E. McIntyre, *Optical Properties of Solids*, North-Holland Publishing Company, (1976)
- ⁶³ S. Kim, Z. Wang, D. A. Scherson, *J. Phys. Chem. B*, **1997**, *101* (14), pp 2735–2740
- ⁶⁴ Green, M.A. and Keevers, M.J., 1995. “Optical Properties of Intrinsic Silicon at 300K”, *Progress in Photovoltaics Research and Applications*, **3**, 189
- ⁶⁵ C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, Wiley, 18th Edition, (2005)
- ⁶⁶ K. Nomura, H. Ohta, A. Takagi, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono, *Nature*, **432**, 488 (2004)
- ⁶⁷ N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Festkörperphysik*, Oldenburg Verlag, 3. Auflage (2007)
- ⁶⁸ J. Bardeen, W. Shockley, *Phys. Rev.*, **80**, 72 (1950)
- ⁶⁹ E. Conwell, V. F. Weisskopf, *Phys. Rev.*, **77**, 380 (1950)
- ⁷⁰ S. M. Sze; *Physics of Semiconductor Devices*, Second Edition, Wiley (1981)
- ⁷¹ J. H. Schön, C. Kloc, R. H. Hadden, B. Batlogg, *Synth. Met.*, **115**, 75 (2000)
- ⁷² W. Warta, R. Stehle, N. Karl, *Appl. Phys. A*, **36**, 163 (1985)
- ⁷³ J. H. Schön, C. Kloc, S. Berg, B. Batlogg, *Synth. Met.*, **122**, 157 (2001)
- ⁷⁴ T. Holstein, *Annals of Physics*, **8**, 325 (1959)
- ⁷⁵ V. Podzorov, E. Menard, J. A. Rogers, M.E. Gershenson, *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 226601, (2005)
- ⁷⁶ J. H. Schön, B. Batlogg, *J. Appl. Phys.*, **89**, 336 (2001)
- ⁷⁷ P.G. Le Comber, W.E. Spear, *Phys. Rev. Lett.*, **25**, 509 (1970)
- ⁷⁸ W.D. Gill, *J.Appl. Phys.*, **43**, 5033(1972)
- ⁷⁹ H. Bässler, G. Schönherr, M. Abkowitz, D.M. Pai, *Phys. Rev. B.*, **26**, 3105 (1982)
- ⁸⁰ A. Miller, E. Abrahams, *Phys. Rev.*, **120**, 745 (1960)
- ⁸¹ A. Ioannidis, J.P. Dodelet, *J.Phys. Chem. B*, **101**, 901 (1997)
- ⁸² A. Ioannidis, J.P. Dodelet, *J.Phys. Chem. B*, **101**, 5100 (1997)
- ⁸³ J.P. Meyer, Dissertation Universität Bremen (1997)
- ⁸⁴ Universität Stuttgart, Einführung ETII-Halbleiterelektronik, www.uni-stuttgart.de
- ⁸⁵ J. A. del Adano, *Microelectronic Devices and Circuits*, **6**, 1 (2003)
- ⁸⁶ C. D. Dimitrakopoulos, D. J. Mascaró, *IBM J. Res. & Dev.*, **45**, 11 (2001)
- ⁸⁷ J. Veres, S. Ogier, G. Lloyd, D. de Leeuw, *Chem. Mater*, **16**, 4543 (2004)
- ⁸⁸ C.R Newman, R.J Chesterfield, Matthew J. Panzer, C.D. Frisbie, *J. Appl. Phys.*, **98**, 084506-1 (2005)
- ⁸⁹ K.S.Lee, T.J.Smith, K.C. Dickney, J.e. Yoo, K.J.Stevenson, Y.-L. Loo, submitted
To *Advanced Functional Materials*, February 2006
- ⁹⁰ T. Lindner, G. Paasch, S. Scheinert, 48. Intern. Wiss. Kolloqu. TU Ilmenau (2003)
- ⁹¹ G.Horowitz, R. Hajlaoui, R. Bourguiga, M. Hajlaoui, *Synth. Met.*, **101**, 401, (1999)
- ⁹² P.V.Necliudov, M.S. Shur, D.J. Gundlach, T.N. Jackson, *J. Appl. Phys.*, **88**, 6594 (2000)
- ⁹³ J.B.Chang, V. Subramanian, *Appl.Phys.Lett.*, **88**, 233513 (2006)
- ⁹⁴ G.Horowitz, R. Hajlaoui, H. Bouchriha, R. Bourguiga, M. Hajlaoui, *Adv. Mater.*, **10**, 923 (1998)
- ⁹⁵ R.J. Chesterfield, J.C McKeen, C.R. Newman, C.D. Frisbie, P.C. Ebank, K.R.Mann, L.L.Miller, *J. Appl. Phys.*, **95**, 6396 (2004)
- ⁹⁶ D. Knipp, R.A.Street, A.Völkel, J. Ho, *J.Appl. Phys.*, **93**, 347, (2003)
- ⁹⁷ L. Bürgi, T.J.Richards, R.H. Friend, H.Sirringhaus, *J.Appl.Physics*, **94**, 6129 (2003)
- ⁹⁸ V. Podzorov, V.M. Pudalov, M.E. Gershenson. *Appl.Phys.Lett.*, **82**, 1739 (2003)

- ⁹⁹ G.Horowitz, R.Hajlaoui, D. Fichou, A. EL Kassmi, *J. Appl. Phys.*, **85**, 3202 (1999)
- ¹⁰⁰ R.A. Street, A.Salleo, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 2887, (2002)
- ¹⁰¹ W. A. Schoonveld, Dissertation Universität Groningen (1999)
- ¹⁰² Handbook of Chemistry and Physics, 67th Edition, CRC Press
- ¹⁰³ D.B.A. Rep, A.F. Morpurgo, T.M. Klapwijk, *Org. Electron.*, **4**, 201 (2003)
- ¹⁰⁴ H. N. Tsao, K. Müllen, *Chem. Soc. Rev.*, **39**, 2372-2386 (2010)
- ¹⁰⁵ H. E. Katz, Z. Bao, S. L. Gilat, *Acc. Chem. Res.*, **34**, 359 (2001)
- ¹⁰⁶ B. S. Ong, Y. Wu, Y. Li, P. Liu, H. Pan, *Chem-Eur. J.*, **14**, 4766 (2008)
- ¹⁰⁷ H. Sirringhaus, T.Kawase, R. H. Friend, T. Shimoda, M. Inbasckaran, W. Wu, E. P. Woo, *Science*, **290**, 2123 (2000)
- ¹⁰⁸ N. Stutzmann, R. H. Friend, H. Sirringhaus, *Science*, **299**, 1881 (2003)
- ¹⁰⁹ X. Guo, F. S. Kim, S. A. Jenekhe, M. D. Watson, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 7206 (2009)
- ¹¹⁰ H. Yan, Z. Zheng., C. Newman, J. R. Quinn, F. Dötz, M. Kastler, A. Facchetti, *Nature*, **457**, 679 (2009)
- ¹¹¹ M. Zhang, H. N. Tsao, W. Pisula, C. Yang, A. K. Mishra, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 3472 (2007)
- ¹¹² C. Kloc, P. G. Simpkins, T. Siegrist, R. A. Laudise, *J. Cryst. Growth*, 1997, **182**, 416 (1997)
- ¹¹³ R. A. Laudise, C. Kloc, P. G. Simpkins, T. Siegrist, *J. Cryst. Growth*. 1998, **187**, 449 (1998)
- ¹¹⁴ O. D. Jurchescu, M. Popinciuc, B. J. van Wees, T. T. M. Palstra, *Adv. Mater.*, **19**, 688 (2007)
- ¹¹⁵ M. Pope, C. E. Svenberg, „Electronic Processes in Crystals and Polymers“ 2nd edition Oxford University Press, New York 1999
- ¹¹⁶ J. Pflaum, J. Niemax, A. K. Tripathi, *Chem. Phys.*, **325**, 152 (2006)
- ¹¹⁷ O. D. Jurchescu, J. Baas, T. T. M. Palstra, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 3061 (2004)
- ¹¹⁸ J.Y.Lee, S. Roth, Y. W. Park, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 252106 (2006)
- ¹¹⁹ L. Jiang, H. Dong, W. Hu, *J. Mater. Chem*, **20**, 4994 (2010)
- ¹²⁰ V. Podzorov, E. Menard, H. Borissov, V. Kiryukhin, J. A. Rogers, M.E.Gershenson, *Phys.Rev.Lett.*, **93**, 086602, (2004)
- ¹²¹ W.Kalb, S. Haas, K. Pernstich, C. Krellner, T. Mathis, B. Batlogg, *Bulletin of the American Physical Society*, **55**, Number 2 (APS March Meeting 2010)
- ¹²² I. N. Hulea, S. Fratini, H. Xie, C. L. Mulder, N. N. Iossud, G. Rastelli, S. Giuchi, A. F. Morpurgo, *Nat. Mater.*, **5**, 982 (2006)
- ¹²³ M. J. Panzer, C.D. Frisbie, *Appl. Phys. Lett*, **88**, 203504 (2006)
- ¹²⁴ N. Hiroshiba, R. Kumashiro, K. Tanigaki, T. Takenobu, Y. Iwase, K. Kotani, I. Kawayama, M. Tonouchi, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 152110 (2006)
- ¹²⁵ M. Ahles, R. Schmechel, H. von Seggern, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 4499 (2004)
- ¹²⁶ L.-L. Chua, J. Zaumseil, J.-F. Chang, E. C.-W. Ou, P. K.-H. Ho, H. Sirringhaus, R. H. Friend, *Nature*, **434**, 194 (2005)
- ¹²⁷ M. H. Yoon, C. Kim, A. Facchetti, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 12851 (2006)
- ¹²⁸ J. E. Northrup, M. L. Chabiuye, *Phys. Rev. B*, **68**, 041202(R) (2003)
- ¹²⁹ J. Sworakowski, *Brazillian Journal of Physics*, **29**, 318 (1999)
- ¹³⁰ S. Verlaak, P. Heremans, *Phys. Rev. B*, **75**, 115127, (2007)
- ¹³¹ J. Veres, S. D. Ogier, S. W. Leeming, D. C. Cupertino, S. Mohialdin Khaffaf, *Adv. Funct. Mater.*, **13**, 199, (2003)
- ¹³² J. Richards, M. Bird, A. Sirringhaus, *J. Chem. Phys*, **128**, 234905 (2008)
- ¹³³ K. Hannewald, V. M. Stojanovic, J. M. T. Schellekens, P. A. Bobbert, *Phys. Rev. B.*, **69**, 075211 (2004)
- ¹³⁴ A. Troisi, G. Orlandi, *J. Phys. Chem. A*, **110**, 4065 (2006)
- ¹³⁵ A. Troisi, *Molecular Simulation.*, **32**, 707 (2006)
- ¹³⁶ A. Troisi, G.Orlanid, *Phys. Rev. Lett*, **96**, 086601 (2006)
- ¹³⁷ A. Troisi, *Adv. Mater.*, **19**, 2000 (2007)
- ¹³⁸ J. P. Sleigh, D. P. McMahon, A.Troisi, *Appl. Phys. A*, **95**, 147 (2009)
- ¹³⁹ K. P. Pernstich, B. Rössner, B. Batlogg, *Nature Mater.*, **7**, 321 (2008)
- ¹⁴⁰ C. Krellner, S. Haas, C. Goldmann, K. P. Pernstich, D. J. Grundlach, B. Batlogg, *Phys. Rev. B.*, **75**, 245115 (2007)
- ¹⁴¹ S. Verlaak, C. Rolin, P. Heremans, *J. Phys. Chem. B*, **111**, 139 (2007)
- ¹⁴² R. Zeis, T. Siegrist, C. Kloc, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 22103 (2005)
- ¹⁴³ J. S. Jung, J. W. Lee, K. Kim, M. Y. Cho, S. G. Jo, J. Joo, *Chem. Mater.*, **22**, 2219 (2010)
- ¹⁴⁴ T. Sakanoue, M. Yahiro, C. Adachi, K. Takimiya, A. Toshimitsu, *J. Appl. Phys.*, **103**, 094509 (2008)
- ¹⁴⁵ C. Schuster, M. Kraus, A. Opitz, W. Brütting, U. Eckern, *Eur. Phys. J. Special Topics*, **180**, 117 (2010)
- ¹⁴⁶ M. Minagawa, S. Kitamura, A. Baba, K. Shinbo, K. Kato, F. Kaneko, *Appl. Phys. Express*, **2**, 071502 (2009)
- ¹⁴⁷ H. B. Wang, F. Zhu, J. L. Yang, Y.H. Geng, G. H. Yan, *Adv. Mater.*, **19**, 2168 (2007)
- ¹⁴⁸ J. Yang, T. Wang, H. Wang, F. Zhu, G. Li, D. Yan, *J. Phys. Chem. B.*, **112**, 7821 (2008)
- ¹⁴⁹ J. L Yang, T. Wang, H. B. Wang, F. Zhu, G. Li, D. H. Yan, *J. Phys. Chem. B.*, **112**, 3132 (2008)

- ¹⁵⁰ N. Koch, E. Zojer, Q. Rajagopal, J. Ghjisen, R. L. Lohanson, G. Leising, J. J. Pireaux, *Adv. Funct. Mater.*, **11**, 51 (2001)
- ¹⁵¹ D. J. Gundlach, Y.-Y. Lin, T. N. Jackson, *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 3853, (1997)
- ¹⁵² F. Hong, X. Guo, H. Zhang, B. Wei, J. Zhang, J. Wang, *Org. Electr.*, **10**, 1097 (2009)
- ¹⁵³ X. Guo, F. Hong, W. Jin, W. Gu, H. Zhang, J. Wang, *Org. Electr.*, **11**, 876 (2010)
- ¹⁵⁴ H. B. Wang, D. Song, J. L. Yang, B. Yu, Y. H. Geng, G. H. Yan, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 253510 (2007)
- ¹⁵⁵ J. Wang, H. Wang, X. Yan, H. Huang, D. Yan, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 093 507 (2005)
- ¹⁵⁶ H. Wang, J. Wang, H. Huang, X. Yan, D. Yan, *Org. Electron.*, **7**, 369 (2006)
- ¹⁵⁷ J. Shi, H. Wang, D. Song, H. Tian, Y. Geng, D. Yan, *Adv. Funct. Mater.*, **17**, 397 (2007)
- ¹⁵⁸ F. Hong, F. Xing, W. Gu, W. Jin, J. Zhang, J. Wang, *Synth. Met.*, **160**, 475-478 (2010)
- ¹⁵⁹ A. Opitz, M. Bronner, W. Brütting, *J. Appl. Phys.*, **101**, 063709 (2007)
- ¹⁶⁰ R. Schmechel, M. Ahles, H. von Seggern, *J. Appl. Phys.*, **98**, 084511 (2005)
- ¹⁶¹ H. Brinkmann, C. Kelting, S. Makarov, O. Tsaryova, G. Schnurpfeil, D. Schlettwein, *Phys. Stat. Sol. A*, **205**, 409 (2008)
- ¹⁶² Diplomarbeit H. Brinkmann, Universität Gießen, (2006)
- ¹⁶³ M. L. Tang, J. H. Oh, A. D. Reichardt, Z. Bao, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 3733, (2009)
- ¹⁶⁴ Q. X. Tang, Y. H. Tong, H. X. Li, Z. Y. Ji, L. Q. Li, W. P. Hu, Y. Q. Liu, D. B. Zhu, *Adv. Mater.*, **20**, 1511 (2008)
- ¹⁶⁵ Q. X. Tang, Y. H. Tong, H. X. Li, W. P. Hu, *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 083309 (2008)
- ¹⁶⁶ Q. X. Tang, Y. H. Tong, W. P. Hu, Q. Wan, T. Björnholm, *Adv. Mater.*, **21**, 4234 (2009)
- ¹⁶⁷ A. L. Briseno, R. J. Tseng, S. H. Li, C. B. Chu, Y. Yang, E. H. L Falcao, F. Wudl, M. M. Ling, H. Z. Chen, Z. N. Bao, H. Meng, C. Kloc, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 222111 (2006)
- ¹⁶⁸ Y. Sakamoto, T. Suzuki, M. Kobayashi, Y. Gao, Y. Fukai, Y. Inoue, F. Sato, S. Tokito, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 8138 (2004)
- ¹⁶⁹ H. Chen, I. Chao, *Chem. Phys. Lett.*, **401**, 539 (2005)
- ¹⁷⁰ J.-L. Brédas, D. Beljonne, V. Coropceanu,, J. Cornil, *Chem. Rev.* **104**, 4971 (2004)
- ¹⁷¹ V. Coropceanu, M. Malagoli, D. A. da Silva, N. E. Gruhn, T. G. Bill, J. L. Brédas, *Phys. Rev. Lett.*, **89**, 275503 (2002)
- ¹⁷² H.-Y. Chen, I. Chao, *Chem. Phys. Chem.*, **7**, 2003 (2006)
- ¹⁷³ A. S. Molinari, H. Alves, Z. Chen, A. Facchetti, A. F. Morpurgo, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 2462 (2009)
- ¹⁷⁴ M. Yamagishi, Y. Tominari, T. Uemura, J. Takeya, *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 053305 (2009)
- ¹⁷⁵ E. Frankevich, Y. Maruyama, H. Ogata, *Chem. Phys. Lett.*, **214**, 39 (1993)
- ¹⁷⁶ E. Frankevich, Y. Maruyama, H. Ogata, Y. Achiba, K. Kikuchi, *Solid State Communications*, **88**, 177 (1993)
- ¹⁷⁷ T. D. Anthopoulos, B. Singh, N. Marjanovic, N. S. Sariciftci, A. N. Ramil, H. Sitter, M. Cölle, D. M. de Leeuw, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 213504 (2006)
- ¹⁷⁸ R.C. Haddon, A.S. Perel, R.C. Morris, T.T.M. Palstra, A.F. Hebard, R.M. Fleming, *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 121 (1995)
- ¹⁷⁹ K. Horiuchi, K. Nakada, S. Hashii, A. Hashimoto, N. Aoki, Y. Ochiachi, M. Shimizu, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 1911 (2002)
- ¹⁸⁰ K. Nomura, H. Ohta, A. Takagi, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono, *Nature*, **432**, 488 (2004)
- ¹⁸¹ G. Chaidogiannos, F. Petraki, N. Glezos, S. Kennou, S. Nespurek, *Materials Science and Engineering B*, **152**, 105 (2008)
- ¹⁸² J. Sebera, S. Nespurek, I. Kratochvilova, S. Zalis, G. Chaidogiannos, N. Glezos, *Eur. Phys. J. B.*, **72**, 385 (2009)
- ¹⁸³ N. B. Chaure, J. L. Sosa-Sanchez, A. N. Cammidge, M. J. Cook, A. K. Ray, *Org. Electr.*, **11**, 434 (2010)
- ¹⁸⁴ Y. Chen, W. Su, M. Bai, J. Jiang, X. Li, Y. Liu, L. Wang, S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 15700 (2005)
- ¹⁸⁵ M. Mukherjee, B. Mukherjee, Y. Choi, K. Sim, J. Do, S. Pyo, *Synth. Met.*, **160**, 504 (2010)
- ¹⁸⁶ S. Dong, H. Tian, D. Song, Z. Yang, D. Yan, Y. Geng, F. Wang, *Chem. Commun.*, 3086 (2009)
- ¹⁸⁷ H. Ohta, T. Kambayashi, K. Nomura, M. Hirano, K. Ishikawa, H. Takezoe, H. Hosono, *Adv. Mater.*, **16**, 312 (2004)
- ¹⁸⁸ J. Yang, D. Yan, *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 2634 (2009)
- ¹⁸⁹ D. Guo, T. Miyedera, S. Ikeda, T. Shimada, K. Saiki, *J. Appl. Phys.*, **102**, 023706 (2007)
- ¹⁹⁰ T. Muck, V. Wagner, U. Bass, M. Leufgen, J. Geurts, L. W. Molenkamp, *Synth. Met.*, **146**, 317 (2004)
- ¹⁹¹ S. Hoshino, T. Kamata, K. Yase, *J. Appl. Phys.*, **92**, 6028 (2002)
- ¹⁹² J. Lee, K. Kim, J. H. Kim, S. Im, D. Y. Jung, *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 4169 (2003)
- ¹⁹³ M. Xu, M. Nakamura, K. Kudo, *Thin Solid Films*, **516**, 2776 (2008)
- ¹⁹⁴ S. Mun, J. Choi, K. H. Lee, S. Im, *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 233301 (2008)
- ¹⁹⁵ B.-N. Park, S. Seo, P. G. Evans, *J. Phys. D*, **40**, 3506 (2007)
- ¹⁹⁶ J. Gao, J. B. Xu, M. Zhu, N. Ke, D. Ma, *J. Phys. D*, **40**, 5666 (2007)
- ¹⁹⁷ M. Köhler, K. F. Seidel, *Phys. Rev. B*, **81**, 085305 (2010)
- ¹⁹⁸ D. Gupta, Y. Hong, *Org. El.*, **11**, 127 (2010)

-
- ¹⁹⁹ F. Dinelli, M. Murgia, P. Levy, M. Cavallini, F. Biscarini, D. M. de Leeuw, *Phys. Rev. Lett.*, **92**, 116802 (2004)
- ²⁰⁰ R. Ruiz, A. Papadimitratos, A. C. Mayer, G. G. Malliaras, *Adv. Mater.*, **17**, 1795 (2005)
- ²⁰¹ D. G. de Oyteza, E. Barrena, S. Sellner, J. O. Ossó, H. Dosch, *J. Phys. Chem. B.*, **110**, 16618 (2006)
- ²⁰² D. G. de Oyteza, E. Barrena, J. Oriol Ossó, S. Sellner, H. Dosch, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 15052 (2006)
- ²⁰³ J. O. Ossó, Dissertation
- ²⁰⁴ J. O. Ossó, F. Schreiber, M. I. Alonso, M. Garriga, E. Barrena, H. Dosch, *Org. Electr.*, **5**, 135 (2004)
- ²⁰⁵ L. Rapp, A. K. Diallo, A. P. Alloncle, C. Vidélot-Ackermann, F. Fages, P. Delaporte, *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 171109 (2009)
- ²⁰⁶ C. Keil, Diplomarbeit (2007)
- ²⁰⁷ B.E.Deal, A.S. Grove, *J. Appl. Phys.*, **36**, 3770 (1965)
- ²⁰⁸ www.htelabs.com/appnotes/sio2_color_chart_thermal_silicondioxide.htm (14.10.10)
- ²⁰⁹ D. Schubert, T. Dunkel, *Materials Research Innovations*, **7**, 314 (2003)
- ²¹⁰ K. Normann, A. Ghanbari-Siahkali, N. B. Larsen, *Annual Reports Section C (Physical Chemistry)*, **101**, 174 (2005)
- ²¹¹ Product Information Pyralin LX-Series PI 2610, HD Microsystems (vgl. Produkt mit Produktnummer 43,118-4 von Sigma-Aldrich)
- ²¹² L.-L. Chua, J. Zaumseil, J.-F. Chang, E. C.-W. Ou, P. K.-H. Ho, H. Sirringhaus, R.H. Friend, *Nature*, **434**, 194 (2005)
- ²¹³ R. Wagner, Dissertation, FU-Berlin (2003)
- ²¹⁴ H.Kück, Inst. Zeitmess-, Fein u. Mikrotechnik, Präsentation (2002)
- ²¹⁵ Beschichtungsverfahren, Arbeitsgruppe Dünne Schichten, TU Wien, Österreich
- ²¹⁶ W. R. Scheidt, W. Dow, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 1101 (1977)
- ²¹⁷ Christian Kelting, Dissertation Universität Gießen (2006)
- ²¹⁸ Ofet-Schwerpunktprogramm PSSA
- ²¹⁹ Gemessen von Enno Lorenz
- ²²⁰ G. Beernink, T. Strunskus, G. Witte, Ch. Wöll, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 398 (2004)
- ²²¹ Sascha Herrman, Diplomarbeit an der Technischen Universität Chemnitz (2005)
- ²²² S. Hiller, D. Schlettwein, N. R. Armstrong, D. Wöhrle, *J. Mater. Chem.*, **8**, 945 (1998)

21 Anhang

Behandlung der Wafer mit HMDS (Hexamethyldisiloxan), vom 10.02.09 (Subs 005)

Versuchsaufbau:

Spin-Coater, Pinzetten, HMDS – Flasche (Sigma-Aldrich), die zu behandelten Wafer, Kanülen, Spritze und ein Becherglas (für Abfall) werden in einem Glove-Bag bereitgestellt. Der Glove-Bag wird mit Stickstoff gefüllt, zuvor wird der Stickstoff über eine mit Molsieb gefüllte Apparatur geleitet um ihn zu trocknen.

Durchführung:

Wafer auf Spin-Coater legen, HMDS mit langer Kanüle und Spritze aus der Flasche entnehmen.

HMDS aus der Spritze (Kanüle verbleibt in der Flasche) auf den Wafer tropfen (ca. 2-4 Tropfen).

Spin-Coater bei 200 Upm starten, die Drehzahl langsam bis auf 1200 Upm erhöhen, 1 min rotieren.

Es wurden drei Wafer nach oben beschriebener Methode behandelt.

Behandlung der Wafer mit HMDS (Hexamethyldisiloxan), vom 31.03.09 (Subs 006)

Die zu behandelnden Wafer wurden 2 Stunden im Trockenofen auf 120 °C erhitzt, und in Glaspetrischalen, in erhitztem Zustand in den Glove-Bag überführt.

Versuchsaufbau:

Spin-Coater, Pinzetten, HMDS – Flasche, die zu behandelten Wafer, Kanülen, Spritze und ein Becherglas (für Abfall) werden in einem Glove-Bag bereitgestellt. Der Glove bag wird mit Stickstoff gefüllt, zuvor wird der Stickstoff über eine mit Molsieb gefüllte Apparatur geleitet um ihn zu trocknen.

Durchführung:

Wafer auf Spin-Coater legen, HMDS mit langer Kanüle und Spritze aus der Flasche entnehmen.

HMDS aus der Spritze (Kanüle verbleibt in der Flasche) auf den Wafer tropfen (ca. 2-4 Tropfen).

Spin-Coater bei 200 Upm starten, die Drehzahl langsam bis auf 900 Upm erhöhen, 1 min rotieren.

Es wurden zwei Wafer nach oben beschriebener Methode behandelt.

Behandlung der Wafer mit HMDS (Hexamethyldisiloxan), vom 24.06.09 (in Glove Box) (Subs 007)

Das zu behandelnde Waferstück und alle verwendeten Glasgeräte wurden über nacht im Trockenofen auf 140 °C erhitzt und in noch warmem Zustand in die Glove Box eingeschleust.

Versuchsaufbau:

HMDS-Flasche, der zu behandelnde Wafer, Kanülen, Spritzen, Nitrilhandschuhe, Schliff fett und alle benötigten Glasgeräte werden in die Glove Box eingeschleust (Stickstoffatmosphäre).

Durchführung:

- Wafer in das Reagenzglas legen.
- Nitrilhandschuhe anziehen (über einen Handschuh der Glove Box ziehen), Schliffe der Glasgeräte fetten (Reagenzglas mit Schliff, Übergangsstück und Hahn), alle Geräte zusammenbauen.
- Ca. 2,5 ml HMDS mit langer Kanüle und Spritze aus der Flasche entnehmen (kleine Kanüle für Druckausgleich).
- Kanüle durch den geöffneten Hahn führen und HMDS in das Reagenzglas spritzen.
- Kanüle entfernen, Hahn schließen und schütteln, so dass der gesamte Wafer gut mit HMDS benetzt ist.
- Hahn wieder öffnen und überschüssiges HMDS entfernen (teilweise mit Spritze herausziehen)
- Hahn schließen

Glasapparatur wieder ausschleusen und sofort einen Stickstoffballon aufsetzen und in den Röhrenofen überführen.

20 Stunden bei 300 °C unter Stickstoff erhitzen.

Behandlung der Glassubstrate mit HMDS (Hexamethyldisiloxan), vom 18.06.09 (Subs 013)

Die zu behandelnden Glassubstrate wurden 2 Stunden im Trockenofen auf 120 °C erhitzt, und in Glaspetrischalen, in erhitztem Zustand in den Glove-Bag überführt.

Versuchsaufbau:

Spin-Coater, Pinzetten, HMDS – Flasche, die zu behandelten Wafer, Kanülen, Spritze und ein Becherglas (für Abfall) werden in einem Glove-Bag bereitgestellt. Der Glove bag wird mit Stickstoff gefüllt, zuvor wird der Stickstoff über eine mit Molsieb gefüllte Apparatur geleitet um ihn zu trocknen.

Durchführung:

Glassubstrat auf Spin-Coater legen, HMDS mit langer Kanüle und Spritze aus der Flasche entnehmen.

HMDS aus der Spritze (Kanüle verbleibt in der Flasche) auf den Wafer tropfen (ca. 2-4 Tropfen).

Spin-Coater bei 200 Upm starten, die Drehzahl langsam bis auf 900 Upm erhöhen, 1 min rotieren.

Es wurden drei Glassubstrate nach oben beschriebener Methode behandelt.

Protokoll Polyimidbeschichtung (Siliziumwafer)

Substrat Nr.: 1 – 9 (Subs 010, Subs 011)

- Alle Versuche erfolgten mit Silizium Wafer Stücken (in der Größe ca. 11-13 mm X 15 -18 mm), die Oberfläche bildet eine ca. 450 nm dicke Siliziumdioxidschicht.
- Zur Beschichtung mit Polyimid wurde ein Polyimidlösung / Pyralin T9039 - Gemisch im Verhältnis 80:20 verwendet.
- Die Substrate wurden, vor der Beschichtung mit Polyimid, mit Aceton gereinigt

Substrat 1-9:

Applikation der Polyimidlösung (80:20)

- Substrate vor der Beschichtung kurz mit Stickstoff abpusten.
- Polyimidlösung mittels Glasstab ovalförmig auf die Mitte des Waferstückes aufbringen, ohne ruhen
- 60s bei 4000 UpM rotiert.

Backen des Polyimidfilms:

Substrat Nr. 1-9 wurden auf einem Objektträger in den Röhrenofen überführt.

Stickstoff wurde aus dem vorher gefüllten Luftsack eingeleitet und das Glassrohr mit Stickstoff ca. 2 Minute gespült. Anschließend werden die Substrate 2h bei 300 °C unter Stickstoffatmosphäre gebacken.

Danach wurde unter Stickstoffatmosphäre auf RT abgekühlt.

Bemerkung: Die Temperatureinstellung des Röhrenofens auf 280 °C einstellen.
Substrat Nr. 9 wird nur zur Schichtdickenbestimmung verwendet.

Protokoll Polymethylmethacrylat (PMMA) - Beschichtung (Siliziumwafer)

Substrat Nr.: 1 – 5 (Subs 010)

analoge Beschichtung bei Glassubstraten Nr.: 251-254 (**Subs 014**)

analoge Beschichtung bei PI-Doppelschichtsubstraten Nr.: 200-205 (**Subs 200**)

- Alle Versuche erfolgten mit Silizium Wafer Stücken (in der Größe ca. 11-13 mm X 15 -18 mm), die Oberfläche bildet eine ca. 450 nm dicke Siliziumdioxidschicht.
- Zur Beschichtung mit PMMA wurde eine PMMA 950 – Lösung (4% in Anisol) verwendet.
- Die Substrate wurden vor der Beschichtung mit PMMA, mit Aceton gereinigt (10 min Ultraschallbad, mit Stickstoff trocken gepustet).

Die Beschichtung findet aufgrund des Anisols in einem mit Stickstoff gefüllten Glove-Bag statt, zuvor wird der Stickstoff über eine mit Molsieb gefüllte Apparatur geleitet um ihn zu trocknen.

Substrat 1-5:

Applikation der PMMA-Lösung:

- Substrate auflegen,
- PMMA – Lösung mittels Pipette auf das Substrat auftropfen,
- Spin-Coater bei 0 starten, die Drehzahl langsam bis auf 1000 Upm erhöhen, 1,5 min rotieren.

Trocknen und Backen des PMMA-Films:

Substrat Nr. 1-5 wurden im Trockenschrank bei 50 °C 20 min getrocknet.

Anschließend werden die Substrate auf einem Objektträger in den Röhrenofen der Sublime überführt. Stickstoff aus dem vorher gefüllten Luftsack einleiten und die Substrate ca. 30 min im Stickstoff-Strom bei 350 °C unter Stickstoffatmosphäre backen.

Danach wurde unter Stickstoffatmosphäre auf RT abgekühlt.

Bemerkung: Ein großes Waferstück (ca. ½ Wafer) wurde ebenfalls nach der oben beschriebenen Methode beschichtet.

Protokoll Polyimidbeschichtung Substrat Nr.: 87 – 95 (Subs 88)

- Alle Versuche erfolgten mit Silber (50 nm) Beschichteten Glassubstraten in der Größe 11-13 mm X 15 -18 mm.
- Die Silberschicht ist in T – Form auf dem Glassubstrat aufgebracht.
- Die Angaben der Umdrehungen pro Minute beziehen sich auf die Anzeige des Spin Coaters. (3500 UpM entsprechen 7500 UpM effektiv)
- Zur Beschichtung mit Polyimid wurde ein Polyimidlösung / Pyralin T9039 - Gemisch im Verhältnis 80:20 verwendet.

Substrat 87 - 95:

Applikation der Polyimidlösung (80:20)

- Substrate vor der Beschichtung kurz mit Druckluft (aus der Dose) abpusten.
- Polyimidlösung mittels Glasstab ovalförmig auf die Mitte des Glassubstrat aufbringen, ohne ruhen
- 50s bei 3500 UpM rotiert.
- Nach der Polyimidbeschichtung an der silberbeschichteten Seite eine kleine Stelle des Films mit einem Zahnstocher entfernen, dabei wird auch die Silberschicht beschädigt.

Backen des Polyimidfilms:

Substrat Nr. 87 - 95 auf einem Objektträger in den Röhrenofen überführt. Stickstoff aus dem vorher gefüllten Luftsack eingeleitet und das Glasrohr mit Stickstoff ca.1 Minute gespült. Anschließend 2h bei 300 °C unter Stickstoffatmosphäre gebacken. Danach unter Stickstoffatmosphäre auf RT abgekühlt.

Substrat 87 - 95:

- Nach dem Abkühlen Polyimidlösung mittels Glasstab ovalförmig auf die Mitte des Glassubstrat aufbringen, ohne ruhen
- 50s bei 3500 UpM rotiert.
- Nach der Polyimidbeschichtung an der silberbeschichteten Seite eine kleine Stelle des Films mit einem Zahnstocher entfernen, dabei wird auch die Silberschicht beschädigt.

Anschließend wird das Substrat, nach oben beschriebener Methode nochmals gebacken

Bemerkung: Die Temperatureinstellung des Röhrenofens auf 280 °C einstellen, um eine effektive Temperatur von 300 °C zu erreichen.

Protokoll Polyimidbeschichtung

Substrat Nr.: 130 - 137 (Subs 132, Subs 134, Subs 136)

- Alle Versuche erfolgten mit Silber (50 nm) Beschichteten Glassubstraten in der Größe 11-13 mm X 15 -18 mm.
- Die Silberschicht ist in T – Form auf dem Glassubstrat aufgebracht.
- Zur Beschichtung mit Polyimid wurde ein Polyimidlösung / Pyralin T9039 - Gemisch im Verhältnis 80:20 verwendet.

Substrat 130 - 137:

Applikation der Polyimidlösung (80:20)

- Substrate vor der Beschichtung kurz mit Stickstoff abpusten.
- Polyimidlösung mittels Glasstab ovalförmig auf die Mitte des Glassubstrat aufbringen, ohne ruhen
- 60s bei 6000 UpM rotiert.

Backen des Polyimidfilms:

Substrat Nr. 130 – 137 wurden auf einem Objektträger in den Röhrenofen überführt.

Stickstoff aus dem vorher gefüllten Luftsack eingeleitet und das Glassrohr mit Stickstoff ca. 2

Minute

gespült. Anschließend 2h bei 300 °C unter Stickstoffatmosphäre gebacken.

Danach unter Stickstoffatmosphäre auf RT abgekühlt.

- Nach dem Abkühlen Polyimidlösung mittels Glasstab ovalförmig auf die Mitte des Glassubstrat aufbringen, ohne ruhen
- 60s bei 6000 UpM rotiert.

Anschließend werden die Substrate, nach oben beschriebener Methode nochmals gebacken

Bemerkung: Die Temperatureinstellung des Röhrenofens auf 280 °C einstellen,

Nach Reparatur des Spin-Coaters geänderte Drehzahlanzeige berücksichtigen!

Protokoll Polyimidbeschichtung

Substrat Nr.: 172 -180 (Subs 175, Subs 179)

- Alle Versuche erfolgten mit ITO Beschichteten Glassubstraten in der Größe 11-13 mm X 15 -18 mm.
- Die Polyimidlösung wird zuvor aus dem Tiefkühlfach genommen und ca. 20 min auf RT temperiert.

Substrat 172 - 180

Applikation der Polyimidlösung

- Substrate auflegen, Rotation starten, während des Rotierens mit Stickstoff abpusten
- Rotation stoppen
- Polyimidlösung mittels Glasstab auf der ganzen Fläche des Glassubstrates verteilt, ohne ruhen
- 1 min. bei 4000 UpM rotiert.
- Nach der Beschichtung an einer Seite einen schmalen Streifen (ca. 3 mm)des Films mit einem Skalpell entfernen. Diese Stelle wird mit einem schwarzen Punkt markiert.

Backen des Polyimidfilms:

Substrat Nr.: 172 - 180 auf Objektträger in den Röhrenofen überführen. Stickstoff aus dem vorher gefüllten Luftsack einleiten und das Glassrohr mit Stickstoff ca. 1 Minute spülen. Anschließend 2h bei 300 °C im Stickstoffstrom backen.

Danach unter Stickstoffatmosphäre auf RT abkühlen.

- Nach dem Abkühlen Polyimidlösung mittels Glasstab auf die Mitte des Glassubstrates aufgetropft,
ohne ruhen
- 1 min. bei 4000 UpM rotiert.
- Nach der Beschichtung an der markierten Stelle den Films mit einem Skalpell entfernt.
- Anschließend wird das Substrat, nach oben beschriebener Methode nochmals gebacken.

Bemerkung: Die Temperatureinstellung des Röhrenofens auf 280°C einstellen.

Protokoll Polyimidbeschichtung Substrat Nr.: 181 -189 (Subs 183)

- Alle Versuche erfolgten mit Silber (50 nm) Beschichteten Glassubstraten in der Größe 11-13 mm X 15 -18 mm.
- Die Silberschicht ist in T – Form auf dem Glassubstrat aufgebracht
- Zur Beschichtung mit Polyimid wurde ein Polyimidlösung / Pyralin T9039 - Gemisch im Verhältnis 80:20 verwendet.

Substrat 181 - 189

Applikation der Polyimidlösung (80:20)

- Substrate auflegen, Rotation starten, während des Rotierens mit Stickstoff abpusten
- Rotation stoppen
- Polyimidlösung mittels Glasstab ovalförmig auf das Glassubstrates verteilt, ohne ruhen
- 60s bei 4000 UpM rotiert.

Backen des Polyimidfilms:

Substrate Nr. 181 - 189 werden auf einem Objektträger in den Röhrenofen überführt. Stickstoff aus dem vorher gefüllten Luftsack einleiten, und die Substrate ca. 30 Min. im Stickstoff – Strom bei 350 °C unter Stickstoffatmosphäre backen. Danach unter Stickstoffatmosphäre auf RT abkühlen.

- Nach dem Abkühlen Polyimidlösung mittels Glasstab ovalförmig auf die Mitte des Glassubstrat aufbringen, ohne ruhen
- 60s bei 6000 UpM rotieren
Bemerkung: Die UpM wurde erhöht, da nach der ersten Besichtung nicht alle Substrate bis an den Rand beschichtet waren.

Anschließend werden die Substrate, nach oben beschriebener Methode nochmals gebacken

Bemerkung: Die Temperatureinstellung des Röhrenofens auf 320°C einstellen.

Protokoll Polyimidbeschichtung Substrat Nr.: 190 – 199 (Subs 192)

- Alle Versuche erfolgten mit Silber (50 nm) Beschichteten Glassubstraten in der Größe 11-13 mm X 15 -18 mm.
- Die Silberschicht ist in T – Form auf dem Glassubstrat aufgebracht
- Zur Beschichtung mit Polyimid wurde ein Polyimidlösung / Pyralin T9039 - Gemisch im Verhältnis 90:10 verwendet.

Substrat 190 -199

Applikation der Polyimidlösung (90:10)

- Substrate auflegen, Rotation starten, während des Rotierens mit Stickstoff abpusten
- Rotation stoppen
- Polyimidlösung mittels Glasstab ovalförmig auf das Glassubstrates verteilt, ohne ruhen
- 60s bei 5000 UpM rotiert.
- Nach der Polyimidbeschichtung an der silberbeschichteten Seite, an zwei Stellen, den Film mit einem Zahnstocher entfernen (dabei wird teilweise auch die Silberschicht leicht beschädigt).

Backen des Polyimidfilms:

Substrate Nr. 190 - 199 werden auf einem Objektträger in den Röhrenofen überführt.

Stickstoff aus dem vorher gefüllten Luftsack einleiten, und die Substrate ca. 30 Min. im Stickstoff

– Strom

bei 350 °C unter Stickstoffatmosphäre backen.

Danach unter Stickstoffatmosphäre auf RT abkühlen.

- Nach dem Abkühlen Polyimidlösung mittels Glasstab ovalförmig auf die Mitte des Glassubstrat aufbringen, ohne ruhen
- 60s bei 5000 UpM rotieren
- Nach der Polyimidbeschichtung an der silberbeschichteten Seite, an zwei Stellen, den Film mit einem Zahnstocher entfernen (dabei wird teilweise auch die Silberschicht leicht beschädigt)

Anschließend werden die Substrate, nach oben beschriebener Methode nochmals gebacken

Bemerkung: - Die Temperatureinstellung des Röhrenofens auf 320°C einstellen.

- Substrat Nr.: 195 fehlt (defekt)

- Substrate würden vor dem Silberbeschichten mit Aceton und Aqua dest. gereinigt.

Protokoll Polyimidbeschichtung

Substrat Nr.: 200 – 208 (Subs 200)

- Alle Versuche erfolgten mit Gold (50 nm) Beschichteten Glassubstraten in der Größe 11-13 mm X 15 -18 mm.
- Die Goldschicht ist in T – Form auf dem Glassubstrat aufgebracht
- Zur Beschichtung mit Polyimid wurde ein Polyimidlösung / Pyralin T9039 - Gemisch im Verhältnis 90:10 verwendet.

Substrat 200 -208

Applikation der Polyimidlösung (90:10)

- Substrate auflegen, Rotation starten, während des Rotierens mit Stickstoff abpusten
- Rotation stoppen
- Polyimidlösung mittels Glasstab ovalförmig auf das Glassubstrates verteilt, ohne ruhen
- 60s bei 5000 UpM rotiert.

Backen des Polyimidfilms:

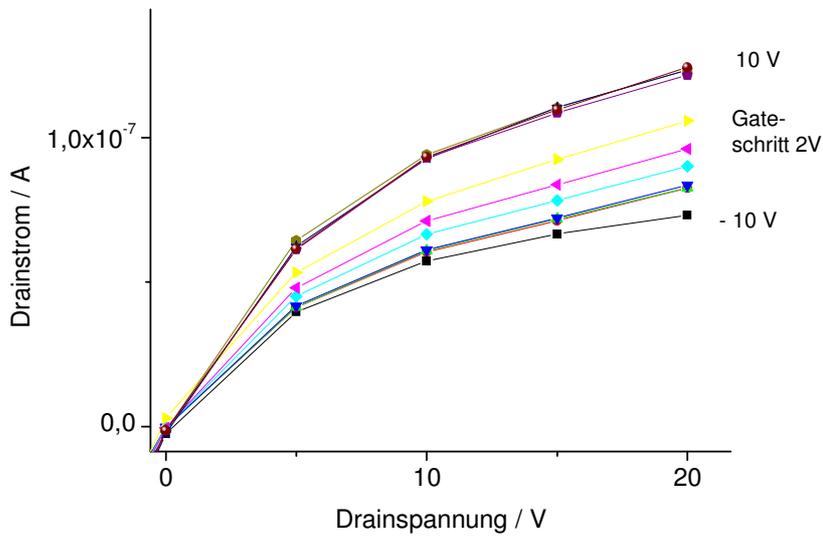
Substrate Nr. 200 - 208 werden auf einem Objektträger in den Röhrenofen überführt.
Stickstoff aus dem vorher gefüllten Luftsack einleiten, und die Substrate ca. 30 Min. im Stickstoff – Strom
bei 350 °C unter Stickstoffatmosphäre backen.
Danach unter Stickstoffatmosphäre auf RT abkühlen.

- Nach dem Abkühlen Polyimidlösung mittels Glasstab ovalförmig auf die Mitte des Glassubstrat aufbringen, ohne ruhen
- 60s bei 5000 UpM rotieren

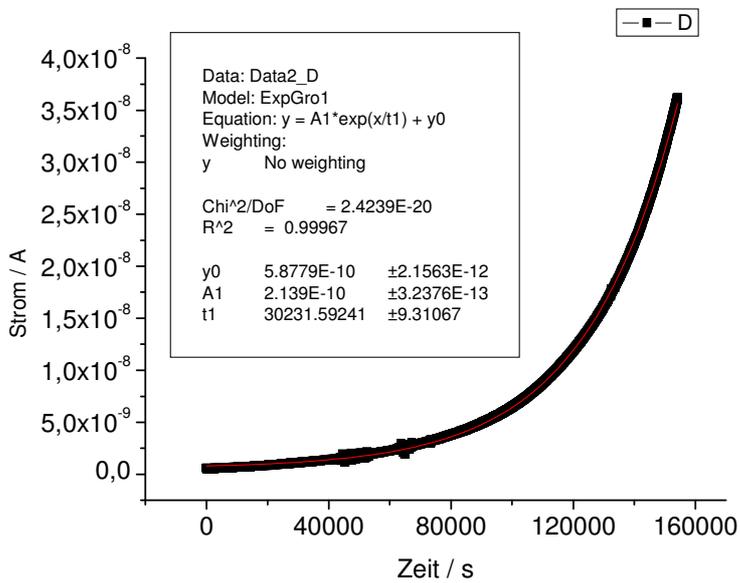
Anschließend werden die Substrate, nach oben beschriebener Methode nochmals gebacken

- Bemerkung:** - Die Temperatureinstellung des Röhrenofens auf 320°C einstellen.
- Substrate würden vor dem Goldbeschichten mit Aceton und Aqua dest. gereinigt.

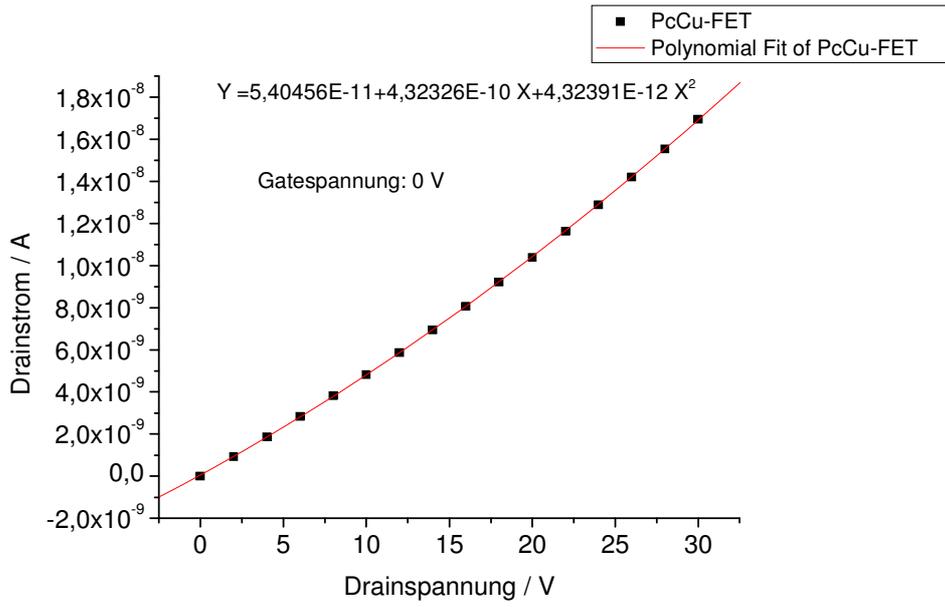
-F₁₆PcCu auf bei RT vorbehandeltem Waferoxid nach Begasung mit Sauerstoff



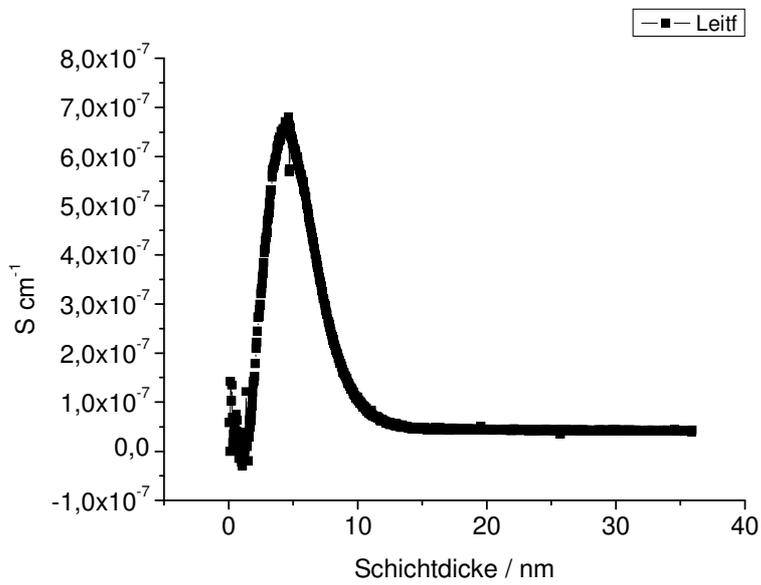
-F₈PcCu auf Glas, Beginn der Reifung, Exponentieller Fit



-PcCu auf Polyimid, Ausgangskennlinie bei 0 V Gatespannung, Quadratischer Fit



-PcZn auf thermischem Waferoxid, Leitfähigkeit gegen die Schichtdicke



Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
AFM	Rasterkraftmikroskopie
a-Si:H	amorphes hydrogeniertes Silizium
C60	Fulleren
F ₄ PcZn	4,4',4'',4'''-Tetrafluorophthalocyaninatozink(II)
F ₈ PcZn	4,4',4'',4''',5,5',5'',5'''-Octafluorophthalocyaninatozink(II)
F ₁₆ PcZn	3,3',3'',3''', 4,4',4'',4''',5,5',5'',5''',6,6',6'',6'''- Hexadecaphthalocyaninatozink(II)
F ₈ PcCu	4,4',4'',4''',5,5',5'',5'''-Octafluorophthalocyaninatokupfer(II)
F ₁₆ PcCu	3,3',3'',3''', 4,4',4'',4''',5,5',5'',5''',6,6',6'',6'''- Hexadecaphthalocyaninatokupfer(II)
F ₁₆ PcVO	3,3',3'',3''', 4,4',4'',4''',5,5',5'',5''',6,6',6'',6'''- Hexadecaphthalocyaninatooxovanadium(IV)
E_{ad}	Adhäsionsenergie
E_{ko}	Kohäsionsenergie
E_g	Energielücke
GIXD	Grazing Incidence X-Ray Diffraction
HOMO	Höchstes besetztes Molekülorbital
HMDS	Hexamethyldisilazan
HV	Hochvakuum
LUMO	Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
IPES	Inverse Photoemissionsspektroskopie
ITO	Indiumzinnoxid
MePTCDI	N,N'-Dimethyl-3,4,9,10-Perylentetracarboxyldiimid
MOSFET	Metall-Oxid-Halbleiter-Feldeffekttransistor
MTR	Multiple Trapping Release
OEL	organische Elektrolumineszenz
OHL	organische Halbleiter
OFET	organischer Feldeffekttransistor
OLED	organische Leuchtdiode
OMBD	Organic Molecular Beam Deposition
OPV	Organische Photovoltaik
OTFT	organischer Dünnschichttransistor

OTS	Octadecyltrimethoxysilan
OVPc4C8	Tetraoktyl-substituiertes Vanadylphthalocyanin
P3HT	Poly(3-hexylthiophen)
P4MPS	Poly(4-phenoxyethylstyrenol)
p-6P	<i>para</i> -Sexiphenyl
PcAlCl	Phthalocyaninatochloroaluminium(III)
PcCu	Phthalocyaninatokupfer (II)
PcGaCl	Phthalocyaninatochlorogallium(III)
PcInCl	Phthalocyaninatochloroindium(III)
PcM	Metallphthalocyanin
PcMn	Phthalocyaninatomangan(II)
PcPb	Phthalocyaninatoblei(II)
PcTiO	Phthalocyaninatooxotitan(IV)
PcZn	Phthalocyaninatozink(II)
PI 2610	Polyimidlösung (Poly-(biphenyl-3,3',4,4'- tetracarbonsäuredianhydrid-co-1,4-phenylendiamin),. Amid- Säure (Lösung) 10,5+-1 Gewichtsprozent in 1-methyl-2- pyrrolidinone)
PMMA	Polymethylmethacrylat
PVD	Physical Vapor Deposition
PVT	Physical Vapor Transport
RFID	Radio Frequency Identification
SAED	Selected Area Electron Diffraction
SEM	Scanning Electron Microscopy
T(2,3)PyTAPZn	Tetra(2,3)pyridotetraazaporphyrinatozink
Tab.	Tabelle
TCNQ	Tetracyanochinodimethan
TFT	Thin Film Transistor
UHV	Ultrahochvakuum
UPS	Ultravioletphotoelektronenspektroskopie
UV	Ultraviolett
v_d	Driftgeschwindigkeit
WEG	Weak Epitaxy Growth
XRD	X-Ray Diffraction

Einheiten:

A	Ampere
bar	Bar
°C	Grad Celsius
eV	Elektronvolt
h	Stunde
Hz	Hertz
K	Kelvin
m	Meter
min	Minute
Ω	Ohm
S	Siemens
s	Sekunde
V	Volt

Vorsilben für Zehnerpotenzen:

M	mega 10^6
k	kilo 10^3
c	centi 10^{-2}
m	milli 10^{-3}
μ	mikro 10^{-6}
n	nano 10^{-9}
p	piko 10^{-12}
f	femto 10^{-15}
a	atto 10^{-18}