



**TECHNISCHE UNIVERSITÄT CHEMNITZ**

**Elektrische und morphologische Charakterisierung  
organischer Feldeffekttransistoren mit aufgedampften,  
gesprühten sowie aufgeschleuderten organischen  
Halbleitern**

von der Fakultät für Naturwissenschaften der  
Technischen Universität Chemnitz genehmigte  
Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von: Dipl.-Phys. Franziska Lüttich

geboren am 29. September 1984 in Karl-Marx-Stadt

eingereicht am 28.02.2014

Gutachter:

Prof. Dr. Dr. h.c. D. R. T. Zahn, Prof. Dr. C. von Borczyskowski

Tag der Verteidigung: 17. Dezember 2014

<http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:bsz:ch1-qucosa-158832>



# Bibliographische Beschreibung

Dipl.-Phys. Franziska Lüttich

## **Elektrische und morphologische Charakterisierung organischer Feldeffekttransistoren mit aufgedampften, gesprühten sowie aufgeschleuderten organischen Halbleitern**

Technische Universität Chemnitz, Fakultät für Naturwissenschaften, Chemnitz, 2014

Dissertation (in deutscher Sprache)

141 Seiten, 76 Abbildungen

**Referat:** In dieser Arbeit werden organische Feldeffekttransistoren (OFETs) aus den verschiedenen Materialien Manganphthalocyanin (MnPc), [6,6]Phenyl-C61-butansäuremethylester (PCBM), 6,13-Bis(triisopropylsilyl)ethynyl)pentacen (TIPS-Pentacen) und N,N'-Bis(n-octyl)-1,6-Dicyanoperylen-3,4:9,10-Bis(Dicarboximid) (PDI8-CN<sub>2</sub>) hergestellt. Dabei finden unterschiedliche Abscheidemethoden wie die Molekularstrahlabscheidung, die Ultraschallsprühbeschichtung und die Drehbeschichtung Anwendung. Die Morphologie sowie die Funktionsweise der Transistoren werden in Abhängigkeit von den Herstellungsparametern und bezüglich ihrer Stabilität gegenüber Lufteinfluss und elektrischer Belastung charakterisiert.

Durch Aufdampfen von MnPc konnten so zum ersten Mal ambipolare MnPc-OFETs hergestellt und charakterisiert werden. Die bestimmten Löcher- und Elektronenbeweglichkeiten bestätigen die Eignung von MnPc für die Anwendung in Spintronik-Bauelementen.

Desweiteren wird anhand gesprühter PCBM- und TIPS-Pentacen-OFETs gezeigt, dass die Ultraschallsprühbeschichtung eine geeignete Technik ist, um organische Halbleiter aus Lösung für die Verwendung in OFETs abzuscheiden. Die Abscheidung organischer Filme lässt sich mit einer Vielzahl an Parametern beeinflussen und die Funktionsweise von OFETs optimieren. In Verbindung mit den Untersuchungen aufgeschleuderter PDI8-CN<sub>2</sub>-OFETs konnte ein erheblicher Einfluss der Oberflächenenergie des verwendeten SiO<sub>2</sub>-Gateisolators auf die Korngröße im organischen Film festgestellt werden.

**Schlagwörter:** Organische Moleküle, organische Feldeffekttransistoren, elektrische Charakterisierung, Ladungsträgerbeweglichkeit, ambipolarer Transport, Sprühbeschichtung, Bedeckungsgradanalyse, morphologische (optische) Charakterisierung, Rasterkraftmikroskopie, Oberflächenenergiebestimmung mittels Kontaktwinkel.





# Inhaltsverzeichnis

<b>Abkürzungen und Formelzeichen</b>	<b>9</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>13</b>
<b>2 Grundlagen</b>	<b>17</b>
2.1 Organische Halbleiter . . . . .	17
2.2 Ladungstransportmodelle . . . . .	18
2.3 Organischer Feldeffekttransistor . . . . .	20
2.3.1 Aufbau und allgemeine Funktionsweise . . . . .	20
2.3.2 Elektrische DC Charakterisierung . . . . .	21
2.3.3 Bestimmung des Kontaktwiderstandes . . . . .	24
2.3.4 Ambipolare Funktionsweise . . . . .	25
2.4 Bestimmung der Oberflächenenergie mittels Kontaktwinkeluntersuchungen .	26
<b>3 Materialien und Methoden</b>	<b>29</b>
3.1 Materialien . . . . .	29
3.1.1 Manganphthalocyanin: Stand der Forschung . . . . .	29
3.1.2 PCBM: Stand der Forschung . . . . .	30
3.1.3 TIPS-Pentacen: Stand der Forschung . . . . .	31
3.1.4 Perylenderivat PDI8-CN2: Stand der Forschung . . . . .	33
3.1.5 Lösungsmittel . . . . .	34
3.1.6 Substrate und Strukturen . . . . .	35
3.2 Abscheideverfahren . . . . .	37
3.2.1 Oberflächenmodifizierung mit OTS . . . . .	38
3.2.2 Organische Molekularstrahlabscheidung . . . . .	38
3.2.3 Sprühbeschichtung . . . . .	38
3.2.4 Drehbeschichtung . . . . .	43
3.3 Angewendete Untersuchungsmethoden . . . . .	43
3.3.1 Kontaktwinkelmessungen . . . . .	44
3.3.2 Optische Mikroskopie und Bedeckungsgrad . . . . .	44
3.3.3 Polarisationsmikroskopie . . . . .	45

3.3.4	Ramanspektroskopie . . . . .	45
3.3.5	Rasterkraftmikroskopie und Korngröße . . . . .	46
3.3.6	Elektrische Charakterisierung organischer Bauelemente . . . . .	47
<b>4</b>	<b>Charakterisierung aufgedampfter MnPc-OFETs</b>	<b>49</b>
4.1	<i>In situ</i> DC Charakterisierung . . . . .	49
4.2	Temperatureinfluss auf die Transistorfunktionsweise . . . . .	56
4.3	Einfluss von Luft auf die Transistorfunktionsweise . . . . .	60
4.4	Topographie . . . . .	61
4.5	Zusammenfassung . . . . .	61
<b>5</b>	<b>Charakterisierung aufgedampfter und gesprühter PCBM-OFETs</b>	<b>63</b>
5.1	Aufgedampfte PCBM-OFETs . . . . .	63
5.1.1	Elektrische <i>in situ</i> DC Charakterisierung . . . . .	63
5.1.2	Einfluss von Luft auf die Transistorfunktionsweise . . . . .	67
5.1.3	Topographie . . . . .	68
5.2	Gesprühte Filme aus PCBM . . . . .	69
5.2.1	Sprühmustercharakteristiken . . . . .	69
5.2.2	PCBM aus Toluollösung . . . . .	70
5.2.3	PCBM aus anderen Lösungen . . . . .	72
5.2.4	PCBM aus Chlorbenzol/Toluollösung . . . . .	73
5.2.5	Elektrische <i>in situ</i> DC Charakterisierung . . . . .	74
5.3	Zusammenfassung . . . . .	76
<b>6</b>	<b>Charakterisierung gesprühter TIPS-Pentacen-OFETs</b>	<b>77</b>
6.1	Optische Charakterisierung von TIPS-Pentacen-Filmen . . . . .	77
6.2	Lösungsmittelabhängigkeit . . . . .	80
6.2.1	Optische Charakterisierung . . . . .	81
6.2.2	Polarisationsabhängigkeit . . . . .	83
6.2.3	Elektrische DC Charakterisierung . . . . .	85
6.3	Grenzflächenmodifizierung mit OTS . . . . .	90
6.3.1	Optische Charakterisierung . . . . .	90
6.3.2	Elektrische DC Charakterisierung . . . . .	90
6.4	Schichtdickenabhängigkeit . . . . .	92
6.4.1	Optische Charakterisierung . . . . .	93
6.4.2	Elektrische DC Charakterisierung . . . . .	94
6.5	Temperatureinfluss . . . . .	96
6.5.1	Optische Charakterisierung . . . . .	96

6.5.2	Elektrische DC Charakterisierung . . . . .	97
6.6	Elektrodenkonfiguration . . . . .	98
6.6.1	Optische Charakterisierung . . . . .	99
6.6.2	Elektrische DC Charakterisierung . . . . .	100
6.7	Zusammenfassung . . . . .	102
<b>7</b>	<b>Aufgeschleuderte PDI8-CN2-OFETs</b>	<b>105</b>
7.1	Bestimmung der Oberflächenenergie . . . . .	105
7.2	Bestimmung der Korngröße in Abhängigkeit von der Oberflächenenergie . . . . .	106
7.3	Einfluss der Oberflächenenergie auf die Transistorfunktionsweise . . . . .	108
7.4	Zusammenfassung . . . . .	111
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>113</b>
	<b>Anhang A - Arrheniusdiagramme</b>	<b>117</b>
	<b>Anhang B - Sprühparameter</b>	<b>118</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>119</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>133</b>
	<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>137</b>
	<b>Lebenslauf und Publikationen</b>	<b>139</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>140</b>
	<b>Selbstständigkeitserklärung</b>	<b>141</b>



# Abkürzungen und Formelzeichen

$\eta$ .....	Viskosität
$\gamma_{LS}$ .....	Grenzflächenspannung
$\gamma_L$ .....	Oberflächenspannung der Flüssigkeit
$\gamma_S$ .....	Oberflächenspannung des Festkörpers
$\kappa$ .....	Kompressibilität einer Flüssigkeit
$\lambda$ .....	Kapillarwellenlänge
$\lambda_L$ .....	Wellenlänge des verwendeten Lasers
$\Phi$ .....	Kontaktwinkel
$\mu$ .....	Ladungsträgerbeweglichkeit
$\mu_{FET}^{lin}$ .....	Ladungsträgerbeweglichkeit des linearen Bereiches
$\mu_{FET}^{sat}$ .....	Ladungsträgerbeweglichkeit des Sättigungsbereiches
$\mu^{stat}$ .....	Statistische Ladungsträgerbeweglichkeit ermittelt mit einer Gaußkurvenanpassung des Histogramms über eine Vielzahl von Strukturen
$\mu_e$ .....	Ladungsträgerbeweglichkeit der Elektronen
$\mu_h$ .....	Ladungsträgerbeweglichkeit der Löcher
$\mu_{mat}$ .....	Kontaktwiderstandsfreie Ladungsträgerbeweglichkeit
$\rho$ .....	Dichte
$A_G$ .....	Integralfläche der Gaußfunktion
$A_{krit}$ .....	Kritische Amplitude der Ultraschallzerstäubung
$A_N$ .....	Querschnittsfläche der Ultraschalldüse
$A_{US}$ .....	Ultraschallamplitude
$A$ .....	Mittlere Korngröße
$C_i$ .....	Flächenkapazität des Gateisolators
$c$ .....	Oberflächenbedeckungsgrad
$D$ .....	Tropfendurchmesser
$d$ .....	Schichtdicke
$D_L$ .....	Tropfendurchmesser nach Lang
$d_{opt}$ .....	Optimale Schichtdicke für bestmögliche Transistorfunktionsweise
$D_{RP}$ .....	Tropfendurchmesser nach Rajan und Pandit
$E_A$ .....	Aktivierungsenergie der Ladungsträgerbewegung

$E_{\text{gap}}$	Energie der Bandlücke
$E_{\text{HOMO}}$	Energie des höchsten besetzten Molekülorbitals
$E_{\text{LUMO}}$	Energie des niedrigsten unbesetzten Molekülorbitals
$f$	Frequenz
$FWHM$	Halbwertsbreite (engl.: full width at half maximum - FWHM) der Gaußfunktion
$h$	Schwellwert zur Bestimmung der Korngrößen anhand von Topographieaufnahmen
$I_{\text{D}}$	Drainstrom
$I_{\text{N}}$	Intensitätsnummer
$k$	Extinktionskoeffizient
$L$	Kanallänge eines Transistors
<i>Milli Q</i>	Ultrareines Wasser Typ 1 (spezifischer Widerstand von 18,2 MΩcm)
$n$	Brechungsindex
$Oh$	Ohnesorgezahl
$p$	Druck in Vakuumanlage
$P_{\text{L}}$	Effektive Laserleistung auf der Probe
$p_{\text{N}}$	Stickstoffdruck bei der Ultraschallbeschichtung
$P$	Piezoleistung der Ultraschalldüse
$R_{\text{Kontakt}}$	Kontaktwiderstand
$R_{\text{total}}$	Gesamtwiderstand
$rms$	Rauheit (engl.: root-mean-square)
$T$	Temperatur
$T_{\text{B}}$	Siedetemperatur (engl.: boiling temperature)
$T_{\text{S}}$	Substrattemperatur bei der Sprühbeschichtung
$U_0$	Nullspannung
$U_{\text{D}}$	Effektive Drainspannung
$U_{\text{GD}}$	Angelegte Gatedrainspannung
$U_{\text{GS}}$	Angelegte Gatesourcespannung
$U_{\text{G}}$	Effektive Gatespannung
$U_{\text{T}}$	Schwellspannung
$v_{\text{Fkrit}}$	Kritische Fließrate der Flüssigkeit bei der Ultraschallzerstäubung
$v_{\text{F}}$	Fließrate der Flüssigkeit bei der Ultraschallzerstäubung
$v_{\text{N}}$	Fahrgeschwindigkeit der Ultraschalldüse
$v_{\text{SL}}$	Schallgeschwindigkeit in einer Flüssigkeit
$W$	Kanalbreite eines Transistors
$w$	Breite der Gaußfunktion

$W_A$ .....	Adhäsionskraft
$We$ .....	Weberzahl
$x_c$ .....	Maximum der Gaußfunktion
$y_0$ .....	Offset der Gaußfunktion
$z$ .....	Abstand zwischen Substrat und Ultraschalldüse
AFM .....	Rasterkraftmikroskop (engl.: atomic force microscope)
b. E. ....	Beliebige Einheit
$C_{60}$ .....	Fulleren
CuPc .....	Kupferphthalocyanin
DMSO .....	Dimethylsulfoxid
HOMO .....	Höchstes besetztes Molekülorbital (engl.: highest occupied molecular orbital)
LUMO .....	Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (engl.: lowest unoccupied molecular orbital)
MnPc .....	Manganphthalocyanin
MPc .....	Metallphthalocyanin
OFET .....	Organischer Feldeffekttransistor
OLED .....	Organische Leuchtdiode (engl.: organic light emitting diode)
OMBD .....	Organische Molekularstrahlabscheidung (engl.: organic molecular beam deposition)
OTS .....	Octadecyltrichlorsilan
OWRK .....	Methode nach Owens, Wendt, Rabel und Kaelble
Pc .....	Phthalocyanin
PCBM .....	[6,6]Phenyl-C61-butansäuremethylester
PDI8-CN <sub>2</sub> .....	N,N'-Bis(n-octyl)-1,6-Dicyanoperylen-3,4:9,10-Bis(Dicarboximid)
SCLC .....	Raumladungsbegrenzter Strom (engl.: space charge limited current)
SiO <sub>2</sub> .....	Siliziumoxid
TIPS-Pentacen ...	6,13-Bis(triisopropylsilylethynyl)pentacen
TLM .....	Transmissionslinienmethode





# 1 Einleitung

Elektronische Geräte bestehen im Allgemeinen aus halbleitenden Prozessoren, Speicher-elementen, Sensoren und Detektoren sowie logischen Schaltkreisen. Ein Großteil der aktuellen mikroelektronischen Komponenten, wie sie z. B. in Computern, Smartphones und Multimediageräten Verwendung finden, basieren auf anorganischen Halbleitermaterialien wie Silizium und Galliumarsenid. Aufgrund der immer stärker werdenden Schnellebigkeit in der Informationstechnik sind solche Produkte schon wenige Jahre nach deren Anschaffung veraltet und werden ersetzt. Eine Wiederverwertung der Altbestandteile ist aus prozess-technischen Gründen nicht vollständig möglich und oft auch nicht wirtschaftlich attraktiv. Dies führt zu einer erheblichen Menge an teilweise giftigen Abfällen sowie einer Ressourcenverknappung seltener Elemente wie Indium und Gallium. Zudem ist die Verarbeitung bei hohen Temperaturen sehr kosten- und energieintensiv. Mit der heutigen Energiewende wird die Notwendigkeit nach kosten- und energieeffizienten Technologien sowie regenerativen Materialien deutlich. Die Verwendung organischer halbleitender Materialien kann einen wichtigen Beitrag zu dieser Wende leisten. Ihre Vorteile liegen in niedrigen Prozesstemperaturen und zumeist guter Löslichkeit. Damit sind sie für die kostengünstige Verarbeitung mittels Druck-, Rolle-zu-Rolle- und Sprühverfahren geeignet und zudem sind sie biologisch abbaubar. Außerdem können mit organischen Materialien flexible Strukturen hergestellt werden, womit sich viele neue Designmöglichkeiten ergeben.

Organische Halbleiter sind bereits Bestandteile einer Vielzahl von Bauelementen, wie organische Leuchtdioden (OLEDs) [1], Sensoren [2–7], Detektoren [8], Solarzellen [8, 9] und Transistoren (OFETs) [1, 6, 8, 10–17]. In dieser Arbeit werden verschiedene organische Materialien zur Herstellung von OFETs verwendet. Die Morphologie sowie die Funktionsweise der Transistoren werden in Abhängigkeit von den Herstellungsparametern und bezüglich ihrer Stabilität gegenüber von Lufteinfluss und elektrischer Belastung charakterisiert. Es werden vier verschiedene organische Materialien, Manganphthalocyanin (MnPc), [6,6]Phenyl-C61-butansäuremethylester (PCBM), 6,13-Bis(triisopropylsilyl)ethynyl)pentacen (TIPS-Pentacen) und N,N'-Bis(n-octyl)-1,6-Dicyanoperylen-3,4:9,10-Bis(Dicarboximid) (PDI8-CN<sub>2</sub>) zur Herstellung von OFETs mit unterschiedlichen Methoden abgeschieden. Die verwendeten Abscheidetechniken sind die organische Molekularstrahlabscheidung (OMBD), die Ultraschallsprüh-

beschichtung und die Drehbeschichtung und wurden abhängig von den Eigenschaften der organischen Materialien, wie Löslichkeit und Luftstabilität, gewählt.

Im zweiten Kapitel werden die Grundlagen zu organischen Halbleitern, den Ladungstransportmechanismen und dem Aufbau und der Funktionsweise von OFETs dargelegt. Des Weiteren wird das angewendete Modell zur Bestimmung der Oberflächenenergie vorgestellt. In dem sich anschließenden Kapitel 3 werden die verwendeten Materialien, die Abscheidetechniken sowie die angewendeten Charakterisierungsmethoden und Analyseverfahren detailliert beschrieben.

Im ersten Ergebniskapitel (Kapitel 4) werden MnPc-OFETs charakterisiert. Metallphthalocyanine (MPcs) sind von großem Forschungsinteresse, da sie durch ihr austauschbares Metallzentrum ein meist ferromagnetisches Verhalten zeigen und sich damit für eine Anwendung in molekularer Spintronik eignen. Viele Untersuchungen der elektronischen Struktur verschiedener MPcs haben für MnPc Besonderheiten gezeigt, welche es für die Anwendung in der Elektronik sehr interessant machen. Allerdings ist der Ladungstransport in MnPc-OFETs bisher unbekannt. Daher wird MnPc mittels OMBD in einer Vakuumkammer aufgedampft und die resultierenden OFETs *in situ* elektrisch charakterisiert. Dabei werden Elektronen- bzw. Löchertransport, Kontaktwiderstände sowie die Temperaturabhängigkeit charakterisiert. Als weiterer Einflussfaktor wird die Transistorfunktionsweise während des Belüftens der Vakuumkammer charakterisiert, um die Luftstabilität der MnPc-OFETs zu untersuchen.

Untersuchungen an ultraschallsprühbeschichteten PCBM-OFETs werden in Kapitel 5 vorgestellt. PCBM steht im Fokus vieler Forschungsarbeiten, hauptsächlich für die Anwendung in Solarzellen [8, 9, 18], aber auch in OFETs [1, 8, 10, 11, 13, 14, 19, 20], Detektoren [8] sowie OLEDs [1]. Die Sprühbeschichtung soll als eine neue Methode für eine material- und kosteneffiziente Abscheidung untersucht werden, welche auf die Herstellung anderer Bauelemente übertragbar ist. Als Referenz-OFETs wurden hierfür wieder aufgedampfte PCBM-OFETs hergestellt. Sie werden hinsichtlich Ladungstransport, Kontaktwiderständen und Lufteinfluss charakterisiert und liefern damit wichtige Informationen für die sprühbeschichteten PCBM-OFETs. Die sprühbeschichteten PCBM-OFETs werden nach Optimierung der Sprühparameter ins Vakuum transferiert und elektrisch charakterisiert. Zusätzlich wird in diesem Kapitel ausführlich auf die Optimierung der Sprühparameter, den Einfluss auf die Morphologie des Filmes sowie den Einfluss der Temperatur auf den Bedeckungsgrad eingegangen.

Kapitel 6 stellt mittels Ultraschallsprühbeschichtung hergestellte TIPS-Pentacen-OFETs vor. Die polykristallinen Filme, welche mittels Abscheidung aus Lösung erzeugt werden, zeichnen Sie sich durch hohe Luftstabilität und Ladungsträgerbeweglichkeiten aus. In diesem Kapitel wird der Einfluss von verschiedenen Lösungsmitteln, Oberflächenmodifikation

des Gateisolators, der Substrattemperatur sowie der Elektrodenkonfiguration auf die OFET-Funktionsweise untersucht, um diese zu optimieren. Dabei werden die gesprühten TIPS-Pentacen-OFETs mittels Absorptionsspektroskopie, Raman und (polarisationsabhängiger) optischer Mikroskopie charakterisiert und für eine Vielzahl gesprühter TIPS-Pentacen-OFETs die Ladungsträgerbeweglichkeiten sowie Kontaktwiderstände bestimmt. Dies erlaubt die Bestimmung einer statistischen Verteilung der OFET-Parameter, welche für die unterschiedlichen Einflussfaktoren gegenübergestellt werden.

In Kapitel 7 werden schließlich aufgeschleuderte, ebenfalls luftstabile PDI8-CN<sub>2</sub>-OFETs charakterisiert. Für diese OFETs wird eine einfache und kosteneffiziente Methode zur Oberflächenmodifikation des Gateisolators vorgestellt, welche ohne chemische Anbindung eine Verbesserung der Elektronenbeweglichkeit bewirkt. Dabei werden die sich durch die Vorbehandlung ergebenden Einflussfaktoren identifiziert und ausführlich diskutiert.



## 2 Grundlagen

Energieeffiziente und biologisch abbaubare elektrische Bauelemente können mit organischen Materialien geschaffen werden. Dieses Kapitel soll die Grundlagen kurz zusammenfassen und angewendete Berechnungsmethoden vorstellen. Im ersten Abschnitt werden die Eigenschaften und Besonderheiten organischer Moleküle kurz zusammengefasst und anschließend wird auf die Ladungstransportmechanismen eingegangen, welche sich stark von denen in anorganischen Halbleitern unterscheiden. Der schematische Aufbau und die Funktionsweise von organischen Feldeffekttransistoren (OFETs) werden nachfolgend detailliert beleuchtet und es wird speziell auf die Berechnung von charakteristischen Größen eingegangen. Es zeigt sich, dass die Grenzflächen für solche Bauelemente einen großen Einfluss haben, weshalb im letzten Abschnitt auf die Bestimmung und Berechnung von Oberflächenenergien eingegangen wird.

### 2.1 Organische Halbleiter

Organische Materialien umfassen im Allgemeinen Kohlenstoffverbindungen und treten im Speziellen als metallisch leitende, halbleitende sowie isolierende Polymere oder organische Moleküle auf. Sie zeichnen sich durch ein delokalisiertes  $\pi$ -Elektronensystem aus, welches die elektrische Leitfähigkeit, die optische sowie die Transportbandlücke von einigen eV verursacht [21]. Bei organischen Halbleitern wird zwischen der optischen und der Transportbandlücke unterschieden. Die optische Bandlücke ist im Vergleich zur Transportbandlücke kleiner, da für die optischen Übergänge die Exzitonbindung<sup>1</sup> nicht aufgebrochen werden muss. Für den elektrischen Transport muss das erzeugte Exziton aufgebrochen werden, damit ein Ladungstransport stattfinden kann. Diese zusätzliche Energieaufwendung spiegelt sich in einer größeren Transportbandlücke wieder. Ein weiterer Unterschied zu anorganischen Halbleitern ergibt sich durch die Bindung der Moleküle untereinander. Die wirkenden van-der-Waals Kräfte führen zu erheblich schwächeren intermolekularen Bindungen als die kovalent gebundenen Halbleiter wie Silizium oder Galliumarsenid [22]. Dadurch verringert sich die Delokalisierung der Elektronenwellenfunktion und damit auch der Ladungstransport [22]. Die schwachen van-der-Waals Kräfte sind allerdings auch für

---

<sup>1</sup>Exziton: gebundenes Elektronen-Loch-Paar

die niedrigere Schmelztemperatur organischer Materialien verantwortlich [22], was die Prozesstemperaturen im Vergleich zu anorganischen Halbleitern enorm senkt und damit eine energiekostengünstigere Herstellung ermöglicht.

Das delokalisierte  $\pi$ -Elektronensystem wird durch die  $p_z$ -Orbitale der  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatome des Moleküls erzeugt. Da die  $\pi$ - im Vergleich zu den  $\sigma$ -Bindungen sehr viel schwächer sind, stammt die niedrigste elektronische Anregung bei konjugierten Molekülen vom  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergang. Die Energiebandlücke liegt dabei typischerweise zwischen 1,5 und 3 eV [22]. Die dabei entstehenden Molekülorbitale werden als höchstes besetztes Molekülorbital (HOMO) und niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (LUMO) in Äquivalenz zum Valenz- und Leitungsband bezeichnet. Es wurde vielfach gezeigt, dass sich durch Änderungen der Konjugation in einem Molekül [22] sowie Modifikationen der Moleküle mit funktionellen Gruppen [23, 24] die Energiebandlücke sowie die Molekülorbitale verändern lassen.

## 2.2 Ladungstransportmodelle

Durch die Molekülnatur organischer Systeme, die einen großen Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften hat und die hohe strukturelle Unordnung in organischen Filmen wird die Beschreibung des Ladungstransports viel komplexer als für anorganische Halbleiter. Traditionelle Modelle aus dem Bereich der anorganischen Halbleiter, wie dem Bändermodell, können den Ladungstransport in amorphen organischen Materialien nicht erklären.

Für den Ladungstransport in organischen Kristallen bilden die Molekülorbitale durch die hohe Ordnung zwischen den Molekülen wie in anorganischen Materialien delokalisierte Energiebänder aus und das Bändermodell kann angewendet werden. Für nicht-kristalline organische Filme variieren die Molekülorbitale in Abhängigkeit von der direkten Molekülumgebung. Daher kann sich kein Energieband ausbilden, was zu einer Verschlechterung des Ladungstransports führt. Ein Ladungsträger kann sich in amorphen organischen Halbleitern durch sogenanntes „Hüpfen“ von einem Molekülorbital zum benachbarten bewegen. Die Energie der Molekülorbitale für einen amorphen Film wird häufig mit einer Gaußverteilung der Zustände beschrieben [22]. Die benötigte Energie zur Überwindung der Potenzialbarriere zwischen einzelnen Molekülen stammt von thermischer Energie. Daher verschlechtert sich der Ladungstransport mit geringeren Temperaturen. Ein weiteres Modell beschreibt den Hüpfprozess durch thermisch aktiviertes Tunneln der Ladungsträger zwischen den lokalisierten Transportzuständen [10]. In diesem Fall wird allerdings von einer exponentiellen Zustandsdichte ausgegangen [25, 26]. Für polykristalline organische Filme kann der Ladungstransport durch eine Kombination aus Bändertransport innerhalb der Kristallite und Hüpfprozessen zwischen den benachbarten Kristallstrukturen beschrieben werden.

Bei der Beschreibung des Ladungstransports in organischen Bauelementen kommt zum

Transport innerhalb des Halbleiters die Injektion von Ladungsträgern von den metallischen Elektroden in das organische Material hinzu. Für diesen Injektionsprozess wurden verschiedene Modelle entwickelt, welche im Folgenden kurz vorgestellt werden sollen.

Anhand temperaturabhängiger Untersuchungen konnte der Injektionsvorgang durch thermisch angeregtes Hüpfen über die Potenzialbarriere von der Elektrode in die lokalisierten Zustände des organischen Halbleiters modelliert werden [27]. Der auftretende injektionslimitierte Strom kann durch zwei verschiedene Modelle beschrieben werden [1]. Zum einen gibt es das Richardson-Schottky-Modell der thermischen Emission. Bei dieser theoretischen Modellierung wird allerdings die Energieverteilung der Molekülorbitale innerhalb des organischen Halbleitermaterials vernachlässigt [1]. Der Fowler-Nordheim-Formalismus hingegen betrachtet die Injektion als Tunnelprozess [28]. Dieser Formalismus findet hauptsächlich bei hohen elektrischen Feldern Anwendung, welche eine große Bandverbiegung an den Grenzflächen zur Folge haben. Ein weiteres hüpfbasierendes Modell betrachtet die räumliche und energetische Unordnung des Systems und den Bildkrafteffekt (engl.: image force effect) [29–31]. Dafür ist der Sprung des Ladungsträgers vom Fermilevel der Elektroden in die lokalisierten Zustände des organischen Halbleiters essenziell und kann die Temperatur- und Feldabhängigkeit des Injektionsprozesses erfolgreich erklären [29–31].

Der Ladungstransport in OFETs geht über Injektions- und Transportprozesse hinaus und kann mit dem „multiple trapping and release model“ beschrieben werden [32]. Dieses Modell basiert auf der Annahme, dass der intrinsische Ladungstransportmechanismus erweiterte Zustände nutzt. Damit konnten in der Vergangenheit die Feldabhängigkeit der Ladungsträgerbeweglichkeit in kristallinen organischen Materialien wie Sexithiophen [33] und  $\alpha,\omega$ -dihexyl-sexithiophene (DH6T) in OFETs [34] modelliert werden. In diesem Modell existiert eine Verteilung von Fallenzuständen in der verbotenen Bandlücke oberhalb der Valenzbandkante. Bei geringen Gatespannungen werden die meisten injizierten Löcher in diesen lokalisierten Zuständen gefangen. Es werden die tiefsten Zustände zuerst gefüllt und die Ladungsträger können thermisch befreit werden. Wird die Gatespannung erhöht, nähert sich das Fermilevel der Valenzbandkante immer mehr an und um so mehr Fallenzustände werden gefüllt. Bei geeigneter hoher Spannung sind alle Fallenzustände gefüllt und die nachträglich injizierten Ladungsträger bewegen sich mit der mikroskopischen Beweglichkeit, die Ladungen des Valenzbandes zugehörig ist. Die diesem Modell zugrundeliegenden verschiedenen Energielevel der Fallenzustände wurden für dünne polykristalline, aufgedampfte Filme von Pentacen zu  $(0,06 - 0,68) \text{ eV}$  bestimmt, welche durch genau dieses Modell erklärt werden können [35]. Die Fallenzustände können mit Verschmutzungen und verschiedensten strukturellen Defekten in Kristallstrukturen des Pentacenfilms verbunden sein [36].

Ein weiteres Modell zur Beschreibung der Feldeffektbeweglichkeit in OFETs wurde von Vissenberg und Matters vorgestellt. Die OFETs basieren dabei auf amorphen organischen

Halbleitern. Sie nutzten erfolgreich die Perkolationstheorie sowie das Konzept des Transports durch Ladungsträgerhüpfen in exponentiellen lokalisierten Zustandsdichten. Damit wird die experimentell beobachtete Gatespannungs- und Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit amorpher OFETs erfolgreich modelliert [25].

### 2.3 Organischer Feldeffekttransistor

Wie bereits mehrfach erwähnt, werden organische Materialien für logische Schaltkreise verwendet und sollen eine günstige und umweltfreundliche Alternative zu anorganischen Halbleiterbauelementen bieten. Der Hauptbestandteil von Logikelementen sind Transistoren, welche im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden. Deshalb wird im ersten Abschnitt auf den allgemeinen Aufbau und die Funktionsweise eines organischen Feldeffekttransistors (OFETs) eingegangen und anschließend die Untersuchung mittels elektrischer Charakterisierung erläutert. Als weiterer Schwerpunkt werden der Kontaktwiderstand und seine Bestimmungsmethoden vorgestellt. Abschließend wird auf die ambipolare Funktionsweise von OFETs eingegangen.

#### 2.3.1 Aufbau und allgemeine Funktionsweise

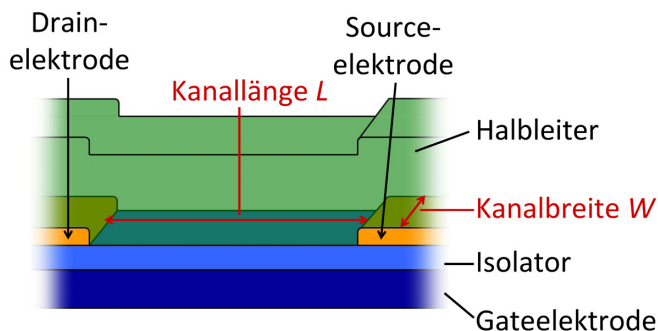


Abbildung 2.1: Schematische Seitenansicht eines organischen Feldeffekttransistors in Bottomelektroden-Konfiguration. Alle wesentlichen Bestandteile sind ebenso wie die charakteristischen Größen (Kanallänge  $L$  und -breite  $W$ ) gekennzeichnet.

Der Aufbau eines OFETs ist dem eines (anorganischen) MOS-FETs (engl.: metal-oxid-semiconductor field-effect transistor) sehr ähnlich und in Abb. 2.1 dargestellt. Die freie Ladungsträgerdichte im Halbleitermaterial wird durch eine an die Gateelektrode angelegte Spannung gesteuert, welche durch einen Isolator vom Halbleiter getrennt ist. Durch das Anlegen einer Spannung zwischen den zwei Elektroden (der Source- und der Drainelektrode),

welche sich in direktem Kontakt mit dem Halbleiter befinden, kann ein Strom detektiert werden, welcher abhängig von der angelegten Gatespannung ist. Für einen vorrangig elektronenleitenden Halbleiter (n-typisch) wird zum Beispiel im Idealfall bei keiner angelegten Gatespannung auch kein Strom zwischen Source- und Drainelektrode detektiert werden



können. Erst mit Anlegen einer positiven Gatespannung erzeugt das elektrische Feld über den Isolator in dem Halbleiter Elektronen. Die Anzahl der Elektronen im Halbleiter entspricht der Anzahl der positiven Ladungsträger an der Gateelektrode (wie in einem Kondensator). Die freien Ladungsträger im organischen Halbleiter bilden den sogenannten Kanal zwischen Source- und Drainelektrode aus und ermöglichen damit einen Stromfluss. Eine höhere Gatespannung führt zu einem höheren elektrischen Feld, mehr freien Ladungsträgern im Kanal und einem höheren Strom. Mit steigender Drainspannung (Potenzialdifferenz zwischen Source- und Drainelektrode) steigt der gemessene Strom linear an, da die Ladungsträger im Kanal homogen verteilt sind. Dies gilt, bis die Potenzialdifferenz zwischen Source- und Drainelektrode so hoch ist, dass die Ladungsträgerdichte an der Drainelektrode Null wird. Dieser Punkt wird Abschnürpunkt (engl.: pinch-off) genannt. Ist er erreicht, verhält sich der Strom unabhängig von der Drainspannung und man spricht vom Sättigungsbereich. Die absoluten Ströme sind feldeffektabhängig: Für größere Gatespannungen ist ein höherer Stromfluss möglich.

Das elektrische Verhalten ist dem eines MOS-FETs sehr ähnlich, allerdings gibt es wichtige Unterschiede: verschiedene Ladungstransportmechanismen (Hüpf- gegen Bandtransport), zusätzliche Fallenzuständen im organischen Material sowie die Dimensionen der halbleitenden Schicht werden in den MOS-FET Gleichungen nicht berücksichtigt. Ein MOS-FET (in Inversion) hat eine minimale Dicke von 100 nm wohingegen in einem OFET (in Akkumulation) eine einzige geschlossene Moleküllage ausreicht [37]. Die Grenzfläche zwischen Isolator und Halbleitermaterial spielt damit eine große Rolle für den Ladungstransport. Deshalb wird sich in den anschließenden Absätzen auf die Theorie von Dünnschichttransistoren (engl.: thin film transistors - TFTs) und theoretischen Modelle, die speziell für organische Bauelemente entwickelt wurden, konzentriert.

### 2.3.2 Elektrische DC Charakterisierung

Eine gute Möglichkeit zur Charakterisierung von Eigenschaften organischer Materialien besteht durch die Aufnahme des Stromspannungsverhaltens in OFET-Strukturen. Dazu wird jeweils ein Parameter konstant gehalten. Die Ausgangskennlinie zeigt den Strom in Abhängigkeit von der Drainspannung für verschiedene konstante Gatespannungen (2.2 (a)). In einem unipolaren Transistor bildet sich oberhalb  $U_D = U_G - U_T$  eine Verarmungszone um die Drainelektrode aus und der Drainstrom sättigt sich [19]. Die Transferkennlinie stellt den Strom zwischen Source- und Drainelektrode in Abhängigkeit von der Gatespannung dar. Dabei wird die Drainspannung konstant gehalten. Ein beispielhaftes Transferkennlinienfeld für unterschiedliche Drainspannungen ist in Abb. 2.2 (b) dargestellt.

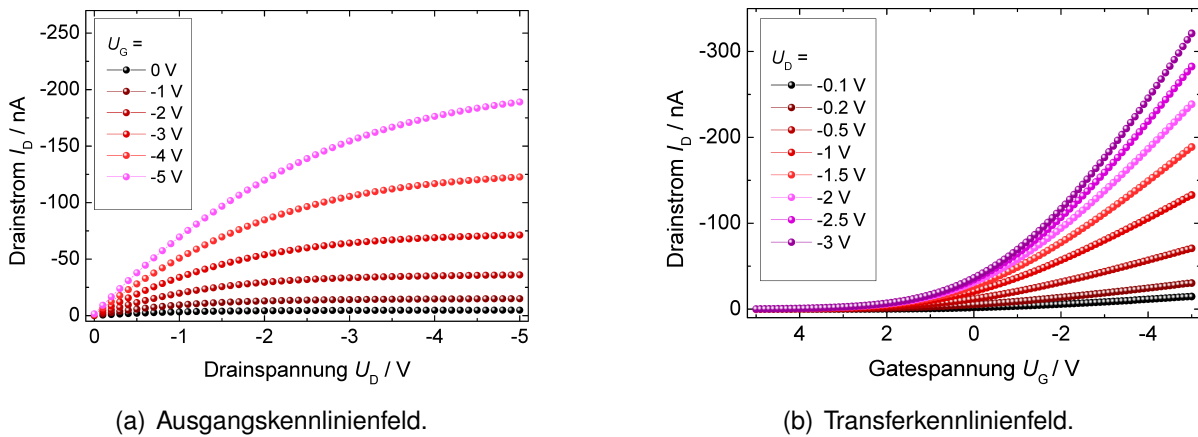


Abbildung 2.2: Repräsentative elektrische Charakterisierung eines aufgedampften p-typischen MnPc-Bottomkontakt OFETs für eine Struktur der Kanallänge  $L = 20 \mu\text{m}$ .

### Ladungsträgerbeweglichkeit für kleine Drainspannungen

Für die Bestimmung der Ladungsträgerbeweglichkeiten in OFETs wird die Transferkennlinie in ihrem linearen Bereich, d. h. für kleine Drainspannungen  $I_D$  betrachtet (vgl. 2.2 (b)). Für diese Region kann der Strom durch die folgende lineare Gleichung beschrieben werden [37]:

$$I_D^{\text{lin}} = \mu_{\text{FET}}^{\text{lin}} \cdot C_i \cdot U_D \cdot \frac{W}{L} \cdot U_G, \quad (2.1)$$

mit  $\mu_{\text{FET}}^{\text{lin}}$  der Feldeffektbeweglichkeit,  $C_i$  der Flächenkapazität des Isolators,  $W$  der Breite der Elektroden, die den Kanal aufspannen, und  $L$  der Kanallänge, die den Abstand zwischen den Elektroden bestimmt. Durch Umstellen der Gleichung erhält man die Feldeffektbeweglichkeit des halbleitenden Materials in einem OFET:

$$\mu_{\text{FET}}^{\text{lin}} = \frac{\partial I_D}{\partial U_G} \cdot \frac{1}{C_i \cdot U_D} \cdot \frac{L}{W}. \quad (2.2)$$

Diese Beweglichkeit kann sich von der tatsächlichen Ladungsträgerbeweglichkeit des Materials unterscheiden, da der Einfluss von Kontaktwiderständen und Fallenzuständen unberücksichtigt bleibt. Daher wird sie im Folgenden als Feldeffektbeweglichkeit bezeichnet. Zudem hat diese Gleichung nur Gültigkeit, wenn die Beweglichkeit gatespannungsunabhängig ist. Zeigt sich eine Abhängigkeit von der Gatespannung, so wird die ermittelte Ladungsträgerbeweglichkeit mit der Gleichung (2.2) leicht überschätzt.

### Ladungsträgerbeweglichkeit für große Drainspannungen

Weicht das Verhalten der Transferkennlinien bei kleinen Drainspannungen von dem erwarteten linearen Verlauf ab, werden hohe Drainspannungen für die Transferkennlinien betrachtet. Die dabei benötigte Schwellspannung  $U_T$  erhält man beim Auftragen der Wurzel des Drain-

stroms über der Gatespannung und einer linearen Anpassung. Der Schnittpunkt mit der Abszisse ergibt die Schwellspannung  $U_T$ . Bestimmt man zusätzlich den Anstieg  $\frac{\partial I_D}{\partial U_D}$  anhand der Ausgangskennlinien, kann man die Feldeffektbeweglichkeiten für den linearen Bereich bestimmen:

$$\mu_{\text{FET}}^{\text{lin}} = \frac{\partial I_D}{\partial U_D} \cdot \frac{L}{W} \cdot \frac{1}{C_i} \cdot \frac{1}{U_G - U_T} \cdot \quad (2.3)$$

Erhält man im Ausgangskennlinienfeld einen konstanten Strom für hohe Drainspannungen, kann man mit

$$\mu_{\text{FET}}^{\text{sat}} = \frac{I_D}{C_i} \cdot \frac{2L}{W} \cdot \frac{1}{(U_G - U_T)^2} \quad (2.4)$$

die Sättigungsfeldeffektbeweglichkeit bestimmen. Das Ausbleiben dieses Sättigungsverhaltens bei OFETs weist auf raumladungslimitierten Strom (engl.: space charge limited current - SCLC) hin [38]. Dieser Effekt kann durch eine geringere Filmdicke minimiert werden [39].

### Fehlerabschätzung zur Bestimmung der Ladungsträgerbeweglichkeit

Für die Fehlerabschätzung der Ladungsträgerbeweglichkeit für kleine Drainspannungen führt eine Größtfehlerabschätzung der Gleichung (2.2) zu:

$$\Delta \mu_{\text{FET}}^{\text{lin}} = \left| \frac{L}{C_i \cdot U_D \cdot W} \right| \cdot \Delta \frac{\partial I_D}{\partial U_G} + \left| -\frac{\partial I_D}{\partial U_G} \cdot \frac{L}{C_i^2 \cdot U_D \cdot W} \right| \cdot \Delta C_i \quad (2.5)$$

mit dem Fehler  $\Delta \frac{\partial I_D}{\partial U_G}$  aus der linearen Anpassung des Anstiegs der Transferkennlinie und  $\Delta C_i$  aus dem Fehler der Isolatorschichtdicke. Da diese Gleichung in dieser Arbeit nur für Bottomkontaktstrukturen Anwendung findet, wird der Fehler der Kanallänge nicht berücksichtigt, da er vernachlässigbar klein ist. Für große Drainspannungen ergibt die Größtfehlerabschätzung der Gleichung (2.3):

$$\begin{aligned} \Delta \mu_{\text{FET}}^{\text{lin}} = & \left| \frac{L}{W} \cdot \frac{1}{C_i} \cdot \frac{1}{U_G - U_T} \right| \cdot \Delta \frac{\partial I_D}{\partial U_D} \\ & + \left| \frac{\partial I_D}{\partial U_D} \cdot \frac{1}{W} \cdot \frac{1}{C_i} \cdot \frac{1}{U_G - U_T} \right| \cdot \Delta L \\ & + \left| -\frac{\partial I_D}{\partial U_D} \cdot \frac{L}{W} \cdot \frac{1}{C_i^2} \cdot \frac{1}{U_G - U_T} \right| \cdot \Delta C_i \\ & + \left| -\frac{\partial I_D}{\partial U_D} \cdot \frac{L}{W} \cdot \frac{1}{C_i} \cdot \frac{1}{(U_G - U_T)^2} \right| \cdot \Delta U_T \end{aligned} \quad (2.6)$$

mit  $\Delta \frac{\partial I_D}{\partial U_D}$  aus der linearen Anpassung des Anstiegs der Ausgangskennlinien,  $\Delta L$  der sich ergebende Fehler bei der Bestimmung der Kanallänge (nur für Topkontaktstrukturen) und  $\Delta U_T$  aus der Schnittpunktbestimmung der Transferkennlinien.

Neben dieser Größtfehlerabschätzung werden speziell für die gesprühten Bauelemente

statistische Fehler über eine Vielzahl von Bauelementen gleicher Kanallänge bestimmt. Dazu werden die Beweglichkeiten konstanter Kanallänge in einem Histogramm dargestellt und mit einer Gaußfunktion der Form

$$y = y_0 + \frac{A_G}{w \cdot \sqrt{\pi/2}} \cdot e^{-2\frac{(x-x_c)^2}{w^2}} \quad (2.7)$$

angepasst. Dabei ist  $y_0$  der Offset,  $A_G$  die Fläche,  $x_c$  das Maximum und  $w$  die Breite, die sich aus der Halbwertsbreite  $FWHM$  nach

$$w = \frac{FWHM}{\sqrt{\ln(4)}} \quad (2.8)$$

berechnen lässt. Der resultierende Wert für die statistische Ladungsträgerbeweglichkeit ergibt sich aus dem Maximum  $x_c$  der Gaußfunktion und der halben Breite  $w$  der Kurve und wird im Folgenden mit dem Index *stat* gekennzeichnet:  $\mu_{\text{FET}}^{\text{stat}} = (x_c \pm \frac{w}{2}) \text{cm}^2(\text{Vs})^{-1}$ . Die gleiche Vorgehensweise findet bei der Bestimmung der Kontaktwiderstände Anwendung.

### 2.3.3 Bestimmung des Kontaktwiderstandes

Ist in den Ausgangskennlinien ein nichtlinearer Anstieg für kleine Drainspannungen zu beobachten, so ist dies ein Hinweis auf Injektionsbarrieren, welche sich auf den Kontaktwiderstand auswirken [10, 19]. Zur Bestimmung des Kontaktwiderstandes gibt es, neben lokalen Messungen, die Transmissionslinienmethode (TLM) [40–42]. Ausgehend von den Ausgangs- oder Transferkennlinien kann man den Gesamtwiderstand des Bauelementes berechnen. Trägt man ihn über verschiedene Kanallängen auf, sollte sich ein linearer Anstieg mit steigender Kanallänge ergeben (vgl. Abb. 2.3 (a) ). Dieser Verlauf kann mit einer Gerade, d. h. einem Anstieg  $m$  und dem Schnittpunkt mit der Ordinate  $R_{\text{Kontakt}}$  beschrieben werden:

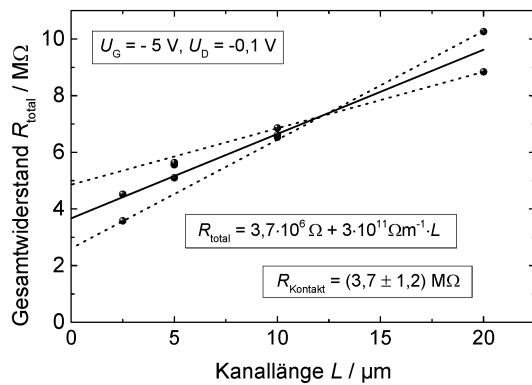
$$R_{\text{total}} = R_{\text{Kontakt}} + m \cdot L. \quad (2.9)$$

Der Schnittpunkt mit der Ordinate entspricht dem Kontaktwiderstand  $R_{\text{Kontakt}}$ . Da sich für viele OFETs große Schwankungen ergeben, wird meist eine Skalierung mit der Kanalbreite nach [43] durchgeführt:

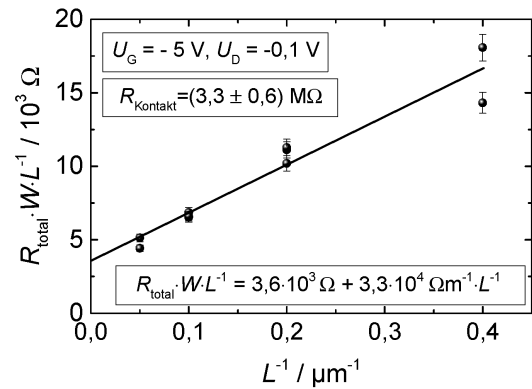
$$\frac{R_{\text{total}} \cdot W}{L} = \frac{1}{\mu C_i (U_G - U_T)} + (R_{\text{Kontakt}} \cdot W) \frac{1}{L} \quad (2.10)$$

womit die Genauigkeit bei der Bestimmung der Kontaktwiderstände größer werden soll. Diese Methode ist in Abb. 2.3 (b) dargestellt.

Unter Berücksichtigung des Kontaktwiderstandes  $R_{\text{Kontakt}}$  kann durch das Ersetzen von



(a) Transmissionslinienmethode nach [40].



(b) Modifizierte TLM nach [43].

Abbildung 2.3: Zwei Methoden zur Bestimmung des Kontaktwiderstandes am Beispiel von aufgedampften MnPc-Bottomkontakt-OFETs.

$U_D$  mit  $U_D - I_D \cdot R_{\text{Kontakt}}$  die kontaktwiderstandsfreie Ladungsträgerbeweglichkeit für kleine Drainspannungen mit:

$$\mu_{\text{mat}}^{\text{lin}} = \frac{\partial I_D}{\partial U_G} \cdot \frac{1}{C_i \cdot (U_D - I_D \cdot R_{\text{Kontakt}})} \cdot \frac{L}{W} \quad (2.11)$$

bzw. für große Drainspannungen mit:

$$\mu_{\text{mat}}^{\text{lin}} = \left( \frac{\partial U_D}{\partial I_D} - R_{\text{Kontakt}} \right)^{-1} \cdot \frac{L}{W} \cdot \frac{1}{C_i} \cdot \frac{1}{U_G - U_T} \cdot \quad (2.12)$$

berechnet werden (vgl. [44]). Diese Beweglichkeit ist durch die Berücksichtigung des Kontaktwiderstands größer als die Feldeffektbeweglichkeit und entspricht der Ladungsträgerbeweglichkeit im organischen Halbleiter.

### 2.3.4 Ambipolare Funktionsweise

Im Gegensatz zu den eben diskutierten unipolaren OFETs sind die ambipolaren besonders für logische Elemente und lichtemittierende FETs von großer Bedeutung. In ambipolaren Transistoren sind nicht wie bei unipolaren ausschließlich Elektronen oder Löcher an dem Ladungstransport beteiligt, sondern es tragen beide Ladungsträger zur Funktionsweise bei. Daher ergeben sich besondere Charakteristiken und Anwendungsmöglichkeiten. Erstmals wurde 1995 von einer ambipolaren Funktionsweise in einem OFET berichtet [45]. Dieser basierte auf zwei sorgfältig ausgewählten organischen Halbleitern [45]. Das Ausbleiben ambipolarer Operation bei Verwendung eines einzigen Halbleitermaterials mit großer Bandlücke wurde von Meijer *et al.* auf zu große Injektionsbarrieren zurückgeführt [19]. Dies kann man durch die Verwendung eines Halbleiters mit geringer Bandlücke umgehen und

somit ambipolares Verhalten beobachten [19]. So konnten unter Verwendung eines einzigen organischen Halbleiters ambipolare Transistoren hergestellt werden [19, 46].

Meist zeigen die Charakteristiken eines ambipolaren Transistors für den negativen Gate- und Drainspannungsbereich ein p-typisches unipolares Transistorverhalten. Anders als bei unipolaren Transistoren werden sich bei ambipolaren OFETs auch Elektronen an der Drainelektrode ansammeln, wenn  $U_D > U_G - U_T$  ist, was einen pn-Übergang im Kanal zur Folge hat [19]. So kann bei kleinen negativen Gatespannungen und hohen negativen Drainspannungen bei ambipolaren Transistoren ein diodenähnliches Ansteigen des Stroms beobachtet werden und man gelangt in den Elektronenverstärkungsmodus [19]. Legt man nun im negativen Drainspannungsbereich positive Gatespannungen an, kann für hohe Gatespannungen ein dominierender Elektronentransport beobachtet werden. Ein ähnliches Verhalten kann auch für typischerweise n-leitende OFETs (positive Gate- und Drainspannungen) mit eintretender Löcherverstärkung beobachtet werden, wie in 4.1 gezeigt wird. In diesem Fall spricht man von einem Transistor im Lochverstärkungsmodus. Die Beweglichkeiten der Ladungsträger können sich dabei kaum [13] oder um mehrere Größenordnungen unterscheiden [19].

## 2.4 Bestimmung der Oberflächenenergie mittels Kontaktwinkeluntersuchungen

Da die Grenzfläche zwischen Halbleiter und Isolator für die Funktionsweise von OFETs essenziell ist, wird nun eine Methode zur Oberflächencharakterisierung vorgestellt. Mit ihrer Hilfe kann man die Oberflächenenergie (auch Oberflächenenergiedichte) bestimmen. Sie entspricht der Arbeit, welche zum Aufbrechen der chemischen Bindungen benötigt wird, um eine neue Oberfläche eines Festkörpers oder einer Flüssigkeit zu erzeugen ( $[\gamma] = \frac{J}{m^2}$ ). Für Kontaktwinkel von Flüssigkeiten auf einer Festkörperoberfläche gilt die Youngsche Gleichung [47]:

$$\gamma_S = \gamma_{LS} + \gamma_L \cdot \cos \Phi . \quad (2.13)$$

Diese Beziehung zwischen der Oberflächenspannung des Festkörpers  $\gamma_S$ , der Flüssigkeit  $\gamma_L$  und der Grenzflächenspannung  $\gamma_{LS}$  resultiert in einem bestimmten Kontaktwinkel  $\Phi$ . Außerdem kann aus den Worten von Young eine Abhängigkeit für die Adhäsionskraft in Abhängigkeit vom Kontaktwinkel entnommen werden [47]:

$$W_A = \gamma_L(1 + \cos \Phi) . \quad (2.14)$$

Diese Gleichung ist auch unter der Young-Depre-Gleichung bekannt. Sie beschreibt den

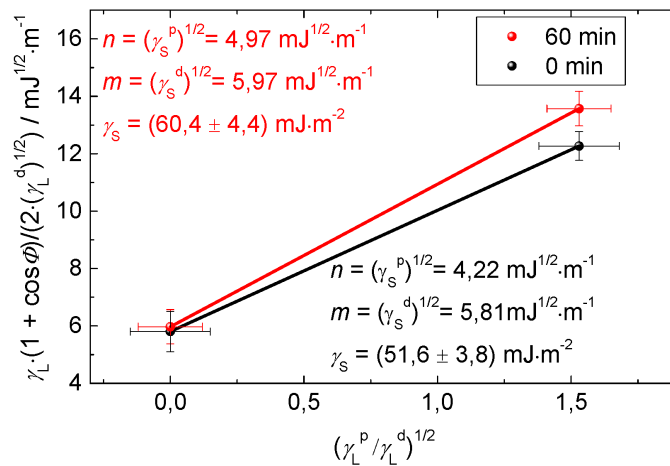


Abbildung 2.4: Bestimmung der Oberflächenenergie mittels der OWRK-Methode [48].

mechanischen Zusammenhalt der beteiligten Phasen durch molekulare Wechselwirkungen in der Grenzflächenschicht. Die diesen mechanischen Zusammenhalt bewirkenden Kräfte sind nicht alle vollständig erforscht, weshalb es verschiedene Adhäsionstheorien gibt.

Für die Bestimmung der Oberflächenenergien eines Substrates (z. B. dem Gateisolator) wird der Wasserkontaktwinkel sowie auch der Diiodmethankontaktwinkel bestimmt. Mit Literaturwerten der Arbeit von Ström *et al.* [49] für die polaren (mit Index <sup>p</sup> gekennzeichnet) und dispersiven (mit Index <sup>d</sup> gekennzeichnet) Anteile der Oberflächenspannung für Wasser und Diiodmethan wird:

$$f(x) = \frac{\gamma_L(1 + \cos \Phi)}{2\sqrt{\gamma_L^d}} \left( \sqrt{\frac{\gamma_L^p}{\gamma_L^d}} \right) \quad (2.15)$$

graphisch dargestellt. Mit einer lineare Annäherung der Form:

$$\frac{\gamma_L(1 + \cos \Phi)}{2\sqrt{\gamma_L^d}} = m \cdot \sqrt{\frac{\gamma_L^p}{\gamma_L^d}} + n \quad (2.16)$$

kann so der Anstieg  $m$  und der Schnittpunkt mit der Ordinate  $n$  bestimmt werden. Nach der Methode von Owens, Wendt, Rabel und Kaelble (OWRK-Methode) [48] können anhand der Gleichung:

$$\frac{\gamma_L(1 + \cos \Phi)}{2\sqrt{\gamma_L^d}} = \sqrt{\gamma_S^p} \cdot \sqrt{\frac{\gamma_L^p}{\gamma_L^d}} + \sqrt{\gamma_S^d} \quad (2.17)$$

die Oberflächenenergien aus den Wasser- und Diiodmethankontaktwinkelpaaren bestimmt werden, wie beispielhaft der Abb. 2.4 zu entnehmen ist. Die Oberflächenenergie ergibt sich aus Addition der polaren und dispersiven Anteile zu:

$$\gamma_S = m^2 + n^2 = \gamma_S^p + \gamma_S^d \quad (2.18)$$





## 3 Materialien und Methoden

Im Rahmen dieser Dissertation werden verschiedenste Abscheidungsverfahren verwendet, um OFETs herzustellen. In dem folgenden Kapitel werden die unterschiedlichen organischen Materialien und verwendeten Substrate erläutert. Im Anschluss werden die angewendeten Abscheidungsverfahren beschrieben. Im letzten Abschnitt werden die verschiedenen Untersuchungsmethoden zur Charakterisierung abgeschiedener Schichten und hergestellter Bauelemente beleuchtet und verwendete Analysemethoden vorgestellt.

### 3.1 Materialien

Für die Herstellung organischer Transistoren werden verschiedene organische Halbleitermaterialien, Lösungsmittel sowie Substrate verwendet. In dem folgenden Abschnitt werden die Halbleiter und ihre Eigenschaften mit besonderem Augenmerk auf den aktuellen Stand der Forschung vorgestellt. Im Anschluss wird auf die verwendeten Lösungsmittel und ihre physikalischen Eigenschaften eingegangen. Abschließend stehen die genutzten Substrate, ihre Reinigung und gegebenenfalls Präparation im Fokus.

#### 3.1.1 Manganphthalocyanin: Stand der Forschung

Phthalocyanine (Pcs) sind von großem Forschungsinteresse, da sich mit ihrem austauschbaren Metallzentrum verschiedenste Eigenschaften, z. B. elektronische und magnetische, variieren lassen. Sie zeigen zudem meist ein ferromagnetisches Verhalten. Durch ihre besonderen Eigenschaften finden sie als Sensoren [50, 51], in OFETs [52], in optoelektronischen Bauelementen [53] und in molekularer Spintronik Anwendung [54]. Manganphthalocyanin (MnPc) weist interessanterweise einzigartige, von anderen Metallphthalocyaninen (MPc) abweichende, magnetische Eigenschaften auf [55, 56].

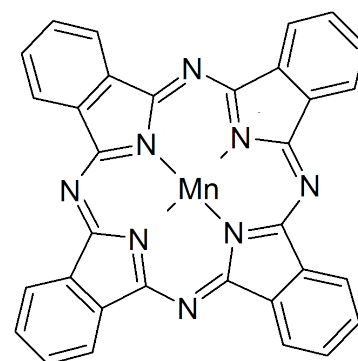


Abbildung 3.1: Lewis-Struktur eines Manganphthalocyaninmoleküls.

Ein MnPc-Molekül besteht aus einem Manganatom im Zentrum einer Ligandenhülle

aus Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff (siehe Abb. 3.1). Das Metallatom bestimmt wesentlich die Energie und Entartung der Molekülorbitale [57]. Mit der Energie des HOMOs von  $E_{\text{HOMO}} = (4,75 \pm 0,10)$  eV und des LUMOs von  $E_{\text{LUMO}} = (3,55 \pm 0,20)$  eV ergibt sich für MnPc eine Bandlücke von  $E_{\text{gap}} = (1,2 \pm 0,3)$  eV [58].

Für MnPc in OFET-Strukturen wurden bisher keine Untersuchungen veröffentlicht, allerdings für andere MPcs, welche alle p-typische OFETs sind [50, 51, 53]. So ergaben sich zum Beispiel für Kupferphthalocyanin (CuPc) Löcherbeweglichkeiten von  $\mu_{\text{h-max}} = (6,5 \pm 0,8) \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$  [52]. Für andere untersuchte Pc-OFETs wurden Löcherbeweglichkeiten von bis zu  $\mu_{\text{h-max}} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$  und niedrigen Ladungsträgerkonzentrationen [50, 53] beobachtet. Der Leitungsprozess wird durch verschiedene Fallenzustände in der Bandlücke kontrolliert [53, 59]. Für sauerstoffdotierte MnPc Schichten wurden in vertikalen Strukturen höhere Löcherbeweglichkeiten von  $\mu_{\text{h}} = 1,7 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$  bestimmt [50] und zusätzlich eine Änderung des Spinzustandes von  $S = \frac{3}{2}$  zu  $S = \frac{1}{2}$  detektiert [55]. Allerdings sind diese Berechnungen der Ladungsträgerbeweglichkeiten basierend auf Schottky-Dioden-Strukturen mit vertikaler Transportrichtung durchgeführt worden und können sich von dem lateralen Transport, welcher für Transistoren relevant ist, unterscheiden. Außerdem wurden verschiedene Untersuchungen zum Dotierungsverhalten von Pcs durchgeführt, wobei durch beispielsweise Kaliumeinlagerung in verschiedene MPcs eine Beeinflussung der Elektronendichte sowie der Leitfähigkeit gezeigt werden konnte [60].

Das organische Material MnPc, welches in dieser Arbeit in OFET-Strukturen untersucht wird, wurde von Strem Chemicals, Inc., mit einer Reinheit von  $> 97\%$  bezogen.

#### 3.1.2 PCBM: Stand der Forschung

Das Fullerenderivat [6,6]Phenyl-C61-butansäuremethylester (PCBM) findet vielfältige Anwendungen, zum Beispiel als Akzeptor in Solarzellen [8, 9, 18], als organischer Halbleiter in OFETs [1, 8, 10, 11, 13, 14, 19, 20], als Detektor [8] sowie in OLEDs [1]. So konnten bereits auf PCBM basierende organische Solarzellen mit Effizienzen von bis zu 5% hergestellt werden [9].

Aufgedampfte Fullerenfilme ( $\text{C}_{60}$ ) zeichnen sich mit  $\text{SiO}_2$  als Gatedielektrikum durch eine hohe Ladungsträgerbeweglichkeit von bis zu  $\mu_{\text{e}} = 6 \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$  aus und werden zur Herstellung von n-typischen Transistoren verwendet [12]. Für aus Lösung abgeschiedene Topkontakttransistoren konnten hingegen nur Beweglichkeiten von  $\mu_{\text{e}} = 0,86 \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$  erreicht werden [20].

Im Gegensatz zum Fulleren wird PCBM durch seine funktionelle Seitengruppe an dem  $\text{C}_{60}$ -Grundgerüst beispielsweise in Chlorbenzol löslich [9, 19] und ermöglicht damit die Filmabscheidung aus Lösung. Die chemische Strukturformel eines PCBM Moleküls ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Mit einem niedrigen LUMO Niveau von  $E_{\text{LUMO}} = 3,7$  eV [19]

oxidiert es schnell an der Luft, weshalb unter diesen Bedingungen kein Elektronentransport beobachtet wird [10, 13]. Die Sauerstoffatmosphäre führt zu einer Dotierung des PCBM-Films, wodurch Elektronenfallen erzeugt werden die zu einer Abnahme der Anzahl mobiler Ladungsträger und ihrer Beweglichkeit führt und damit die Schwellspannung vergrößert [10]. Mit der Position des HOMOs ( $E_{\text{HOMO}} = 6,1 \text{ eV}$ ) [19] resultiert eine Bandlücke von  $E_{\text{gap}} = 2,4 \text{ eV}$ .

Für den Kontakt mit Gold als Elektrodenmaterial ergibt sich eine große Potenzialdifferenz zwischen dem LUMO des PCBM und der Austrittsarbeit des Goldes ( $\phi_{\text{B}}(e^-) = 1,4 \text{ eV}$ ). Trotz dessen arbeiten PCBM-OFETs bei kleinen Schwellspannungen [10]. Dies kann auf die Bildung eines starken Grenzflächendipols zurückgeführt werden, was die Potenzialbarriere nachweislich auf  $0,76 \text{ eV}$  verringert [1, 10]. Hingegen führen LiF/Al-Elektroden zu ohmschen Kontakten und damit zu um zwei Größenordnungen höhere Ströme [1].

Im Vakuum konnte für Transistoren mit aufgeschleudertem PCBM und Gold als Elektrodenmaterial n-typisches, mit Ladungsträgerbeweglichkeiten von  $\mu_e = 10^{-2} \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$  [19], sowie ambipolares Verhalten [10] beobachtet werden. In Stickstoffatmosphäre hingegen werden lediglich Beweglichkeiten von  $\mu_e = 2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$  erreicht [1]. Wechselt man allerdings das Elektrodenmaterial zum Beispiel zu Aluminium, steigen die Beweglichkeiten um eine Größenordnung auf  $\mu_e = 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$  [14]. Mit LiF/Al-Elektroden konnten sogar Ladungsträgerbeweglichkeiten von  $\mu_e = 0,2 \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$  erreicht werden [11]. PCBM-Gemische wurden ebenfalls zur Herstellung ambipolarer Transistoren [19] genutzt.

Das organische Material PCBM wurde von Solenne BV (Niederlande) mit einer Reinheit von  $> 99,5\%$  bezogen.

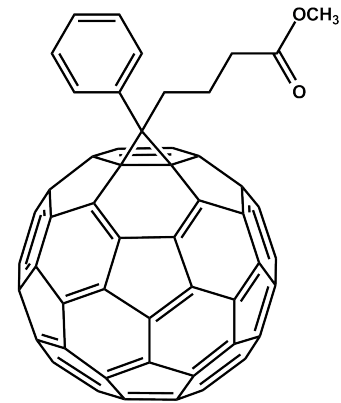


Abbildung 3.2: Chemische Struktur eines PCBM-Moleküls.

### 3.1.3 TIPS-Pentacen: Stand der Forschung

Einige der höchsten Beweglichkeiten in organischen Halbleitern konnten in einkristallinem Pentacen gezeigt werden [61]. Pentacenfilme zeichnen sich durch ein typisches Fischgrätenmuster in der Kristallstruktur aus [62]. Für eine kosteneffektivere Herstellung von Hochleistungs-OFETs wurde der Forschungsschwerpunkt vielerorts auf gut lösliche Pentacenderivate geschwenkt. Ein viel untersuchtes Derivat ist das 6,13-Bis(triisopropylsilyl)ethynyl-pentacen (TIPS-Pentacen). Mit diesem Molekül konnten verschiedenste OFET-Strukturen mittels Aufschleudern, Tropf- und Tauchbeschichtung sowie durch Drucken und Sprühen her-

gestellt und untersucht werden [39,62–69]. Die Strukturformel eines TIPS-Pentacenmoleküls ist in Abbildung 3.3 dargestellt.

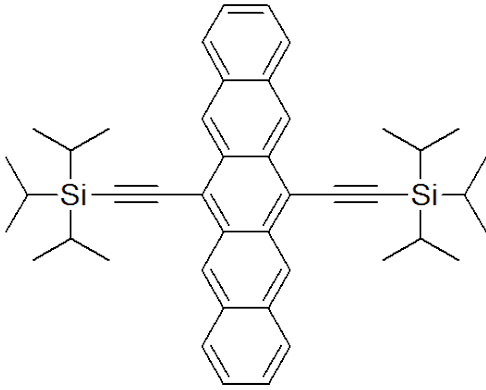


Abbildung 3.3: Lewis-Struktur eines TIPS-Pentacenmoleküls.

Die große Seitengruppe verhindert bei der Filmbildung eine aromatische Rand-zu-Kopf Ausrichtung (engl.: edge-to-face) der Moleküle, welche zu dem Fischgrätenmuster führt [62]. Durch die C-C-Dreifachbindung wird die Seitengruppe auf Abstand von der aromatischen Oberfläche gehalten, die benachbarten Moleküle wechselwirken in einer Kopf-zu-Kopf Anordnung (engl.: face-to-face) und es kommt zu einer  $\pi$ -Stapelung, was eine höhere Ladungsträgerbeweglichkeit zur Folge haben sollte [62]. Zudem führen die Seitengruppen zu einer guten Löslichkeit in vielen organischen Lösungsmitteln und erhöhen die Oxidationsstabilität des Pentacenchromophores [62]. In aromatischen Lösungsmitteln wie Dichlormethan und Toluol werden die  $\pi$ -Elektronensegmente des TIPS-Pentacenmoleküls gelöst, so dass der abgeschiedene Film eine bessere  $\pi$ -Stapelung und damit eine höhere Leitfähigkeit aufweist [39, 65]. Bei nichtaromatischen Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran und Chloroform lösen die Lösungsmittelmoleküle hingegen die nichtkonjugierten Segmente, was eine geringere Leitfähigkeit zur Folge hat [65]. Diese Eigenschaft kann zur Bildung eindimensionaler Mikrodrähte ausgenutzt werden, da es durch die starke intermolekulare  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung zu einer Selbstorganisation entlang der  $\pi$ - $\pi$ -Stapelung kommen kann [68].

Für die Identifizierung kristalliner Phasen können Ramanuntersuchungen verwendet werden. Es sind einige Ramanbanden für TIPS-Pentacen bekannt, wie zum Beispiel zwei C-C Ringstreckmoden ( $1374\text{ cm}^{-1}$  und  $1578\text{ cm}^{-1}$ ), bei denen die C-Atome jeweils entlang der kurzen bzw. der langen Molekülachse vibrieren [67]. Zwei weitere Banden ergeben sich durch C-H-Biegungen an den Enden der langen Molekülachse ( $1158\text{ cm}^{-1}$ ) und an den Seiten ( $1194\text{ cm}^{-1}$ ) des Moleküls [67]. Es konnte im Rahmen dieser Untersuchungen gezeigt werden, dass sich die Photolumineszenz mit steigender Unordnung erhöht [67]. Für vollständig orientierte Kristalle ist keine Photolumineszenz zu erwarten [67].

Es wurden bereits verschiedene Lösungsmittelabscheidemethoden mit TIPS-Pentacen untersucht. Dabei wurde die beste Orientierung der Moleküle bei der Tropfbeschichtung aus Toluollösung nachgewiesen, was sich in hohen Beweglichkeiten von  $\mu_h = (0,65 \pm 0,35)\text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$  widerspiegelt [62]. Für die gleiche Technik zur Abscheidung von TIPS-Pentacen mit Chlorbenzol als Lösungsmittel konnten hingegen nur leicht geringere Beweglichkeiten von  $\mu_h = (0,21 - 0,40)\text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$  erreicht werden [66]. In beiden Fällen wurden

Siliziumoxid als Dielektrikum und Goldelektroden verwendet. Als Elektrodenmaterial erwies sich Gold als optimal, da die LUMO-Energie von TIPS-Pentacen von  $E_{\text{LUMO}} = -4,1 \text{ eV}$  mit Gold nahezu keine Injektionsbarriere bildet [70]. Auch Druckverfahren wurden zur Herstellung von OFETs mit Beweglichkeiten von  $\mu_{\text{h}}^{\text{sat}} = (0,22 \pm 0,05) \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$  erfolgreich eingesetzt [65, 67]. In Transistoren mit einzelnen eindimensionalen TIPS-Pentacen-Mikrodrähten konnten Beweglichkeiten von  $\mu = 1,2 \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$  erreicht werden [68].

Für eine optimale Filmbedeckung sollte man bei der Abscheidung von TIPS-Pentacen hydrophobe Oberflächen vermeiden, da es in diesem Fall zu einem Entnetzen des Films kommt [62]. Auch die Substrattemperatur sollte nicht höher als  $T_{\text{S}} = 60 \text{ }^\circ\text{C}$  sein, da sich oberhalb dieser Temperatur Risse in der Schicht bilden, welche als zusätzliche Fallen-zustände wirken und die Leistung des OFETs enorm verringern [64, 66]. Als optimale Substrattemperatur mit langzeitstabilen Ladungsträgerbeweglichkeiten hat sich  $T_{\text{S}} = 60 \text{ }^\circ\text{C}$  herausgestellt [66].

Die Herstellung erster gesprühter TIPS-Pentacen-OFETs wurde im Jahr 2013 veröffentlicht und mittels elektrostatischer Sprühbeschichtung und Ultraschallzerstäubung realisiert [39, 69]. Bei der elektrostatischen Sprühbeschichtung konnten aus einem Chlorbenzol/Ethanolgemisch Beweglichkeiten von  $\mu_{\text{h}} = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$  erreicht werden [39]. Für die Ultraschallbeschichtung liegen die Beweglichkeiten aus Toluollösung mit  $\mu_{\text{h}} = 0,14 \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$  um eine Größenordnung darüber [69]. Die elektrischen Charakterisierungen wurden alle über längere Zeiträume unter Normalbedingungen, d. h. an Luft durchgeführt. Damit ist nachgewiesen, dass es sich bei TIPS-Pentacen um ein luftstabiles organisches Halbleitermaterial handelt.

Die in dieser Arbeit untersuchten OFETs wurden mit TIPS-Pentacen von Ossila Limited hergestellt.

### 3.1.4 Perylenderivat PDI8-CN<sub>2</sub>: Stand der Forschung

Bei den bisher vorgestellten luftstabilen organischen Materialien handelt es sich stets um p-typische, d. h. löcherleitende. Der Elektronentransport wird durch die im allgemeinen niedrige Energie des LUMOs, was zu hohen Injektionsbarrieren sowie Reaktionen mit Umgebungsgasen und Luftfeuchtigkeit führt, unterbunden. Für luftstabile elektronenleitende organische Halbleiter werden daher Moleküle mit großer Elektronenaffinität benötigt, um eine Elektroneninjektion zu ermöglichen und chemische Stabilität auch unter Einflüssen von Luft und Feuchtigkeit zu gewährleisten [23]. Eine Veränderung der Elektronenaffinität kann durch die Anbindung funktioneller Gruppen wie Halogen- oder Cyanogruppen erzielt werden, was die Ladungsträgerbeweglichkeit drastisch beeinflusst [23, 24].

Der erste n-typische luftstabile OFET wurde 2005 mit dem Perylenderivat N,N'-Bis(n-octyl)-1,6-Dicyanoperlylen-3,4:9,10-Bis(Dicarboximid) (kurz: PDI8-CN<sub>2</sub>) hergestellt [71]. Seit

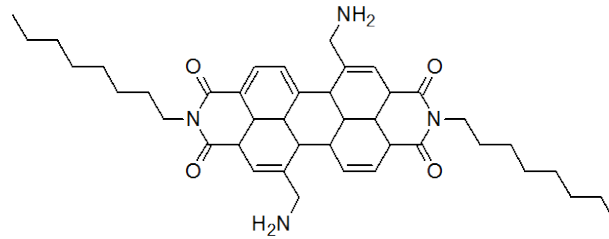


Abbildung 3.4: Chemische Struktur eines PDI8-CN<sub>2</sub> Moleküls.

dieser Zeit ist PDI8-CN<sub>2</sub> ein viel untersuchtes Material [71–78], welches durch seine hohe Ladungsträgerbeweglichkeit von  $\mu_e = 0,13 \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$  [72] für die Anwendung in elektronischen Bauelementen prädestiniert ist. Seine chemische Struktur ist in Abbildung 3.4 dargestellt. Durch die Cyanisierung wurden die LUMO-Energien des Perylengrundkörpers abgesenkt. Die Energie der Orbitale wurde mittels Cyclovoltametrie zu  $E_{\text{LUMO}} = -4,3 \text{ eV}$  und  $E_{\text{HOMO}} = -6,7 \text{ eV}$  bestimmt [72]. Allerdings unterscheiden sich die bestimmten Energien je nach Literatur deutlich voneinander ( $E_{\text{HOMO}} = -7,1 \text{ eV}$  [73]). Die Absenkung des LUMO im Vergleich zu Perylen ermöglicht eine Stabilisierung der Ladungsträger und damit n-typisches Transistorverhalten [74].

Das in dieser Arbeit verwendete Material wurde von der Firma Polyera Corporation synthetisiert und über Professor Antonio Facchetti bereitgestellt.

#### 3.1.5 Lösungsmittel

Das verwendete Lösungsmittel hat auf organische Filme die mit Druck-, Sprüh- oder Drehbeschichtung hergestellt werden, einen entscheidenden Einfluss, da es die direkte Entwicklungsumgebung des Films darstellt [79]. So führt zum Beispiel das Ersetzen von Toluol durch Chlorbenzol bei der Herstellung von PCBM-Gemisch-Solarzellen zu einer dramatischen Verbesserung der Effizienz bei der Energieumwandlung [79].

Für die Herstellung organischer Filme aus der flüssigen Phase wurden in dieser Arbeit verschiedene organische Lösungsmittel und Lösungsmittelgemische verwendet. Sie unterscheiden sich stark in ihren Eigenschaften und beeinflussen somit die Filmbildung maßgeblich. Einige wichtige Kenngrößen sind in der Tabelle 3.1 zusammengefasst.

Auf Basis dieser lösungsmittelspezifischen Eigenschaften können Aussagen über das Benetzungsverhalten sowie die resultierende Tropfengröße bei der Ultraschallabscheidung getroffen werden, was in Abschnitt 3.2.3 ausführlich betrachtet wird. Auch die Siedetemperatur indiziert wichtige Parameterbereiche bei der Sprühabscheidung, speziell die Substrattemperatur.

Die Lösungsmittel Chlorbenzol (Reinheit für Synthese), Chloroform (Reinheit > 99,0 %), sowie Toluol (Reinheit > 99,9 %) wurden von MERCK KGaA (Deutschland) bezogen. Tetralin

Lösungs- mittel	Siedetemp. $T_B / ^\circ\text{C}$	Dichte $\rho / \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$	Oberflächensp. $\gamma_L / \frac{\text{mN}}{\text{m}}$	Viskosität $\eta / \text{mPa} \cdot \text{s}$
Chlorbenzol	131,65	1,1058	32,99	0,753
Chloroform	61,15	1,4788	26,43	0,537
Ethanol	78,24	0,7893	21,97	1,074
Tetralin	208	0,9671	33,17	2,015 <sup>a</sup>
Toluol	110,6	0,8623	27,73	0,560

Tabelle 3.1: Ausgewählte Materialeigenschaften der verwendeten Lösungsmittel. <sup>a</sup> stammt aus Referenz [80], alle übrigen Daten sind der Quelle [81] entnommen.

wurde über Dr.-Ing. G. Schmidt des „Instituts für Print- und Medientechnik“ von Prof. Dr.-Ing. A. C. Hübler bereitgestellt.

### 3.1.6 Substrate und Strukturen

Für die Herstellung organischer Transistoren wurden zwei verschiedene Konfigurationen verwendet. Für die Bottomkontakt-OFETs wurde das Material auf die bereits vorhandenen Elektrodenstrukturen abgeschieden. In der Topkontaktkonfiguration sind die Elektroden nach der Abscheidung des organischen Materials aufgetragen wurden. Im Folgenden werden beide OFET-Strukturen detailliert beschrieben. Für die Optimierung der Sprühparameter wurden vergleichbare Substrate zu den OFET-Substraten verwendet. Das Silizium mit einer 100 nm dicken thermischen Siliziumoxidschicht wurde in ca.  $(5 \cdot 5) \text{ mm}^2$  große Substrate geteilt.

#### Bottomkontakttransistoren

Für die Bottomkontakt-OFETs wurden Siliziumsubstrate mit lithographisch gefertigten Goldstrukturen des Fraunhofer IPMS-Instituts verwendet. Zwischen dem Silizium und den Gold Elektroden dient eine  $(90,15 \pm 0,10) \text{ nm}$  dicke Siliziumoxidschicht<sup>1</sup> als Gateisolator. Die Flächenkapazität des Isolators beträgt  $C_i = (383,7 \pm 0,5) \cdot 10^{-6} \text{ F} \cdot \text{m}^{-2}$ . Sie wurde mit  $\epsilon_{r,\text{SiO}_2} = 3,9$  [82] nach

$$C_i = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot d^{-1}$$

berechnet. Die Struktur ist schematisch in Abb. 3.5-Mitte dargestellt.

Für die drehbeschichteten Proben, welche in Kapitel 7 diskutiert werden, wurden die gleichen Substrate, allerdings mit einer Siliziumoxidstärke von  $(104,6 \pm 0,8) \text{ nm}$  verwendet<sup>2</sup>.

<sup>1</sup>Mittels spektroskopischer Ellipsometrie von Dr. D. Lehmann bestimmt.

<sup>2</sup>Mittels spektroskopischer Ellipsometrie von Dr. P. Schäfer bestimmt.

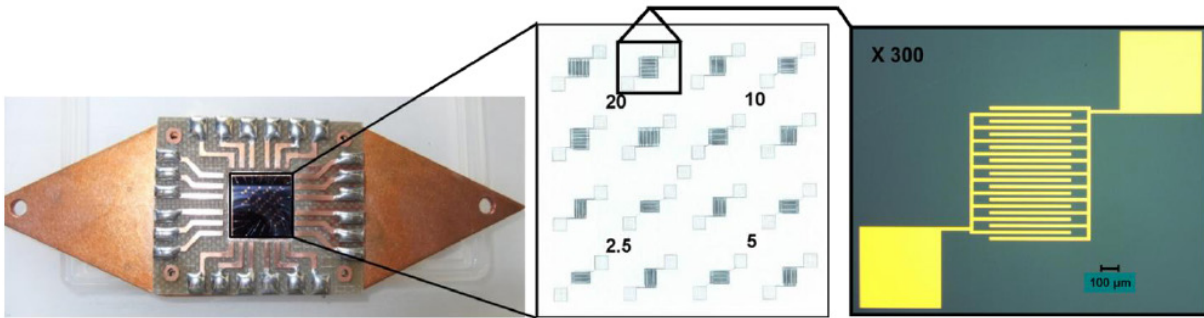


Abbildung 3.5: Links: Halterung inklusive OFET-Substrat zur Herstellung und Charakterisierung von mittels OMBD abgeschiedenen OFETs, Mitte: schematische Darstellung des  $(15 \cdot 15) \text{ mm}^2$  großen OFET-Substrates mit vorstrukturierten Goldelektroden (IPMS Fraunhofer) und rechts: optische Mikroskopieaufnahme der OFET Struktur mit einer Kanallänge von  $L = 20 \mu\text{m}$  (aus [83]).

Die dadurch veränderte Flächenkapazität  $C_i = (330 \pm 3) \cdot 10^{-6} \text{ F} \cdot \text{m}^{-2}$  wurde in den Berechnungen der OFET-Parameter berücksichtigt. Es können pro Substrat vier Strukturen gleicher Kanallängen und vier verschiedene Kanallängen untersucht werden. Die Substrate mit den insgesamt 16 Strukturen wurden vor allen Versuchen sorgfältig mit technischem Aceton und Ethanol im Wechsel gespült, wobei die Struktur um  $90^\circ$  gedreht wurde, um die Fingerstrukturen vollständig reinigen zu können. Abschließend wurden sie mit ultrareinem Wasser Typ 1 (spezifischer Widerstand von  $18,2 \text{ M}\Omega\text{cm}$ ), kurz *Milli Q*, gespült und die Substrate unter Stickstoff getrocknet.

Für die aufgedampften Proben wurden die Source- und Drainkontaktflächen mittels Drahtbonden<sup>3</sup> mit der Leiterplatte (Abb. 3.5-Links) auf dem Kupferblech elektrisch verbunden<sup>4</sup>. Von den 16 vorhandenen OFET-Strukturen wurden aus Platzgründen nur die außenliegenden 12 kontaktiert. Für die gesprühten OFETs wurde vor der elektrischen Charakterisierung das Halbleitermaterial durch vorsichtige mechanische Reinigung von den Kontaktflächen abgelöst, um einen optimalen elektrischen Kontakt zu gewährleisten.

### Topkontakttransistoren

Für die Topkontakt-OFETs wurden  $(21 \cdot 21) \text{ mm}^2$  Siliziumsubstrate<sup>5</sup> mit  $(100,4 \pm 0,1) \text{ nm}^1$  dickem thermischen Siliziumoxid<sup>6</sup> verwendet. Die resultierende Flächenkapazität beträgt damit  $C_i = (343,9 \pm 0,4) \cdot 10^{-6} \text{ F} \cdot \text{m}^{-2}$ . Der schematische Aufbau ist in Abbildung 3.6 dargestellt. Die Rückseite des Substrates ist mit einer Haftvermittlerschicht aus Chrom sowie Gold versehen<sup>7</sup>. Nach gründlicher Reinigung der Substrate für jeweils 5 min im Ultraschallbad

<sup>3</sup>Durchgeführt von P. Schwarz - Fraunhofer ENAS.

<sup>4</sup>Probenhalter entstand im Rahmen der Dissertation von Dr. I. Toader siehe [83].

<sup>5</sup>Zuschnitt durch Norbert Zichner - Zentrum für Mikrotechnologien, Technische Universität Chemnitz

<sup>6</sup>Dr. Christian Kaufmann - Zentrum für Mikrotechnologien, Technische Universität Chemnitz

<sup>7</sup>Dr. I. Toader - Halbleiterphysik, Technische Universität Chemnitz



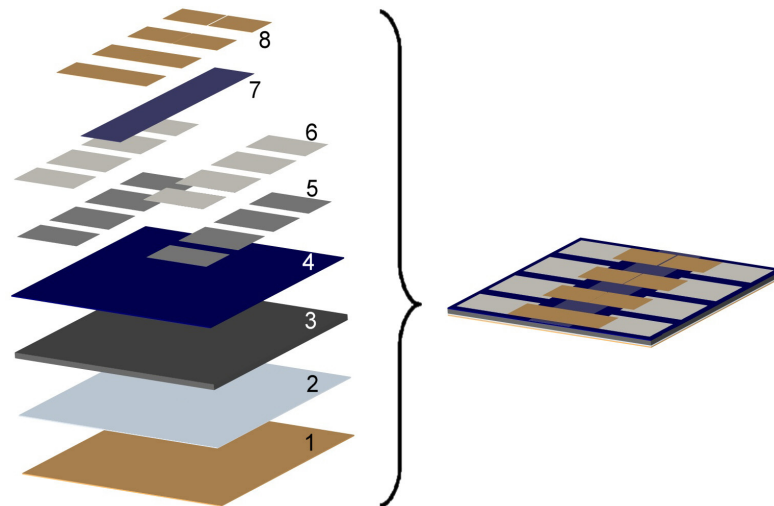


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung eines Topkontakt-OFETs: 1 - Gatekontakt aus Gold, 2 - Haftvermittlerschicht aus Chrom, 3 - Gateelektrode aus p-dotiertem Silizium (100), 4 - Gateisolator aus  $(100,4 \pm 0,1)$  nm dickem  $\text{SiO}_2$ , 5 -  $\text{CaF}_2$ -Schutzschicht, 6 - Silberkontakte, 7 - organische Schicht und 8 - Source- und Drainelektrode aus Gold (aus [84]).

in Aceton und Ethanol wurden in einer Vakuumanlage (B30.2 - VEB Hochvakuum Dresden mit  $p < 10^{-5}$  mbar) acht rechteckige Flächen mit einer  $\text{CaF}_2$ -Schutzschicht sowie Silber aus Wolframbooten bedampft (vgl. Abb. 3.6 Schritt 5 und 6). Die Fläche zwischen den rechteckigen Strukturen wurde anschließend wieder sorgfältig mit Aceton und Ethanol gereinigt. Nach dem Aufbringen der halbleitenden organischen Schicht (die Silberkontakte werden nicht beschichtet) wurden die Goldelektroden unter Verwendung eines Maskensystems (für Details siehe [84]) wieder in der B30.2 Vakuumanlage aufgedampft. Die resultierenden Kanallängen wurden anschließend mittels optischer Mikroskopie bestimmt. Die Kanalbreite ergibt sich aus dem Maskenlayout zu  $W = 3 \text{ mm}$  [83, 84].

## 3.2 Abscheideverfahren

In diesem Abschnitt werden die verwendeten Abscheidemethoden erläutert, beginnend mit der chemischen Anbindung von Octadecyltrichlorsilan (kurz OTS). Anschließend wird auf die Molekularstrahlbeschichtung (engl.: organic molecular beam deposition) eingegangen. Als dritte und wesentliche Beschichtungsmethode wird das Sprühverfahren erläutert. Begonnen wird dabei mit einem allgemeinen Überblick über den Stand der Forschung, speziell im Hinblick auf die Anwendung zur Herstellung von Bauelementen, Schichtbildungsmodelle und -eigenschaften. Anschließend wird die Funktionsweise der in dieser Arbeit verwendeten Ultraschalldüse erklärt sowie der Tropfendurchmesser für unterschiedliche Lösemittel unter Betrachtung zweier Modelle berechnet. Außerdem wird die Funktionsweise des Aufschleu-

derns näher erläutert und auf die Vor- und Nachteile gegenüber der Sprühbeschichtung eingegangen.

#### 3.2.1 Oberflächenmodifizierung mit OTS

Octadecyltrichlorsilan (OTS) wird zur Passivierung des Gateisolators  $\text{SiO}_2$  in OFETs verwendet, womit die Funktionsweise des Transistors verbessert werden kann [83–87]. Für die Anbindung der Silanmoleküle wird das  $\text{SiO}_2$  normalerweise mit Hilfe einer „Piranhalösung“ ( $\frac{2}{5}$  30%-ige Wasserstoffperoxid und  $\frac{3}{5}$  96%-ige Schwefelsäure) vorbehandelt (vgl. [83]), um die Hydroxylgruppendifichte zu erhöhen, was sich in einem kleinen Wasserkontaktwinkel von ( $< 10$ )° widerspiegelt. Voruntersuchungen haben allerdings gezeigt, dass diese Behandlung die Goldstrukturen auf den Substraten stark beschädigt. Daher wurden die gereinigten Substrate für mehr als 24 Stunden in kochendem *Milli Q* Wasser vorbehandelt, was ebenfalls zu einer höheren Hydroxylgruppendifichte führt, ohne die Goldstrukturen zu beschädigen. Anschließend wurden die Substrate mit *Milli Q* gespült, mit Stickstoff getrocknet und in Stickstoffatmosphäre für 40 Minuten in eine Lösung aus 16,3  $\mu\text{l}$  OTS in 20 ml wasserfreiem Toluol gelegt. Nachfolgend wurden die Substrate in wasserfreiem Toluol und in Dichlormethan für drei Minuten im Ultraschallbad gereinigt und final mit Ethanol und *Milli Q* gespült und unter Stickstoff getrocknet. Die erfolgreiche Anbindung des OTS wurde durch die Messung des Wasserkontaktwinkels von  $(102 \pm 2)^\circ$  nachgewiesen.

#### 3.2.2 Organische Molekularstrahlabscheidung

Die aufgedampften OFETs wurden in einer Vakuumkammer mittels organischer Molekularstrahlabscheidung (engl.: organic molecular beam deposition - OMBD) aus einer Knudsenzelle hergestellt (Abstand Knudsenzelle-Substrat  $\approx 70$  cm [83]). Unter Hochvakuumbedingungen ( $p \approx 2 \cdot 10^{-7}$  mbar) wurde die Abscheiderate mit einer kalibrierten Quarz-Mikrowaage in unmittelbarer Nähe zum Substrat protokolliert und die Schichtdicken anschließend mit spektroskopischer Ellipsometrie vermessen. Eine detaillierte Beschreibung der verwendeten Vakuumkammer kann der Dissertation von Dr. I. Toader entnommen werden [83]. Eine weitere Vakuumkammer, welche in Kapitel 4 angewendet wurde, unterscheidet sich nur im Abstand zwischen Knudsenzelle und Substrat, welche mit  $\approx 15$  cm kleiner ist.

#### 3.2.3 Sprühbeschichtung

Sprühbeschichtung wird z. B. für die Abscheidung von Farben und Lacken genutzt, welche u. a. als Korrosionsschutz dienen können. Durch geringeren technischen Aufwand beim Einsetzen von Sprühsystemen (z. B. an Luft oder unter Schutzgasatmosphäre) ist

diese Abscheidetechnik von Lösungen interessant für die Verarbeitung von organischen Materialien. Sie ermöglicht die großflächige Beschichtung von verschiedenen Substraten und ist damit für die industrielle Massenherstellung von Solarzellen [88], OLEDs [89, 90] und OFETs [8] geeignet. Besonders für Solarzellen eignen sich die sehr rauen Schichten gesprühter Filme, da sich durch Reflexion des Lichts an der rauen Oberfläche der Metallelektrode ein längerer Weg für das Licht ergibt [88]. Auch wurde bereits erfolgreich demonstriert, dass mittels Sprühbeschichtung vergleichbare Zellen fabriziert werden können wie mit Aufschleuderverfahren [91]. Allerdings ist die Materialverwertung sehr viel größer als bei dem Aufschleudern [92], mehrlagige Schichtstrukturen können durch vermindertes Anlösen bereits vorhandener Schichten hergestellt werden [93] und der Sprühprozess ist einfach skalierbar hin zu größeren Substraten [92].

Die ersten Solarzellen durch Sprühbeschichtung konnten 2007 hergestellt werden [91]. Bei der Sprühbeschichtung gibt es eine Reihe an Parametern, die es zu beachten und zu optimieren gilt. Daher wurden zahlreiche Untersuchungen bezüglich des Einflusses des Lösungsmittels [92], des Effektes von Temperaturbehandlung [90, 92, 93], dem Einfluss der Sprühparameter auf die Filmtopographie [90, 93] und der Reproduzierbarkeit [89] durchgeführt. Bekannt ist, dass eine höhere Dichte der Flüssigkeit  $\rho$  zu einer größeren mittleren Tropfendichte führt, dass eine hohe Viskosität einen Flüssigkeitsabbruch zur Folge hat, dass hohe Oberflächenspannungen Sprühnebel mit größeren Tropfen und verringertem Sprühwinkel produziert und dass Siedepunkt und Dampfdruck den Trocknungsprozess maßgeblich beeinflussen [8]. Dies gilt allerdings nur für die Druckluftzerstäubung. Bei der Ultraschallzerstäubung wird die Tropfengröße maßgeblich von anderen Parametern bestimmt und lediglich der Trocknungsprozess ist vergleichbar zur Druckluftzerstäubung.

Nach Vak *et al.* kann man die Sprühbeschichtung in drei Klassen einteilen: nasse, mittlere und trockene Abscheidung [91]. Die nasse Abscheidung entsteht, wenn der Abstand zwischen Düse und Substrat klein ist und führt zu inhomogenen Schichten ohne wirkliche Schichtdickenkontrolle [8]. Im trockenen Bereich verdampft das gesamte Lösungsmittel auf dem Weg zum Substrat und es bildet sich ein organisches Pulver [8]. In dem Zwischenbereich kommen die Tropfen noch so an, so dass ein teilweises Verschmelzen dieser stattfindet [8]. Damit können homogene Schichten geformt und die Dicke präzise kontrolliert werden [8]. Für Lösungsmittel mit niedrigem Siedepunkt ist dieser Übergangsbereich allerdings sehr klein und somit empfindlicher gegenüber Parameteränderungen, Umgebungseinflüssen und schwer reproduzierbar [8]. Die Substrattemperatur sollte für eine mittlere Abscheidung nahe der Siedetemperatur sein [8]. Die abgeschiedenen Filme zeichnen sich im Allgemeinen durch eine hohe Oberflächenrauheit aus ( $rms = 52 \text{ nm}$  [88, 91] bis typischerweise über  $100 \text{ nm}$  [8]).

Einige Veröffentlichungen sagen aus, dass Fehlstellen wie Löcher ein unvermeidlicher

Defekt der Sprühbeschichtung sind und unbeeinflusst von der Höhe der Schichtdicke [88]. Andere wiederum haben gezeigt, dass eine minimale Filmdicke von bspw. 350 nm benötigt wird, um eine geschlossene Schicht zu gewährleisten [89] bzw. jede Schicht lochfrei abgeschieden wird [90].

### Ultraschallzerstäubung

Der Vorteil von Ultraschallzerstäubung gegenüber anderen Sprühsystemen liegt in der effizienteren Energieumwandlung, geringem Impuls der Tropfen, der gleichförmigen Größenverteilung der Tropfen, dem Ausbleiben einer zweiten Zerstäubungsflüssigkeitsphase und der freien Wählbarkeit der Fließrate und des Gasdruckes [94]. Die Ultraschallsprühsysteme werden in zwei Kategorien unterschieden: Den gasbetriebenen Pfeifentyp und den elektrisch getriebenen Zerstäuber. Bei Letzterem werden die Ultraschallvibrationen beispielsweise piezoelektrisch erzeugt.

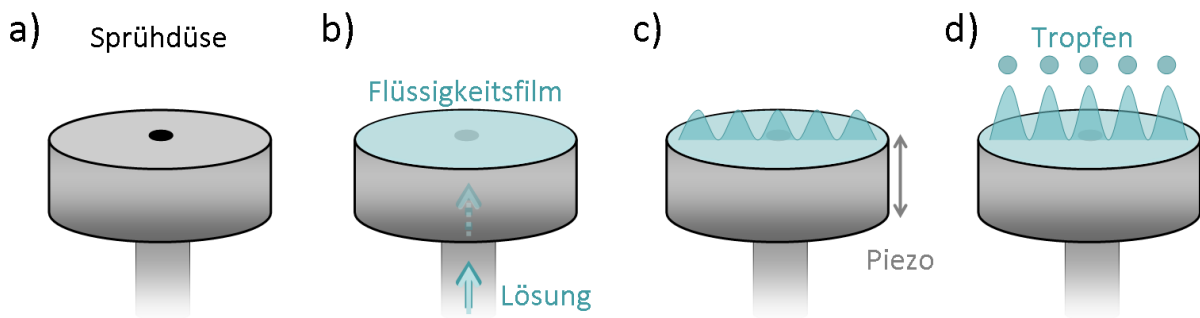


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung der Ultraschallzerstäubung für die Sprühbeschichtung (Eigene Darstellung in Anlehnung an [94]).

In Abbildung 3.7 ist die Zerstäubung mittels Ultraschall schematisch dargestellt. Durch eine Öffnung in der Düsenmitte gelangt die Flüssigkeit auf die Fläche der Düse (Abb. 3.7 b). Der Flüssigkeitsfilm ist sehr stabil, da jede Deformation des Filmes eine Vergrößerung der Oberfläche zur Folge hat und somit Kräfte umgelagert werden [94]. Dabei ist die Filmdicke direkt proportional zur Fließrate der Flüssigkeit [94, 95]. Die Düse wird nun piezoelektrisch in Vibration gebracht (Abb. 3.7 c) und abhängig von der angelegten Frequenz  $f$  bilden sich Oberflächenwellen im Flüssigkeitsfilm. Die Amplitude ist dabei entscheidend für die Tropfenbildung (Abb. 3.7 d). Um Tropfen herauszulösen, muss die Amplitude größer als

$$A_{\text{krit}} = \left( \frac{2 \cdot \eta}{\rho} \right) \left( \frac{\rho}{\pi \cdot \gamma \cdot f} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3.1)$$

sein [96]. Unterhalb dieser Amplitude findet keine Zerstäubung statt, da die Oberflächenwellen die rücktreibende Oberflächenspannung überwinden müssen [94]. Bei der Tropfenbildung

wirken Auftriebs-, Gravitations-, Reibungs-, Oberflächen-, träge oder dynamische Druckkräfte sowie viskose Kräfte [94]. Werden die von diesen Kräften verursachten Deformationen zu groß, formen sich Instabilitäten und Tropfen brechen aus dem Film heraus [94]. Die Fließrate der Flüssigkeit darf allerdings nicht größer sein als die Verschiebungsrate auf dem Ultraschallkopf, da es sonst zum Abperlen durch die wirkende Gewichtskraft kommt und größere Tropfen geformt werden [94]. Basierend auf der Kelvinschen Kapillargleichung [97] und da die Frequenz der schallgenerierte Kapillarwelle halb so groß ist wie die Anregungsfrequenz  $f$  [98], ergibt sich für die Kapillarwellenlänge  $\lambda$  [99]

$$\lambda = \left( \frac{8 \cdot \pi \cdot \gamma_L}{\rho \cdot f^2} \right)^{\frac{1}{3}}$$

mit der Oberflächenspannung  $\gamma_L$  und der Dichte der Flüssigkeit  $\rho$ . Die Kapillarwellenlänge verhält sich proportional zur Tropfengröße [99], wobei der Proportionalitätsfaktor abhängig vom verwendeten System ist. Von Lang *et al.* konnte der Tropfendurchmesser zu

$$D_L = 0,34 \cdot \lambda = 0,34 \cdot \left( \frac{8 \cdot \pi \cdot \gamma_L}{\rho \cdot f^2} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3.2)$$

bestimmt werden [99]. Diese Gleichung gilt allerdings nur, wenn die Viskosität und die Fließrate keinen Einfluss auf die Tropfengröße haben [94]. Der effektive Energietransfer findet über eine gute Kopplung der Flüssigkeit mit dem Ultraschallkopf statt und wird durch die Viskosität und der Fließgeschwindigkeit der Flüssigkeit im Falle der Zerstäubung beeinflusst. Um diesen Einfluss in der Beschreibung zu berücksichtigen, benötigt man wie für die Beschreibung anderer Zerstäubungsmethoden die Weberzahl  $We$  und Ohnesorgezahl  $Oh$ . Die Weberzahl ist eine Kenngröße für die Tropfenform und ermöglicht bei der Ultraschallzerstäubung die Bestimmung der maximal mögliche Fließrate, unterhalb welcher die Tropfengröße unabhängig von der Fließrate  $v_F$  ist. Sie wird nach

$$We = \frac{f \cdot v_F \cdot \rho}{\gamma_L} \quad (3.3)$$

bestimmt [94]. Bei dieser modifizierten Webergleichung wird die Frequenz  $f$  der Ultraschalldüse mit berücksichtigt. Die kritische Fließrate ergibt sich durch Umstellen der Gl. (3.3) für die Weberzahl  $We = 1$ . Auch die Ohnesorgezahl kann durch eine modifizierte Gleichung zur Beschreibung der Ultraschallzerstäubung genutzt werden. Dabei wird die Ultraschallamplitude  $A_{US}$ , welche das Wachsen der Instabilität bestimmt, berücksichtigt [94]:

$$Oh = \frac{\eta}{f \cdot A_{US}^2 \cdot \rho}$$

Die Viskosität  $\eta$  der Flüssigkeit wird ebenfalls einbezogen. Die Intensität der auf die Flüssigkeit übertragenen Ultraschalleistung wird durch die Zerstäubungsfläche bestimmt und in der Intensitätsnummer:

$$I_N = \frac{f^2 \cdot A_{US}^4}{v_{SL} \cdot v_F}$$

berücksichtigt [94]. Dabei ist  $v_{SL}$  die Schallgeschwindigkeit in Flüssigkeit und kann mit der Dichte und Kompressibilität  $\kappa$  der Flüssigkeit nach

$$v_{SL} = \frac{1}{\sqrt{\rho \cdot \kappa}} \quad (3.4)$$

berechnet werden. Mit diesen dimensionslosen Einheiten kann der Tropfendurchmesser nach Rajan und Pandit [94] in Abhängigkeit von der Fließgeschwindigkeit, der Ultraschallintensität und der Viskosität der Flüssigkeit bestimmt werden:

$$D_{RP} = \left( \frac{\pi \cdot \gamma_L}{\rho \cdot f^2} \right)^{\frac{1}{3}} \cdot \left[ 1 + A_{US} (We)^{\frac{2}{9}} \cdot (Oh)^{\frac{1}{6}} \cdot (I_N)^{\frac{1}{36}} \right]. \quad (3.5)$$

Für die Intensität des Ultraschalls  $I$  ergibt sich nach [94]

$$I = \frac{P}{A_N} = \frac{1}{2} \cdot \rho \cdot v_{SL} \cdot A_{US}^2 \cdot (2 \cdot \pi \cdot f)^2$$

mit der Piezoleistung  $P$  und der Düsenfläche  $A_N$ . Die Amplitude kann somit in Abhängigkeit von der angelegten Piezoleistung ermittelt werden:

$$A_{US} = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot f} \cdot \left( \frac{2 \cdot P}{A_N \cdot \rho \cdot v_{SL}} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (3.6)$$

Die Ergebnisse der zwei Gleichungen 3.2 und 3.5 wurden für die verwendeten Lösungen und optimierten Leistungen für eine Fließrate von  $v_F = 0,5 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$  berechnet und sind in Tabelle 3.2 gegenübergestellt.

Für die Ultraschallzerstäubung wurde im Rahmen dieser Arbeit ein ExactaCoat Inert System der SONO TEK Corporation mit einer Ultraschalldüse des Typs „Impact System“ verwendet. Das gesamte System befindet sich in einer ExactaCoat Inert Glovebox mit Stickstoffatmosphäre. Der Piezogenerator 8700-120 arbeitet mit einer fest eingestellten Frequenz von  $f = 120 \text{ kHz}$  und einer variablen Leistung von  $P = 1,6 \text{ W}$  bis  $5 \text{ W}$ . Der Düsendurchmesser ist  $1,016 \text{ mm}$  groß und hat eine zerstäubende Oberfläche von  $A = 0,64 \text{ cm}^2$ . Mit diesem System kann eine maximale Fließrate  $v_F = 20,9 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$  erzeugt werden. Unter der Sprühdüse ist eine Heizplatte positioniert, mit welcher Substrattemperaturen zwischen  $T_S = 30^\circ\text{C}$  und  $T_S = 250^\circ\text{C}$  eingestellt werden können. Die Sprühlösung wird mit

Lösungs- mittel	Leistung $P / W$	Kompress. $\kappa / \frac{1}{\text{GPa}}$	Schallgeschw. $v_{\text{SL}} / \frac{\text{m}}{\text{s}}$	Tropfendurchmesser		Faktor $k$
				$D_{\text{L}} / \mu\text{m}$	$D_{\text{RP}} / \mu\text{m}$	
Chlorbenzol	5	0,752	1096,61	12,70	18,67	1,47
Chloroform	5	1,0370	807,52	10,70	15,74	1,47
Tetralin	-	0,607 <sup>a</sup>	1469,29 <sup>a</sup>	13,30	19,56	1,47
Toluol	0,5	0,900	1135,14	13,02	19,14	1,47

Tabelle 3.2: Gegenüberstellung der optimierten Leistung  $P$ , der Kompressibilität  $\kappa$  (aus [81]) und der daraus nach Gl. (3.4) berechneten Schallgeschwindigkeit  $v_{\text{SL}}$  für die in dieser Arbeit verwendeten Lösungsmittel. Die Tropfendurchmesser  $D_{\text{L}}$  wurden nach dem Modell (Gl. (3.2)) von Lang [99] und mit der Fließrate von  $v_{\text{F}} = 0,5 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$  nach der Theorie von Rajan und Pandit ( $D_{\text{RP}}$  nach Gl. (3.5)) [94] berechnet. Für die Durchmesser ergibt sich folgender Zusammenhang:  $D_{\text{L}} \cdot k = D_{\text{RP}}$ . <sup>a</sup> ist der [100] entnommen.

gasdichten Spritzen der Hamilton Company (USA) ( $V_{\text{max}} = 10 \text{ ml}$ ) über Teflonleitungen zur Sprühdüse geleitet.

### 3.2.4 Drehbeschichtung

Für die Herstellung dünner Filme wurde die Drehbeschichtung (engl.: spin coating) verwendet. Hierfür wurden nach Reinigung der Substrate und gegebenenfalls anschließender Oberflächenbehandlung 20  $\mu\text{l}$  Lösung auf das im Drehbeschichter fixierte Substrat getropft. Bei dem verwendeten Gerät handelt es sich um ein Spincoater WS-400BZ-6NPP/LITE der Laurell Technologies Corporation. Die Prozessparameter wurden durch verschiedene Versuche so optimiert, dass homogene und reproduzierbare Filme hergestellt werden konnten.

Die in Kapitel 7 diskutierten PDI8-CN<sub>2</sub>-OFETs wurden aus einer 5 mg/ml Chloroformlösung mit einer Beschleunigung von 500 rpm  $\cdot$  s<sup>-1</sup> und einer Drehgeschwindigkeit von 1500 rpm für 30 s hergestellt. Abschließend wurden die Strukturen auf einer Heizplatte für eine Stunde bei 100 °C geheizt. Die hier angewendete Oberflächenmodifizierung wurde durch den Transfer der gereinigten OFET-Substrate vor der Drehbeschichtung in kochendes Milli Q für verschiedene Zeitspannen (0 bis 60 min) durchgeführt.

## 3.3 Angewendete Untersuchungsmethoden

Die mit den eben beschriebenen Abscheideverfahren hergestellten OFETs wurden mit verschiedensten Methoden untersucht. In diesem Abschnitt werden die angewendeten Untersuchungsmethoden und die Datenanalyse erläutert, sofern sie noch nicht beschrie-

ben wurden. Begonnen wird mit der Oberflächencharakterisierung des Substrates mittels Kontaktwinkelmessungen. Anschließend werden optische Methoden wie die Mikroskopie, inklusive der Analyse des Bedeckungsgrades, sowie die Polarisationsmikroskopie erläutert. Außerdem wird das verwendete Ramansystem zur Identifizierung der organischen Kristalle erklärt. Die speziell bei aufgeschleuderten und aufgedampften Filmen Anwendung findende Rasterkraftmikroskopie wird mit einer ausführlichen Schilderung der Korngrößenbestimmung beschrieben. Abschließend wird das System zur elektrischen Charakterisierung der hergestellten OFETs vorgestellt.

#### 3.3.1 Kontaktwinkelmessungen

Für die Bestimmung der Oberflächenenergien wurden die statischen Kontaktwinkel für Wasser (*Milli Q*) sowie Diiodmethan (Reinheit > 98%, MERCK KGaA, Deutschland) mit einem OCA20 Kontaktwinkelmeter der Firma Data Physics Instruments GmbH gemessen. Die Tropfengröße wurde dabei mit  $0,2 \mu\text{l}$  konstant gehalten und die Kontaktwinkel jeweils auf nicht mit Gold bedeckten Flächen des Substrates gemessen. Um eventuelle lokale Inhomogenitäten der Substratoberfläche herausmitteln zu können, wurden die Messungen an mindestens 10 verschiedenen Stellen durchgeführt. Die gleiche Verfahrensweise zur Bestimmung des Wasserkontaktwinkels wurde auch zum Nachweis der erfolgreichen OTS-Anbindung angewendet.<sup>8</sup>

#### 3.3.2 Optische Mikroskopie und Bedeckungsgrad

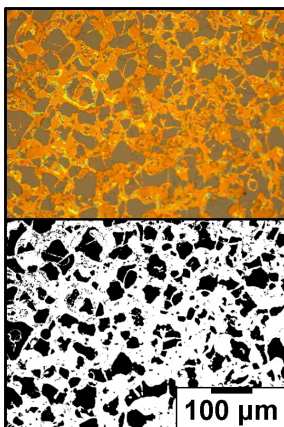


Abbildung 3.8: Repräsentative optische Mikroskopieaufnahme mit 20ig facher Vergrößerung und das binarisierte Bild eines gesprühten PCBM-Film aus P-SP03 in Tab. 8.1.

Die optischen Untersuchungen wurden mit einem optischen Reflexionsmikroskop DFC 480 von Leica Microsystems (Deutschland) der „Chemische Physik“ Arbeitsgruppe von Prof. Magerle durchgeführt. Für die Bestimmung der Bedeckungsgrade wurde jedes optische Bild unter Verwendung von Wolfram Mathematica farbsepariert und binarisiert. Damit entsteht ein Bild mit nur schwarzen (entsprechen dem Substrat) und weißen Flächen (entsprechen dem organischen Material), siehe Abb. 3.8. Die besten Ergebnisse (Vergleich optisches und binarisiertes Bild) wurden durch das Extrahieren des Helligkeitswertes des HSB-Farbraumes erhalten. Der Schwellwert für die sich anschließende

---

<sup>8</sup>Messungen durchgeführt von T. Päßler.



schwarz/weiß-Separation wurde automatisch von der „Binarize“-Funktion von Mathematica (Dokumentation als „Otsu’s cluster variance maximization method“) bestimmt. Das Verhältnis der schwarzen und weißen Gesamtfläche entspricht somit der Bedeckung des Substrates, d. h. ein vollständig geschlossener Film entspricht einer 100 %-igen Bedeckung.<sup>9</sup>

### 3.3.3 Polarisationsmikroskopie

Für die Identifizierung kristalliner Bereiche wurde das oben beschriebene Mikroskop mit Polarisationsfilter verwendet. Der schematische Lichtverlauf ist in Abb. 3.9 dargestellt. Ein ausgewählter Wellenlängenbereich wird mit einem entsprechenden Bandpassfilter eingestellt und auf die Probe gelenkt. Der reflektierte Strahl wird über einen Polarisator gefiltert und mit einer Kamera aufgenommen. Die so erhaltenen polarisationsaufgelösten Bilder wurden mittels der Open-Source Software „Gwyddion“ (Petr Klapetek, David Necas) eingelesen, auf die Aufnahme ohne Polarisationsfilter skaliert und anschließend analysiert. Ein Beispiel ist in Abb. 3.10 für einen TIPS-Pentacen-OFET mit der Kanallänge  $L = 20 \mu\text{m}$  dargestellt. Für die weitere Analyse wurden kristalline Bereiche einzeln betrachtet und für unterschiedliche Polarisationswinkel die Intensitäten bestimmt. Für jeden Polarisationswinkel und für jeden kristallinen Bereich wurden die Intensitäten über den gesamten Kristall bestimmt und gemittelt, um so den statistischen Fehler zu ermitteln. Für jeden Bereich wurde die Normierung auf die Maximalintensität der Position aus der Aufnahme ohne Polarisationsfilter durchgeführt. Anschließend wurden die Messergebnisse mit einem Sinus der Periode  $180^\circ$  angepasst. Neben der Kristallinität korreliert das Signal auch mit der Schichtdicke. Daher kann kein Vergleich der verschiedenen Probenstellen, der Amplitude oder der Phasenverschiebung durchgeführt werden. Die Polarisationsmikroskopie dient primär dem Nachweis kristalliner Bereiche. Nur für kristalline Bereiche ist ein sinusförmiger Verlauf der Polarisationsabhängigkeit zu erwarten.

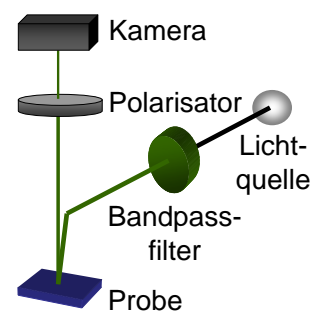


Abbildung 3.9: Schematische Darstellung des Lichtverlaufes in einem Mikroskop mit Bandpassfilter und Polarisator.

### 3.3.4 Ramanspektroskopie

Für die Untersuchung der inelastischen Streuung der gesprühten TIPS-Pentacen-Filme wurde ein LabRam HR800 Konfokalmikro-Ramansystem verwendet. Es ermöglicht für TIPS-Pentacen nach [67] die Unterscheidung kristalliner und amorpher Bereiche. Es wurde ein Laser der Wellenlänge  $\lambda_L = 514,7 \text{ nm}$  mit einem 100x Objektiv verwendet. Dabei wurde

<sup>9</sup>Bildanalyse optimiert und durchgeführt von Dr. D. Lehmann.

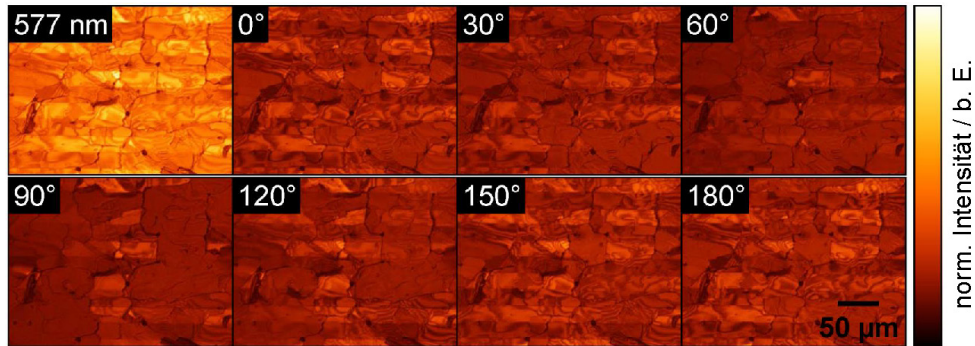


Abbildung 3.10: Polarisationsaufnahmen eines Lichtmikroskops mit Bandpassfilter ( $(577 \pm 10)$  nm) und 50-facher Vergrößerung für keinen Polarisationsfilter (erste Aufnahme links oben) und für verschiedene Polarisationswinkel von  $0^\circ$  bis  $180^\circ$  eines gesprühten TIPS-Pentacen OFETs aus  $8 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$  Tetralin/Toluollösung mit einer Kanallänge von  $L = 20 \mu\text{m}$  normiert auf die erste Aufnahme ohne Polarisationsfilter.

die Laserleistung mit zwei Filtern auf eine resultierende Laserleistung auf der Probe von  $P_L \approx 135 \mu\text{W}$  bzw.  $P_L \approx 17 \mu\text{W}$  abgeschwächt. Für die Analyse der Bandpositionen wurde die Software Labspec 5.0 verwendet.<sup>10</sup>

### 3.3.5 Rasterkraftmikroskopie und Korngröße

Ein Rasterkraftmikroskop (engl. atomic force microscope - AFM) (Level AFM) der Firma Anatec Instruments AG wurde für die Topographieuntersuchungen verwendet. Dabei wurde der Nichtkontaktmodus (beschrieben im Detail in [101]) verwendet. Anhand der Topographieaufnahmen konnten Aussagen über die Rauheit (engl.: root-mean-square – rms) der mittels verschiedener Methoden abgeschiedener organischer Schichten getroffen werden. Allerdings beschränken sich die Topographieaufnahmen meist auf aufgedampfte oder aufgeschleuderte Filme, da die gesprühten Schichten durch ihre hohe Filmdicke und Oberflächenrauheit ungeeignet für AFM Untersuchungen sind.

Anhand der erhaltenen Topographieaufnahmen konnten neben der Rauheit auch quantitative Aussagen über Korngrößen abgeschiedener Schichten getroffen werden. So werden z.B. im Rahmen dieser Arbeit die Korngrößen aufgeschleuderter PDI8-CN<sub>2</sub>-Filme anhand der aufgenommenen Topographie analysiert. Hierfür wurde das Programm WSxM 5.0 Develop 3.0 verwendet [102]. Die Auswertungsschritte sind für eine Probe exemplarisch in Abb. 3.11 dargestellt. Für eine gute Vergleichbarkeit wurden Topographieaufnahmen mit einem Scanbereich von  $(10 \times 10) \mu\text{m}^2$  und  $(512 \times 512)$  Pixel<sup>2</sup> von PDI8-CN<sub>2</sub>-Film mit sichtbaren Source- und Drainelektroden verwendet (Abb. 3.11 (a) ) und aus dem Kanalbereich ein  $(4,5 \times 4,5) \mu\text{m}^2$  Bereich vergrößert (Abb. 3.11 (b) ). Die Korngrößen wurden anschließend mit der „Flooding“-Funktion der Software bestimmt (Abb. 3.11 (d) ). Der hierfür benötigte

<sup>10</sup>Mit Unterstützung von M. Sc. J. Kalbacova und Dr. O. Gordan.

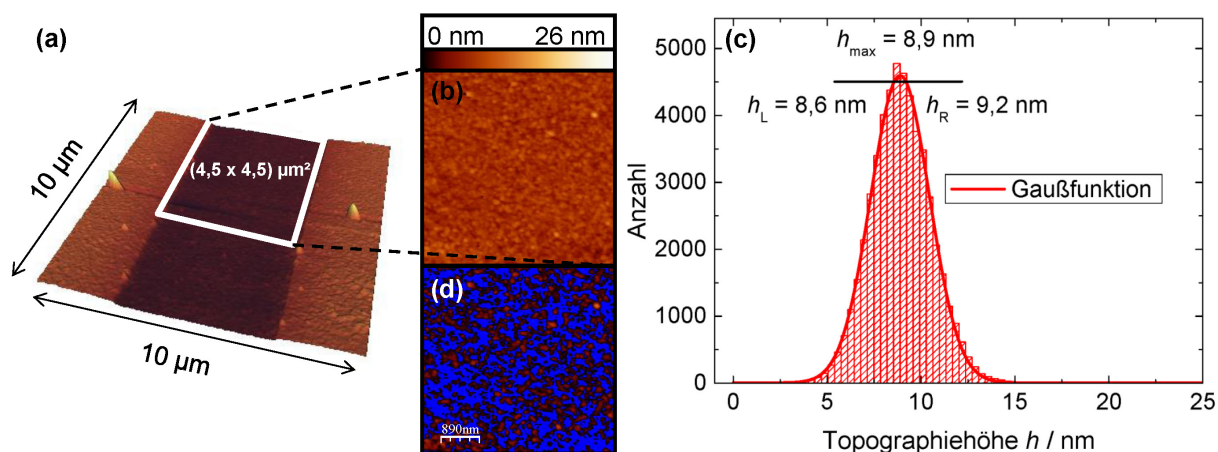


Abbildung 3.11: Rasterkraftmikroskopische Bestimmung der Korngröße: (a) Aus einer  $(10 \times 10) \mu\text{m}^2 / (512 \times 512) \text{Pixel}^2$  Topographieaufnahme (Beispiel für einen PDI8-CN<sub>2</sub>-Film auf 30 min gekochtem Substrat) wird (b) die Topographie des PDI8-CN<sub>2</sub>-Films auf SiO<sub>2</sub> für einen jeweils  $(4,5 \times 4,5) \mu\text{m}^2$  großen Bereich extrahiert, (c) anschließend das Histogramm der Topographie mit einer Gaußfunktion inklusive Vertrauensbereich angepasst und der Schwellwert  $h = (8,9 \pm 0,3) \text{ nm}$  bestimmt und (d) die Topographie anhand des bestimmten Schwellwerts  $h$  markiert und analysiert.

Schwellwert wurde für alle Proben mit Hilfe eines Höhenhistogramms, welches durch eine Gaußfunktion angepasst wurde, bestimmt (Abb. 3.11 (c)). Das sich ergebende Maximum diente dabei als Schwellwert (mit einem Vertrauensbereich von 2%). Außerdem wurde bei der Bestimmung der Korngrößen für alle Topographienaufnahmen eine konstante minimale Korngröße ( $240 \text{ nm}^2$ ) gewählt.

### 3.3.6 Elektrische Charakterisierung organischer Bauelemente

Die präparierten OFETs wurden nach der Abscheidung des organischen Materials elektrisch charakterisiert. Um einen guten elektrischen Kontakt für die aus Lösung hergestellten Bauelemente gewährleisten zu können, wurden die Kontakte zunächst mittels geeignetem Lösungsmittel und einem dünnen Holzstab unter einem Mikroskop mechanisch von dem Material befreit. Für die aufgedampften OFETs fällt dieser Präparationsschritt weg, da die elektrischen Kontakte mittels Drahtbonden vor der organischen Schichtabscheidung angebracht wurden (siehe Abschnitt 3.1.6). Die elektrische *ex situ* Kontaktierung der Source- und Drainkontaktflächen wurde mit einer HP Messbox mit Mikropositioniersystem über Metallspitzen gewährleistet. Der Gatekontakt wurde für die *in situ* wie auch *ex situ* Messungen mit Silberleitlack gewährleistet und wird stets auf Massenpotential gehalten. Die Drainspannung  $U_D$  wird durch das Anlegen zweier Spannungen an den Topkontakten, einer Gatesource-

( $U_{GS}$ ) und einer Gatedrainspannung ( $U_{GD}$ ), erreicht [84]:

$$U_D = U_{GS} - U_{GD} . \quad (3.7)$$

Der Strom wird an der Source- und Drainelektrode gemessen, wodurch eventuelle Leckströme durch den Gateisolator detektiert werden können. Die Spannungsversorgung sowie die Strommessung werden mit einem computergesteuerten Keithley 6517B SMU gesteuert. Der Softwarecode wurde hierfür mit Python programmiert<sup>11</sup>. Damit werden die Ausgangs- und Transferkennlinien der OFETs aufgenommen<sup>12,13,14</sup> und, wie bereits in Abschnitt 2.3.2 ausführlich beschrieben, analysiert.

---

<sup>11</sup>In Zusammenarbeit mit Dr. P. Schäfer und B. Sc. D. Bülz.

<sup>12</sup>Messungen für MnPc-OFETs teilweise mit Dipl.-Ing. M. Ludemann und M. Sc. D. Solonenko durchgeführt.

<sup>13</sup>Messungen für TIPS-Pentacen-OFETs teilweise von H. Schwarz und R. Schott durchgeführt.

<sup>14</sup>Messungen für PDI8-CN<sub>2</sub>-OFETs teilweise von T. Päßler durchgeführt.

# 4 Charakterisierung aufgedampfter MnPc-OFETs

Mittels OMBD abgeschiedene MnPc-OFETs wurden wie in Kapitel 3.2.2 und 3.1.6 beschrieben hergestellt und charakterisiert. Die elektrische Charakterisierung<sup>1</sup> der MnPc-OFETs wird zuerst in Vakuum (*in situ*) diskutiert und damit die Ladungsträgerbeweglichkeiten sowie Kontaktwiderstände bestimmt. Anschließend wird der Temperatureinfluss<sup>2</sup> sowie der Lufteinfluss auf die Transistorfunktionsweise untersucht. Nach dem Ausschleusen der Probe wurde die Topographie der abgeschiedenen Schichten mittels AFM vermessen und die Schichtdicken mittels spektroskopischer Ellipsometrie<sup>3</sup> bestimmt. Dabei wurden MnPc-OFETs mit zwei verschiedenen Schichtdicken  $d = (3,5 \pm 0,3) \text{ nm}$  und  $(21,7 \pm 1,3) \text{ nm}$  näher charakterisiert.

## 4.1 *In situ* DC Charakterisierung

Die elektrische Charakterisierung der Transistoren wurde für den p- sowie n-typischen Transport durchgeführt. Erstmals konnte so für einen MnPc-OFET ambipolarer Transport beobachtet und untersucht werden.

Es ist bekannt, dass sich das Transistorverhalten mit steigender Schichtdicke  $d$  verbessert bis ein Sättigungsverhalten auftritt [83], da der Ladungstransport in OFETs maßgeblich von den ersten Moleküllagen dominiert wird [37]. Deshalb wurde während der Schichtabscheidung der Stromfluss durch eine OFET-Struktur mit der Kanallänge von  $L = 20 \mu\text{m}$  aufgenommen, um den Sättigungspunkt zu bestimmen und gleichzeitig die optimale Schichtdicke für MnPc-OFETs zu ermitteln. Abbildung 4.1 a) zeigt den gemessenen Drainstrom bei konstanter Drain- und Gatespannung. Für die ersten  $d \approx 2 \text{ nm}$  ist kein merklicher Stromanstieg zu verzeichnen. Grund hierfür ist die unterschiedliche Adhäsion von MnPc-Molekülen auf Metallen und Isolatoren [103]. Die Moleküle adsorbieren bevorzugt auf Metalloberflächen und erst nach dem Ausbilden der ersten Moleküllage auf Metall adsorbieren MnPc-Moleküle auf Isolatoren [103]. Erst nach einer minimalen Anzahl von Molekülen auf dem  $\text{SiO}_2$  bil-

<sup>1</sup>Messungen in Zusammenarbeit mit Dipl.-Ing. M. Ludemann und M. Sc. D. Solonenko.

<sup>2</sup>Temperaturmessung in Zusammenarbeit mit B. Sc. D. Bülz und Dipl.-Ing. A. Fechner.

<sup>3</sup>Spektroskopische Ellipsometrie und Schichtdickenbestimmung von Dr. D. Lehmann durchgeführt.

#### 4 Charakterisierung aufgedampfter MnPc-OFETs

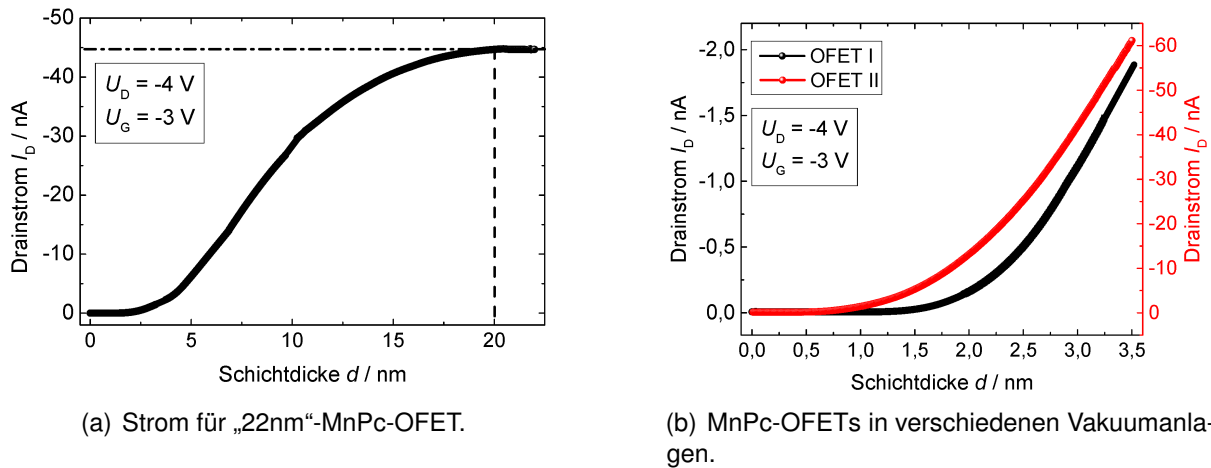


Abbildung 4.1: Drainstrom in Abhängigkeit von der abgeschiedenen Schichtdicke bei konstanten Spannungen  $U_D$  und  $U_G$  im p-leitenden Bereich (kalibriert mit der Frequenzverschiebung der Quarz-Mikrowaage) für MnPc-OFETs der Kanallänge  $L = 20 \mu\text{m}$ : (a) Zeigt den Stromverlauf bis zur Sättigung für einen MnPc-OFET mit einer finalen Schichtdicke von  $d = (21,7 \pm 1,3)$  nm und (b) zeigt den Vergleich mit einem in einer anderen Kammer abgeschiedenen MnPc-OFET (OFET-II) mit einer finalen Schichtdicke von  $d = (3,5 \pm 0,3)$  nm, wobei die Aufwachsraten mit  $(0,21 \pm 0,01) \text{ Hz} \cdot \text{min}^{-1}$  und  $(0,295 \pm 0,005) \text{ Hz} \cdot \text{min}^{-1}$  vergleichbar sind.

den sich geschlossene Pfade im Kanal aus und es kann ein Stromfluss detektiert werden. Für die MnPc-OFETs, deren repräsentativer schichtdickenabhängiger Stromverlauf in Abb. 4.1 (a) dargestellt ist, wurde eine Sättigung des Stroms für eine MnPc-Schichtdicke von  $d_{\text{opt}} = (20 \pm 1) \text{ nm}$  festgestellt. Das Aufdampfen wurde nach deutlichem Sättigungsverhalten des Stroms bei einer finalen Schichtdicke von  $(21,7 \pm 1,3) \text{ nm}$  beendet. Daher werden diese MnPc-OFETs im Folgenden als „22nm“-MnPc-OFETs bezeichnet. Ein weiterer MnPc-OFET wurde in einer anderen Vakuumkammer hergestellt. Die Stromverläufe für die zwei verschiedenen Abscheidungen sind in Abb. 4.1 (b) gegenübergestellt. Die finale Schichtdicke für den MnPc-OFET-II beträgt  $d = (3,5 \pm 0,3) \text{ nm}$  und entspricht damit  $< 20\%$  der optimalen Schichtdicke (Sättigungsverhalten des Stroms). Dieser MnPc-OFET wird zukünftig als „4nm“-MnPc-OFET bezeichnet. Für den „4nm“-MnPc-OFET fällt ein früher einsetzender und generell höherer Strom auf. Da die verwendeten Substrate, die Abscheiderate sowie der Druck bei beiden OMBDs vergleichbar waren, ist der Grund für diese Abweichung in dem Abstand zwischen der Knudsenzelle und dem Substrathalter zu suchen. Der „4nm“-MnPc-OFET wurde in einer Vakuumkammer hergestellt, in welcher der Abstand zwischen Knudsenzelle und Substrat nur ca. 15 cm beträgt. Der Abstand ist in der Kammer für den „22nm“-MnPc-OFET mit  $\approx 70 \text{ cm}$  sehr viel größer [83]. Der zusätzliche Wärmeeintrag durch den geringeren Abstand bei der „4nm“-MnPc-Probe beeinflusst die Substrattemperatur und damit auch das Wachstum der MnPc-Schicht. Ein erheblicher Einfluss der Substrat-

temperatur auf Pc-Filme und deren Kristallwachstum konnte in CuPc-OFETs [104] und für verschiedene MPcs auf Kupferoberflächen [105] gezeigt werden. Für andere OFETs konnte mit erhöhter Substrattemperatur eine Verbesserung der Beweglichkeiten um drei Größenordnungen erreicht werden [106]. Der qualitative Verlauf des Drainstroms bleibt davon unbeeinflusst.

## Löchertransport

Die mittels OMBD hergestellten MnPc-OFETs wurden *in situ* elektrisch charakterisiert. Zunächst wird der Löchertransport charakterisiert. Die repräsentativen Ausgangs- und Transferkennlinien sind für den „22nm“-MnPc-OFET in Abb. 4.2 (a) bzw. (b) für eine Kanallänge  $L = 10 \mu\text{m}$  dargestellt. Die Transferkennlinie wurde dabei u. a. bei einer Drainspannung von

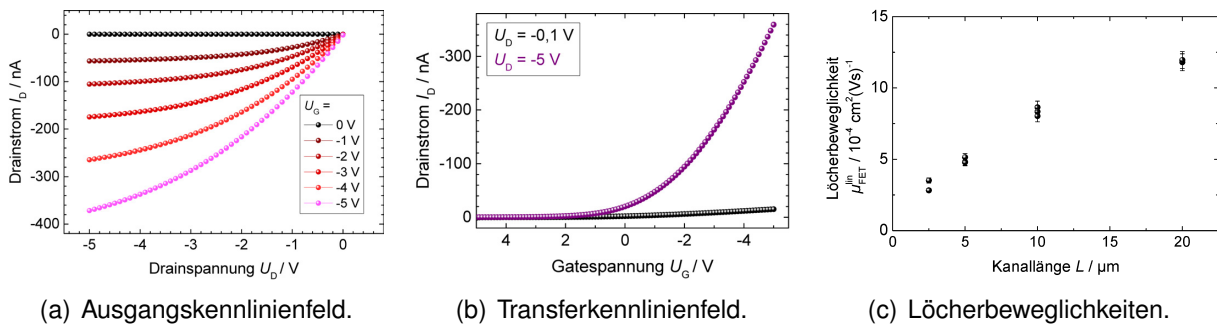


Abbildung 4.2: Repräsentative (a) Ausgangs- und (b) Transferkennlinien für einen aufgedampften „22nm“-MnPc-Bottomkontakt-OFET mit einer Kanallänge von  $L = 10 \mu\text{m}$  und (c) die daraus für alle Strukturen ( $L = 2,5, 5, 10, 20 \mu\text{m}$ ) ermittelten Löcherbeweglichkeiten in Abhängigkeit von der Kanallänge. Die Messungen wurden *in situ* bei einem Kammerdruck von  $p = 7,2 \cdot 10^{-8}$  mbar durchgeführt.

$U_D = -0,1 \text{ V}$  aufgenommen, um die in 2.3.2 diskutierte Auswertemethode anzuwenden. Mit Gleichung (2.1) konnten so die Löcher(feldeffekt)beweglichkeiten für alle Strukturen ermittelt werden. Sie sind in Abb. 4.2 (c) in Abhängigkeit von der Kanallänge dargestellt. Für die Kanallänge  $L = 20 \mu\text{m}$  ergibt sich die gemittelte Löcher(feldeffekt)beweglichkeit zu  $\mu_{\text{h-FET}}^{\text{lin}} = (1,21 \pm 0,04) \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$ . Der Fehler ergibt sich aus der Standardabweichung, welche für alle Strukturen gleicher Kanallänge sehr gering ist. Für die kleinste Kanallänge von  $L = 2,5 \mu\text{m}$  sind Abweichungen für die verschiedenen Strukturen am größten. Ein ähnliches Verhalten wurde auch für OFETs mit anderen organischen Materialien für diese Bottomkontakt-Substrate beobachtet und auf mögliche Verunreinigungen, die trotz sorgfältigem Reinigen nicht aus den kleinsten Strukturen beseitigt werden konnten, zurückgeführt [83].



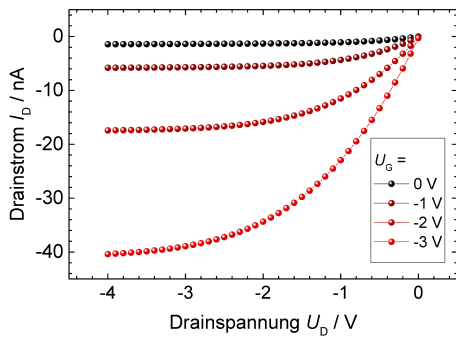


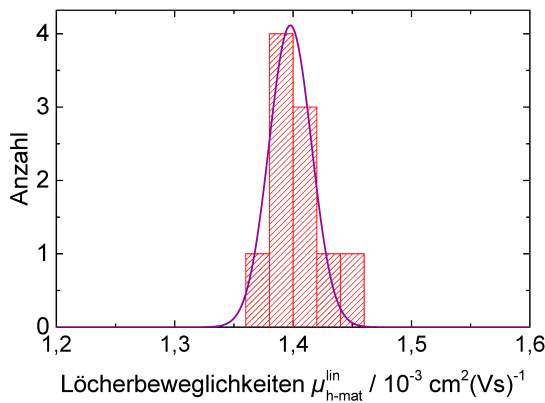
Abbildung 4.3: Ausgangskennlinien für einen aufgedampften „4nm“-MnPc-OFET mit der Kanallänge  $L = 20 \mu\text{m}$ .

Für den „4nm“-MnPc-OFET, welcher mit geringem Abstand zwischen Knudsenzelle und Substrat hergestellt wurde, sind die Ausgangskennlinien in Abb. 4.3 dargestellt. Anhand der Transferkennlinie (nicht gezeigt) konnte die Löcher(feldeffekt)beweglichkeit zu  $\mu_{\text{FET}}^{\text{lin}} = (3,9 \pm 0,2) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$  bestimmt werden. Die Ladungsträgerbeweglichkeit liegt damit eine Größenordnung unter der des „22nm“-MnPc-OFETs, da die MnPc-Schicht weniger als 20 % der zuvor bestimmten optimalen Schichtdicke beträgt. Für höhere Schichtdicken von MnPc-OFETs, aufgedampft bei einer höheren Substrattemperatur, sind größere Ladungsträgerbeweglichkeiten zu erwarten<sup>4</sup>. Da im Rahmen der Untersuchung des „4nm“-MnPc-OFETs nur eine Kanallänge gemessen werden konnte, können keine weiteren Aussagen, z. B. zum Kontaktwiderstand, getroffen werden.

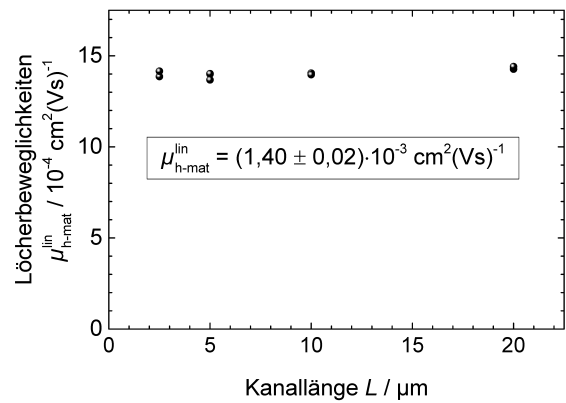
Die für die „22nm“-MnPc-OFETs in Abb. 4.2 (c) zu erkennende ansteigende Löcher(feldeffekt)beweglichkeit mit zunehmender Kanallänge ist ein deutlicher Hinweis auf vorhandene Kontaktwiderstände bzw. Potenzialbarrieren an den Elektroden [43, 44], welche bei kleineren Kanallängen einen größeren Einfluss haben und damit die Feldeffektbeweglichkeit beeinflussen. Die Bestimmung des Kontaktwiderstands wurde bereits in Kapitel 2.3.3 diskutiert und ausführlich beschrieben. Der ermittelte Kontaktwiderstand beträgt  $R_{\text{Kontakt}} = (3,3 \pm 0,6) \text{ M}\Omega$  und ist damit vergleichbar mit dem in CoPc-OFETs und eine Größenordnung größer als für CuPc und  $\text{F}_{16}\text{CuPc}$  (mit den gleichen vorstrukturierten Substraten) [83]. Durch die verschiedenen Oberflächen, welche an den Elektrodenkanten aufeinandertreffen (Gold/ $\text{SiO}_2$ ) und die unterschiedliche Adhäsion von MnPc-Molekülen auf Metall- und Isolatoroberflächen [103], ist es wahrscheinlich, dass sich die Moleküle verschieden orientieren. Es ist bekannt, dass MnPc-Moleküle auf Goldoberflächen liegend adsorbieren [107]. Von CuPc-Filmen ist bekannt, dass sich die Moleküle auf nativen Siliziumoxid nahezu senkrecht zum Substrat anordnen, wobei Oberflächenmodifikationen und Rauheit die Orientierung der Moleküle drastisch ändern können [108, 109]. Die Orientierung der Moleküle beeinflusst den Ladungstransport maßgeblich, da die  $\pi$ -Orbitale in einer „stehenden“ Molekülorientierung ( $90^\circ$  zum Substrat) parallel zum Kanal überlappen können. In einer liegenden Orientierung sind die für den Ladungstransport verantwortlichen  $\pi$ -Orbitale hingegen senkrecht zur Stromflussrichtung ausgerichtet und führen damit zu geringeren Feldeffektbeweglichkeiten. Eine drastische Orientierungsänderung an der Grenzfläche zwischen Gold und  $\text{SiO}_2$  wird

<sup>4</sup>Ausgehend von 5 % des Sättigungsstroms bei 20 % der optimalen Schichtdicke ergibt sich  $\mu_{\text{h-FET}}^{\text{lin}} \approx 8 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$ .





(a) Histogramm über alle Kanallängen.



(b) Kontaktwiderstandsfreie Beweglichkeiten über Kanallänge.

Abbildung 4.4: Kontaktwiderstandsfreie Löcherbeweglichkeiten aufgedampfter „22nm“-MnPc-OFETs unterschiedlicher Kanallängen. (a) zeigt das Histogramm über alle Strukturen angepasst mit einer Gaußfunktion, (b) stellt die kontaktwiderstandsfreien Löcherbeweglichkeiten über den verschiedenen Kanallängen dar.

zusätzliche Barrieren schaffen und könnte den im Vergleich zu anderen OFETs relativ hohen Kontaktwiderstand erklären. Für CoPc wurde ein anderes Adsorptionsverhalten auf Gold beobachtet als für CuPc [110], was die Ähnlichkeit der Kontaktwiderstände zwischen CoPc- und MnPc-OFETs, welche eine Größenordnung über den von CuPc-OFETs liegt, erklären kann.

Unter Berücksichtigung des Kontaktwiderstandes wurden mit Gl. (2.12) die kontaktwiderstandsfreien Löcherbeweglichkeiten bestimmt und in Abb. 4.4 dargestellt. Sie sind unabhängig von der Kanallänge (vgl. Abb. 4.4 (b)) und liegen mit  $(1,40 \pm 0,05) \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$  eine Größenordnung unter denen von vertikalen sauerstoffdotierten MnPc-Schichten [50] sowie anderen Pc-OFETs [50–53]. Allerdings hat die Betrachtung des „4nm“-MnPc-OFETs auch gezeigt, dass eine Verbesserung der Transistorwirkungsweise durch höhere Substrattemperaturen erreicht werden kann.

Es zeigte sich bei den Ausgangs- und Transferkennlinien ein Einfluss unter elektrischer Belastung. Dabei nahm der Drainstrom mit zunehmender Belastung ab und es trat eine Schwellspannungsverschiebung auf. Die Schwellspannungsverschiebung  $\Delta U_T(t) = U_T(t) - U_T(0)$  ist in Abb. 4.5 dargestellt und konnte mit einer gestreckten Exponentialfunktion angepasst werden. Daraus ergibt sich eine Relaxationszeit von  $\tau = (74 \pm 15) \text{ min}$ , welche vergleichbar mit

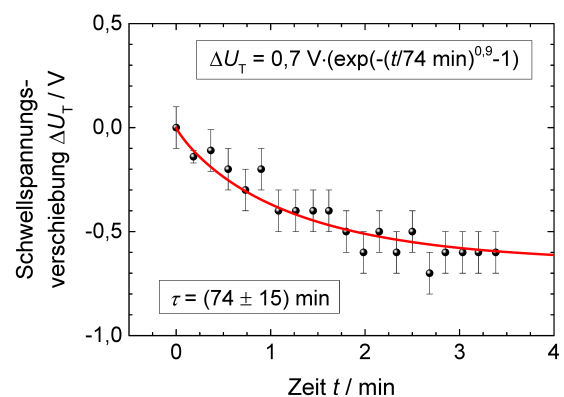


Abbildung 4.5: In situ Schwellspannungsverschiebung in Abhängigkeit von der Zeit für einen „22nm“-MnPc-OFET der Kanallänge  $L = 20 \mu\text{m}$ .

anderen OFETs ist [111]. Da sich die Änderungen der Ausgangskennlinien und der Schwellspannung kompensieren, ist die Löcherbeweglichkeit belastungsunabhängig.

### Ambipolarer Transport

Durch Anlegen hoher Gatespannungen konnte ebenfalls der Elektronentransport in aufgedampften MnPc-OFETs charakterisiert werden, welcher in Abb. 4.6 dargestellt ist. Für kleine Gatespannungen  $U_G < 9\text{ V}$  konnte kein typisches OFET-Verhalten beobachtet werden (vgl. 4.6 (a)). Für diesen Spannungsbereich ähnelt der Verlauf einer Diode (vgl. auch Abb. 4.6 (b) für  $U_G < 12\text{ V}$ ), wobei der Maximalstrom mit zunehmender Gatespannung abnimmt. Ab einer Initialgatespannung von  $U_G = 10\text{ V}$  ändert sich das Verhalten von diodenähnlichen zu OFET-typischen Charakteristiken (siehe Abb. 4.6 (a)). So konnte zum ersten Mal ambipolares Verhalten für MnPc-OFETs gezeigt werden. Das diodenähnliche Verhalten ist typisch für ambipolare Transistoren und wird im vorliegenden Fall durch Löcher, die sich an der Drainelektrode ansammeln und einen pn-Übergang zur Folge haben [19], verursacht. Man spricht in diesem Fall vom Löcherverstärkungsmodus [19]. Erst bei hohen Gatespannungen dominiert der Elektronentransport und es zeigt sich ein reines n-typisches Verhalten.

Wie Abbildung 4.6 (b) und (c) zeigen, wird dieses Verhalten durch elektrische Belastung beeinflusst. Zum Beispiel wird der Strom für  $U_G = 8\text{ V}$  durch wiederholtes Messen größer, d. h. ohne Änderung der Parameter tritt der Löcherverstärkungsmodus (mit dem diodenähnlichen Verlauf) deutlicher hervor. Eine Änderung der OFET-Charakteristiken mit elektrischer Belastung wurde bereits für viele unipolare OFETs beobachtet und wird durch vorhandene Fallenzustände [112–114] und das Ändern der Fallenergieverteilung [115] erklärt. Nach wiederholtem Messen sind alle Fallenzustände besetzt und die Charakteristiken werden „belastungsunabhängig“. Mit zunehmender Anzahl der aufeinanderfolgenden Messungen verschiebt sich der Umschlagpunkt zu höherer Gatespannung. Dieser Umschlagpunkt verschiebt sich von der ersten zur zweiten Messungen um  $\Delta U_G = 2\text{ V}$  und der maximale Strom

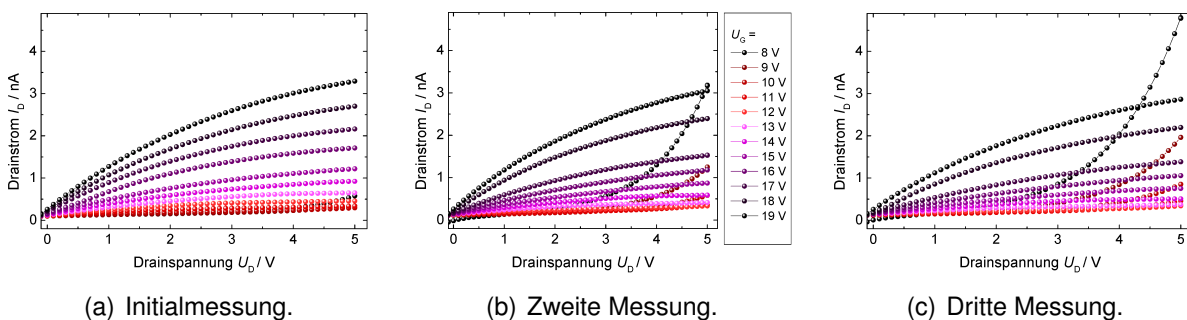
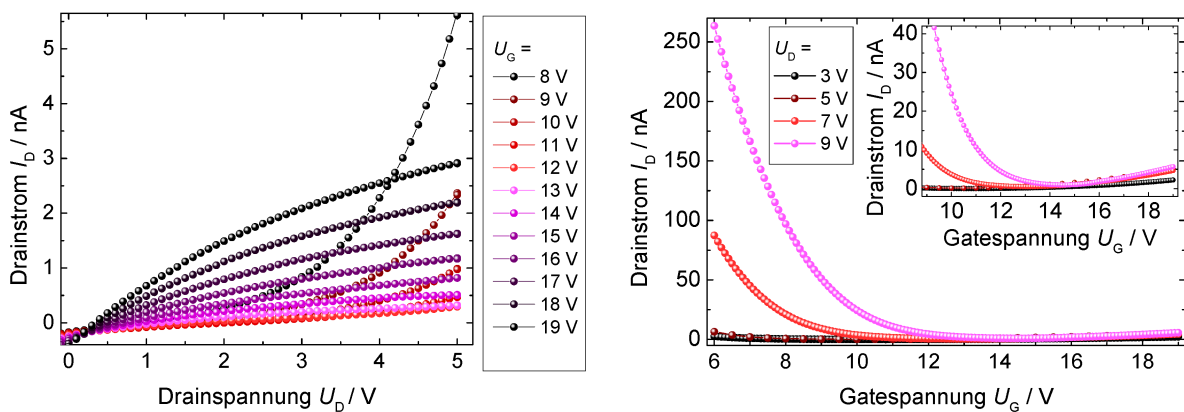


Abbildung 4.6: Repräsentative *in situ* Ausgangskennlinien für einen aufgedampften „22nm“-MnPc-OFET mit einer Kanallänge von  $L = 20\ \mu\text{m}$  im Elektronentransportbereich. (a) bis (c) zeigen die Ausgangskennlinien von der ersten bis zur dritten Messung.



(a) Ausgangskennlinien nach elektrischer Belastung.

(b) Transferkennlinienfeld.

Abbildung 4.7: Repräsentative Ausgangs- und Transferkennlinien für einen aufgedampften „22nm“-MnPc-OFET mit einer Kanallänge von  $L = 10 \mu\text{m}$ . (a) Ausgangskennlinie nach vorheriger elektrischer Belastung und (b) Transferkennlinienfeld für unterschiedliche Drainspannungen mit einer Vergrößerung des gewählten Gatespannungsbereichs für die Ausgangskennlinien.

verringert sich um  $\approx 7,3\%$  (bei  $U_G = 19 \text{ V}$ ). Im weiteren Verlauf (zweite zu dritte Messung) nehmen die Änderungen deutlich ab ( $\Delta U_G < 1 \text{ V}$  und  $\Delta I_D = 5,5\%$ ) und für eine größere Anzahl an Messungen zeigt sich ein Sättigungsverhalten.

Das ambipolare Verhalten konnte für alle Strukturen beobachtet werden. Für eine Struktur der Kanallänge  $L = 10 \mu\text{m}$  sind die Ausgangs- und Transferkennlinien in Abb. 4.7 dargestellt. Der Umschlagpunkt befindet sich auch hier nach vorheriger elektrischer Belastung bei  $U_G = 12 \text{ V}$ . Das Transferkennlinienfeld in Abb. 4.7 (b) zeigt deutlich den zunehmenden löcherdominierten Transportbereich ( $6 \text{ V} < U_G < 12 \text{ V}$ ) mit steigenden Drainspannungen. Der Elektronentransport (für alle  $U_D$  bei  $U_G > 14 \text{ V}$ ) bleibt davon nahezu unbeeinflusst. Allerdings bildet sich der Elektronentransportbereich bei kleinen Drainspannungen schon bei geringerer Gatespannung aus (erkennbar an dem Minimum des Drainstroms in der Vergrößerung in Abb. 4.7 (b)). Daher wurde die Bestimmung der Elektronenbeweglichkeiten an den Transferkennlinien bei  $U_D = 5 \text{ V}$  durchgeführt. Da sich der Drainstrom für diese Spannung linear verhält, konnte die Elektronenbeweglichkeit mit Gl. (2.1) bestimmt werden. Die Ergebnisse für die Elektronenbeweglichkeiten sind in Abb. 4.8 dargestellt. Wie sich schon angedeutet hat, ändert sich die Elektronenbeweglichkeit mit elektrischer Belastung. Der anfängliche Mittelwert der Elektronen(feldeffekt)beweglichkeit von  $\mu_{e\text{-FET}}^{\text{lin}} \approx 2,6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$  sinkt durch die elektrische Belastung auf durchschnittlich  $\mu_{e\text{-FET}}^{\text{lin}} \approx 2,2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$  und wurde, wie in Abb. 4.8 (b) dargestellt, über alle Kanallängen gemittelt. Sie liegt damit drei Größenordnungen unter der Löcher(feldeffekt)beweglichkeit in den hier untersuchten „22nm“-MnPc-OFETs. Dieser drastische Unterschied der Beweglichkeiten in ambipolaren Transistoren ist nicht untypisch und konnte für Pentacen-OFETs mit vier Größenordnungen

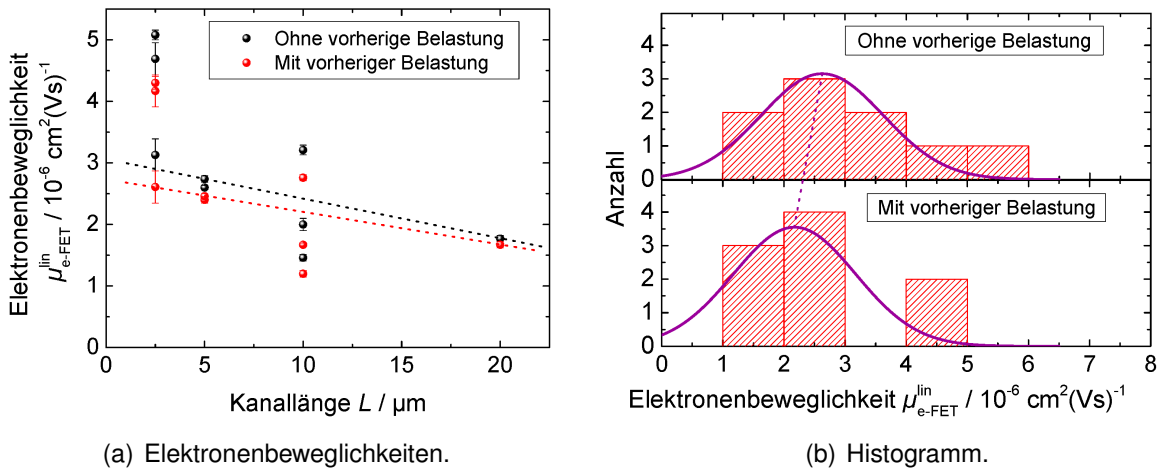


Abbildung 4.8: Elektronen(feldeffekt)beweglichkeiten eines aufgedampften „22nm“-MnPc-OFETs: (a) in Abhängigkeit von der Kanallänge jeweils ohne und mit vorherige elektrische Belastung, (b) zeigt das zugehörige Histogramm der Elektronenbeweglichkeiten für alle Kanallängen ohne und mit vorheriger elektrischer Belastung, welches durch eine Gaußkurve angepasst wurde.

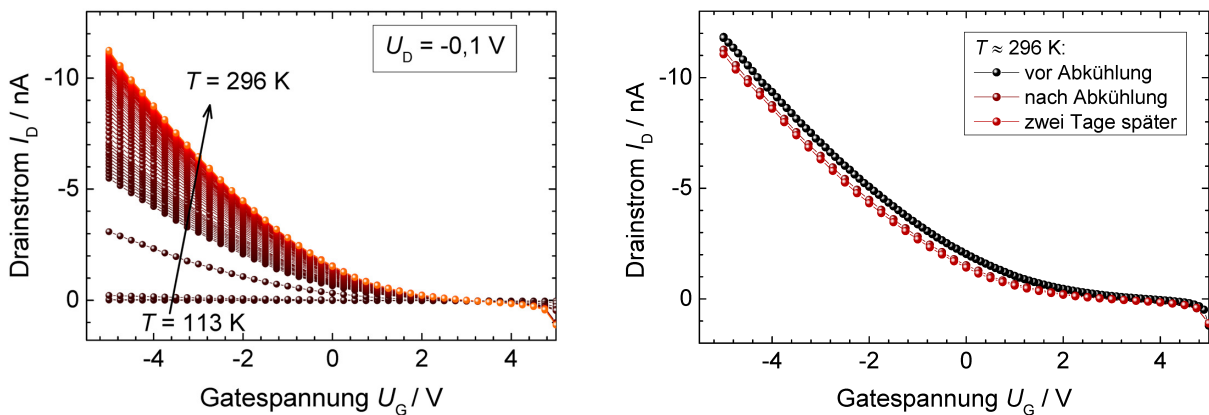
kleineren Elektronen- im Vergleich zu den Löcherbeweglichkeiten gezeigt werden [19]. Die ermittelte Elektronenbeweglichkeit für MnPc-OFETs liegt in der gleichen Größenordnung wie in ambipolarem Pentacen [19].

Betrachtet man die Elektronen(feldeffekt)beweglichkeit in Abhängigkeit von der Kanallänge in Abb. 4.8 (a) zeigt sich ein unerwartetes Verhalten. Im Gegensatz zur Löcher(feldeffekt)beweglichkeit, die mit steigender Kanallänge größer wird, ist das Verhalten für die Elektronenbeweglichkeit umgekehrt und kann nicht nur mit Kontaktwiderständen erklärt werden. Die indirekte Proportionalität zwischen Kanallänge und Elektronen(feldeffekt)beweglichkeit deutet auf zusätzliche Potenzialbarrieren für Elektronen, z. B. an Korngrenzen hin, die mit zunehmender Anzahl von Körnern im Kanal bei größeren Kanallängen die Feldeffektbeweglichkeit verringern.

## 4.2 Temperatureinfluss auf die Transistorfunktionsweise

Für die aufgedampften MnPc-OFETs wurde durch Einkühlen des Probenhalters mit flüssigem Stickstoff die Temperaturabhängigkeit der „22nm“-MnPc-OFETs *in situ* bei einem Druck von  $p = 1,7 \cdot 10^{-7}$  mbar untersucht. Die Transferkennlinien für den Löchertransport sind in Abb. 4.9 (a) für steigende Temperaturen dargestellt. Der Strom nimmt mit steigender Temperatur zu, wobei sich der qualitative Verlauf nicht ändert.

Ein quantitativer Vergleich der Transferkennlinien vor und nach dem Abkühlen des OFETs in Abb. 4.9 (b) zeigt jedoch, dass sich die Ströme des OFETs nicht vollständig auf ihren



(a) Transferkennlinien für steigende Temperaturen.

(b) Transferkennlinien bei Raumtemperatur.

Abbildung 4.9: Transferkennlinien für Löchertransport bei  $U_D = -0,1$  V eines aufgedampften „22nm“-MnPc-OFETs der Kanallänge  $L = 20$   $\mu\text{m}$  in Abhängigkeit von der Temperatur: (a) zeigt die Transfercharakteristik von  $T \approx 110$  K bis Raumtemperatur und (b) zeigt den direkten Vergleich der Transfercharakteristiken vor und nach dem Abkühlen sowie zwei Tage später.

Ursprungswert erhalten. Da diese Transferkennlinien alle unter gleichen Bedingungen und im Vakuum gemessen wurden, ist ein Einfluss von elektrischer Belastung<sup>5</sup> und von Luft auszuschließen. Allerdings verringert sich die Schwellspannung um  $0,7$  V, was für eine Verringerung der Fallenzustände im Kanal spricht. Die Abkühlung der MnPc-OFETs hat allerdings keinen Einfluss auf die Löcherbeweglichkeit, welche sich im Rahmen der Fehlergrenzen von vorher  $\mu_{\text{FET}}^{\text{lin}} = (1,21 \pm 0,01) \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$  auf  $\mu_{\text{FET}}^{\text{lin}} = (1,23 \pm 0,02) \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$  nicht ändert (zwei Tage nach dem Erwärmen bei Raumtemperatur gemessen).

Die aus den Transferkennlinien bestimmte Löcherbeweglichkeit ist in Abb. 4.10 über der Temperatur dargestellt. Die Löcherbeweglichkeit steigt mit zunehmender Temperatur. Dieses Verhalten ist typisch für den Hüpfrtransport in organischen Halbleitern und für Fallenzustände im selbigen, da die thermische Energie bei niedrigen Temperaturen nicht zum Überwinden der Potenzialbarrieren ausreicht [116]. Der Verlauf stimmt qualitativ mit dem für DCMT-OFETs<sup>6</sup> beobachteten Temperaturverhalten überein [106].

Wird die Beweglichkeit logarithmisch über der inversen Temperatur aufgetragen, erhält

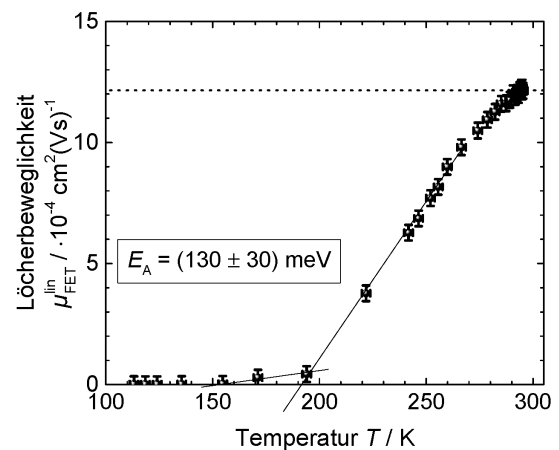


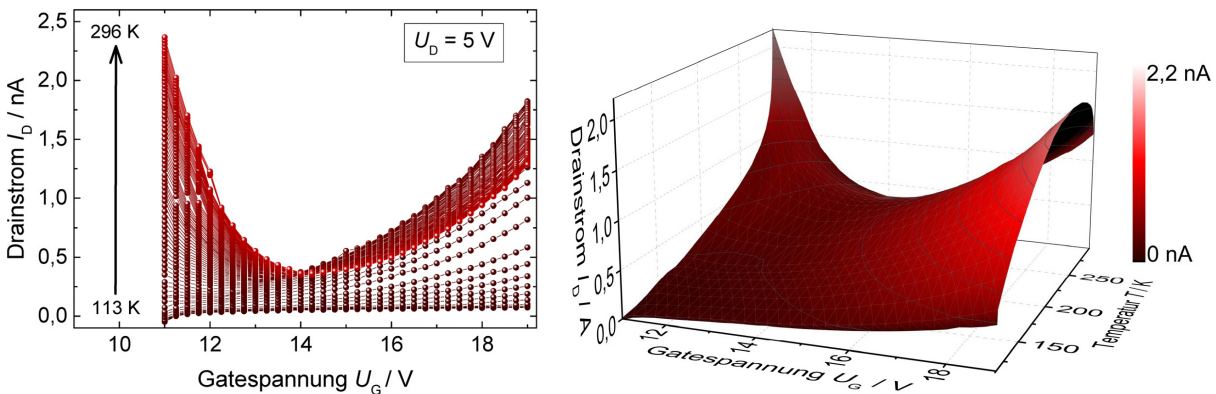
Abbildung 4.10:

Löcher(feldeffekt)beweglichkeiten eines aufgedampften MnPc-OFETs der Kanallänge  $L = 20$   $\mu\text{m}$  für steigende Temperaturen.

<sup>5</sup>Durch erneutes Messen nach 48 h ohne elektrische Belastung.

<sup>6</sup>DCMT kurz für 3',4'-Dibutyl-5,5''-Bis(Dicyanomethylen)-5-5''-Dihydro-2,2':5',2''-Terthiophen

man einen sogenannten Arrheniusgraphen (siehe Abb. 8.1). Daraus konnte die Aktivierungsenergie der Löcherbewegung für den Temperaturbereich  $113\text{ K} < T < 256\text{ K}$  zu  $E_A = (130 \pm 30)\text{ meV}$  bestimmt werden, welche der energetischen Tiefe der Fallenzustände entspricht [34, 117]. Fallenzustände mit  $E_A > 30\text{ meV}$  werden als sogenannte „tiefe“ Fallenzustände bezeichnet. Die Aktivierungsenergie der Löcherbewegung in MnPc-OFETs liegt damit eine Größenordnung über der von DCMT-OFETs [106] aber im gleichen Bereich wie Polymer-OFETs, z. B. P3HT-<sup>7</sup> und F8T2-OFETs<sup>8</sup> [118].



(a) Transfercharakteristik für steigende Temperaturen.

(b) Dreidimensionale Darstellung.

Abbildung 4.11: Transfercharakteristiken für Elektronentransport eines aufgedampften MnPc-Bottomkontakt-OFETs der Kanallänge  $L = 20\ \mu\text{m}$  in Abhängigkeit von der Temperatur: (a) zeigt eine 2-D und (b) eine 3-D Darstellung.

Die Transferkennlinien wurden ebenfalls für den positiven Spannungsbereich bestimmt und sind in Abb. 4.11 dargestellt. Mit steigender Temperatur steigt der maximale Strom bei hoher Gatespannung (Elektronentransport) zunächst an, ohne einer qualitativen Veränderung der Transferkennlinie. Dieses Verhalten ist vergleichbar mit den temperaturabhängigen Transferkennlinien für den p-typischen Spannungsbereich. Im Gegensatz zum Temperaturverhalten für den Löchertransport sinkt der Maximalstrom für den Elektronentransport wieder für Temperaturen  $T > 265\text{ K}$ . Der löcherdominierte Bereich (kleine Gatespannungen) prägt sich dagegen immer mehr aus. An der dreidimensionalen Darstellung in Abb. 4.11 (b) kann man deutlich erkennen, dass sich das Minimum, d. h. der Übergang zwischen löcher- und elektronendominiertem Bereich mit zunehmender Temperatur zu höherer Gatespannung verschiebt. Es ergibt sich damit ein signifikanter Unterschied der Temperaturabhängigkeit für den Löcher- und Elektronentransport in MnPc-OFETs.

Aus den Transferkennlinien wurden die temperaturabhängigen Elektronen(feldeffekt)beweglichkeiten mit Gl. (2.1) ermittelt. Diese sind in Abb. 4.12 dargestellt. Der Temperaturverlauf unterscheidet sich merklich von dem der Löcherbeweglichkeiten. Schon ab viel geringeren

<sup>7</sup>P3HT kurz für Poly(3-Hexylthiophen)

<sup>8</sup>F8T2 kurz für Poly-9,9'-Dioctyl-Fluoren-co-Bithiophen



Temperaturen ( $> 130$  K) steigt die Feldeffektbeweglichkeit linear an, bis sich schließlich bei  $T \approx 265$  K ein deutliches Maximum der Elektronenbeweglichkeiten von  $\mu_{\text{FET}}^{\text{lin}} = (4,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$  ausbildet. Zu höheren Temperaturen sinkt die Elektronenbeweglichkeit, bis sie bei Raumtemperatur wieder den ursprünglichen Wert (bei  $T = 296$  K) annimmt. Durch den hohen Temperaturgradienten zwischen Probenhalter und Vakuumkammer ist eine Adsorption von Luftmolekülen an dem MnPc-OFET bei tiefen Temperaturen möglich. Dies wird auch von dem leicht erniedrigten Druck von  $p = 9,8 \cdot 10^{-8}$  mbar

bei  $T = 113$  K verifiziert. Da der Ausgangsdruck von  $p = 1,2 \cdot 10^{-7}$  mbar nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wieder hergestellt ist, muss die Adsorption reversibel sein. Mögliche Moleküle für eine Adsorption an der MnPc-Oberfläche sind z. B. Stickstoff, Sauerstoff, Argon und Wasser. Stickstoff und Argon sind chemisch inert und scheiden daher als Adsorptionskandidaten aus. Sauerstoff ist physikalisch sehr inert, d. h. es existieren nur schwache intermolekulare Wechselwirkungskräfte. Wasser hingegen ist mit seinem Dipolcharakter höchst reaktiv und bildet Wasserstoffbrückenbindungen aus. MnPc ist damit ein idealer Reaktionspartner. Wasser ist als Lösserfalle bekannt [111, 113], adsorbiert bei tiefen Temperaturen an der MnPc-Oberfläche und bindet Lösser im MnPc, wodurch der Elektronentransport verbessert wird. Wird das Wasser wieder von der Oberfläche desorbiert, können die „befreiten“ Lösser mit den Elektronen rekombinieren und die effektive Elektronen(feldeffekt)beweglichkeit nimmt ab. Da diese Untersuchungen im Vakuum durchgeführt wurden, können nur wenige einzelne Wassermoleküle auf dem MnPc-OFET adsorbieren. Damit wird der Effekt so klein, dass er sich nur auf die langsamen Feldeffektbeweglichkeiten der Elektronen auswirkt. Für den Lössertransport konnte ein solches Verhalten nicht beobachtet werden, da der Anteil der „gefangenen“ Lösser im Verhältnis zu den freien zu gering ist. Mit Hilfe einer Arrheniusdarstellung (siehe Abb. 8.1 (b) Anhang A) konnte auch für den Elektronentransport eine Aktivierungsenergie ermittelt werden. Sie ist mit  $E_A = (24 \pm 2)$  meV deutlich geringer als für den Lössertransport. Für die Elektronen handelt es sich damit um flache Fallenzustände, ganz im Gegensatz zu den Lösserfallenzuständen.

Die unterschiedlichen Aktivierungsenergien der Fallenzustände für Lösser bzw. Elektronen wurden so bisher noch nicht beschrieben. Allerdings konnte für ambipolare OFETs<sup>9</sup> eine

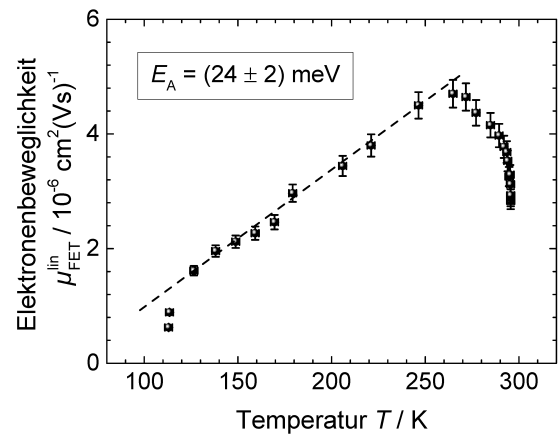


Abbildung 4.12: Elektronen(feldeffekt)beweglichkeiten eines aufgedampften MnPc-OFETs der Kanallänge  $L = 20 \mu\text{m}$  für steigende Temperaturen.

<sup>9</sup>Organischer Halbleiter: 5,5"-Bis(Fluoralkyl)Quartherthiophen

ähnlich hohe Aktivierungsenergie für die „schnellen“ Ladungsträger (in dem Fall Elektronen) wie hier für die Löcherfallenzustände beobachtet werden [119]. Ob es einen direkten Zusammenhang zwischen tiefen Fallenzuständen und schnellen Ladungsträgern und umgekehrt gibt, kann ohne weitere Untersuchungen nicht herausgestellt werden. Allerdings lässt sich festhalten, dass auch die Elektronen(feldeffekt)beweglichkeit den gleichen Wert wie vor dem Abkühlen annimmt, wie auch die Löcher(feldeffekt)beweglichkeit.

### 4.3 Einfluss von Luft auf die Transistorfunktionsweise

Neben dem Einfluss der Temperatur wurde auch der Lufteinfluss untersucht. Das n-typische Verhalten des Transistors verlief während des Belüftens und dem erneuten Evakuieren wie das p-typische, weshalb im Folgenden nur ein Transportbereich exemplarisch diskutiert wird. Die Löcherbeweglichkeiten sind in Abb. 4.13 über der Zeit dargestellt. Die Atmosphärendrucke führten ab einem Schwellwert zu einem drastischen Funktionsverlust des OFETs. Im Weiteren wurde der Versuch unternommen, die Funktionsweise des MnPc-OFETs durch wiederholtes Evakuieren der Vakuumkammer wieder herzustellen. Allerdings konnte bei einem Kammerdruck von  $p = 3,4 \cdot 10^{-7}$  mbar die OFET-Funktionsweise nicht wiedererlangt werden. Auch Tage nach dem erneuten Evakuieren und wieder hergestellten Ausgangsdruck von  $p = 1,2 \cdot 10^{-7}$  mbar konnte kein Strom detektiert werden.

Diese Entwicklung gibt Anlass zur Vermutung, dass die Umgebungsgase mit dem MnPc-Film reagiert haben. Aus der Literatur ist bekannt, dass Sauerstoff in MnPc als Dotierung für den Löchertransport wirkt [50]. Diese Versuche wurden durch Lagerung an getrockneter Luft durchgeführt [50], um Einflüsse von Wasser zu minimieren. Weiter ist bekannt, dass Sauerstoff für Elektronentransport zusätzliche Fallenzustände schafft [85, 114]. Hingegen sind Wassermoleküle als Fallenzustände für Löcher bereits identifiziert und können damit den Löchertransport beeinflussen [111, 113]. Die Sauerstoff- und Wassermoleküle haben wahrscheinlich mit den MnPc-Molekülen reagiert, da sie durch wiederholtes Evakuieren nicht emittiert wurden. Durch Photoelektronenspektroskopieuntersuchungen konnte gezeigt werden, dass Lufteinwirkung sogar zu einer Änderung der elektronischen Zustände von MnPc führt [58]. Diese Beobachtungen konnten mit einer Reaktion vom Sauerstoffmolekül mit dem Mn-Zentrum erklärt und mit DFT-Berechnungen<sup>10</sup> bestätigt werden [58]. Der Sauerstoff reagiert mit dem MnPc-Film und bildet MnPc-O<sub>2</sub>-Komplexe [58], die keinen ambipolaren Transport in OFET-Strukturen aufweisen. Für ambipolare MnPc-OFETs ist damit nachgewiesen, dass sie nicht luftstabil sind.

---

<sup>10</sup>DFT - Dichtefunktionaltheorie



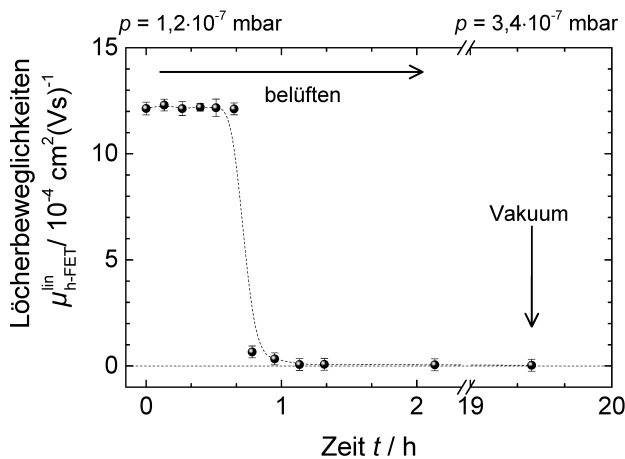


Abbildung 4.13: Verhalten der Löcherbeweglichkeit des „22nm“-MnPc-OFETs mit einer Kanallänge von  $L = 20 \mu\text{m}$  beim Belüften und anschließendem Evakuieren der Vakuumkammer.

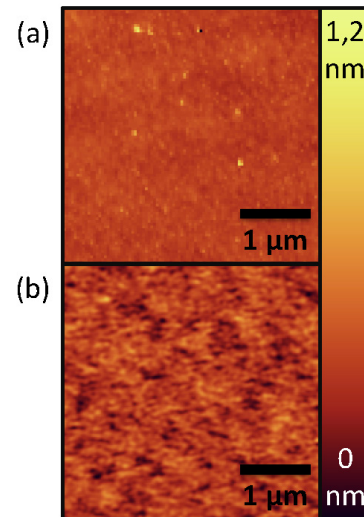


Abbildung 4.14: Das AFM-Bild zeigt die Topographie für (a) einen „22nm“-MnPc-Bottomkontakt-OFET und (b) einen „4nm“-MnPc-Film auf  $\text{SiO}_2$ .

## 4.4 Topographie

Mit Rasterkraftmikroskopie an den „22nm“-MnPc-OFETs an Luft konnte die Topographie der aufgedampften Schichten bestimmt werden. Sie ist in Abb. 4.14 (a) dargestellt. Man erkennt einen sehr glatten Film mit einer Rauheit von  $rms = (0,19 \pm 0,03) \text{ nm}$ . Es sind kleine Körner erkennbar. Ein organischer Film mit kleinen Korngrenzen führt immer zu geringeren Beweglichkeiten in OFETs [83, 104]. Für den „4nm“-MnPc-Film in Abb. 4.14 (b) ist die Topographie strukturierter. Dies unterstützt die aufgestellte These, dass durch den geringeren Abstand zwischen Knusenzelle und Substrat und damit verbundene Erhöhung der Substrattemperatur eine Veränderung der MnPc-Morphologie auftritt, welche damit den Ladungsträgertransport im OFET verbessern kann.

## 4.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde zum ersten Mal die elektrische Charakterisierung von MnPc-OFETs gezeigt. Einige der bestimmten Größen sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Die *in situ* Charakterisierung lieferte Löcherbeweglichkeiten, welche im Vergleich zu anderen Pc-OFETs eine Größenordnung geringer sind. Untersuchungen eines 4 nm-dünnen MnPc-OFETs, welcher in einer anderen Kammer hergestellt wurde, geben Anlass zur Vermutung, dass die Transistorfunktionsweise durch zukünftiges Optimieren der Aufdampfparameter (Abstand Probe-Knusenzelle und Substrattemperatur) verbessert werden kann. Mit einer

Abschätzung konnte gezeigt werden, dass damit Beweglichkeiten wie in anderen Pc-OFETs erreicht werden können. Für die p-typischen MnPc-OFETs konnte eine optimale Schichtdicke von  $(20 \pm 1)$  nm bestimmt werden, oberhalb sich der Drainstrom bei konstanten Gate- und Drainspannungen nicht weiter erhöht. Für diese MnPc-OFETs mit einer Schichtdicke von  $(21,7 \pm 1,3)$  nm knapp oberhalb der optimalen Schichtdicke wurden die Kontaktwiderstände bestimmt, welche in der gleichen Größenordnung wie für CoPc-OFETs liegen, allerdings über denen von CuPc-OFETs. Die Ähnlichkeit von MnPc zu CoPc und der Unterschied zu CuPc konnte durch unterschiedliche Adhäsion der Pc-Moleküle auf der Gold- und SiO<sub>2</sub>-Oberfläche erklärt werden. Mit dem Kontaktwiderstand konnte die kontaktwiderstandsfreie Löcherbeweglichkeit zu  $\mu_{h-mat}^{lin} = (1,40 \pm 0,05) \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$  bestimmt werden. Für den Einfluss der elektrischen Belastung auf die Schwellspannung konnte eine Relaxationszeit von  $\tau = (74 \pm 15)$  min ermittelt werden, welche vergleichbar mit anderen OFETs ist [111]. Die Löcherbeweglichkeit ist dabei belastungsunabhängig.

Es wurde für MnPc-OFETs erstmalig ambipolares Verhalten beobachtet, wobei die Elektronenbeweglichkeiten drei Größenordnungen unter den Löcherbeweglichkeiten liegen. Neben dem Einfluss elektrischer Belastung auf den Elektronentransport wurde auch die Kanallängenabhängigkeit der Beweglichkeiten diskutiert, welche auf Potenzialbarrieren für Elektronen an Korngrenzen hindeutet. Temperaturabhängige Untersuchungen ermöglichten die Bestimmung der Aktivierungsenergien für die Löcher- und Elektronenbeweglichkeit. Für die „schnellen“ Löcher wurde eine hohe Aktivierungsenergie von  $E_A = (130 \pm 30)$  meV und für die „langsamen“ Elektronen hingegen geringere:  $E_A = (24 \pm 2)$  meV gefunden. Zudem konnte der unterschiedliche qualitative Verlauf der Beweglichkeiten in Abhängigkeit von der Temperatur durch die Adsorption von Wassermolekülen, welche selbst im Vakuum in geringer Anzahl vorhanden sind, erklärt werden. Dieser Effekt ist dabei so klein, dass es sich nur auf die „langsamen“ Ladungsträger auswirkt. In einer weiteren Versuchsreihe konnte gezeigt werden, dass MnPc mit Luft reagiert. Dabei bilden sich irreversible MnPc-O<sub>2</sub>-Komplexe, welche keine Transistoreigenschaften aufweisen.

	$\mu_{h-FET}^{lin}(20 \mu\text{m}) / \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$	$\mu_{e-FET}^{lin}(20 \mu\text{m}) / \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$	$R_{h-Kontakt} / \text{M}\Omega$	$\mu_{h-mat}^{lin} / \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$
initial	$(1,21 \pm 0,04)$	$(2,6 \pm 1,0)$	$(3,3 \pm 0,6)$	$(1,40 \pm 0,05)$
$T \approx 113 \text{ K}$	0	0	-	-
$T \approx 265 \text{ K}$	$(0,98 \pm 0,03)$	$(4,7 \pm 0,3)$	-	-
$T \approx 296 \text{ K}$	$(1,23 \pm 0,02)$	$(2,9 \pm 0,2)$	-	-

Tabelle 4.1: Zusammenfassung der elektrischen Charakterisierung der aufgedampften „22nm“-MnPc-OFETs. Die Feldeffektbeweglichkeiten  $\mu_{h-FET}^{lin}$  sind über alle MnPc-OFETs mit der Kanallänge  $L = 20 \mu\text{m}$  gemittelt, wobei der Fehler der Standardabweichung entspricht.  $\mu_{h-mat}^{lin}$  entspricht der kontaktwiderstandsfreien Löcherbeweglichkeit.

# 5 Charakterisierung aufgedampfter und gesprühter PCBM-OFETs

PCBM-OFETs wurden mittels OMBD sowie Sprühbeschichtung hergestellt und charakterisiert. Die aufgedampften PCBM-OFETs dienen als Referenz zu den gesprühten Gegenständen und werden im ersten Abschnitt ausführlich diskutiert. Im Anschluss werden wichtige Aspekte bei der Herstellung gesprühter PCBM-Filme herausgestellt und die elektrische Charakterisierung gesprühter PCBM-OFETs diskutiert. Abschließend werden die aufgedampften und gesprühten OFETs gegenübergestellt und verglichen.

## 5.1 Aufgedampfte PCBM-OFETs

Die, wie in Kapitel 3.2.2 und 3.1.6 ausführlich beschrieben, hergestellten aufgedampften PCBM-OFETs wurden im Vakuum (*in situ*) elektrisch charakterisiert und werden zu Beginn besonders im Hinblick auf Ladungsträgerbeweglichkeit sowie Kontaktwiderstände diskutiert. Anschließend wird der Einfluss von Luft auf die Funktionsweise des Transistors untersucht sowie die Topographie mittels AFM-Messungen bestimmt.

### 5.1.1 Elektrische *in situ* DC Charakterisierung

Ähnlich wie bei den MnPc-OFETs werden auch die aufgedampften PCBM-OFETs bezüglich Elektronen- und Löchertransport untersucht. Dabei wird zuerst auf das p-typische Transistorverhalten eingegangen. Hierbei wird im Speziellen auf die Ladungsträgerbeweglichkeiten, den Kontaktwiderstand sowie auf den Einfluss elektrischer Belastung eingegangen. Anschließend wird der n-typische Transportbereich untersucht und diskutiert.

#### P-typischer Transistor

Für aufgedampfte PCBM-OFETs mit einer Schichtdicke von  $d \approx 30 \text{ nm}$  wurden verschiedene Kanallängen *in situ* elektrisch vermessen. Die Kanallänge  $L = 20 \text{ }\mu\text{m}$  konnte durch eine defekte elektrische Kontaktierung nicht vermessen werden. Die repräsentativen Ausgangs-

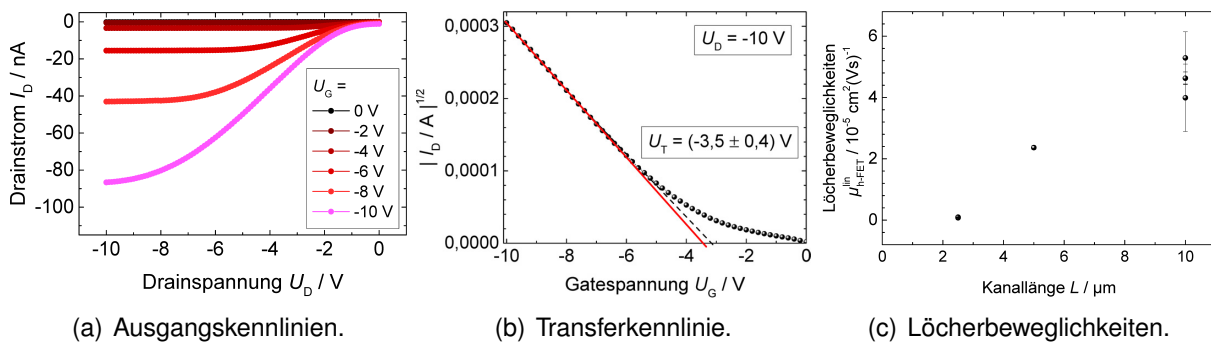


Abbildung 5.1: Repräsentative Ausgangs- und Transferkennlinien für einen aufgedampften PCBM-Bottomkontakt-OFET mit einer Kanallänge von  $L = 10 \mu\text{m}$  und die daraus für alle Strukturen ( $L = 2,5, 5, 10 \mu\text{m}$ ) ermittelten Löcher(feldeffekt)beweglichkeiten in Abhängigkeit von der Kanallänge. Die Messungen wurden *in situ* bei einem Kammerdruck von  $p = 1,2 \cdot 10^{-7}$  mbar durchgeführt. Für die Transferkennlinie sind zwei lineare Anpassungen zur Bestimmung der Schwellspannung inklusive Fehlergrenzen dargestellt.

und Transferkennlinien für einen aufgedampften PCBM-OFET der Kanallänge  $L = 10 \mu\text{m}$  ist in Abb. 5.1 dargestellt.

Die *in situ* Charakterisierung zeigt ein p-typischen Verhalten. An den Ausgangskennlinien in Abb. 5.1 (a) ist ein deutlich ausgeprägter S-förmiger Stromverlauf zu erkennen. Dieser nichtlineare Stromverlauf bei kleinen Drainspannungen ist ein erster Hinweis auf Injektionsbarrieren und damit verbundene hohe Kontaktwiderstände [10, 19]. Die Transferkennlinie (siehe Abb. 5.1 (b)) wurde mit einer Drainspannung von  $U_D = -10 \text{ V}$  aufgenommen und ist mit der Wurzel des Drainstroms dargestellt, wobei sich ein linearer Verlauf erkennen lässt. Damit konnte die Schwellspannung des PCBM-OFETs mit der Kanallänge von  $L = 10 \mu\text{m}$  zu  $U_T = (-3,5 \pm 0,4) \text{ V}$  bestimmt werden. Mit der Schwellspannung und dem Anstieg aus der linearen Anpassung der Ausgangskennlinie für  $U_G = -10 \text{ V}$  konnte mittels Gl. (2.3) die Löcher(feldeffekt)beweglichkeit berechnet werden. Sie ist in Abb. 5.1 (c) in Abhängigkeit von der Kanallänge dargestellt. Man erkennt, wie auch für den Löchertransport in MnPc-OFETs, einen Anstieg der Beweglichkeit mit zunehmender Kanallänge. Die Feldeffektbeweglichkeit wird also stark vom Kontaktwiderstand beeinflusst.

Für die Bestimmung des Kontaktwiderstandes wurden die Gesamtwiderstände der PCBM-OFETs berechnet. Dabei ergaben sich große Schwankungen. Sie sind in Abb. 5.2 über der Kanallänge aufgetragen. Der Gesamtwiderstand für den PCBM-OFET der Kanallänge  $L = 2,5 \mu\text{m}$  ist sehr viel größer als der in Abb. 5.2 dargestellte Bereich, vermutlich durch die schon bei der Auswertung des MnPc-OFETs erwähnten Verunreinigungen, die trotz sorgfältigstem Reinigen bei den kleinsten Strukturen nicht vermieden werden können [83]. Mit Gleichung (2.9) ergibt sich für den Kontaktwiderstand  $R_{\text{Kontakt}} = (50 \pm 50) \text{ M}\Omega$ , wobei der große Fehler von den zuvor beschriebenen Schwankungen herrührt.

Der Kontaktwiderstand ist sehr groß, was sich ebenfalls in dem nichtlinearen Anstieg der Ausgangskennlinien bei kleinen Drainspannungen angedeutet hat. Er ist damit eine Größenordnung größer als der für MnPc-OFETs beobachtete. Die resultierende kontaktwiderstandsfreie Ladungsträgerbeweglichkeit ist unter Vernachlässigung der Ergebnisse für die Kanallänge  $L = 2,5 \mu\text{m}$  wieder kanallängenunabhängig. Unter Verwendung von Gl. (2.12) konnte die kontaktwiderstandsfreie Löcherbeweglichkeit zu  $\mu_{h\text{-mat}}^{\text{stat}} = (1,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$  bestimmt werden.

Der große Fehler resultiert aus dem stark fehlerbehafteten Kontaktwiderstand, vermutlich durch den nicht berücksichtigten Einfluss von zusätzlichen Potenzialbarrieren in dem organischen Halbleiter, welche nichtlineare Auswirkungen haben können [37].

Die Zeitabhängigkeit der elektrischen Charakteristiken wurde ebenfalls näher untersucht. Dabei fällt für aufeinanderfolgende Messungen der Ausgangs- und Transferkennlinien (ohne Pause zwischen den Messungen) ein abfallender Strom in den Ausgangskennlinien und eine Schwellspannungsverschiebung auf. Die Schwellspannungsverschiebung  $\Delta U_T(t) = U_T(t) - U_T(0)$  ist in Abb. 5.3 dargestellt. Der Verlauf lässt sich mit einer gestreckten Exponentialfunktion anpassen. Die sich ergebende Relaxationszeit ist mit  $\tau = (2900 \pm 500) \text{ s}$  im Vergleich zu anderen OFETs als normal bis klein zu betrachten [111]. Sie können für

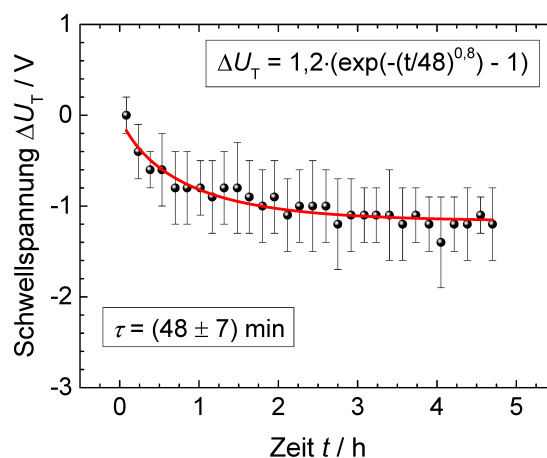


Abbildung 5.3: *In situ* Schwellspannungsverschiebung  $\Delta U_T$  in Abhängigkeit von der Zeit für einen aufgedampften PCBM-OFET der Kanallänge  $L = 10 \mu\text{m}$ . Mit einer gestreckten Exponentialfunktion konnte die Relaxationszeit zu  $\tau = (48 \pm 7) \text{ min}$  bestimmt werden.

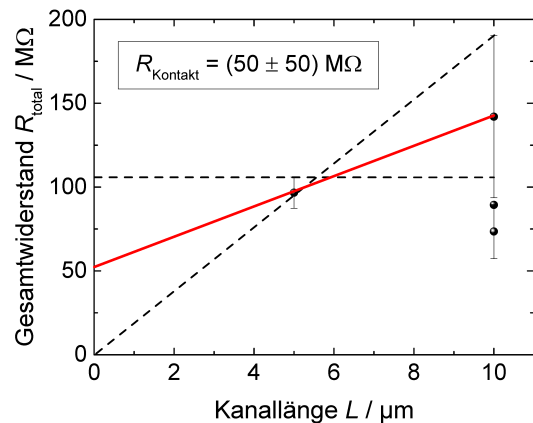


Abbildung 5.2: Gesamtwiderstand der aufgedampften PCBM-OFETs in Abhängigkeit von der Kanallänge.

PTAA-OFETs<sup>1</sup> Werte von bis zu  $10^6$  s annehmen [111, 113]. Diese Schwellspannungsverschiebung wird durch Ladungsträger, die in Fallenzuständen gefangen werden, erklärt. Dennoch hat diese Verschiebung keinen Einfluss auf die Löcher(feldeffekt)beweglichkeit, da sich die Schwellspannungsverschiebung mit der Veränderung der Ausgangskennlinien kompensiert und die Löcherbeweglichkeiten zeitunabhängig sind.

### N-typischer Transistor

Da in der Literatur meist n-typisches Verhalten von PCBM-OFETs [1, 11, 14, 19] und sogar ambipolares Verhalten [10] beschrieben wird, wurde auch hier der positive Spannungsbereich untersucht. Die repräsentative Ausgangs- und Transferkennlinie für eine Kanallänge von  $L = 10 \mu\text{m}$  ist in Abb. 5.4 dargestellt. In Abbildung 5.4 (a) erkennt man einen diodenähn-

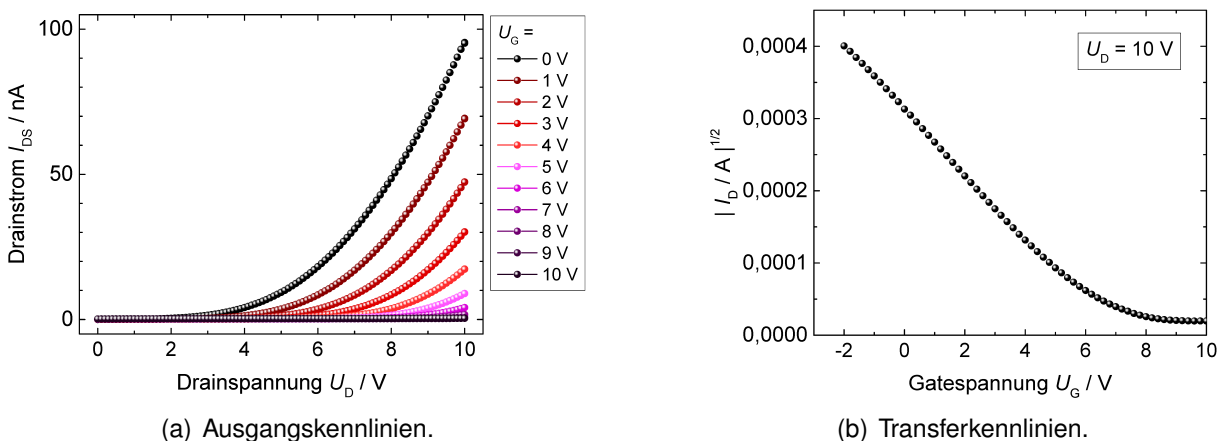


Abbildung 5.4: Repräsentative Ausgangs- und Transferkennlinien eines aufgedampften PCBM-OFETs der Kanallänge  $L = 10 \mu\text{m}$  für vorwiegend positive Drain- und Gatespannungen. Die Messungen wurden *in situ* bei einem Kammerdruck von  $p = 1,2 \cdot 10^{-7}$  mbar durchgeführt.

lichen Verlauf, der charakteristisch für den Löcherverstärkungsmodus ist [19]. Mit steigender Gatespannung nimmt der Drainstrom ab. Allerdings lässt sich im Gegensatz zu den MnPc-OFETs kein Umschlagpunkt zum Elektronentransportregime erkennen. Der Umschlagpunkt liegt vermutlich oberhalb der angelegten maximalen Gatespannung von  $U_G = 10$  V. Da zu diesem Zeitpunkt keine Messungen für höhere Gatespannungen durchgeführt werden konnten, kann keine genauere Betrachtung des ambipolaren Verhaltens durchgeführt werden. Allerdings ist das diodenähnliche Verhalten ein starker Hinweis auf ambipolares Transportverhalten in PCBM-OFETs, wie es bereits schon von Anthopoulos *et al.* gezeigt werden konnte [10]. Auch anhand der Transferkennlinie in Abb. 5.4 (b) ist deutlich erkennbar, dass sich der PCBM-OFET bis  $U_G < 10$  V noch im Löcherverstärkungsbereich befindet und sich

<sup>1</sup>Poly[bis(4-phenyl)(2,4,6-trimethylphenyl)amin]

für die angelegte Spannung von  $U_G = 10 \text{ V}$  gerade erst das Minimum ausbildet (ähnlich dem Minimum, welches für MnPc-OFETs beobachtet wurde).

### 5.1.2 Einfluss von Luft auf die Transistorfunktionsweise

Aus der Literatur ist bekannt, dass PCBM kein luftstabiles Material ist [10]. Daher wurde der Einfluss von Luft auf die aufgedampften PCBM-OFETs untersucht. Die Ausgangs- und Transferkennlinien wurden während des Belüftens der Vakuumkammer gemessen und die Ladungsträgerbeweglichkeiten nach Gl. (2.3) berechnet. Der zeitabhängige Verlauf ist in Abb. 5.5 (a) dargestellt. Man erkennt für das Belüften einen ähnlichen Verlauf der Löcher(feldeffekt)beweglichkeiten wie für MnPc-OFETs. Die Löcherbeweglichkeiten sinken auf kaum detektierbare  $\mu_{h\text{-FET}}^{\text{lin}} = (1,3 \pm 0,6) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$ . Der Maximalstrom der Ausgangskennlinien nimmt mit erhöhtem Lufteinfluss erheblich ab und auch die Schwellspannung ändert sich. Der Verlauf der Schwellspannung während des Belüftens ist in Abb. 5.5 (b) gezeigt. Der Betrag der Schwellspannung verschiebt sich unter Lufteinfluss zu immer höheren Werten, insgesamt um  $\Delta U_T \approx 4 \text{ V}$ . An Luft stabilisiert sich die Schwellspannung bei einem Wert von  $U_T = (-8,3 \pm 0,7) \text{ V}$ . Diese Schwellspannungsverschiebung ist ein Hinweis auf zusätzliche Ladungsträgerfallen im Kanal. Durch das Belüften können Umgebungsgase in dem PCBM-Film absorbiert werden und verursachen damit zusätzliche Fallenzustände und die beobachtete Schwellspannungsverschiebung. Wasser als ein Bestandteil von Luft ist bereits als Löcherfalle in OFETs identifiziert [111, 113], wohingegen Sauerstoff als Elektronenfalle in OFETs wirkt [114]. Wie in Abb. 5.5 (a) zu erkennen ist, konnte die Funkti-

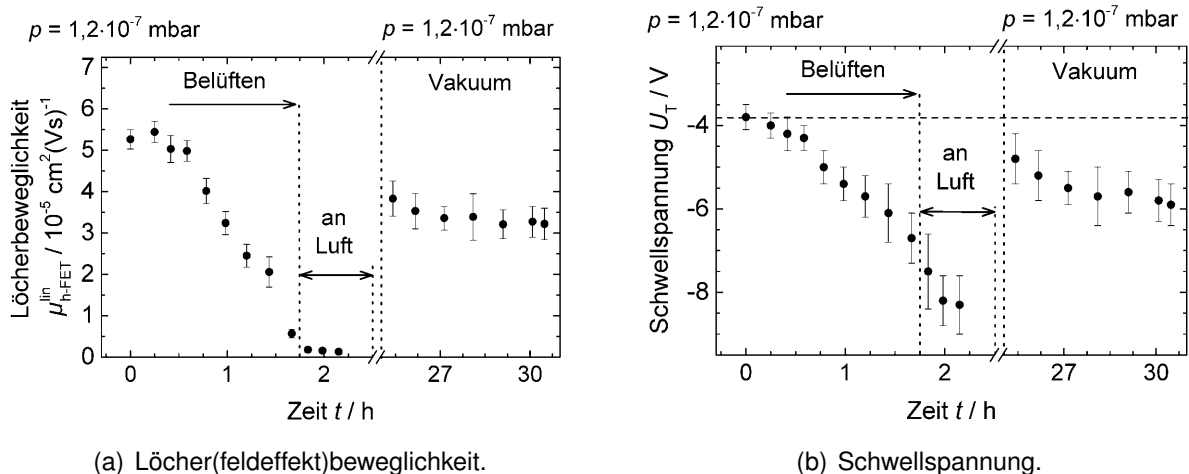


Abbildung 5.5: Elektrische Charakterisierung eines aufgedampften PCBM-OFETs einer Kanallänge von  $L = 10 \mu\text{m}$  unter Einfluss von Luft während des Belüftens der Vakuumkammer. Nach wiederholtem Evakuieren der Kammer ist eine Erholung der Transistorfunktionsweise zu detektieren. (a) zeigt den Lufteinfluss auf die Löcher(feldeffekt)beweglichkeit und (b) auf die Schwellspannung.

onsweise der PCBM-OFETs nach wiederholtem Evakuieren wieder verbessert werden. Die Löcher(feldeffekt)beweglichkeiten erholten sich auf  $\mu_{h-FET}^{\text{lin}} = (3,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$  und erreichten damit 64 % der ursprünglichen Beweglichkeit. Dies ist auch an der Schwellspannung in Abb. 5.5 (b) zu erkennen. Das erneute Evakuieren konnte allerdings den ursprünglichen Wert der Schwellspannung nicht wieder vollständig herstellen. D. h. die durch das Belüften eingelagerten Fallenzustände lassen sich nicht vollständig durch wiederholtes Abpumpen abbauen. Vermutlich sind die Wassermoleküle oder andere Gasmoleküle in den PCBM-Film oder sogar zur  $\text{SiO}_2$ -Grenzfläche diffundiert.

Diese Untersuchungen zeigen, dass für gesprühte PCBM-OFETs an Luft keine bis sehr geringe OFET-Charakteristiken zu erwarten sind. Allerdings lassen die Ergebnisse für den belüfteten und wieder evakuierten aufgedampften PCBM-OFET den Schluss zu, dass für die in Stickstoffatmosphäre gesprühten PCBM-OFETs im Vakuum OFET-Charakteristiken zu erwarten sind, allerdings nur unter der Voraussetzung eines schnellen Transfers ins Vakuum, um einen längeren Einfluss von Umgebungsgasen zu minimieren.

### 5.1.3 Topographie

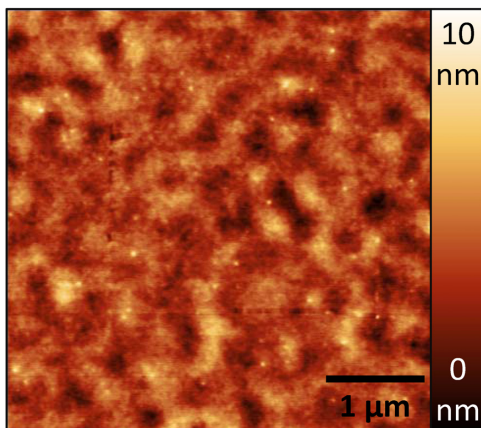


Abbildung 5.6: Repräsentatives AFM-Topographie eines aufgedampften PCBM-OFETs.

Nach dem Ausschleusen der Probe wurde die Topographie des PCBM-OFETs mittels AFM<sup>2</sup> vermessen. Eine repräsentative Aufnahme ist in Abb. 5.6 dargestellt. Es wurden mehrere Probenstellen untersucht und es konnte eine homogene Bedeckung über alle Strukturen festgestellt werden. Es sind Oberflächenstrukturen erkennbar, welche für eine Selbstorganisation der PCBM-Moleküle spricht und z. B. durch Inselwachstum entstehen kann. Die Rauheit des PCBM-Films wurde mit Hilfe dieser AFM-Aufnahmen zu  $rms = (1,1 \pm 0,1) \text{ nm}$  bestimmt. Der

PCBM-Film ist damit sehr viel rauer als der MnPc-Film.

<sup>2</sup>Messungen von T. Päßler in der AG „Chemische Physik“ durchgeführt.



## 5.2 Gesprühte Filme aus PCBM

Für die Herstellung der gesprühten PCBM-OFETs mussten die Parameter der Sprühbeschichtung optimiert werden, um eine geschlossene und homogene Schicht abscheiden zu können. Dabei wurden verschiedene Sprühparameter variiert und ihr Einfluss auf den abgeschiedenen Film untersucht. Alle Sprühparameter sind in Tab. 8.1 zusammengefasst. In diesem Abschnitt wird mit dem charakteristischen makroskopischen Sprühmuster und dem Einfluss einiger Sprühparameter begonnen. Anschließend wird beispielhaft für eine PCBM-Toluollösung der Einfluss der Sprühparameter auf den mikroskopischen Bedeckungsgrad untersucht. Es wird auch mittels Ellipsometrie<sup>3</sup> der Nachweis erbracht, dass es sich bei den abgeschiedenen Schichten um PCBM-Filme handelt und keine chemische Zersetzung stattgefunden hat. Weiter wird der Einfluss anderer Lösungsmittel auf die Morphologie sowie den Bedeckungsgrad diskutiert. Die optimalen PCBM-Filme wurden aus einer Chlorbenzol/Toluollösung (2:1) abgeschieden. Diese gesprühten PCBM-Filme werden anschließend beschrieben. Abschließend wird auf die elektrische Charakterisierung der gesprühten PCBM-OFETs eingegangen.

### 5.2.1 Sprühmustercharakteristiken

Für die Sprühbeschichtung aus PCBM-Lösung wurden verschiedene Lösungsmittel getestet. Dabei variierten die Sprühmuster nur minimal nach Optimierung der Piezoleistung der Ultraschalldüse, welche bereits in Tab. 3.2 zusammengetragen wurden. Für die Optimierung der Sprühparameter wurden die in Kap. 3.1.6 beschriebenen Siliziumsubstrate mit 100 nm thermischem Siliziumoxid verwendet. Um eine gleichmäßige Bedeckung gewährleisten zu können, wurde zuerst das makroskopische Sprühmuster auf Papier näher betrachtet. Ein Beispiel ist in Abb. 5.7 dargestellt. Hierfür wurde der Sprühkopf linear über eine Verfahrstrecke von  $\approx 30$  mm entlang der eingezeichneten Richtung gefahren. Das makroskopische Sprühmuster ist dabei unabhängig von Fließrate und Stickstoffdruck.

Das Intensitätsprofil wurde aus den Fotoaufnahmen mittels der Open-Source Software „Gwyddion“ (Petr Klapetek, David Necas) extrahiert und konnte mit einer Gaußfunktion angepasst werden. Dabei kam es durch die Bildqualität und -analyse für das Maximum der Funktion zu großen Abweichungen. Der gesprühte PCBM-Film ist in diesem Bereich schon komplett geschlossen und es kam zur Farbsättigung. Mit dieser Methode kann keine Information über die Schichtdicke, sondern nur über die makroskopische Verteilung des gesprühten Materials erhalten werden. Diese nimmt mit zunehmender Entfernung, ausgehend vom Maximum, ab. Der Bereich mit homogener Bedeckung ohne Randeffekte konnte über die Halbwertsbreite der Gaußfunktion zu 21,2 mm bestimmt werden, womit eine

<sup>3</sup>Messung und Analyse in Zusammenarbeit mit Dipl.-Phys. F. Seidel.

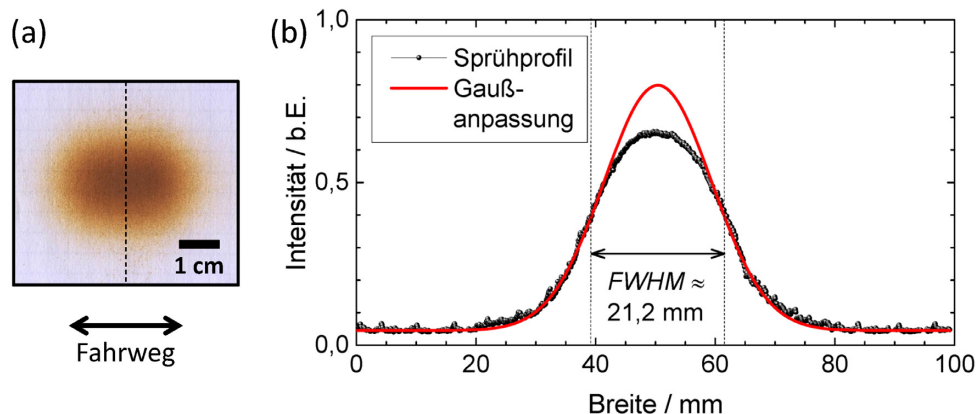


Abbildung 5.7: Makroskopisches Sprühprofil einer Sprühbeschichtung aus  $2 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$  PCBM-Chlorbenzollösung mit den Sprühparametern P-SP01 aus Tab. 8.1. (a) Zeigt die Fotoaufnahme des makroskopischen Sprühmusters und (b) zeigt das extrahierte Sprühprofil entlang der in (a) eingezeichneten Linie.

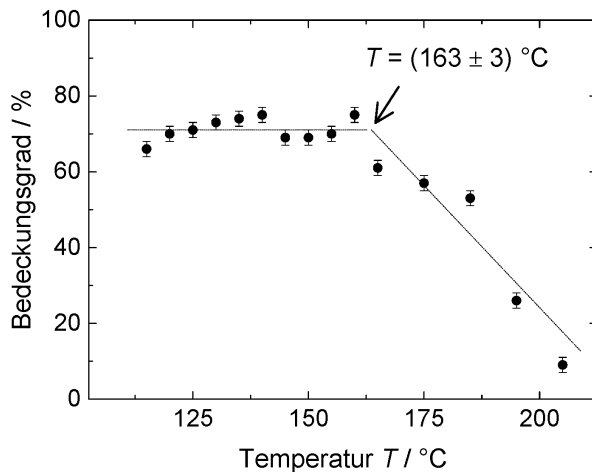
homogene Bedeckung der  $(5 \cdot 5) \text{ mm}^2$  Si-Substrate sowie der  $(15 \cdot 15) \text{ mm}^2$  OFET-Strukturen gleichermaßen gewährleistet werden kann. Es sind für die hier untersuchten Proben keine zweidimensionalen Fahrwege erforderlich.

### 5.2.2 PCBM aus Toluollösung

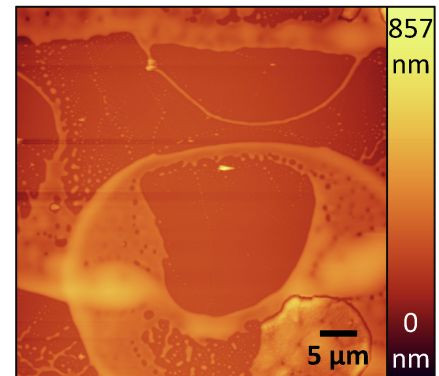
Die weitere Optimierung der Sprühparameter wird nun am Beispiel von PCBM-Filmen auf Siliziumsubstraten aus Toluollösung beschrieben. Da die Fotoaufnahmen des Sprühmusters nur einen ersten Einblick in das makroskopische Sprühbild liefern, werden im Folgenden optische Mikroskopieaufnahmen für eine detailliertere Charakterisierung der Morphologie der PCBM-Filme betrachtet. Unter Verwendung der in Abschnitt 3.3.2 beschriebenen Analyse-methode wird so der Bedeckungsgrad ermittelt und in Abhängigkeit von verschiedenen Sprühparametern diskutiert. Zusätzlich wurden Ellipsometrieuntersuchungen durchgeführt, welche ebenfalls erörtert werden.

#### Optimierung der Sprühparameter

Die gesprühten PCBM-Filme wurden wie in Kapitel 3.3.2 ausführlich beschrieben mittels optischer Mikroskopie analysiert und charakterisiert. In Abbildung 3.8 wurde eine repräsentative Aufnahme und deren binarisiertes Bild dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass der PCBM-Film das Siliziumoxid nicht vollständig bedeckt. Der Oberflächenbedeckungsgrad wurde zu  $< 65 \%$  bestimmt. Es konnte anhand weiterer mikroskopischen Betrachtungen (nicht gezeigt) wie in den makroskopischen Untersuchungen nur ein geringer Einfluss des Stickstoffdrucks auf den Bedeckungsgrad gefunden werden. Eine Änderung von  $\Delta p = 7 \text{ kPa}$  führte lediglich zu einer 10 %-igen Änderung des Bedeckungsgrads.



(a) Temperaturabhängiger Bedeckungsgrad.



(b) AFM-Topographie.

Abbildung 5.8: Optische Analyse gesprühter PCBM-Filme aus einer  $5 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$  Toluollösung auf Siliziumoxid: a) zeigt die temperaturabhängige Oberflächenbedeckung für die Sprühparameter P-SP02 aus Tab. 8.1 und b) zeigt die AFM-Topographie eines gesprühten PCBM-Filmes aus  $3 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$  Toluollösung auf Siliziumoxid mit den Sprühparametern P-SP03 aus Tab. 8.1. Beide Abbildungen wurden in [120] veröffentlicht.

Die Abhängigkeit des Oberflächenbedeckungsgrads von der Substrattemperatur ist hingegen deutlicher ausgeprägt und in Abb. 5.8 (a) dargestellt. Man erkennt einen stabilen Temperaturbereich, in welchem sich der Bedeckungsgrad unabhängig von der Substrattemperatur verhält. Oberhalb einer kritischen Temperatur sinkt der Bedeckungsgrad rapide. Diese Temperatur liegt etwa  $40^\circ\text{C}$  oberhalb der Siedetemperatur. Bei so hohen Temperaturen ist es nicht verwunderlich, dass von den Tropfen auf dem Weg zum Substrat viel verdunstet. Diese kleinen Tropfen werden bei hohen Substrattemperaturen durch Thermophorese von ihrem direkten Weg zum Substrat abgelenkt [121]. Das makroskopische Sprühmuster wird breiter und die Bedeckung des Substrats nimmt mit zunehmender Substrattemperatur ab. Wie man an der Topographieaufnahme eines PCBM-Filmes in Abb. 5.8 (b) erkennen kann, bilden sich auch schon für geringere Temperaturen  $T_S = 145^\circ\text{C}$  Kaffeeingstrukturen, welche durch zu schnelles Verdampfen von Flüssigkeitsschichten entstehen [122]. Eine optimale Substrattemperatur ist daher bei  $T_S \leq T_B$  zu wählen [8].

### Ellipsometrie

Für den Nachweis von gesprühten PCBM-Filmen, d. h. dass keine Zersetzung der Moleküle während des Sprühprozesses stattgefunden hat, wurden Ellipsometrieuntersuchungen durchgeführt. Ein repräsentatives Spektrum ist in Abb. 5.9 dargestellt. Für den effektiven Brechungsindex und die Extinktionskoeffizienten wurde eine Kramers-Kronig-Konsistenz nachgewiesen. Die sehr raue Oberfläche des gesprühten Films ist für die Abweichungen

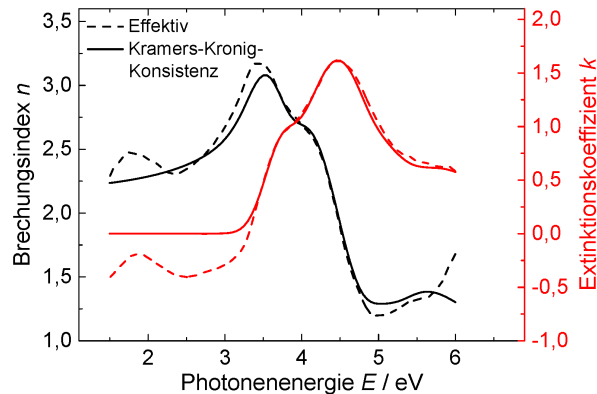


Abbildung 5.9: Ellipsometriespektrum einer gesprühten PCBM-Schicht aus einer  $5 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$  Toluollösung auf  $100 \text{ nm}$  Siliziumoxid. Die effektiven Werte sind direkt aus den Messdaten berechnet worden und die Kramers-Kronig-Konsistenz das Ergebnis der Anpassung des Modells an die Messdaten. Diese Abbildung wurde in [120] veröffentlicht.

bei kleinen Energien verantwortlich. Das Spektrum der gesprühten Schicht stimmt mit dem PCBM-Spektrum aus der Literatur überein [9]. Damit ist nachgewiesen, dass es sich bei den mittels Ultraschallzerstäubung abgeschiedenen Schichten tatsächlich um PCBM-Filme handelt.

### 5.2.3 PCBM aus anderen Lösungen

Alle bisher mikroskopisch untersuchten PCBM-Schichten wurden aus Toluollösung abgeschieden. Im Rahmen der Optimierung der Sprühparameter wurden auch andere Lösungsmittel, wie Chloroform und Chlorbenzol, untersucht. Chloroform hat dabei die geringste Siedetemperatur, allerdings auch die höchste Dichte im Vergleich zu den anderen beiden Lösungsmitteln. Ein Vergleich der abgeschiedenen Schichten für diese drei Lösungsmittel ist in Abb. 5.10 dargestellt. Für PCBM-Filme aus Chloroformlösung wurden generell für alle Parametervariationen Kaffeeringstrukturen beobachtet (siehe Abb. 5.10 (a) ), was auf

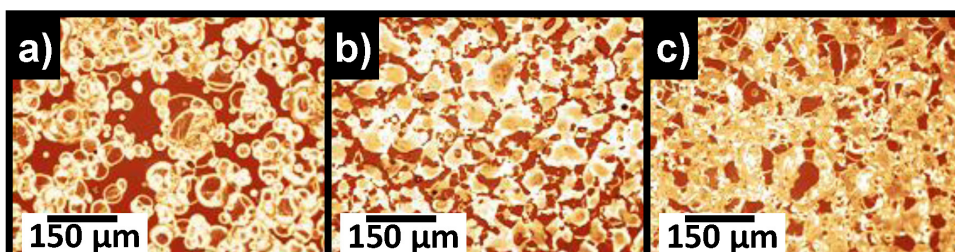


Abbildung 5.10: Optische Mikroskopieaufnahmen für repräsentative Filmmorphologie auf  $100 \text{ nm}$  Siliziumoxid gesprüht aus: a)  $5 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$  Chloroformlösung (P-SP04 aus Tab. 8.1), b)  $5 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$  Chlorbenzollösung (P-SP05 aus Tab. 8.1) und c)  $3 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$  Toluollösung (P-SP06 aus Tab. 8.1). Diese Abbildung wurde in [120] veröffentlicht.

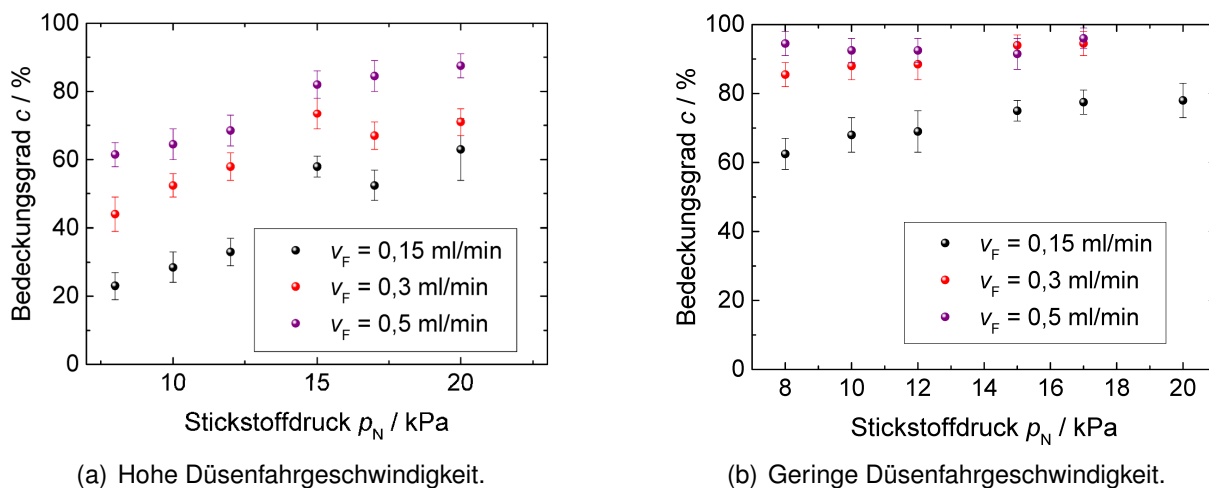


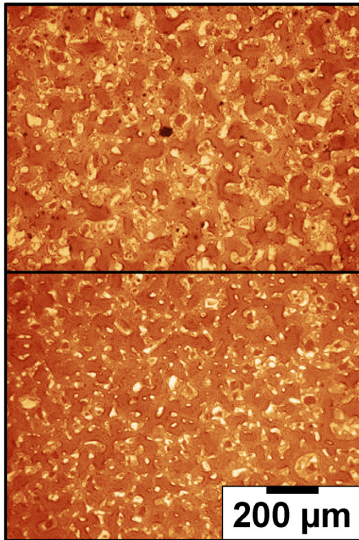
Abbildung 5.11: Gesprühte PCBM-Filme auf  $\text{SiO}_2$  aus einer  $5 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$  Chlorbenzollösung mit Sprühparametern P-SP07 aus Tab. 8.1 und einer Düsenfahrgeschwindigkeit von (a)  $v_N = 25 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  und (b)  $v_N = 10 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ .

die geringe Siedetemperatur zurückzuführen ist. Für die abgeschiedenen Schichten aus Toluollösung hingegen konnten solche Kaffeeringstrukturen nur bei zu hohen Substrattemperaturen beobachtet werden (vgl. Abb. 5.8 (b)). Für die Anwendung der PCBM-Filme in OFET-Strukturen sind solche Kaffeeringstrukturen zu vermeiden, da sie hohe Potenzialbarrieren für den Ladungstransport darstellen. Die PCBM-Filme aus Chlorbenzol in Abb. 5.10 (b) führten zur besten Morphologie. Im Vergleich zu den anderen zwei Lösungsmitteln zeichnet sich Chlorbenzol durch die höchste Siedetemperatur und Viskosität aus.

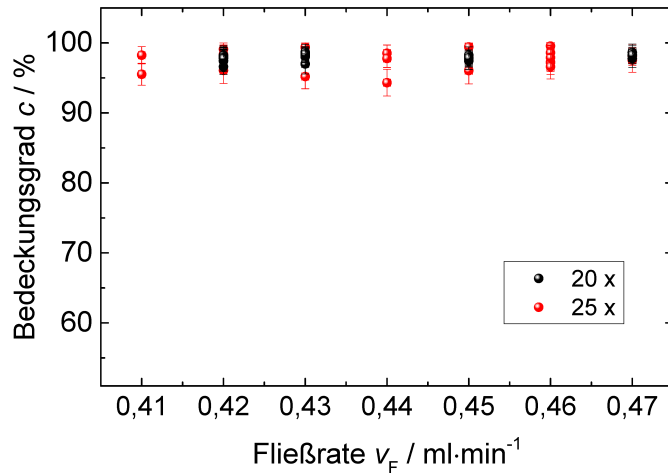
Im Folgenden wird daher auf die Parameterbeeinflussung der PCBM-Filme aus Chlorbenzolabscheidung näher diskutiert. In Abbildung 5.11 ist die Stickstoffdruck- und Fließratenabhängigkeit des Bedeckungsgrades dargestellt. Der Einfluss des Stickstoffdrucks auf die Bedeckung ist für die Chlorbenzollösung sehr viel größer als für die Toluollösung. Der Verlauf ist für die unterschiedlichen Fließraten qualitativ ähnlich. Allerdings nimmt der Oberflächenbedeckungsgrad für größere Fließraten zu, da in der gleichen Zeit mehr Lösung zerstäubt wird. Verringert man nun die Düsenfahrgeschwindigkeit, erhält man nahezu stickstoffdruckunabhängige Bedeckungen. Die Ergebnisse sind in Abb. 5.11 (b) dargestellt. Mit einer Fließgeschwindigkeit von  $v_F = 0,5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  können homogene PCBM-Schichten abgeschieden werden, ohne einen großen Einfluss von Stickstoffdruckvariationen.

#### 5.2.4 PCBM aus Chlorbenzol/Toluollösung

Neben der Herstellung von gesprühten PCBM-Schichten aus reinen Lösungsmitteln wurden auch Lösungsmittelgemische untersucht. Die besten Ergebnisse im Bezug auf homogene und geschlossene Filme ergaben sich mit Chlorbenzol/Toluollösung (2:1). In Abbildung 5.12



(a) Optische Mikroskopieaufnahmen verschiedener Proben.



(b) Fließratenabhängiger Oberflächenbedeckungsgrad.

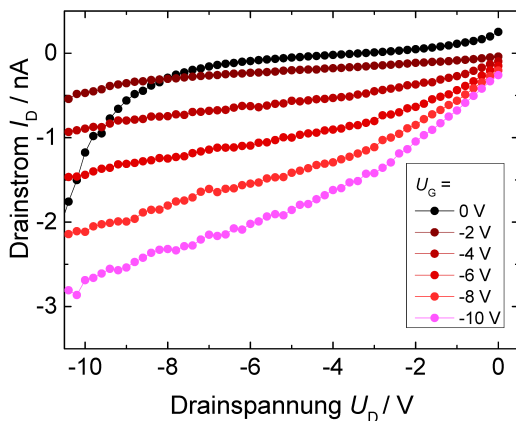
Abbildung 5.12: Optische Analyse mit 10-facher Vergrößerung der gesprühten PCBM-Filme aus  $3 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$  Chlorbenzol/Toluollösung (2:1) mit P-SP08 aus Tab. 8.1 und (a) mit  $v_F = 0,43 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  hergestellt an verschiedenen Tagen und (b) zeigt die ermittelte Oberflächenbedeckung in Abhängigkeit von der Fließrate und für unterschiedliche Mengen.

(a) sind die optischen Aufnahmen von PCBM-Filmen aus Chlorbenzol/Toluollösung (2:1), welche an zwei verschiedenen Tagen hergestellt wurden, dargestellt. Da sich die Morphologie nicht signifikant ändert, sind mit diesen Sprühparametern und der PCBM-Chlorbenzol/Toluollösung (2:1) nachgewiesener Maßen reproduzierbare Schichten abzuschneiden. Abbildung 5.12 (b) zeigt den Bedeckungsgrad für unterschiedliche Fließraten und für zwei unterschiedliche Mengen an Sprühzyklen. Es wird deutlich, dass sich die Sprührate für die gewählten Sprühparameter nur geringfügig auf den Bedeckungsgrad auswirkt. Die Bedeckungsgrade für 20 Sprühzyklen zeigten geringere Abweichungen als jene für 25 Zyklen. Dies ist ein Hinweis auf das Anlösen der gesprühten Schichten, was die Homogenität der Schicht beeinflusst und zu größeren Unterschieden zwischen verschiedenen Substraten führt. Die besten geschlossenen Filme konnten für eine Fließgeschwindigkeit von  $v_F = 0,47 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  erzeugt werden, wobei die Anzahl der Sprühzyklen ( $> 20$ ) keinerlei Einfluss auf den Bedeckungsgrad zeigt.

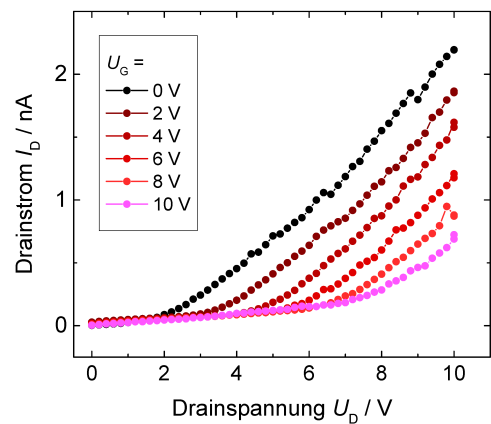
### 5.2.5 Elektrische *in situ* DC Charakterisierung

Die eben beschriebenen Untersuchungen dienten der Herstellung gesprühter geschlossener und homogener PCBM-Filme, um die optimierten Parameter zur Herstellung von PCBM-OFETs zu verwenden. Die Voruntersuchungen an den aufgedampften PCBM-OFETs haben einen teilweise reversiblen Einfluss von Luft gezeigt. Daher wurden die PCBM-Schichten auf





(a) P-typische Ausgangskennlinien.



(b) N-typische Ausgangskennlinien.

Abbildung 5.13: Repräsentative *in situ* Ausgangskennlinien für einen gesprühten PCBM-OFET aus einer  $3 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$  Chlorbenzol/Toluollösung(2:1) mit den Sprühparametern P-SP09 aus Tab. 8.1 bei einem Druck von  $p = 1,2 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$ . (a) zeigt den p-typischen Bereich und (b) den n-typischen Bereich.

die in Kapitel 3.1.6 beschriebenen vorkontaktierten Substrate abgeschieden und nach einer kurzen Transferzeit von etwa 5 Minuten von Stickstoffatmosphäre ins Vakuum geschleust. Die repräsentativen elektrischen *in situ* Ausgangs- und Transferkennlinien sind in Abb. 5.13 dargestellt.

Wie man erkennen kann, ist ein OFET-Verhalten zu beobachten, wobei die Ströme im Vergleich zu den aufgedampften PCBM-OFETs sehr gering sind. Die gesprühten PCBM-Filme sind im Vergleich zu den langsam aufgedampften PCBM-Schichten im Vakuum ungeordneter und obwohl der Sprühvorgang in Stickstoffatmosphäre durchgeführt wurde und die Transferzeit ins Vakuum so gering wie möglich gehalten wurde, waren diese Faktoren anscheinend ausreichend, um zusätzliche Fallenzustände zu schaffen, welche den Elektronen- sowie Löchertransport verringern. Die aus den p-typischen Charakteristiken für die Kanallänge  $L = 2,5 \mu\text{m}$  berechnete Löcher(feldeffekt)beweglichkeit ist mit  $\mu_{\text{h-FET}}^{\text{lin}} = (2,6 \pm 2,5) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$  eine Größenordnungen kleiner als für die aufgedampften PCBM-OFETs und an der Detektionsgrenze des Messgeräts. Es fällt ein diodenähnlicher Verlauf bei  $U_G = 0 \text{ V}$  auf. Dies wurde bereits für die in Kapitel 4.1 beschriebenen MnPc-OFETs beobachtet und ist typisch für ambipolare OFETs. Für die gesprühten PCBM-OFETs handelt es sich im negativen Spannungsbereich in Abb. 5.13 (a) um Elektronenverstärkung. In Abbildung 5.13 (b) ist deutlich die diodenähnliche Löcherverstärkung zu erkennen, welche bereits für die aufgedampften PCBM-OFETs beobachtet wurde. Zudem weist der Strom bei  $U_D = 0 \text{ V}$  auf Leckströme durch den Gateisolator hin. Eventuell wurden durch die Substrattemperatur  $T_S = 110^\circ\text{C}$  bei der PCBM-Sprühbeschichtung Spannungen in dem bereits gebondeten Substrat induziert, welche die für alle Strukturen beobachteten Leckströme verursacht. Für größere Kanallängen konnten keine Ströme detektiert werden. An Luft, sowie

in Stickstoffatmosphäre wurde für die gesprühten PCBM-OFETs keine Transistorfunktion beobachtet.

### 5.3 Zusammenfassung

Als Referenz für die gesprühten Gegenstücke wurden aufgedampfte PCBM-OFETs hergestellt und charakterisiert. Die ermittelten OFET-Parameter sind in Tab. 5.1 zusammengefasst. Sie zeigen p-typisches OFET-Verhalten mit *in situ* Löcherbeweglichkeiten von  $(1,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$  und sehr hohen Kontaktwiderständen von  $(50 \pm 50) \text{ M}\Omega$ . Dabei weisen die Gesamtwiderstände der OFETs auf einen zusätzlichen Einfluss von nichtlinearen Potenzialbarrieren hin. Es wurde der Einfluss elektrischer Belastung auf die Schwellspannung untersucht und damit konnte die Relaxationszeit zu  $\tau = (48 \pm 7) \text{ min}$  bestimmt werden, wobei diese Zeit im Erwartungsbereich für OFETs liegt. Diese Schwellspannungsverschiebung wirkt sich nicht auf die Ladungsträgerbeweglichkeit aus, welche damit belastungsunabhängig ist. Die n-typischen Charakteristiken deuten mit ihrem diodenähnlichen Verlauf auf ambipolaren Transport hin, was nicht näher untersucht wurde. Es konnte ein teilweise reversibler Einfluss von Luft auf die Löcherbeweglichkeit gefunden werden, was die Messungen der gesprühten PCBM-OFETs im Vakuum veranlasste.

Im Anschluss wurden die Parameter zur Herstellung gesprühter PCBM-OFETs untersucht und optimiert. Dabei stellte die makroskopische Sprühmusteranalyse eine homogene Beschichtung für die verwendeten Substrate mit einem eindimensionalen Fahrweg sicher. Weiter wurde der Einfluss der Sprühparameter sowie des Lösungsmittels auf das mikroskopische Sprühverhalten untersucht. Die besten Filme in Hinblick auf homogene Bedeckung wurden für die Sprühbeschichtung aus PCBM-Chlorbenzol/Toluollösung (2:1) erzielt. Die optimierten Parameter wurden für die Herstellung gesprühter PCBM-OFETs verwendet. Die elektrische *in situ* Charakterisierung lieferte nur für die kleinsten Kanallängen typische OFET-Charakteristiken mit Hinweis auf ambipolaren Ladungstransport. Die Löcherbeweglichkeit wurde für die gesprühten PCBM-OFETs zu  $\mu_{\text{h-FET}}^{\text{lin}} = (2,6 \pm 2,5) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$  bestimmt, was nur knapp über der Detektionsgrenze liegt. An Luft, sowie in Stickstoffatmosphäre konnte keine Transistorfunktion beobachtet werden.

	Aufgedampfte PCBM-OFETs			Gesprühte PCBM-OFETs
	$\mu_{\text{h-FET}}^{\text{lin}}(10 \mu\text{m}) /$ $\cdot 10^{-5} \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$	$R_{\text{Kontakt}} /$ $\text{M}\Omega$	$\mu_{\text{h-mat}}^{\text{lin}} /$ $\cdot 10^{-5} \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$	$\mu_{\text{h-FET}}^{\text{lin}}(2,5 \mu\text{m}) /$ $\cdot 10^{-5} \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$
inital	$(5,3 \pm 0,2)$	$(50 \pm 50)$	$(10 \pm 6)$	0
Luft	$(0,013 \pm 0,006)$	-	-	0
Vakuum	$(3,4 \pm 0,2)$	-	-	$(0,26 \pm 0,25)$

Tabelle 5.1: Zusammenfassung der elektrischen Charakterisierung für PCBM-OFETs.



# 6 Charakterisierung gesprühter TIPS-Pentacen-OFETs

Die gesprühten TIPS-Pentacen-Filme und -OFETs wurden wie in Kapitel 3.2.3 beschrieben hergestellt und charakterisiert. Die in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse sind vorwiegend auf den vorstrukturierten Bottomkontakt-OFET-Substraten aus Kapitel 3.1.6 hergestellt worden. Nur die TIPS-Pentacen-Filme für die Absorptionsmessungen in Transmission wurden auf Glassubstrate abgeschieden. Die Ergebnisse dieser Untersuchung werden neben den Raman- und optischen Analysen im ersten Abschnitt diskutiert. Anschließend wird der Einfluss verschiedener Lösungsmittel auf die Morphologie und die OFET-Parameter diskutiert. Auch der Einfluss von Oberflächenmodifikation auf den Ladungstransport, die Schichtdickenabhängigkeit sowie der Einfluss der Substrattemperatur werden ausführlich erörtert. Weiter wird der Einfluss der Elektrodenkonfiguration untersucht. Hierfür werden Topkontakt-OFETs wie in Kapitel 3.1.6 beschrieben, präpariert und optisch sowie elektrisch charakterisiert. Abschließend werden sie Bottomkontakt-OFETs gegenübergestellt und die Ergebnisse zusammengefasst.

## 6.1 Optische Charakterisierung von TIPS-Pentacen-Filmen

Für die optische Charakterisierung wurden Absorptionsmessungen in Transmission von TIPS-Pentacenlösungen und -filmen durchgeführt. Die Spektren sind in Abb. 6.1 dargestellt. Das Absorptionsmaximum des TIPS-Pentacenlösungsspektrums liegt bei  $\lambda = (643 \pm 1) \text{ nm}$  und ist damit in Übereinstimmung mit Literaturwerten [123]. Die drei schmalen Absorptionsbanden entsprechen dem typischen Lösungsspektrum für TIPS-Pentacen in Toluollösung [123]. Auch der qualitative Verlauf des TIPS-Pentacen-Filmspektrums ist typisch für dieses Material [123]. Durch die größeren Coulombwechselwirkungen der Moleküle mit ihrer Umgebung kommt es zur Rotverschiebung aller Absorptionsbanden. Diese Verschiebung um  $\approx 52 \text{ nm}$  zu niedrigeren Energien ist etwas kleiner als für polykristalline tropfbeschichtete Filme bei  $T_S = 60^\circ\text{C}$  [123]. Sie wird aber auch maßgeblich von der Schichtdicke beeinflusst.

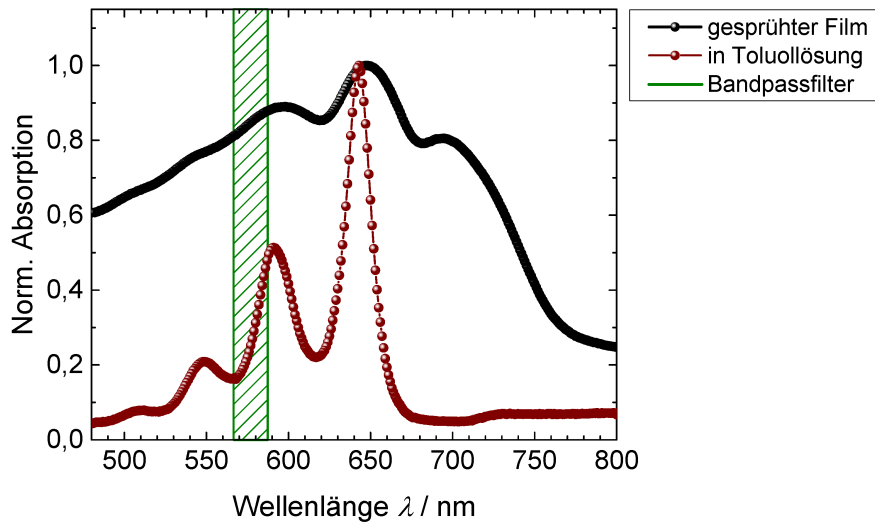


Abbildung 6.1: Absorptionsspektren von TIPS-Pentacen: Das TIPS-Pentacenlösungsspektrum wurde von einer  $2 \cdot 10^{-3} \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$  TIPS-Pentacen-Toluollösung aufgenommen. Das Filmspektrum wurde für einen gesprühten TIPS-Pentacen-Film auf Glas aufgenommen. Der Film wurde aus  $8 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$  Tetralin/Toluollösung mit den Sprühparametern TP-SP01 (Tab. 8.2) abgeschieden und die Proben anschließend 20 min bei  $T = 60^\circ \text{C}$  getempert. Grün hervorgehoben ist der Bereich des Bandpassfilters, welcher für die folgenden Polarisationsmessungen verwendet wurde.

Außerdem sind die Absorptionsbanden nicht so stark ausgeprägt und verbreitert im Vergleich zum Lösungsspektrum, was von der sehr rauen Oberfläche des TIPS-Pentacen-Films herrührt. Allerdings sind die gesprühten TIPS-Pentacen-Filme für die spektroskopische Untersuchung auf Glas gesprüht worden. Wie im Folgenden noch ausführlich diskutiert wird, unterscheidet sich die Filmbildung auf verschiedenen Oberflächen sehr stark voneinander. Optische Mikroskopieuntersuchungen haben gezeigt, dass die gesprühten TIPS-Pentacen-Filme auf Glas nicht vollständig polykristallin sind und sich durch starkes Entnetzungsverhalten auszeichnen.

Für die Ramanuntersuchungen wurden kristalline TIPS-Pentacen-Filme (Kristallite mit dem bloßen Auge sichtbar) auf Siliziumoxid gewählt. Die Ramanspektren sind in Abb. 6.2 dargestellt. Die in Abb. 6.2 (a) gekennzeichneten Schwingungsbanden konnten eindeutig TIPS-Pentacen zugeordnet werden [67]. Es sind Ramanbanden mit kleiner Halbwertsbreite zu erkennen. Für eine Laserleistung von  $P_L = 17 \mu\text{W}$  konnte für kristallines TIPS-Pentacen kein Hintergrund beobachtet werden. Die Ramanspektren wurden für unterschiedliche Filmdicken von TIPS-Pentacen-Kristallen wiederholt und führten zu keinen Änderungen des Verlaufs und der Ramanintensität. Auch nach wiederholtem Messen, d. h. längerer Belichtungszeit, wurde keine Änderung des Spektrums detektiert, wie in Abb. 6.2 (b) für die geringe Anregungsleistung zu sehen ist. Es ist damit nachgewiesen, dass die Ramanuntersuchung unter diesen Bedingungen nicht invasiv ist. Das von James *et al.* beschriebene Verhalten einer steigender Photolumineszenz von TIPS-Pentacen, welche als Hinweis für amorphe

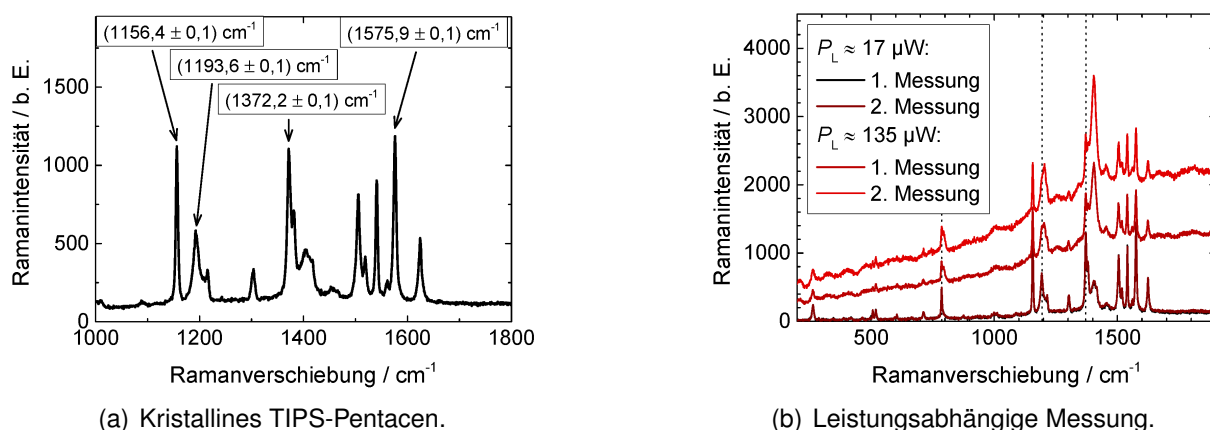


Abbildung 6.2: Repräsentative Ramanspektren eines TIPS-Pentacen-Kristalls aus  $4 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$  Tetralin/Toluollösung (1:2) mit den Sprühparametern TP-SP02 (Tab. 8.2). a) Spektrum für geringe Laserleistung  $P_L = 17 \mu\text{W}$  ohne Hintergrundsubtraktion. Die gekennzeichneten Schwingungsmoden sind mittels Gauß-Lorentz-Funktionen angepasst worden. b) Es werden vier Ramanspektren mit  $P_L = 17$  und  $135 \mu\text{W}$  gegenübergestellt. Dabei liegen die zwei Spektren für  $P_L = 17 \mu\text{W}$  deckungsgleich übereinander. Optische Mikroskopieaufnahmen haben für  $P_L = 135 \mu\text{W}$  nach der Messung eine dunklere Stelle an der untersuchten Position gezeigt.

Bereiche gedeutet wurde [67], konnte wie in Abb. 6.2 (b) dargestellt auch beobachtet werden. Allerdings zeigte eine deutliche Veränderung in den optischen Mikroskopieaufnahmen der untersuchten Probenstelle nach der Messung, dass durch die verwendete höhere Laserleistung von  $P_L = 135 \mu\text{W}$  eine Änderung des Materials ausgelöst wurde, welche sich mit zunehmender Beleuchtungszeit verstärkt.

Durch die hohe Laserleistung werden vorhandene Schwingungsmoden ( $1404 \text{ cm}^{-1}$ ) verstärkt und neue Schwingungsmoden sichtbar ( $795 \text{ cm}^{-1}$ ) (siehe Abb. 6.3). Diese Schwingungsmoden können nicht reinem Pentacen zugeordnet werden [124, 125]. Die beobachtete Photolumineszenz ist also nicht auf amorphe Bereiche zurückzuführen, sondern ein von der hohen Laserleistung induzierter Effekt, welcher die molekulare Struktur der TIPS-Pentacen-Kristalle verändert und mit steigender Beleuchtungszeit zunimmt.

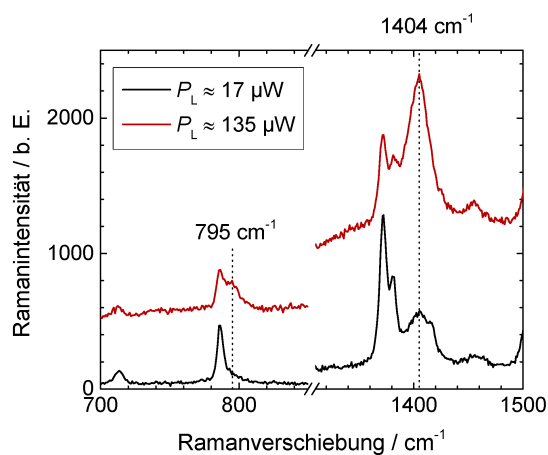


Abbildung 6.3: Ramanspektren eines TIPS-Pentacen-Kristallits für  $P_L = 17$  und  $135 \mu\text{W}$  für den spektralen Bereich der verstärkten und neuen Schwingungsmoden.

Wie schon angedeutet, beeinflusst die Oberfläche des verwendeten Substrats maßgeblich die Morphologie des gesprühten TIPS-Pentacen-Films. Mikroskopische polarisationsaufgelöste Aufnahmen in Abb. 6.4 zeigen einen gesprühten TIPS-Pentacen-Film auf Siliziumdioxid

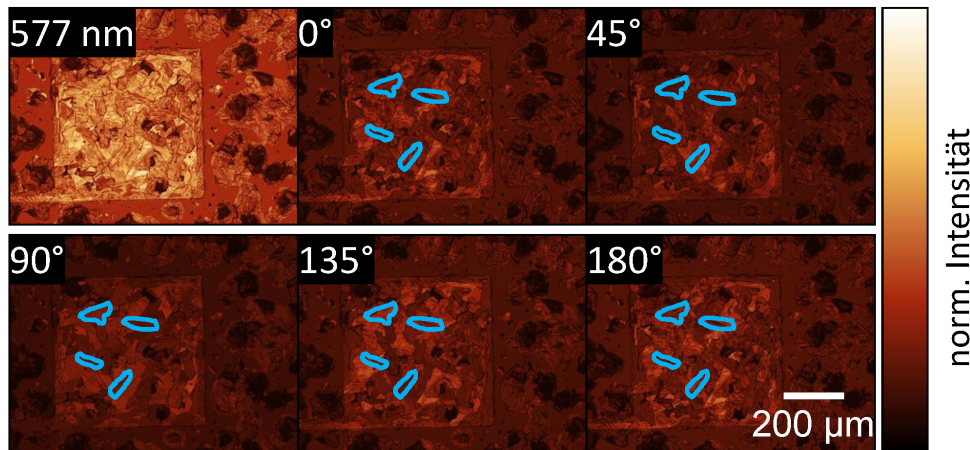


Abbildung 6.4: Polarisationsaufgelöste optische Aufnahmen für TIPS-Pentacen aus Tetralin/Toluollösung mit den Sprühparametern TP-SP03 (Tab. 8.2) auf Gold- (Quadrat in der Mitte) und Siliziumoxidoberfläche (die das Quadrat umgebende Fläche).

mit Goldstrukturen. Auf der Goldoberfläche (Rechteck in der Mitte) sind stäbchenförmige Kristalle zu erkennen, welche eine hohe Intensitätsabhängigkeit von der Polarisationsrichtung zeigen. Das TIPS-Pentacen bedeckt die Goldstruktur dabei vollständig. Betrachtet man die Siliziumoxidoberfläche, erkennt man ein deutlich anderes Verhalten. Es sind keinerlei stäbchenförmige Strukturen zu erkennen. Das TIPS-Pentacen formt höhere Strukturen und weist durch ein deutliches Entnetzen unbedeckte Siliziumoxidbereiche auf. Die Intensitätsänderungen in Abhängigkeit vom Polarisationswinkel sind weniger ausgeprägt als auf der Goldoberfläche. Damit wird deutlich, dass gesprühtes TIPS-Pentacen auf Gold dünne sowie geschlossene polykristalline Filme und auf  $\text{SiO}_2$  amorphe Inseln bildet. Grund hierfür sind die unterschiedlichen Oberflächenenergien von Gold und Siliziumoxid. Für die Anwendung von TIPS-Pentacen in OFET-Strukturen sind die polykristallinen Filme, welche sich auf Gold gezeigt haben, zu bevorzugen. Das beobachtete Entnetzungsverhalten auf Siliziumoxid könnte demnach für OFETs hinderlich werden. Es hat sich herausgestellt, dass die Goldfingerstrukturen zu polykristallinen TIPS-Pentacen-Filmen führen. Für aufgedampfte Pentacen-Filme konnte ein ähnliches Verhalten beobachtet werden: Die Topographie wies Unterschiede zwischen dem TIPS-Pentacen-Film auf  $\text{SiO}_2$  in der Nähe von Goldelektroden und weit entfernt auf [83].

## 6.2 Lösungsmittelabhängigkeit

Gesprühte TIPS-Pentacen-OFETs wurden unter Verwendung verschiedener Lösungsmittel hergestellt, um den Einfluss des Lösungsmittels auf die Morphologie und den Ladungstransport zu charakterisieren. Dabei werden im folgenden Abschnitt gesprühte TIPS-Pentacen-OFETs aus Chlorbenzol-, Toluollösungen und aus dem Lösungsmittelgemisch Tetralin/Toluol

näher diskutiert. Alle verwendeten Sprühparameter sind in Tabelle 8.2 zusammengefasst. Die Substrate wurden nach der TIPS-Pentacen-Sprühbeschichtung für 20 min bei 60 °C in Stickstoffatmosphäre geheizt. Begonnen wird mit der Analyse der Morphologie der abgeschiedenen Filme anhand optischer Mikroskopieaufnahmen und polarisationsaufgelöster Mikroskopie. Im letzten Abschnitt werden die elektrischen Charakteristiken vorgestellt und diskutiert.

### 6.2.1 Optische Charakterisierung

Gesprühte TIPS-Pentacen-OFETs aus Toluol- und Chlorbenzollösung führen zu sehr rauen Oberflächen. Ihre Morphologie ist in Abb. 6.5 (a) und (b) dargestellt. Es bilden sich für beide Lösungen netzartige Strukturen in den Filmen aus, die mit größerem Abstand zu den Goldstrukturen aufreißen und Siliziumoxid sichtbar macht. Dies ist gut an der Aufnahme für die kleine Kanallänge in Abb. 6.5 (a) links zu erkennen, wobei für diese Kanallänge auch der TIPS-Pentacen-Film auf der Fingerstruktur nicht komplett geschlossen ist. Für die Kanallänge von  $L = 20 \mu\text{m}$  erkennt man in einer Vergrößerung des Bildausschnitts hingegen, dass die TIPS-Pentacen-Schicht komplett geschlossen ist. Die netzartigen Strukturen sind Materialanhäufungen mit einer sehr viel höheren Schichtdicke als der umgebende Film, welcher nahezu transparent und damit sehr dünn ist. Der direkte Vergleich zwischen den zwei

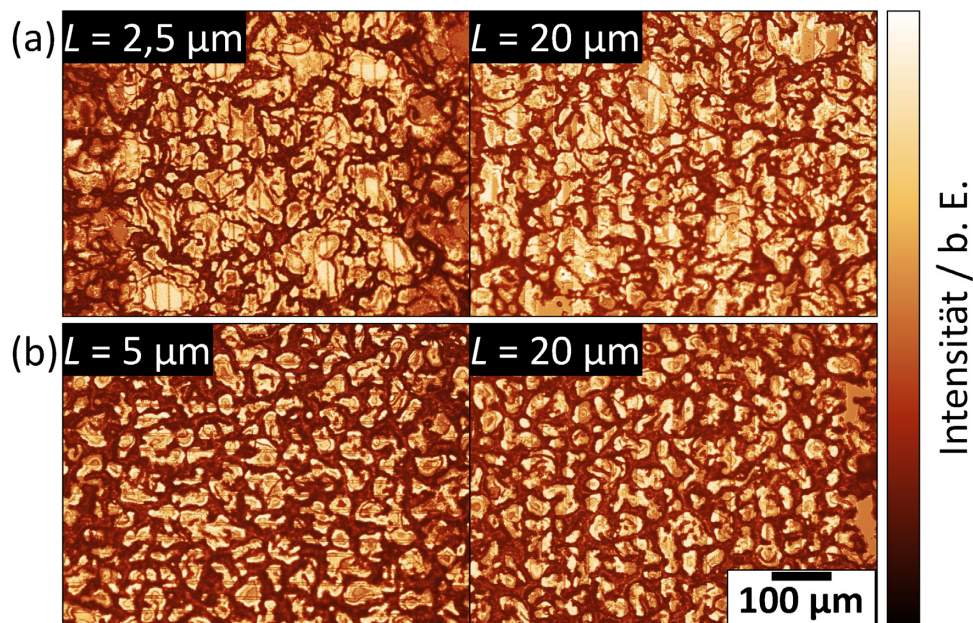


Abbildung 6.5: Repräsentative optische Mikroskopieaufnahmen von gesprühten TIPS-Pentacen-OFETs aus a) Toluollösung (TP-SP04 in Tab. 8.2)) mit den Kanallängen  $L = 2,5 \mu\text{m}$  und  $L = 20 \mu\text{m}$  und b) Chlorbenzollösung (TP-SP05 in Tab. 8.2) mit den Kanallängen  $L = 5 \mu\text{m}$  und  $L = 20 \mu\text{m}$ .



verschiedenen Lösungsmitteln Toluol in Abb. 6.5 (a) und Chlorbenzol (b) zeigt, dass die netzartige Struktur für Chlorbenzol dichter ist. Der Grund hierfür ist die höhere Siedetemperatur für Chlorbenzol, womit die TIPS-Pentacen-Moleküle beim Trocknungsprozess länger in der flüssigen Phase mobil sind und mehr Zeit zur Selbstorganisation haben. Sie formen amorphe Anhäufungen und schaffen damit Potenzialbarrieren im Kanal, welche den Ladungstransport behindern. Es wurden Versuche unternommen, dünnere TIPS-Pentacen-Filme aus Toluol- sowie Chlorbenzollösung zu sprühen, allerdings konnte so keine geschlossene Schicht erzielt werden. Dabei wurde die Substrattemperatur während der Sprühbeschichtung immer auf 60 °C konstant gehalten (vgl. Kapitel 3.1.3 zur optimalen Temperatur für TIPS-Pentacen-OFETs). Eine geschlossene Schicht bildet sich erst aus, wenn genügend Lösungsmittel abgeschieden wurde, und formt immer netzartige Materialanhäufungen.

Um eine bessere Morphologie zu erreichen, wurde TIPS-Pentacen aus dem Lösungsmittelgemisch Tetralin/Toluol (1:2) abgeschieden. In Abbildung 6.6 (a) ist die Morphologie dargestellt. Die Anzahl der Sprühzyklen bei der Ultraschallzerstäubung wurde dafür so gewählt, dass sich gerade eine geschlossene Schicht auf der Fingerstruktur bildet. Es wurde für die Transistoroptimierung daher kein Wert darauf gelegt, eine komplette Schicht über dem gesamten Substrat und damit auch auf dem Siliziumoxid zu erzeugen. Man erkennt in Abb. 6.6 (a) eine geschlossene Schicht für den gesamten Bereich der Goldelektroden. Auf dem angrenzenden Siliziumoxid hingegen ist wieder eine Entnetzung und großflächig

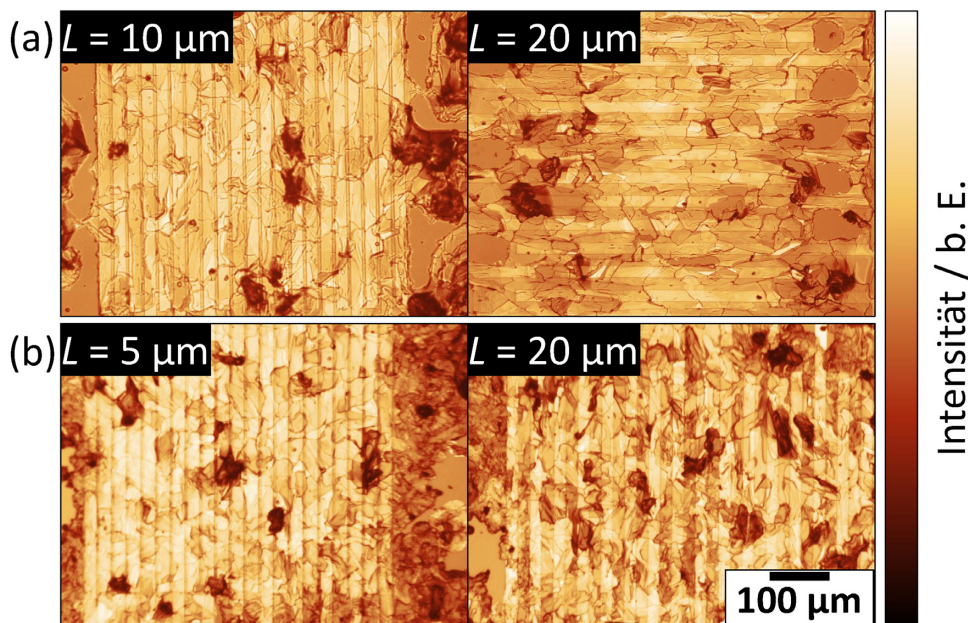


Abbildung 6.6: Repräsentative optische Mikroskopieaufnahmen von gesprühten TIPS-Pentacene Filmen aus Tetralin/Toluollösung (TP-SP01 in Tab. 8.2) auf a) unbehandelten OFET-Strukturen mit den Kanallängen  $L = 10 \mu\text{m}$  und  $L = 20 \mu\text{m}$  und b) auf OTS-beschichteten OFET-Strukturen mit den Kanallängen  $L = 5 \mu\text{m}$  und  $L = 20 \mu\text{m}$ .

nicht bedecktes Substrat zu erkennen. Diese bevorzugte Selbstorganisation und Ausrichtung der TIPS-Pentacen-Moleküle auf den Goldelektroden erlaubt einen geringeren Materialverbrauch und ohne zusätzlichen experimentellen Aufwand eine selektive Abscheidung an den relevanten Positionen des Substrates. Es lassen sich anhand dieser optischen Aufnahmen schon polykristalline Filme vermuten, was im Folgenden durch polarisationsabhängige Messungen verifiziert werden soll.

## 6.2.2 Polarisationsabhängigkeit

Alle gesprühten TIPS-Pentacen-OFETs unter Verwendung unterschiedlicher Lösungsmittel wurden polarisationsabhängig untersucht, um Aussagen über die Kristallinität des Materials treffen zu können. In Abb. 6.7 sind die polarisationsaufgelösten Mikroskopieaufnahmen für einen aus Chlorbenzol gesprühten TIPS-Pentacen-OFET dargestellt. Die schon zuvor diskutierten netzartigen, amorphen Materialanhäufungen zeigen für die unterschiedlichen Polarisationswinkel keine Intensitätsänderung. Für die dazwischen liegenden dünnen TIPS-Pentacen-Filme sind allerdings geringe Variationen zu verzeichnen. Nur wenige vereinzelte Stellen ( $< 10\%$  von der Gesamtfläche der Fingerstrukturen) zeigen Intensitätsvariationen in Abhängigkeit vom Polarisationswinkel, welche in Abb. 6.8 (a) dargestellt sind.

Das Signal ist dabei neben der Kristallinität auch mit der Schichtdicke korreliert. Daher wurde jeder kristalline Bereich (blaue Markierung in Abb. 6.8) einzeln normiert und in Abb. 6.8 dargestellt. Ein Vergleich zwischen den unterschiedlichen Positionen, der Amplitude sowie der Phasenverschiebung der angepassten Sinusfunktion ist durch den nicht entkoppelten Einfluss der Schichtdicke nicht möglich. Allerdings dienen diese Untersuchungen primär dem Nachweis der Kristallinität des TIPS-Pentacens, welcher durch die  $180^\circ$  Periode der

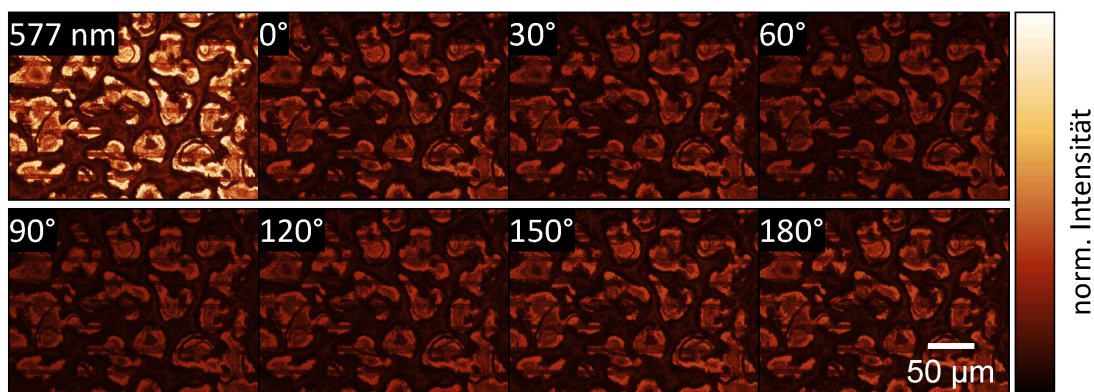


Abbildung 6.7: Polarisationsaufnahmen eines Lichtmikroskops mit Bandpassfilter ( $(577 \pm 10)$  nm) und 50ig facher Vergrößerung für keinen Polarisationsfilter (erste Aufnahme links oben) und für verschiedene Polarisationswinkel von  $0^\circ$  bis  $180^\circ$  eines gesprühten TIPS-Pentacen OFETs aus Chlorbenzollösung (TP-SP05 in Tab. 8.2) mit einer Kanallänge von  $L = 5 \mu\text{m}$  normiert auf die erste Aufnahme ohne Polarisationsfilter.

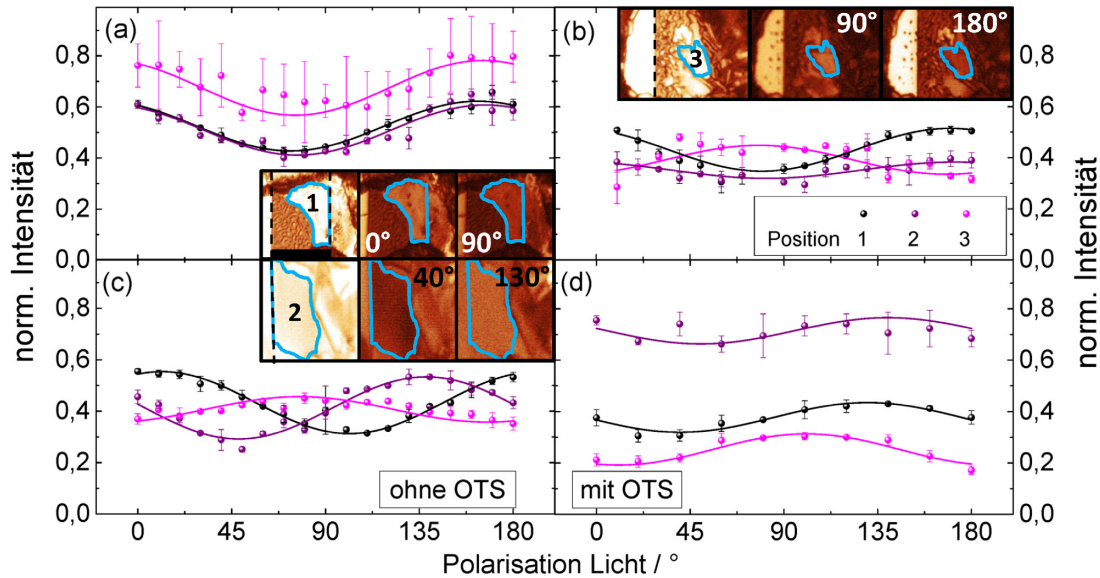


Abbildung 6.8: Repräsentative Ergebnisse für polarisationsaufgelöste Mikroskopie von gesprühten TIPS-Pentacen-OFETs der Kanallänge  $L = 20 \mu\text{m}$  und einem Bandpassfilter von  $\lambda = (577 \pm 10) \text{ nm}$ : (a) aus Toluollösung (TP-SP04 in Tab. 8.2), (b) aus Chlorbenzollösung (TP-SP05 in Tab. 8.2), (c) und (d) aus Tetralin/Toluollösung (1:2) (TP-SP01 in Tab. 8.2). In (c) sind die Ergebnisse für unbehandelte und in (d) für OTS-vorbehandelte OFET-Substrate dargestellt. Die Einschübe sind repräsentative optische Mikroskopieaufnahmen einzelner Positionen: Die Intensität wurde auf die der blau gekennzeichneten Kristallite der ersten Aufnahme ohne Polarisationsfilter normiert. Die gestrichelten Linien kennzeichnen die Elektrodenkanten. (Maßstabsbalken =  $20 \mu\text{m}$ ).

Sinusfunktion erbracht wird. Für die TIPS-Pentacen-OFETs aus Toluollösung (vgl. 6.8 (b)) konnten ebenfalls kristalline Bereiche identifiziert werden. Auch für dieses Lösungsmittel weist jede OFET-Struktur weniger als 10 % Bedeckung mit diesen polykristallinen Bereichen auf. Damit ist für diese TIPS-Pentacen-OFETs wie für die aus Chlorbenzollösung von einer schlechten Transistorfunktion auszugehen.

Eine repräsentative Polarisationsaufnahme für TIPS-Pentacen-OFETs aus Tetralin/Toluollösung ist in Abb. 6.9 dargestellt. Wie sich schon anhand der optischen Aufnahmen richtig vermuten ließ, ist eine deutliche Intensitätsänderung mit dem Polarisationswinkel über den gesamten Bereich der Goldfingerstruktur zu erkennen. Eine weitere polarisationsaufgelöste Aufnahme ist in Kapitel 3.3.3 für eine Kanallänge von  $L = 20 \mu\text{m}$  in Abb. 3.10 gezeigt. Es sind deutlich Kristallite erkennbar, welche unterschiedliches Polarisationsverhalten zeigen. Für alle Positionen wurde eine Sinusabhängigkeit mit der Periode von  $180^\circ$  gefunden. Es handelt sich bei den mehrere Mikrometer großen Bereichen tatsächlich um kristallines TIPS-Pentacen, welches eine hohe Ladungsträgerbeweglichkeit erwarten lässt. Der Anteil der polykristallinen Bereiche ist nahezu 100 % und damit viel größer als für die TIPS-Pentacen-Filme aus Toluol oder Chlorbenzol.



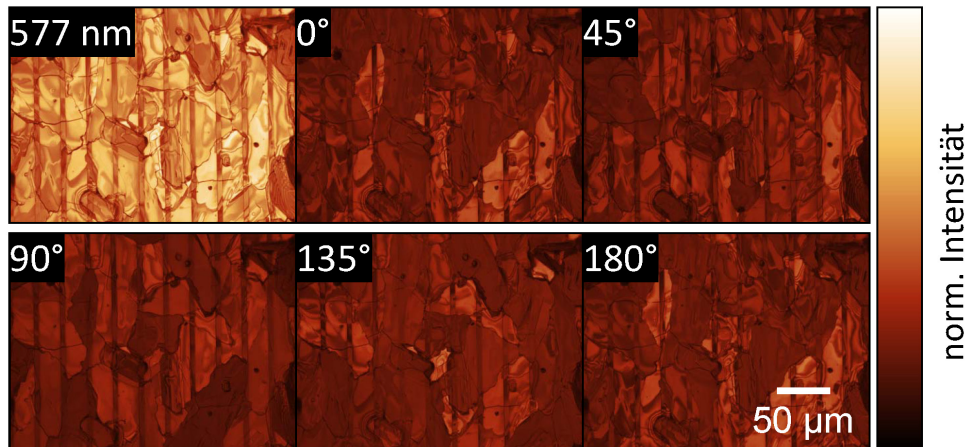


Abbildung 6.9: Polarisationsaufnahmen eines Lichtmikroskops mit Bandpassfilter (( $577 \pm 10$ ) nm) und 50ig facher Vergrößerung für keinen Polarisationsfilter (erste Aufnahme links oben) und für verschiedene Polarisationswinkel von  $0^\circ$  bis  $180^\circ$  eines gesprühten TIPS-Pentacens-OFETs aus Tetralin/Toluollösung (TP-SP01 in Tab. 8.2) mit einer Kanallänge von  $L = 10 \mu\text{m}$  normiert auf die erste Aufnahme ohne Polarisationsfilter.

### 6.2.3 Elektrische DC Charakterisierung

Die aus verschiedenen Lösungsmitteln gesprühten TIPS-Pentacens-OFETs wurden alle hinsichtlich ihrer Ladungsträgerbeweglichkeit und Kontaktwiderstände untersucht. Dafür wurden die Ausgangs- und Transferkennlinien bei hohen Drainspannungen aufgenommen und mit Gl. (2.3) aus Kapitel 2.3.2 die Ladungsträgerbeweglichkeiten bestimmt. Die Kontaktwiderstände wurden mit der TLM-Methode mit Gl. (2.9) aus Kapitel 2.3.3 berechnet. Mit dem so bestimmten Kontaktwiderstand konnten die kontaktwiderstandsfreien Beweglichkeiten mit Gl. (2.12) ermittelt werden.

#### TIPS-Pentacens-OFETs aus Toluollösung

Repräsentative Ausgangs- und Transferkennlinien für den TIPS-Pentacens-OFET aus Toluollösung mit seinen zuvor schon diskutierten netzartigen Materialanhäufungen sind in Abb. 6.10 dargestellt. Für diese OFETs konnte ein für TIPS-Pentacens charakteristisches p-typisches Verhalten beobachtet werden. Man erkennt einen nichtlinearen Anstieg des Drainstroms bei kleinen Drainspannungen, welches durch Potenzialbarrieren verursacht wird [10, 19]. Die Schwellspannung ist mit  $U_T = (-19,0 \pm 1,1) \text{ V}$  sehr groß und weist auf eine hohe Anzahl von Fallenzuständen im Kanal hin. Für alle Kanallängen wurden die Gesamtwiderstände und daraus der Kontaktwiderstand ermittelt. Er ist mit  $R_{\text{Kontakt}} = (12,6 \pm 2,0) \text{ M}\Omega$  sehr groß und ergibt eine kontaktwiderstandsfreie Löcherbeweglichkeit von  $\mu_{\text{mat}}^{\text{stat}} = (1,8 \pm 0,8) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$ . Die maximale Löcherbeweglichkeit beträgt  $\mu_{\text{mat}}^{\text{max}} = (3,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$ . Diese Löcherbeweglichkeit liegt drei Größenordnungen unter der in vorherigen Untersuchungen für

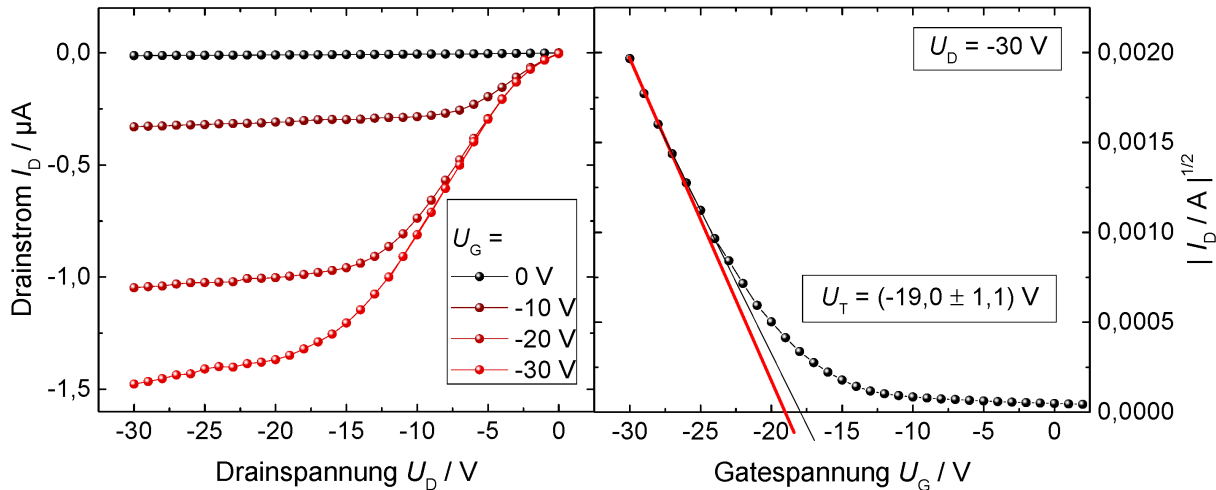


Abbildung 6.10: Repräsentative Ausgangs- und Transferkennlinie für einen gesprühten TIPS-Pentacen-OFET aus Toluollösung (TP-SP04 in Tab. 8.2) mit einer Kanallänge von  $L = 10 \mu\text{m}$ . Die Transferkennlinie wurde bei  $U_D = -30 \text{ V}$  aufgenommen.

gesprühte TIPS-Pentacen-OFETs aus Toluollösung [69]. Allerdings sind dies Literaturwerte für Topkontakt-OFETs, welche meist zu höheren Beweglichkeiten führen. Auch können Unterschiede der Morphologie der gesprühten TIPS-Pentacen-Filme gefunden werden. Die TIPS-Pentacen-Filme in der Arbeit von Shao *et al.* sind fast vollständig polykristallin [69]. Eine mögliche Ursache kann in unterschiedlichen Reinigungsprozeduren des  $\text{SiO}_2$  liegen. Für Sauerstoffplasmareinigung zum Beispiel ist bekannt, dass sich die Oberflächenspannung des Siliziumoxids erheblich ändert [126], was wiederum einen großen Einfluss auf die Filmbildung hat. Für die in dieser Arbeit verwendeten vorstrukturierten Substrate konnte keine Sauerstoffplasmareinigung durchgeführt werden, da dies die Goldstrukturen oxidiert und die Rauheit der Oberfläche verändert [127, 128]. Da in der Literatur von Shao *et al.* [69] keine Details zur Reinigung genannt werden, kann keine Erklärung für die unterschiedliche Morphologie geliefert werden. Die hohen Potenzialbarrieren und die vielen Fallenzustände (hohe Schwellspannung) werden in den hier untersuchten TIPS-Pentacen-OFETs aus Toluollösung durch die netzartigen Materialanhäufungen verursacht. Diese amorphen Bereiche bilden zusätzliche Barrieren und Fallenzustände, die den Ladungstransport im TIPS-Pentacen-Film verschlechtern. Da die netzartigen Materialanhäufungen für TIPS-Pentacen-OFETs aus Chlorbenzollösung noch dichter ausgeprägt sind, würde eine höhere Schwellspannung und geringere Löcherbeweglichkeiten diese These verifizieren.

### TIPS-Pentacen-OFETs aus Chlorbenzollösung

Die repräsentativen Ausgangs- und Transferkennlinien für einen TIPS-Pentacen-OFET aus Chlorbenzollösung sind in Abb. 6.11 für einen Transistor der Kanallänge  $L = 20 \mu\text{m}$  dargestellt. Es ist auch für diese OFETs ein nichtlinearer Anstieg des Stroms bei kleinen

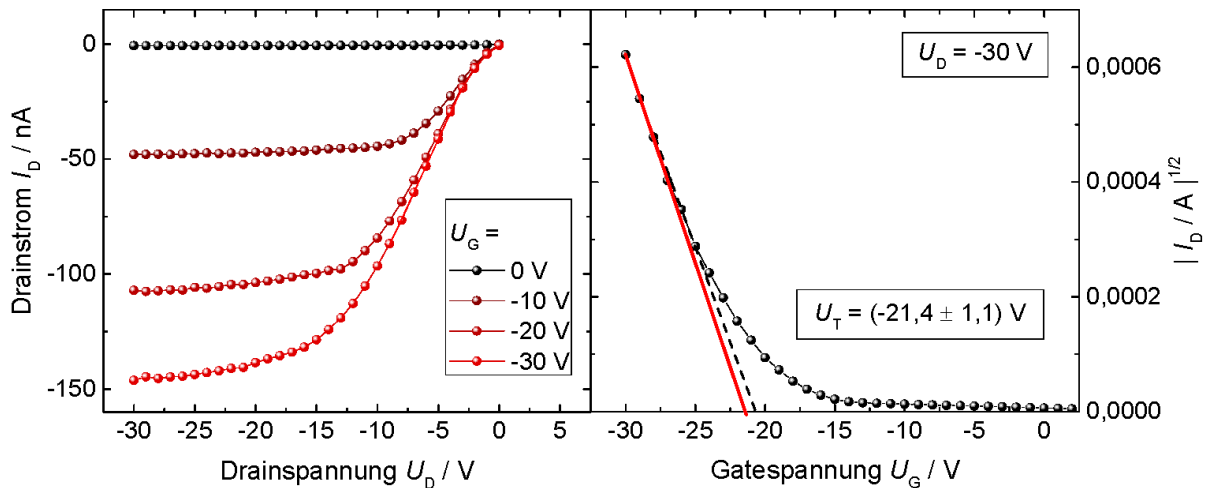


Abbildung 6.11: Repräsentative Ausgangs- und Transferkennlinie für einen gesprühten TIPS-Pentacen OFET aus Chlorbenzollösung (TP-SP04 in Tab. 8.2) mit einer Kanallänge von  $L = 20 \mu\text{m}$ .

Drainspannungen zu erkennen, was wieder auf Injektionsbarrieren hinweist [10, 19]. Im Vergleich zu den aus Toluollösung gesprühten OFETs konnte für Chlorbenzollösung eine noch dichtere netzartige Struktur beobachtet werden (vgl. Abb. 6.11), was die im Vergleich höhere Schwellspannung von  $U_T = (-21,4 \pm 1,1) \text{ V}$  und damit eine höhere Anzahl an Fallenzuständen erklärt. Der Kontaktwiderstand ist mit  $R_{\text{Kontakt}} = (4,6 \pm 4,6) \text{ M}\Omega$  eine Größenordnung kleiner als für TIPS-Pentacen-OFETs aus Toluollösung. Der große Fehler des Kontaktwiderstands rührt von starken Schwankungen der Gesamtwiderstände her. Die kontaktwiderstandsfreien Löcherbeweglichkeiten wurden zu  $\mu_{\text{mat}}^{\text{stat}} = (9 \pm 7) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$  bestimmt. Wie bereits für Topkontakt-OFETs gezeigt wurde, sind die Löcherbeweglichkeiten für TIPS-Pentacen-OFETs aus Chlorbenzol kleiner als in TIPS-Pentacen-OFETs aus Toluollösung [69]. Durch die größere Schwellspannung und die im Mittel kleinere Löcherbeweglichkeit ist bewiesen, dass die in der Morphologie identifizierten Materialanhäufungen in der Tat den Ladungstransport durch zusätzliche Barrieren und Fallenzuständen behindern. Diese Strukturbildung, welche durch die Sprühbeschichtung und die Oberflächenenergie der vorstrukturierten Substrate ausgelöst wird, führt damit zu vier Größenordnungen kleineren Löcherbeweglichkeiten als für tropfbeschichtete TIPS-Pentacen-OFETs [66] und drei Größenordnungen kleineren als für gesprühte Topkontakt-OFETs [69] aus Chlorbenzollösung.

### TIPS-Pentacen aus Tetralin/Toluollösung

Die beste Wirkungsweise von TIPS-Pentacen-OFETs ist nach der Morphologieauswertung für die aus Tetralin/Toluollösung gesprühten Bauelemente zu erwarten. Die repräsentativen Ausgangs- und Transferkennlinien sind in Abb. 6.12 dargestellt. In der Tat ist das nichtlineare Verhalten des Drainstroms für kleine Drainspannungen für diese TIPS-Pentacen-OFETs nicht

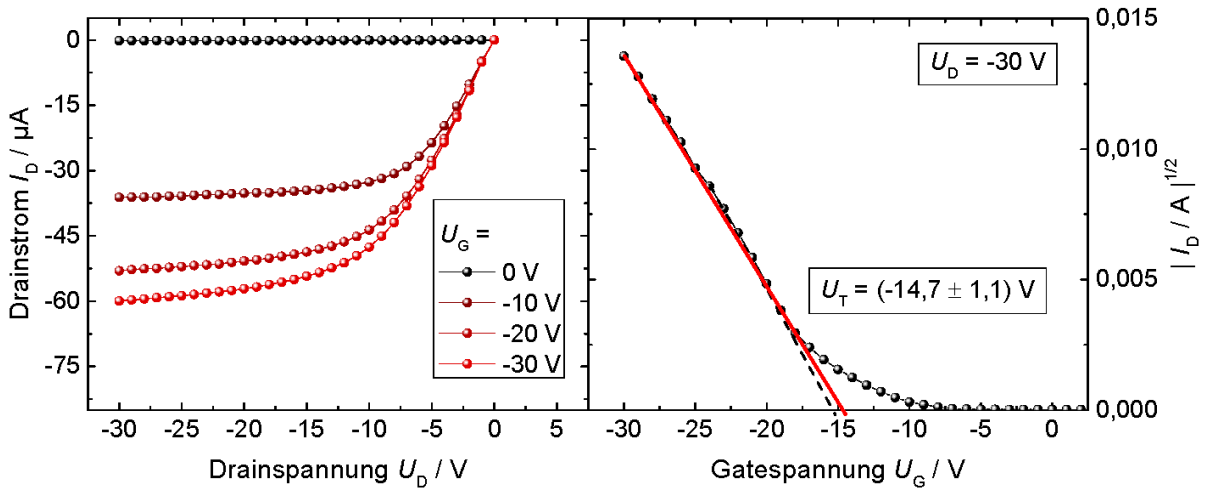


Abbildung 6.12: Repräsentative Ausgangs- und Transferkennlinien für einen gesprühten TIPS-Pentacen-OFET aus Tetralin/Toluollösung (TP-SP01 in Tab. 8.2) mit einer Kanallänge von  $L = 10 \mu\text{m}$ .

zu beobachten. Auch die Schwellspannung ist mit  $U_T = (-14,7 \pm 1,1) \text{ V}$  kleiner als für die aus Toluol und Chlorbenzol gesprühten OFETs. Wie nach der Morphologieauswertung zu erwarten, gibt es weniger Fallenzustände in den polykristallinen TIPS-Pentacen-OFETs im Vergleich zu den vorwiegend amorphen OFETs. Die Gesamtwiderstände zur Bestimmung des Kontaktwiderstands sind in Abb. 6.13 dargestellt. Der Gesamtwiderstand steigt zu größeren Kanallängen an. Der daraus bestimmte Kontaktwiderstand ist mit  $R_{\text{Kontakt}} = (200 \pm 90) \text{ k}\Omega$  eine Größenordnung kleiner als für die zuvor diskutierten TIPS-Pentacen-OFETs und befindet sich in der gleichen Größenordnung wie für aufgedampfte  $\text{F}_{16}\text{CuPc}$ -OFETs und eine Größenordnung über Pentacen-OFETs (auf den gleichen Goldstrukturen) [83]. Daraus ergibt sich für die kontaktwiderstandsfreie Löcherbeweglichkeit  $\mu_{\text{mat}}^{\text{stat}} = (1,1 \pm 0,5) \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$ . Die

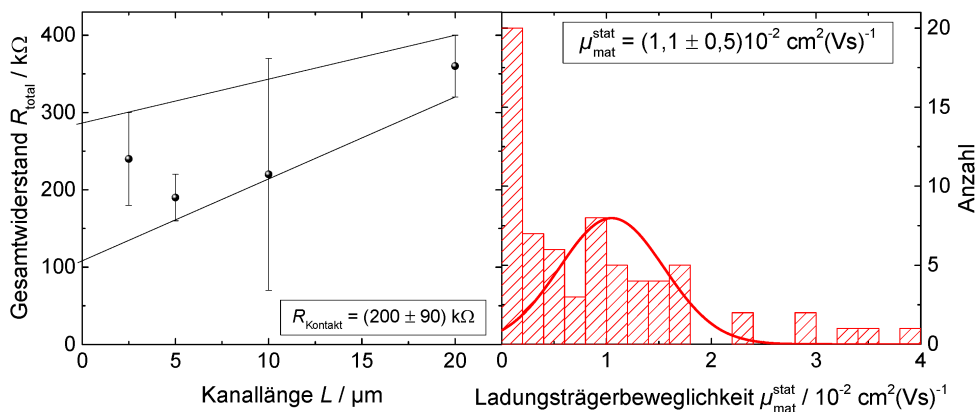


Abbildung 6.13: Darstellung aller Ergebnisse für einen gesprühten TIPS-Pentacen-OFET aus Tetralin/Toluollösung (TP-SP01 in Tab. 8.2). Links: Gesamtwiderstand in Abhängigkeit der Kanallänge zur Bestimmung des Kontaktwiderstandes. Rechts: Kontaktwiderstandsfreie Ladungsträgerbeweglichkeit für mehrere Strukturen unterschiedlicher Kanallängen.

Beweglichkeiten liegen damit drei Größenordnungen über denen aus Chlorbenzollösung und zwei Größenordnungen über denen aus Toluollösung. Die statistische Löcherbeweglichkeit ist damit eine Größenordnung kleiner als für tropfbeschichtete TIPS-Pentacen-OFETs [62]. Wie in Abb. 6.13 zu erkennen ist, sind die Ladungsträgerbeweglichkeiten für die unterschiedlichen OFETs nicht konstant und variieren. Dies ist häufig für gesprühte OFETs zu beobachten [39, 69, 129], weshalb meist die erzielten Maximalwerte zum Vergleich mit Literaturangaben herangezogen werden. Die maximale Löcherbeweglichkeit wurde für die Sprühparameter TP-SP01 (Tab. 8.2) zu  $\mu_{\text{mat}}^{\text{max}} = (1,1 \pm 0,4) \cdot 10^{-1} \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$  bestimmt und ist damit vergleichbar mit tropfbeschichteten [62] und gesprühten [69] TIPS-Pentacen-OFETs .

### Zeitabhängigkeit bei elektrischer Belastung

Die Zeitabhängigkeit der OFET-Charakteristiken unter elektrischer Belastung wurde ebenfalls für die verschiedenen Lösungsmittel näher untersucht. Dabei fällt für alle TIPS-Pentacen-OFETs ein abfallender Strom in den Ausgangskennlinien und eine Schwellspannungsverschiebung auf. Wie in Kapitel 5.1.1 wurde die Schwellspannungsverschiebung  $\Delta U_{\text{T}}(t) = U_{\text{T}}(t) - U_{\text{T}}(0)$  bestimmt und ist in Abb. 6.14 dargestellt.

Für die gesprühten TIPS-Pentacen-OFETs ergaben sich für die verschiedenen Lösungsmittel Unterschiede bei der Schwellspannungsverschiebung durch elektrische Belastung. Die absolute Schwellspannungsverschiebung  $U_0$  ist mit 5,7 V für die TIPS-Pentacen-OFETs aus Chlorbenzol am größten und für die TIPS-Pentacen-OFETs aus Toluol bzw. Tetralin/Toluol (1:2) mit 4,1 V identisch. Ein Verschiebung in entgegengesetzte Richtung ist für die TIPS-Pentacen-OFETs mit OTS zu beobachten, was im nächsten Abschnitt näher diskutiert wird.

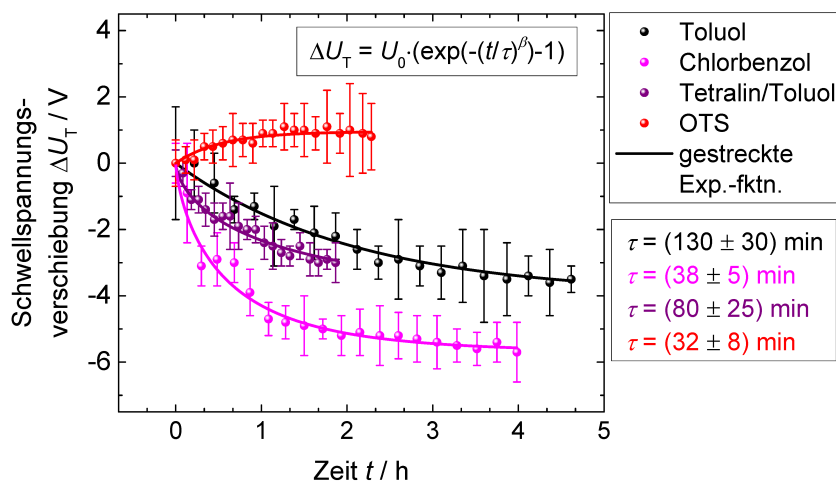


Abbildung 6.14: Zeitabhängigkeit der Schwellspannungsverschiebung gesprühter TIPS-Pentacen-OFETs unter Verwendung verschiedener Lösungsmittel bei elektrischer Belastung. Der Streckungskoeffizient ist mit  $\beta = 0,64$  konstant für alle OFETs.

## 6.3 Grenzflächenmodifizierung mit OTS

Die besten gesprühten TIPS-Pentacen-Filme und -OFETs ergeben sich aus Tetralin/Toluollösung. Daher wurde dieses Lösungsmittelgemisch in Verbindung mit OTS-vorbehandelten OFET-Strukturen angewendet. Die OTS-Präparation ist in Kapitel 3.2.1 ausführlich beschrieben. Die verwendeten Sprühparameter TP-SP03 sind in Tab. 8.2 zusammengefasst. Die Substrate wurden nach der TIPS-Pentacen-Sprühbeschichtung für 20 min bei 60 °C in Stickstoffatmosphäre geheizt. Die so gesprühten TIPS-Pentacen-OFETs werden in den folgenden Abschnitten optisch und elektrisch charakterisiert und mit den ohne OTS hergestellten TIPS-Pentacen-OFETs verglichen.

### 6.3.1 Optische Charakterisierung

Die Morphologie der gesprühten TIPS-Pentacen-OFETs mit OTS vorbehandelten Substraten ist in Abb. 6.6 (b) dargestellt. Im direkten Vergleich mit den aus Tetralin/Toluollösung gesprühten TIPS-Pentacen-OFETs ohne OTS-Modifizierung des SiO<sub>2</sub> in Abb. 6.6 (a) erkennt man kleinere Kristallite auf den Goldelektroden. Die Filmdicke scheint im Vergleich dünner zu sein, da unter gleichen Beleuchtungsbedingungen die Mikroskopieaufnahme des TIPS-Pentacen-Films auf den Goldstrukturen eine höhere Intensität hat. Durch die kleineren Kristalle treten mehr Korngrenzen im Kanal auf, welche den Ladungstransport behindern können. Die Polarisationsmikroskopie in Abb. 6.8 (d) zeigt für verschiedene Kristallite eine sinusförmige polarisationsabhängige Intensitätsänderung mit der Periode 180°. Es fällt auf, dass sich der Hintergrund zwischen verschiedenen Positionen stark verschiebt. Durch die Korrelation des Signals mit unterschiedlichen Schichtdicken kann dieser Effekt nicht näher analysiert werden. Es lässt sich aber anhand der optischen Analyse schlussfolgern, dass es sich um einen polykristallinen TIPS-Pentacen-Film handelt, allerdings durch die kleinen Kristallite und die damit erhöhte Anzahl an Korngrenzen der Ladungstransport im Vergleich zu den unbehandelten TIPS-Pentacen-OFETs verschlechtert wird.

### 6.3.2 Elektrische DC Charakterisierung

Die repräsentativen Ausgangs- und Transferkennlinien für gesprühte TIPS-Pentacen-OFETs auf OTS-vorbehandelten Substraten sind in Abb. 6.15 dargestellt. Man erkennt an den Ausgangskennlinien einen leicht nichtlinearen Verlauf, der allerdings nicht so ausgeprägt ist, wie für die aus Toluol- und Chlorbenzollösung abgeschiedenen TIPS-Pentacen-OFETs. Die Injektionsbarrieren sind damit geringer als in den amorphen OFETs (aus Toluol und Chlorbenzol) aber größer als in den polykristallinen TIPS-Pentacen-OFETs ohne OTS. Auch die aus der Transferkennlinie bestimmte Schwellspannung liegt knapp oberhalb der für

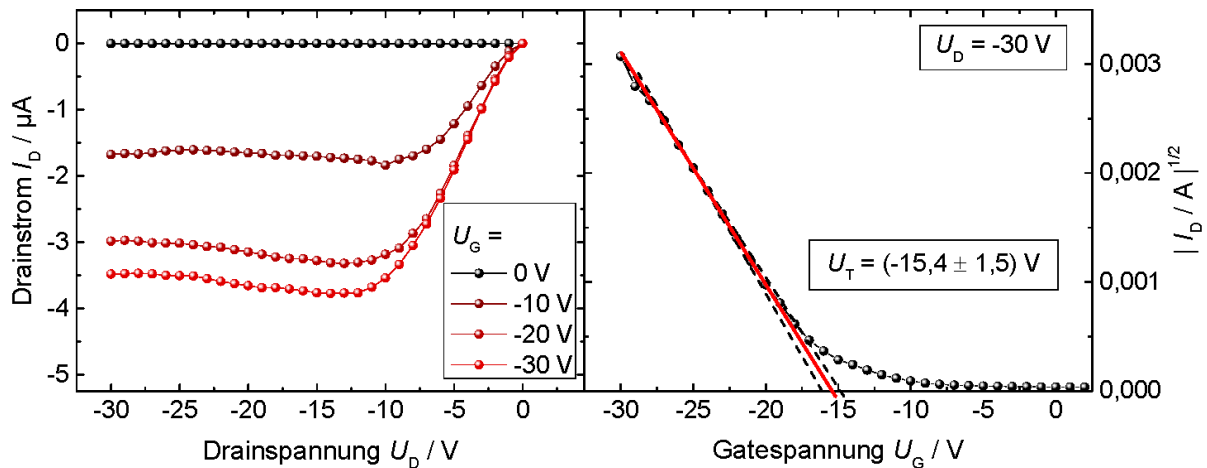


Abbildung 6.15: Repräsentative Ausgangs- und Transferkennlinien für einen gesprühten TIPS-Pentacen-OFET auf OTS-passivierten OFET-Strukturen aus Tetralin/Toluollösung mit Sprühparametern TP-SP03 in Tab. 8.2 für eine Kanallänge von  $L = 10 \mu\text{m}$ .

polykristalline TIPS-Pentacen-OFETs. Die Schwellspannung ist ein Maß für Fallenzustände, welche neben Fallenzuständen im organischen Material für  $\text{SiO}_2$ -Gateisolatoren bekannte Hydroxylgruppen an der Oberfläche sind [130] und durch OTS-Monolagen abgesättigt werden [87]. Da die Schwellspannung direkt proportional mit der Anzahl der Fallenzustände steigt, die Hydroxylgruppen an der  $\text{SiO}_2$ -Grenzfläche aber durch das OTS abgeschirmt sind, bleiben als Ursache für die höhere Schwellspannung nur die Fallenzustände in dem organischen Halbleiter. Deren Zahl ist durch die kleineren Kristallite und damit erhöhten Anzahl an Korngrenzen gestiegen und damit bestimmen sie maßgeblich die Schwellspannung. Die zeitabhängige Untersuchung der Schwellspannungsverschiebung (siehe Abb. 6.14) hat eine positive Verschiebung zu betragsmäßig kleineren Schwellspannungen gezeigt. Die Fallenzustände in organischen Halbleitern werden dauerhaft gefüllt und nehmen dadurch mit zunehmender Zeit (bei angelegter Spannung) ab, womit die Schwellspannung zu positiven Werten steigt.

Anhand der elektrischen Kennlinien konnten die Gesamtwiderstände der OFETs für verschiedene Kanallängen bestimmt werden und sind in Abb. 6.16 (a) dargestellt. Damit wurde der Kontaktwiderstand mittels TLM-Methode zu  $R_{\text{Kontakt}} = (320 \pm 80) \text{ k}\Omega$  bestimmt, welcher damit im Rahmen der Fehlergrenzen vergleichbar ist mit den unbehandelten TIPS-Pentacen-OFETs. Daraus ergibt sich für die kontaktwiderstandsfreie Löcherbeweglichkeit  $\mu_{\text{mat}}^{\text{stat}} = (1,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$ . Die Verteilung der ermittelten kontaktwiderstandsfreien Beweglichkeit ist in Abb. 6.16 (b) dargestellt. Die maximale Löcherbeweglichkeit für die auf die mit OTS-vorbehandelten Strukturen gesprühten TIPS-Pentacen-OFETs beträgt  $\mu_{\text{mat}}^{\text{stat}} = (4,3 \pm 2,3) \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$ . Die OTS-vorbehandelten OFET-Substrate führen entgegen bisheriger Beobachtungen für OFETs [83–86] zu einer Verschlechterung der Löcherbeweglichkeit. Für aufgedampfte TIPS-Pentacen-OFETs konnte mit OTS-Behandlung



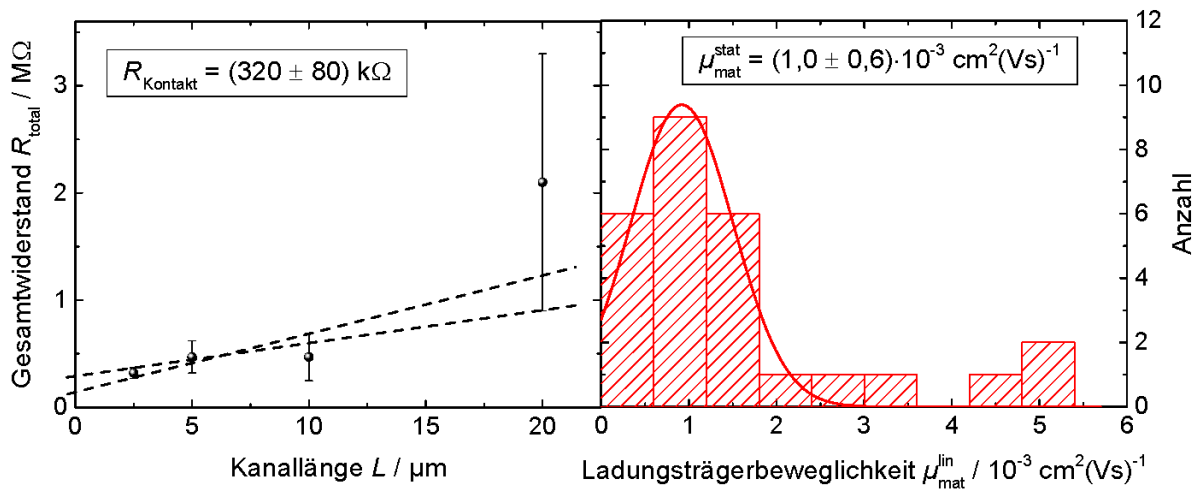


Abbildung 6.16: Darstellung aller Ergebnisse für die gesprühten TIPS-Pentacen-OFETs auf OTS-passivierten OFET-Strukturen aus Tetralin/Toluollösung mit den Sprühparametern TP-SP03 in Tab. 8.2. Links: Gesamtwiderstand in Abhängigkeit von der Kanallänge. Rechts: Kontaktwiderstands-freie Ladungsträgerbeweglichkeiten für mehrere Strukturen unterschiedlicher Kanallängen.

eine Verbesserung der Löcherbeweglichkeit von  $10^{-4} \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$  auf  $10^{-2} \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$  erreicht werden, welche durch Erhöhung der Schichtdicke weiter verbessert werden konnte [87]. Anders als bei aufgedampften OFETs wird die Morphologie von gesprühten TIPS-Pentacen-Filmen maßgeblich vom Lösungsmittel beeinflusst, wie bereits in Abschnitt 6.2 gezeigt werden konnte. Die durch die OTS-Behandlung geringere Oberflächenenergie [87] führt bei gesprühtem TIPS-Pentacen zu dünneren Schichten sowie kleineren Kristallen und damit einer Verschlechterung des Ladungsträgertransports.

## 6.4 Schichtdickenabhängigkeit

Wie sich bereits für die aufgedampften MnPc-OFETs in Kapitel 4.1 gezeigt hat, ist der Ladungstransport in OFETs schichtdickenabhängig. Für aufgedampfte TIPS-Pentacen-OFETs konnte sogar durch eine Erhöhung der Schichtdicke auf  $70 \text{ nm}$  noch eine Verbesserung des Ladungstransports beobachtet werden [87]. Daher wird dieser Abschnitt den Einfluss der Schichtdicke auf die Morphologie und den Ladungstransport erörtern. Die gesprühten TIPS-Pentacen-OFETs wurden dabei alle mit einer geringeren Konzentration von  $4 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$  in Tetralin/Toluollösung mit den Sprühparametern TP-SP06 aus Tab. 8.2 hergestellt und anschließend  $20 \text{ min}$  auf  $60^\circ\text{C}$  geheizt. Durch die verringerte Konzentration wird die Abscheidung sehr dünner Schichten ermöglicht. Dabei werden zunächst anhand optischer Untersuchungen die Morphologie und Kristallinität betrachtet. Anschließend werden die elektrischen Eigenschaften wie Kontaktwiderstand und Löcherbeweglichkeit mit Hilfe der Ausgangs- und Transferkennlinien ermittelt und verglichen.



### 6.4.1 Optische Charakterisierung

Die repräsentativen optischen Mikroskopieaufnahmen für unterschiedliche Filmdicken sind in Abb. 6.17 für alle Kanallängen dargestellt. Abbildung 6.17 (a) zeigt die Morphologie der TIPS-Pentacen-OFETs nach sechs Sprühzyklen. Erstaunlicher Weise sind die Fingerstrukturen für die kleinen Kanallängen bis  $L = 5 \mu\text{m}$  schon fast vollständig bedeckt. Für größere Kanallängen lässt sich ein interessantes Bedeckungsverhalten beobachten: der TIPS-Pentacen-Film bildet bevorzugt in sich geschlossene Filme über wenige Goldfinger während die übrigen Finger vollständig unbedeckt bleiben. Dies ist ein eindeutiges Zeichen von Selbstorganisation. Betrachtet man nun die größten Kanallängen  $L = 10 \mu\text{m}$  und  $20 \mu\text{m}$  mit steigenden Sprühzyklen von Abb. 6.17 (a) bis (c) erkennt man, dass die 20 Sprühzyklen die Goldstruktur gerade vollständig bedecken. Außerdem fällt für alle Kanallängen bei 20 Sprühzyklen eine Zentrum-zu-Rand(der Fingerstruktur)-Ausrichtung der stäbchenförmigen TIPS-Pentacen-Kristalle auf, was für die TIPS-Pentacen-Filme aus höherer Konzentration nicht beobachtet werden konnte. Die stäbchenförmigen Kristalle orientieren sich für die geringe Konzentration von außen nach innen (oder umgekehrt). Es sind für alle dargestellten TIPS-Pentacen-OFETs in Abb. 6.17 polykristalline Filme zu erkennen. Auch die Morphologie der TIPS-Pentacen-Schicht auf dem  $\text{SiO}_2$  fern der Goldstrukturen unterscheidet sich von der bei höherer Konzentration (siehe Abb. 6.17 (b)  $L = 2,5 \mu\text{m}$ ). Es bilden sich runde, amorphe TIPS-Pentacen-Anhäufungen, welche keinerlei Polarisationsabhängigkeit zeigen.

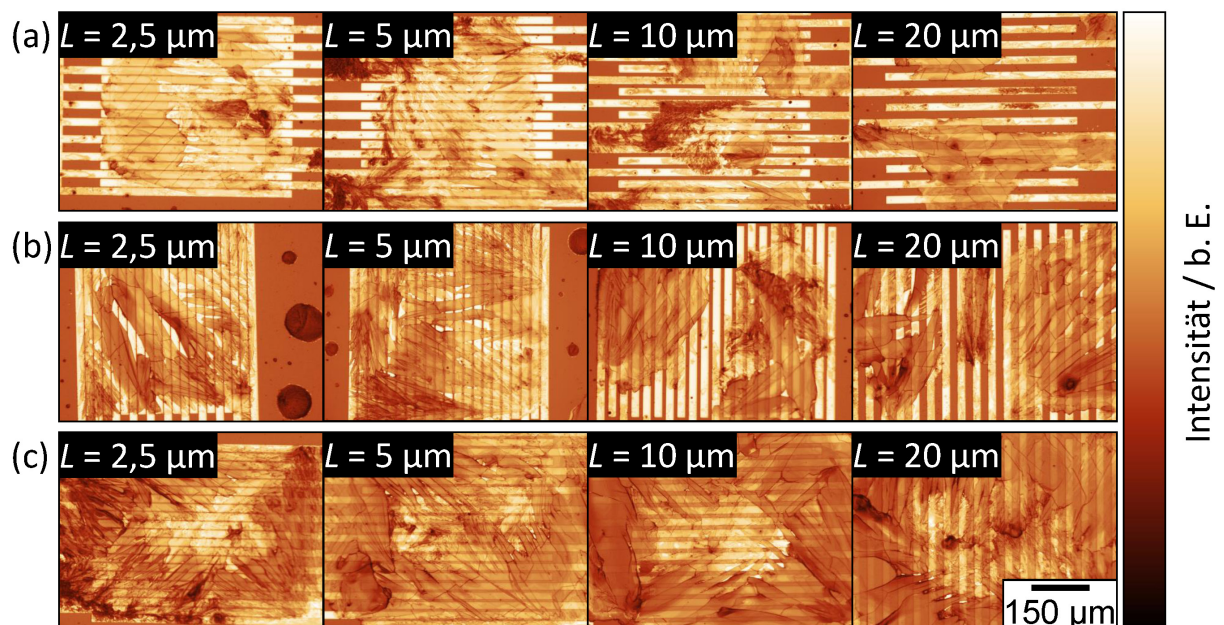


Abbildung 6.17: Repräsentative optische Mikroskopieaufnahmen von TIPS-Pentacen OFETs aus  $4 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$  Tetralin/Toluollösung für alle vier Bottomkontaktkanallängen mit a) 6 Sprühzyklen, b) 12 Sprühzyklen und c) 20 Sprühzyklen. Die anderen Sprühparameter entsprechen TP-SP06 aus Tab. 8.2.

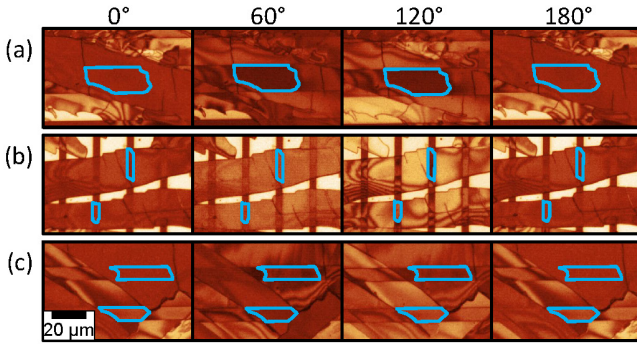


Abbildung 6.18: Polarisationsaufgelöste Mikroskopie von TIPS-Pentacen-OFETs für (a) 6, (b) 12 und (c) 20 Sprühzyklen. Die Sprühparameter entsprechen TP-SP06 aus Tab. 8.2. Blau markiert sind repräsentative Kristallite.

Für alle Kanallängen wurden für die verschiedenen Schichtdicken polarisationsabhängige optische Aufnahmen (siehe Abb. 6.18) aufgenommen und wie in Kapitel 3.3.3 beschrieben analysiert. Es konnte für alle Schichtdicken eine sinusförmige Polarisationsabhängigkeit mit einer Periode von 180° festgestellt werden. Es handelt sich damit für alle Schichtdicken um polykristalline TIPS-Pentacen-OFETs. Der polykristalline Anteil auf der Fingerstruktur entspricht dabei  $\approx 100\%$  des Films.

### 6.4.2 Elektrische DC Charakterisierung

Die repräsentativen Ausgangs- und Transferkennlinien für die gesprühten TIPS-Pentacen-OFETs unterschiedlicher Schichtdicke sind in Abb. 6.19 dargestellt. Man erkennt an den Ausgangskennlinien (Abb. 6.19 (a)) für einen TIPS-Pentacen-OFET mit 6 Sprühzyklen einen p-typischen Verlauf und einen linearen Anstieg des Drainstroms bei kleinen Drainspannungen. Dies ist ein Hinweis für keine oder kleine Injektionsbarrieren [10, 19] und konnte für alle hier untersuchten Schichtdicken beobachtet werden. An den Ausgangs- und Transferkennlinien für die unterschiedlichen Schichtdicken in Abb. 6.19 (b) und (c) sieht man, dass der Drainstrom mit steigender Schichtdicke abnimmt. Die aus den Transferkennlinien in Abb. 6.19 ermittelten Schwellenspannungen sind in Tab. 6.1 zusammengefasst und ändern sich dabei im Rahmen der Fehlergrenzen nicht.

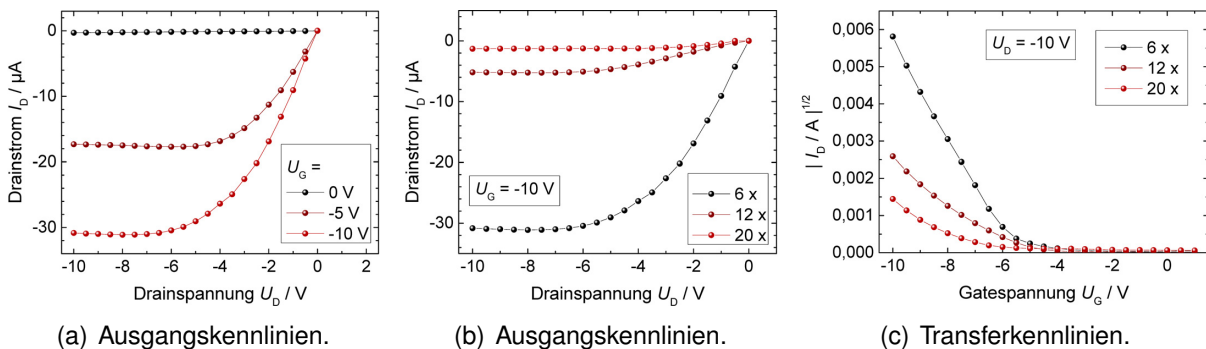


Abbildung 6.19: Repräsentative Ausgangs- und Transferkennlinien für gesprühte TIPS-Pentacen-OFETs aus  $4 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$  Tetralin/Toluollösung mit der Kanallänge von  $L = 2,5 \mu\text{m}$ . (a) Ausgangskennlinien für eine dünne Schicht mit 6 Sprühzyklen. (b) Ausgangskennlinien bei  $U_G = -10 \text{ V}$  und (c) Transferkennlinien bei  $U_D = -10 \text{ V}$  für verschiedene Schichtdicken. Die Sprühparameter entsprechen TP-SP06 in Tab. 8.2.

Anzahl	Schwellspannung $U_T^*/V$	Kontaktwiderstand $R_{\text{Kontakt}}/k\Omega$	FET-Beweglichkeit $\mu_{\text{FET}}^{\text{stat}^*}/\text{cm}^2(\text{Vs})^{-1}$	Beweglichkeit $\mu_{\text{mat}}^{\text{stat}}/\text{cm}^2(\text{Vs})^{-1}$
6 x	$(-5,7 \pm 1,5)$	$(0 - 740)$	$(1,8 \pm 1,7) \cdot 10^{-3}$	$(5 \pm 9) \cdot 10^{-2}$
12 x	$(-5,5 \pm 1,2)$	$(0 - 950)$	$(3,0 \pm 1,7) \cdot 10^{-3}$	$(0,8 \pm 0,6) \cdot 10^{-2}$
20 x	$(-5,2 \pm 0,7)$	$(0 - 340)$	$(11 \pm 4) \cdot 10^{-3}$	$(1,0 \pm 1,1) \cdot 10^{-2}$

Tabelle 6.1: Zusammenfassung der OFET-Parameter für verschiedene Dicken von gesprühten TIPS-Pentacen-OFETs. \* entsprechen den statistischen Größen für die Kanallänge  $L = 2,5 \mu\text{m}$ .  $\mu_{\text{mat}}^{\text{stat}}$  entspricht der statistischen Größe der kontaktwiderstandsfreien Löcherbeweglichkeit.

Mit dem Anstieg der Ausgangskennlinien und den Schwellspannungen konnte die Löcher(feldeffekt)beweglichkeit bestimmt werden. Sie ist in Abb. 6.20 (a) für die unterschiedlichen Schichtdicken dargestellt. Für den dünnsten abgeschiedenen Film (6 Sprühzyklen) steigt die Löcher(feldeffekt)beweglichkeit mit zunehmender Kanallänge an, wie es typischerweise beim Vorhandensein von Kontaktwiderständen auftritt. Im Rahmen der Fehlergrenzen entspricht das Verhalten für den mit 12 Sprühzyklen gesprühten TIPS-Pentacen-OFET dem gleichen qualitativen Verhalten. Die Löcherbeweglichkeiten unterscheiden sich dabei kaum. Die TIPS-Pentacen-OFETs mit der höchsten Schichtdicke weichen erheblich von diesem Verhalten ab. Die Löcher(feldeffekt)beweglichkeit ist für 20 Sprühzyklen für die kleinsten Kanallängen am größten und nimmt zu größeren Kanallängen hin ab. Grund hierfür sind die Korngrenzen im polykristallinen Film. Für größere Kanallängen befinden sich mehr Potenzialbarrieren im Kanal und verringern damit die Feldeffektbeweglichkeit. Aus den Gesamtwiderständen wurden die Kontaktwiderstände ermittelt. Allerdings konnte wegen großen Inhomogenitäten in den Gesamtwiderständen nur die Größe des Kontaktwiderstandsbereichs bestimmt werden. Sie ist in Abb. 6.20 (b) dargestellt. Die großen Kontaktwiderstände für die dünneren Filme entsprechen dabei den Erwartungen aus den

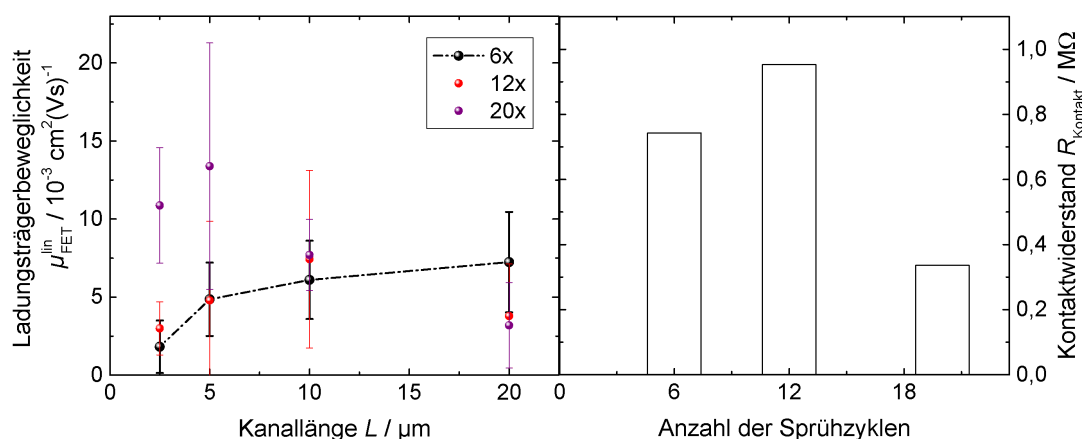


Abbildung 6.20: Zusammenfassung der Ladungsträgerbeweglichkeit  $\mu_{\text{FET}}^{\text{lin}}$  (links) und der ermittelten Kontaktwiderstände (rechts) für gesprühte TIPS-Pentacen OFETs aus einer  $4 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$  Tetralin/Toluollösung(1:2) in Abhängigkeit von der Schichtdicke mit den Sprühparametern TP-SP06 in Tab. 8.2.

Analysen der Ausgangskennlinien und der kanallängenabhängigen Beweglichkeit. Die kontaktwiderstandsfreien Löcherbeweglichkeiten sind in Tab. 6.1 zusammengefasst. Im Rahmen der großen Fehler, welche sich durch den Kontaktwiderstand ergeben, ist kein Unterschied für die verschiedenen Schichtdicken zu verifizieren.

## 6.5 Temperatureinfluss

Die bisher diskutierten TIPS-Pentacen-OFETs wurde alle bei einer Substrattemperatur von  $T_S = 60^\circ\text{C}$  abgeschieden. Im folgenden Abschnitt wird nun der Versuch beschrieben, durch Verringerung der Substrattemperatur während der Sprühbeschichtung und anschließendem Heizen der Probe auf  $60^\circ\text{C}$  für 20 min die Selbstorganisation der TIPS-Pentacen-Moleküle und damit den Ladungstransport zu verbessern. Die gewählte Substrattemperatur liegt bei  $50^\circ\text{C}$  und die übrigen Sprühparameter sind in Tab. 8.2 zusammengefasst. Für niedrigere Temperaturen wurde der Prozess zunehmend nass, womit die Abscheidung einer Tropfbeschichtung entspricht und damit nicht mehr vergleichbare Filme mit den bisher vorgestellten liefert. Die bei  $50^\circ\text{C}$  gesprühten TIPS-Pentacen-OFETs werden in diesem Abschnitt zunächst optisch und im Anschluss elektrisch charakterisiert.

### 6.5.1 Optische Charakterisierung

Abbildung 6.21 zeigt die Morphologie der bei einer Substrattemperatur von  $50^\circ\text{C}$  gesprühten TIPS-Pentacen-OFETs. Man erkennt eine andere Morphologie zu den zuvor beobachteten polykristallinen TIPS-Pentacen-Filmen. Es bilden sich kleinere stäbchenförmige TIPS-Pentacen-Kristallite aus, die sich wie Farnblätter verzweigen. Die optischen Mikroskopieaufnahmen der TIPS-Pentacen-Filme zeigen deutlich Intensitätsänderungen über die gesamte OFET-Struktur, welche durch unterschiedliche Schichtdicken entstehen. Durch

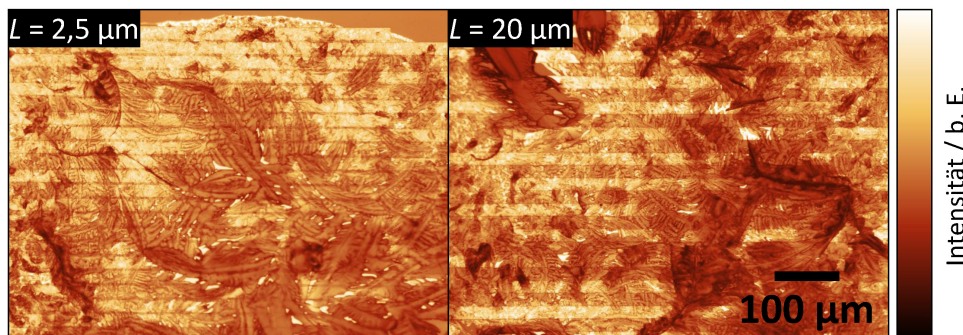


Abbildung 6.21: Repräsentative optische Mikroskopieaufnahmen von gesprühten TIPS-Pentacen-Filmen aus  $8\text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$  Tetralin/Toluollösung bei  $T_S = 50^\circ\text{C}$  und den Sprühparametern TP-SP07 in Tab. 8.2 auf OFET-Strukturen mit den Kanallängen  $L = 2,5\ \mu\text{m}$  (links) und  $L = 20\ \mu\text{m}$  (rechts). Die Proben wurden anschließend 20 min bei  $T = 60^\circ\text{C}$  geheizt.



die kleineren Kristalle existieren mehr Korngrenzen und damit auch mehr Potenzialbarrieren, welche den Ladungstransport behindern. Der OFET ist vollständig mit TIPS-Pentacen bedeckt und es tritt auch hier eine Entnetzung des TIPS-Pentacen-Films auf  $\text{SiO}_2$  auf.

## 6.5.2 Elektrische DC Charakterisierung

Die repräsentativen Ausgangs- und Transferkennlinien für einen gesprühten TIPS-Pentacen-OFET bei  $T_S = 50^\circ\text{C}$  sind in Abb. 6.22 dargestellt. An den Ausgangskennlinien ist für kleine Drainspannungen wieder ein nichtlinearer Verlauf erkennbar, welcher durch Potenzial- und Injektionsbarrieren hervorgerufen wird [10, 19]. Anhand der Transferkennlinien konnte die Schwellspannung zu  $U_T = (-12,8 \pm 1,0) \text{ V}$  bestimmt werden. Sie ist damit kleiner als für alle bisher betrachteten gesprühten TIPS-Pentacen-OFETs. Zum Vergleich sind die Schwellspannungen, gemittelt über alle Strukturen der Kanallänge  $L = 20 \mu\text{m}$ , für die unterschiedlich gesprühten Systeme in Tab. 6.3 gegenübergestellt. Für die bei  $50^\circ\text{C}$  gesprühten TIPS-Pentacen-OFETs ist die Anzahl der Fallenzustände im Kanal also geringer als bei den anderen untersuchten TIPS-Pentacen-OFETs.

Aus den Ausgangs- und Transferkennlinien wurden die Löcher(feldeffekt)beweglichkeiten mit Gl. (2.3) berechnet und ihre Verteilung ist exemplarisch für die Kanallängen  $L = 2,5 \mu\text{m}$  und  $L = 5 \mu\text{m}$  in Abb. 6.23 (a) und (b) dargestellt. Es ergibt sich eine relativ breite Verteilung der Feldeffektbeweglichkeiten. Anhand der Gesamtwiderstände (siehe Abb. 6.23 (c)) konnte der Kontaktwiderstand bestimmt werden. Hierbei fällt auf, dass die lineare Annäherung einen Schnittpunkt mit der Ordinatenachse kleiner Null ergibt. Unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen wurde der Kontaktwiderstand zu  $R_{\text{Kontakt}} = (2,35 \pm 2,35) \text{ k}\Omega$  bestimmt. Er ist damit drei Größenordnungen kleiner als für die anderen aus Tetralin/Toluollösung

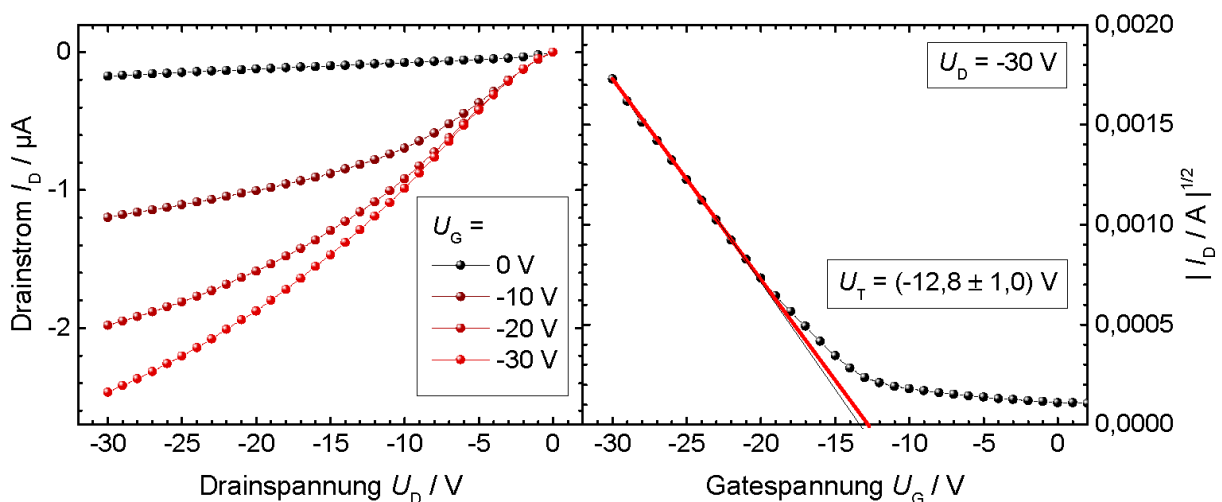


Abbildung 6.22: Repräsentative Ausgangs- und Transferkennlinien für gesprühte TIPS-Pentacen-OFETs aus Tetralin/Toluollösung (1:2) bei  $T_S = 50^\circ\text{C}$  mit der Kanallänge von  $L = 20 \mu\text{m}$ . Die Sprühparameter sind TP-SP07 in Tab. 8.2 und die OFETs wurden anschließend 20 min bei  $T = 60^\circ\text{C}$  geheizt.

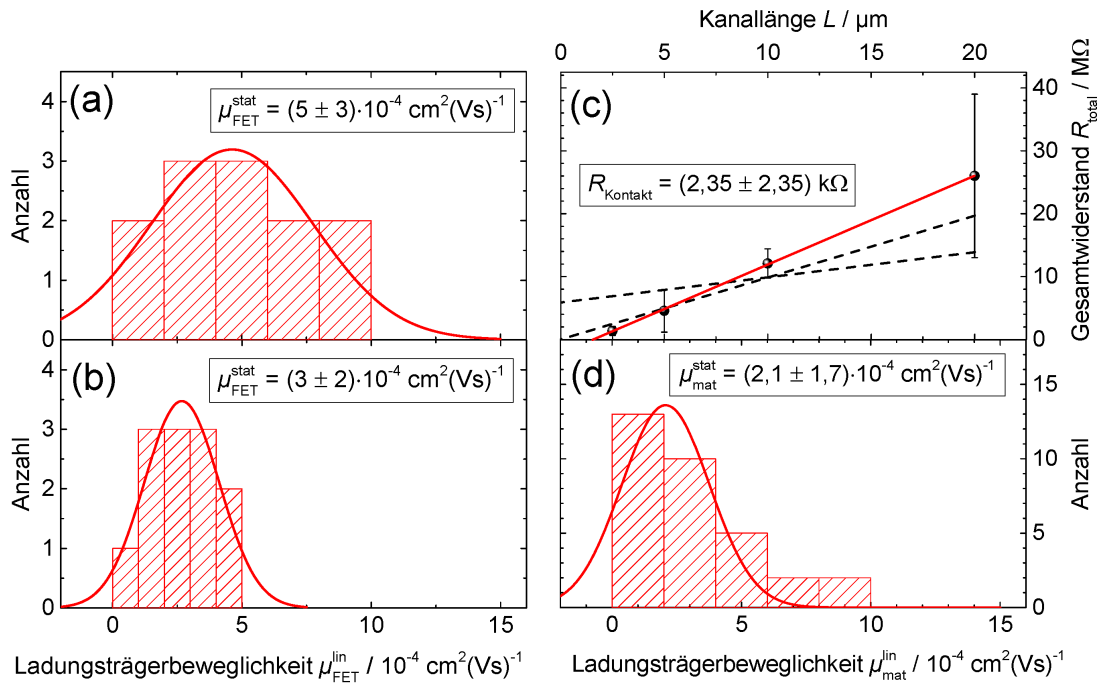


Abbildung 6.23: Zusammenfassung der elektrischen Charakterisierung von gesprühnten TIPS-Pentacen-OFETs aus Tetralin/Toluollösung (1:2) bei  $T_S = 50^\circ\text{C}$  mit TP-SP07 in Tab. 8.2 und nach anschließendem Heizen bei  $T = 60^\circ\text{C}$  für 20 min. a) Verteilung der Löcherbeweglichkeiten  $\mu_{\text{FET}}^{\text{lin}}$  für OFETs der Kanallänge  $L = 2,5\ \mu\text{m}$  und b)  $L = 5\ \mu\text{m}$ . c) Gesamtwiderstand in Abhängigkeit von der Kanallänge und d) Verteilung der kontaktwiderstandsfreien Löcherbeweglichkeiten.

gesprühnten Systeme. Mit dem Kontaktwiderstand ergibt sich eine Löcherbeweglichkeit von  $\mu_{\text{mat}}^{\text{stat}} = (2,1 \pm 1,7) \cdot 10^{-4}\ \text{cm}^2(\text{Vs})^{-1}$ . Ihre Verteilung ist in Abb. 6.23 (d) dargestellt. Sie ist damit zwei Größenordnungen kleiner als für die TIPS-Pentacen-OFETs mit  $T_S = 60^\circ\text{C}$ . Grund hierfür sind die kleineren TIPS-Pentacen-Kristalle, welche zusätzliche Barrieren im Halbleitermaterial schaffen und damit den Ladungstransport maßgeblich beeinflussen. Trotz der geringeren Anzahl an Fallenzuständen an der Halbleiter-Siliziumoxid-Grenzfläche und den geringeren Injektionsbarrieren ist die Funktionsweise dieser OFETs schlechter als jene der zuvor betrachteten.

## 6.6 Elektrodenkonfiguration

Neben dem Einfluss von Schichtdicke und Temperatur wurde auch der Einfluss der Elektrodenkonfiguration untersucht. Dazu wurden gesprühnte TIPS-Pentacen-Topkontakt-OFETs wie in Kapitel 3.1.6 ausführlich beschrieben hergestellt und charakterisiert. In diesem Abschnitt wird mit der Morphologiecharakterisierung mittels optischer Mikroskopie begonnen. Anschließend werden die elektrischen Charakteristiken diskutiert und im Speziellen auf den Einfluss der Korngröße eingegangen.

## 6.6.1 Optische Charakterisierung

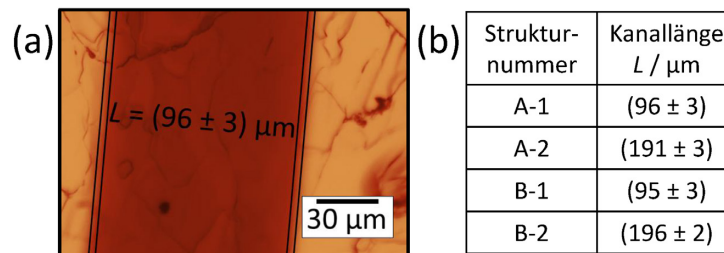


Abbildung 6.24: Kanallängen der gesprühten Topkontakt TIPS-Pentacene OFETs aus einer  $4 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$  Tetralin/Toluollösung (1:2) mit den Sprühparametern TP-SP08 aus Tab. 8.2. (a) Repräsentative optische Mikroskopieaufnahme der Topkontaktstruktur A-1, die zur Bestimmung der Kanallänge genutzt wurde. Der Fehler resultiert durch den Schatteneffekt bei Verwendung von Maskensystemen beim Aufdampfen der Goldelektroden. (b) Zusammenfassung der wie in (a) ermittelten Kanallängen für exemplarische OFETs.

Die Morphologie eines gesprühten Topkontakt-OFETs ist in Abb. 6.24 (a) dargestellt. Man erkennt deutlich die Goldelektroden, die den Kanal begrenzen. Anhand der optischen Mikroskopieaufnahmen konnten damit die genauen Kanallängen der TIPS-Pentacene-OFETs ermittelt werden. Sie sind für zwei Substrate, welche hier näher diskutiert werden, in der Tabelle in Abb. 6.24 (b) zusammengefasst. Der Fehler resultiert hierbei aus dem Schatteneffekt beim Aufdampfen der Goldelektroden unter Verwendung von Schattenmasken. Für eine genauere Betrachtung der Morphologie der TIPS-Pentacene-Filme im Kanalbereich sind zwei optische Aufnahmen in Abb. 6.25 dargestellt. Man erkennt unterschiedlich große TIPS-Pentacene-Kristalle für die verschiedenen Substrate. Exemplarisch sind für jede Aufnahme zwei Kristallite markiert. Unter Verwendung von Gwyddion war es mit dieser Markierung möglich, die mittleren Korngrößen zu bestimmen. Sie ist für das Substrat A mit  $(7,8 \pm 0,4) \cdot 10^3 \mu\text{m}^2$  drei mal so groß wie für das Substrat B mit  $(2,6 \pm 0,7) \cdot 10^3 \mu\text{m}^2$ . Dies lässt große Unterschiede in der Funktionsweise der OFETs erwarten, da zusätzliche

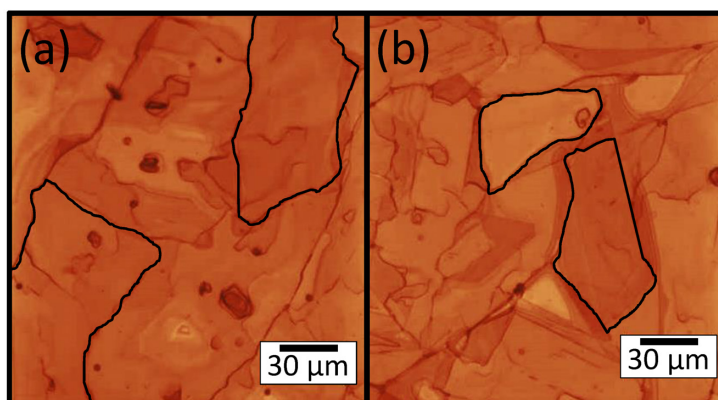


Abbildung 6.25: Optische Mikroskopieaufnahmen zweier gesprühter TIPS-Pentacene-Topkontakt-OFETs mit den Sprühparametern TP-SP08 aus Tab. 8.2. (a) entspricht der Struktur A-2 mit einer mittleren Kristallgröße von  $(7,8 \pm 0,4) \cdot 10^3 \mu\text{m}^2$  und (b) der Struktur B-2 mit einer mittleren Kristallgröße von  $(2,6 \pm 0,7) \cdot 10^3 \mu\text{m}^2$ .

Korngrenzen durch kleinere TIPS-Pentacen-Kristalle den Ladungstransport maßgeblich beeinflussen, wie in Kapitel 6.5 bereits gezeigt werden konnte. Da die Probenpräparation sowie die Abscheidung für beide Substrate identisch war, sind die unterschiedlichen Korngrößen zufällige Erscheinungen.

### 6.6.2 Elektrische DC Charakterisierung

Die repräsentativen Ausgangs- und Transferkennlinien für Substrat A mit  $L = (191 \pm 3) \mu\text{m}$  sind in Abb. 6.26 dargestellt. In Abb. 6.26 (a) erkennt man einen linearen Verlauf des Drainstroms für kleine Drainspannungen, was auf kleine bzw. keine Injektionsbarrieren hinweist [10, 19]. Anhand der Transferkennlinien in Abb. 6.26 (b) konnte die Schwellenspannung zu  $U_T = (-8,3 \pm 1,0) \text{ V}$  bestimmt werden. Allerdings fällt auch auf, dass der Strom nicht vollständig Null wird, d. h. dass zwischen der Drain- und Sourceelektrode für jede Gatespannung (auch  $U_G = 0 \text{ V}$ ) Stromfluss detektiert wird. Für das Substrat B mit den kleineren TIPS-Pentacen-Kristalliten ergab sich ein qualitativ ähnliches Verhalten mit einer Schwellenspannung von  $U_T = (-7,6 \pm 1,3) \text{ V}$ . Die Ergebnisse sind in der Tab. 6.2 zusammengefasst.

Aus den Ausgangs- und Transferkennlinien konnte die Löcher(feldeffekt)beweglichkeit für beide Strukturen bestimmt werden. Diese ist in Abb. 6.28 (a) in Abhängigkeit von der Kanallänge dargestellt. Man erkennt für beide Substrate einen Anstieg der Feldeffektbeweglichkeit mit steigender Kanallänge. Dies ist ein Hinweis darauf, dass der Einfluss von Injektionsbarrieren und Kontaktwiderständen für größere Kanallängen zunehmend geringer wird. Die Löcher(feldeffekt)beweglichkeit von Substrat A mit den größeren TIPS-Pentacen-

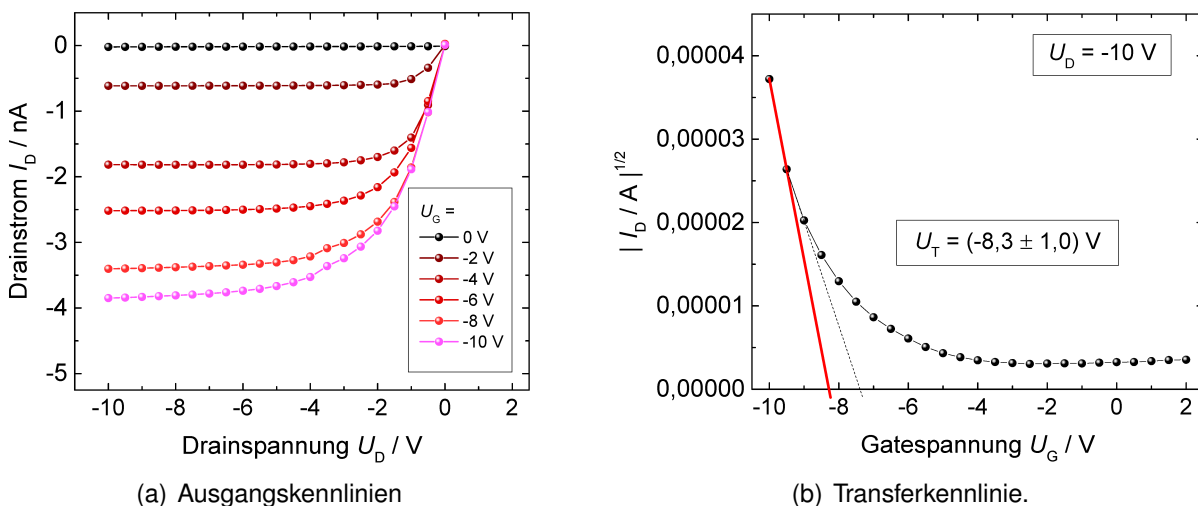


Abbildung 6.26: Repräsentative Ausgangs- und Transferkennlinien für einen gesprühten Topkontakt-TIPS-Pentacen-OFET auf Substrat A aus  $4 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$  Tetralin/Toluollösung (1:2) mit den Sprühparametern TP-SP08 aus Tab. 8.2 mit der Kanallänge von  $L = (191 \pm 3) \mu\text{m}$ .

(a) Ausgangskennlinien. (b) Transferkennlinien. Das Substrat wurde nach der Sprühbeschichtung 20 min bei  $T = 60^\circ\text{C}$  geheizt.



Struktur	Kristallgröße $A/10^3 \mu\text{m}^2$	Schwelspannung $U_T/\text{V}$	Kontaktwiderstand $R_{\text{Kontakt}}/\text{M}\Omega$	Beweglichkeit $\mu_{\text{mat}}^{\text{stat}}/\text{cm}^2(\text{Vs})^{-1}$
A-1	$(7,8 \pm 0,4)$	$(-7,7 \pm 1,0)$	$(150 \pm 100)$	$(2,4 \pm 1,3) \cdot 10^{-4}$
A-2		$(-8,3 \pm 1,0)$		
B-1	$(2,6 \pm 0,7)$	$(-7,0 \pm 1,0)$	$(290 \pm 160)$	$(0,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$
B-2		$(-7,6 \pm 1,3)$		

Tabelle 6.2: Zusammenfassung der OFET-Parameter für TIPS-Pentacen-Topkontakt-OFETs aus  $4 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$  Tetralin/Toluollösung (1:2) mit den Sprühparametern TP-SP08 aus Tab. 8.2 und anschließendem Heizen bei  $T = 60^\circ\text{C}$  für 20 min.

Kristalliten liegt deutlich über den Beweglichkeiten in dem TIPS-Pentacen-Topkontakt-OFET mit kleineren Kristalliten. Abbildung 6.28 (b) zeigt die Gesamtwiderstände für beide Substrate in Abhängigkeit von der Kanallänge. Für den Kontaktwiderstand ergibt sich kein signifikanter Unterschied für die zwei betrachteten Substrate. Allerdings ist der Kontaktwiderstand mit  $R_{\text{Kontakt}} > 150 \text{ M}\Omega$  drei Größenordnungen größer als für den Bottomkontakt-OFET. Dieser enorme Unterschied in den Kontaktwiderständen kann durch zusätzliche Potenzialbarrieren erklärt werden, welche nur bei Topkontakt-OFETs auftreten. Sie sind schematisch in Abb. 6.27 dargestellt und werden im Folgenden näher beschrieben.

Im Gegensatz zu den bisher diskutierten Bottomkontakt-OFETs finden Ladungstransport und -injektion an verschiedenen Seiten des organischen Halbleiters statt [132]. Die Ladungsträgerinjektion (Schritt 1 in Abb. 6.27) findet an der Metall-Halbleiter-Grenzfläche statt, der Ladungstransport (Schritt 3 in Abb. 6.27) an der Halbleiter-Isolator-Grenzfläche. Für Topkontakt-OFETs kommt zusätzlich Schritt 2 (Abb. 6.27) hinzu: Der Ladungstransport von der oberen Seite des organischen Halbleiters zur unteren Seite. Für diesen Schritt

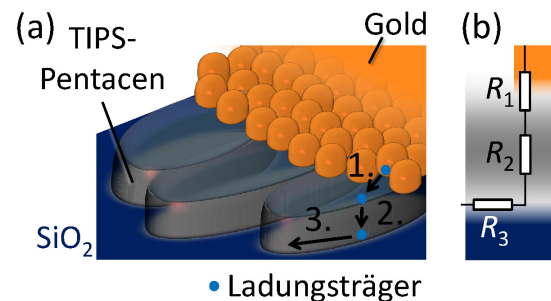


Abbildung 6.27: Schematische Darstellung (a) der Goldelektroden-grenzfläche zu den TIPS-Pentacen-Kristalliten und des Ladungstransports in Topkontakt-OFETs (nicht Maßstabsgetreu) sowie (b) der wirkenden Widerstände (Eigene Darstellung in Anlehnung an [131, 132]).

müssen die Ladungsträger zusätzliche Barrieren überwinden, welche in Abb. 6.27 (b) durch einen zusätzlich wirkenden Widerstand  $R_2$  gekennzeichnet sind. Für dicke Halbleiter wird  $R_2$  und damit der effektive Kontaktwiderstand größer. Pesavento *et al.* [133] konnten für Pentacen-OFETs zeigen, dass der Kontaktwiderstand in Topkontakt-OFETs bis zu einer Filmdicke von  $30 \text{ nm}$  abnimmt und erst für höhere Schichtdicken ansteigt [133]. Dieses Verhalten ist durch Diffusion der Metallatome in den organischen Halbleiter zu erklären.

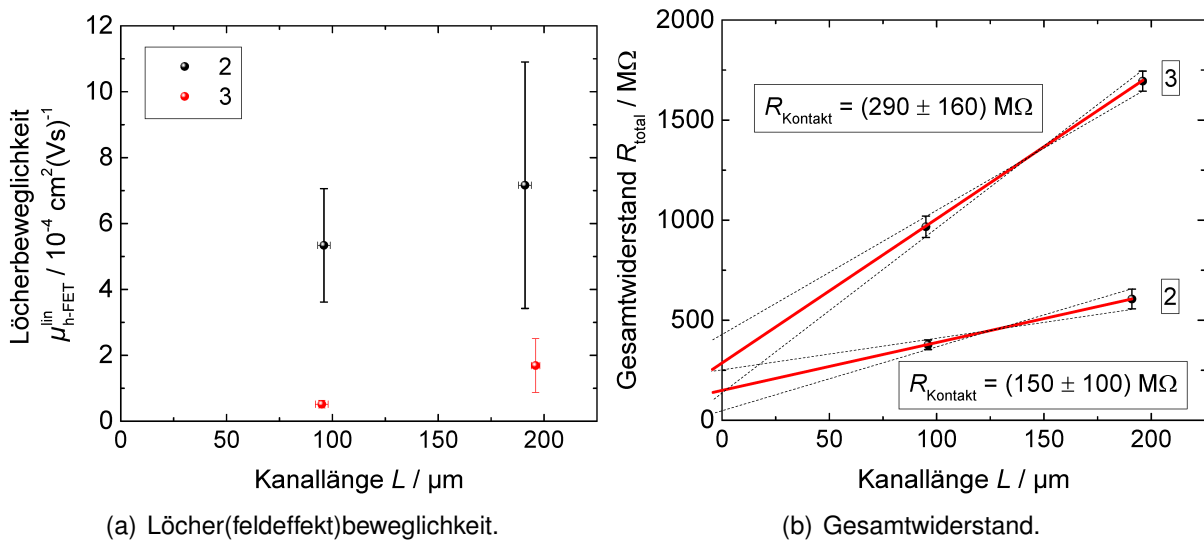


Abbildung 6.28: Elektrische Charakterisierung von gesprühten

TIPS-Pentacen-Topkontakt-OFETs aus  $4 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$  Tetralin/Toluollösung (1:2) mit den Sprühparametern TP-SP08 aus Tab. 8.2 und anschließendem Heizen bei  $T = 60^\circ\text{C}$  für 20 min. a) zeigt die Lächer(feldefekt)beweglichkeiten  $\mu_{\text{FET}}^{\text{lin}}$  und b) den Gesamtwiderstand in Abhängigkeit von der Kanallänge für zwei verschiedene Substrate.

Für dicke Filme, wie sie durch Sprühbeschichtung hergestellt werden, reicht die Diffusion der Metallatome nur in die obersten Schichten und der Anteil des Widerstands durch den vertikalen Ladungsträgertransport durch den TIPS-Pentacen-Film ( $R_2$  in Abb. 6.27 (b)) führt zu einem deutlich höheren effektiven Kontaktwiderstand. In Topkontakt-OFETs bilden sich zusätzlich Fallenzustände an der Grenzfläche zwischen Metall und Halbleiter [134], was die Injektion der Ladungsträger (vgl. 1. Schritt in Abb. 6.27 (a)) von der Metallelektrode in das TIPS-Pentacen behindert und  $R_1$  (Abb. 6.27 (b)) erhöht.

Mit den Kontaktwiderständen konnte die kontaktwiderstandsfreie Lächerbeweglichkeit nach Gl. (2.3) berechnet werden. Sie sind mit den weiteren OFET-Parametern in Tab. 6.2 zusammengestellt. Der Kontaktwiderstand nimmt mit steigender Kristallgröße ab, ähnlich wie bereits in Pentacen-OFETs gezeigt wurde [134]. Auch diese Beobachtung ist auf die Anzahl der Korngrenzen zurückzuführen, welche zusätzliche Fallenzustände an der Metall-Halbleiter-Grenzfläche schaffen.

## 6.7 Zusammenfassung

Gesprühte TIPS-Pentacen-OFETs wurden aus unterschiedlichen Lösungsmitteln, auf verschiedenen Oberflächen sowie bei variiertem Substrattemperatur abgeschieden und der Einfluss von der Schichtdicke und der Elektrodenkonfiguration auf die Morphologie und den Ladungstransport untersucht. Die Schwingungsbanden in Raman-Spektren gesprühter

Filme konnten eindeutig TIPS-Pentacen zugeordnet werden. Dabei konnte gezeigt werden, dass zu hohe Anregungsleistungen Veränderungen im untersuchten TIPS-Pentacen-Kristallit auslösen, welche in Verbindung mit neuen bzw. verstärkten Ramanmoden sowie steigender Photolumineszenz auftritt. Weiter konnte gezeigt werden, dass das TIPS-Pentacen auf Gold stäbchenförmige polykristalline und geschlossene Filme bildet und unter gleichen Sprühbedingungen nicht geschlossene, dickere Strukturen auf Siliziumoxid. Die für den Ladungstransport in OFETs wichtigen Goldfingerstrukturen mit den Source- und Drainelektroden, welche den stromführenden Kanal aufspannen, führen ebenfalls zu polykristallinen TIPS-Pentacen-Filmen im Kanal. Diese Selbstorganisation des TIPS-Pentacen auf den Goldstrukturen ermöglicht ohne Verwendung von Maskensystemen eine räumlich selektive Abscheidung des Materials.

Für TIPS-Pentacen-OFETs aus Toluol- bzw. Chlorbenzollösungen konnten netzartige Materialanhäufungen identifiziert werden, welche hohe Potenzialbarrieren in dem Halbleiter schaffen. Der Anteil von Flächen mit polykristallinem TIPS-Pentacen wurde mittels polarisationsaufgelöster Mikroskopie für diese OFETs zu  $< 10\%$  ermittelt und der Ladungstransport ist mit Löcherbeweglichkeiten für TIPS-Pentacen-OFETs aus Toluollösung mit  $(1,8 \pm 0,8) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$  sehr gering. Auch die Schwellspannungen, welche einen direkten Einblick in die Fallenzustände an der Gateisolatorgrenzfläche zum Halbleiter liefern, sind sehr groß. Es konnte gezeigt werden, dass durch Optimierung des Lösungsmittels die Schwellspannung betragsmäßig verkleinert werden kann. Mit Verwendung von Tetralin/Toluollösung (1:2) konnte die Morphologie und der polykristalline Anteil der gesprühten TIPS-Pentacen-Filme auf  $100\%$  erhöht werden. Mit Verwendung dieses Lösungsmittelgemischs konnte auch die Schwellspannung der OFETs verringert werden. Für all diese TIPS-Pentacen-OFETs sind die Transistor-Parameter in Tab. 6.3 zusammengefasst. Es konnte für alle gesprühten TIPS-Pentacen-OFETs eine Belastungsabhängigkeit beobachtet werden. Die Relaxationszeiten sind in Tab. 6.4 zusammengefasst. Für den OTS-TIPS-Pentacen- und den

	Kontaktwiderstand $R_{\text{Kontakt}}/\text{k}\Omega$	Beweglichkeit $\mu_{\text{mat}}^{\text{stat}}/\text{cm}^2(\text{Vs})^{-1}$	max. Beweglichkeit $\mu_{\text{mat}}^{\text{max}}/\text{cm}^2(\text{Vs})^{-1}$
Toluol	$(12600 \pm 2000)$	$(1,8 \pm 0,8) \cdot 10^{-4}$	$(3,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-4}$
Chlorbenzol	$(4600 \pm 4600)$	$(9 \pm 7) \cdot 10^{-5}$	$(2,0 \pm 0,9) \cdot 10^{-4}$
Tetralin/Toluol (1:2)			
SiO <sub>2</sub>	$(200 \pm 90)$	$(1,1 \pm 0,5) \cdot 10^{-2}$	$(1,1 \pm 0,4) \cdot 10^{-1}$
OTS	$(320 \pm 80)$	$(1,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-3}$	$(4,3 \pm 2,3) \cdot 10^{-3}$
50 °C	$(2,35 \pm 2,35)$	$(2,1 \pm 1,7) \cdot 10^{-4}$	$(9,4 \pm 0,5) \cdot 10^{-3}$

Tabelle 6.3: Zusammenfassung der Transistor-Parameter aus verschiedenen Lösungen gesprühten TIPS-Pentacen-Bottomkontakt-OFETs.

TIPS-Pentacen-OFET aus Chlorbenzollösung sind sie am kleinsten. Die Löcherbeweglichkeiten für TIPS-Pentacen-OFETs aus dem Lösungsmittelgemisch Tetralin/Toluol betragen bis zu  $\mu_{\text{mat}}^{\text{max}} = (1,1 \pm 0,4) \cdot 10^{-1} \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$ .

Für eine Oberflächenbehandlung des SiO<sub>2</sub> mit OTS konnte keine Verbesserung der OFET-Funktionsweise erzielt werden, da die geänderte Oberflächenspannung durch die OTS-Monolage zu kleineren TIPS-Pentacen-Kristalliten führte, welche mehr Korngrenzen im Kanal bedeuten und damit den Ladungstransport verschlechtern. Dieser Effekt überwiegt dabei die für andere Systeme [83–87] gezeigte Verbesserung durch Abschirmung von Fallzuständen in der SiO<sub>2</sub>-Oberfläche.

Wie für die aufgedampften MnPc-OFETs konnte auch für die gesprühten TIPS-Pentacen-OFETs eine Schichtdickenabhängigkeit gefunden werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden TIPS-Pentacen-OFETs durch drei verschiedenen Mengen an Sprühzyklen hergestellt, wobei eine Verbesserung der Funktionsweise der OFETs mit steigender Schichtdicke gezeigt werden konnte. Durch Verringerung der Substrattemperatur konnte die Größe der TIPS-Pentacen-Kristalle beeinflusst werden. Die sehr viel kleineren Kristalle führten dabei zu erheblich kleineren Kontaktwiderständen (siehe Tab. 6.3) aber auch kleineren Ladungsträgerbeweglichkeiten.

Eine Änderung der Elektrodenkonfiguration konnte entgegen den Beobachtungen für andere OFETs [83,84] keine Verbesserung der Funktionsweise der gesprühten TIPS-Pentacen-OFETs bewirken. Dies wurde ausführlich durch den erhöhten vertikalen Widerstand im Halbleitermaterial erklärt. Es konnte mit den Topkontakt-TIPS-Pentacen-OFETs eine klare Abhängigkeit des Ladungstransports von der Kristallgröße herausgearbeitet werden.

	Schwellspannung $U_T(20 \mu\text{m})/\text{V}$	Relaxationszeit $\tau/\text{min}$	absolute Schwellspannungsverschiebung $U_0/\text{V}$
Toluol	$(-19,0 \pm 1,1)$	$(130 \pm 30)$	$(4,0 \pm 0,5)$
Chlorbenzol	$(-21,4 \pm 1,1)$	$(38 \pm 5)$	$(5,7 \pm 0,3)$
Tetralin/Toluol (1:2)			
SiO <sub>2</sub>	$(-15,6 \pm 0,8)$	$(80 \pm 25)$	$(4,1 \pm 0,1)$
OTS	$(-16,8 \pm 1,3)$	$(32 \pm 8)$	$(-1,0 \pm 0,1)$

Tabelle 6.4: Zusammenfassung der belastungsabhängigen Transistor-Parameter für aus verschiedenen Lösungen gesprühte TIPS-Pentacen-Bottomkontakt-OFETs.

# 7 Einfluss von Oberflächenenergievariationen auf PDI8-CN<sub>2</sub>-OFETs

Eine Vielzahl von Untersuchungen an den verschiedensten organischen Halbleitermaterialien konnte Zusammenhänge zwischen Topographie und Ladungsträgerbeweglichkeit zeigen. Bisher konnte in dieser Arbeit der Einfluss von verschiedenen Verdampfungskammern an MnPc-OFETs (vgl. Kap. 4) und der Einfluss verschiedener Lösungsmittel bei sprühbeschichteten TIPS-Pentacen-OFETs (vgl. Kap. 6) gezeigt werden. Eine Möglichkeit um die Topographie von organischen Materialien zu kontrollieren, ist u. a. die Substrattemperatur beim Aufdampfen des Materials [12] oder die Aufdampftrate [135] zu variieren. Auch ohne Temperaturvariation, sondern durch chemische Oberflächenbehandlungen, wie beispielsweise mit einer selbstorganisierenden Monolage wie OTS ( [85] und Kapitel 6.3) lässt sich die Funktionsweise eines Transistors beeinflussen und die Korngröße variieren [136]. In diesem Abschnitt wird eine weitere Möglichkeit, um die Transistorfunktion zu beeinflussen, untersucht, ohne dabei die Substrattemperatur zu ändern oder eine chemische Behandlung durchzuführen. Die Oberflächenmodifikation wird durch Kochen der Substrate vor dem Aufbringen des Perylenderivates PDI8-CN<sub>2</sub> mittels Aufschleudern erreicht und führt zu einer Änderung der Ladungsträgerbeweglichkeiten. Diese Behandlung fügt den vorstrukturierten Goldelektroden dabei keinen Schaden zu. Der Einfluss der Kochzeit wird im Rahmen dieses Kapitels systematisch untersucht. Dabei wird zuerst auf die Bestimmung der Oberflächenenergie eingegangen, welche durch unterschiedliche Kochzeiten eingestellt werden kann. Im Anschluss wird die Topographie der aufgeschleuderten PDI8-CN<sub>2</sub>-Filme charakterisiert und abschließend werden die wie in Kapitel 3.2.4 ausführlich beschrieben hergestellten aufgeschleuderten PDI8-CN<sub>2</sub>-OFETs elektrisch charakterisiert.

## 7.1 Bestimmung der Oberflächenenergie

Eine Vielzahl von OFET-Substraten wurde wie in Abschnitt 3.1.6 beschrieben gereinigt, präpariert und das organische Halbleitermaterial PDI8-CN<sub>2</sub> wie in Abschnitt 3.2.4 beschrie-

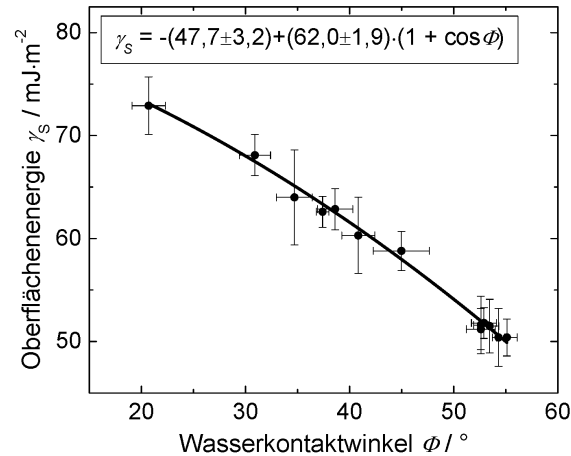


Abbildung 7.1: Durch variierte Kochdauern beeinflusste Oberflächenenergie  $\gamma_s$  von SiO<sub>2</sub> in Abhängigkeit vom Wasserkontaktwinkel.

ben, abgeschieden. Vor dem Aufbringen des Halbleiters wurden das SiO<sub>2</sub> (der Gateisolator) mit unterschiedlich langer Dauer in *MilliQ* gekocht. Die so präparierten Substrate wurden mittels Kontaktwinkelmessungen charakterisiert. Dabei wurden die Wasser- sowie Diiodmethankontaktwinkel für jede Probe wie in 3.3.1 beschrieben bestimmt. Die für die Proben ermittelten mittleren Wasser- und Diiodmethankontaktwinkel wurden zur Bestimmung der Oberflächenenergie mittels Gl. 2.17 genutzt. Somit konnte wie in Kapitel 2.4 beschrieben, der dispersive und polare Anteil der Oberflächenenergie aus dem Wasser- und Diiodmethankontaktwinkel in Abhängigkeit von der Kochzeit ermittelt werden. Die Oberflächenenergie ist in Abb. 7.1 für die verschiedenen Wasserkontaktwinkel dargestellt.

Der Wasserkontaktwinkel sinkt durch die Behandlung der Substrate in kochendem *MilliQ*. Mit zunehmender Behandlungsdauer wird der Wasserkontaktwinkel kleiner da die Oberflächenenergie des SiO<sub>2</sub> zunimmt. Dabei ergibt sich für den Zusammenhang zwischen Oberflächenenergie und Wasserkontaktwinkel:

$$\gamma_s = (62,0 \pm 1,9) \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2} \cdot (1 + \cos \phi) - (47,7 \pm 3,2) \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}. \quad (7.1)$$

## 7.2 Bestimmung der Korngröße in Abhängigkeit von der Oberflächenenergie

Für die wie in Abschnitt 3.2.4 beschrieben aufgeschleuderten PDI8-CN<sub>2</sub>-OFETs wurde die Topographie mittels AFM-Messungen bestimmt. Die Ergebnisse für unterschiedliche Behandlungsdauern sind in Abb. 7.2 dargestellt. Für die unterschiedlich langen Behandlungszeiten der Substrate konnte anhand der Topographie die Rauheit der Filme bestimmt werden. Diese ist ebenfalls in Abb. 7.2 zusammengefasst. Die Rauheit nimmt zuerst durch die Behandlung

mit kochendem Wasser von  $rms = (2,8 \pm 0,1)$  nm auf  $rms = (1,1 \pm 0,1)$  nm ab und steigt für längere Behandlungszeiten von 60 min um eine Größenordnung. Außerdem wurde mit Hilfe der Topographie die mittlere Korngröße bestimmt. Die detaillierte Vorgehensweise ist in Abschnitt 3.3.5 beschrieben und graphisch in Abb. 3.11 dargestellt. Die Ergebnisse dieser Analyse sind in Abb. 7.2 neben den ermittelten Schwellwerten  $h$  sowie den bestimmten Wasserkontaktwinkeln  $\Phi$  und der Oberflächenenergie  $\gamma_s$  zusammengefasst. Der Verlauf ist

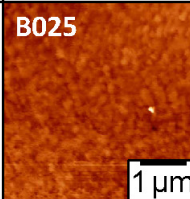
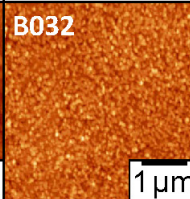
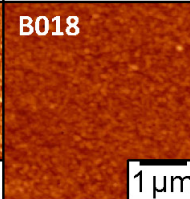
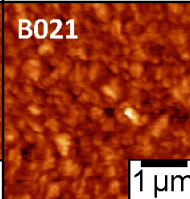
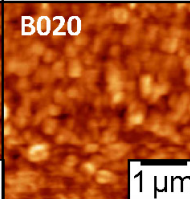
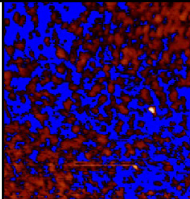
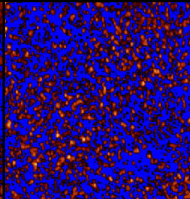
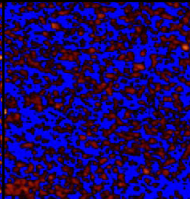
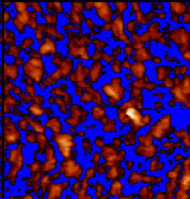
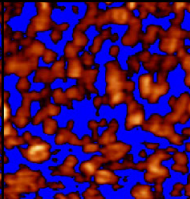
$t / \text{min}$	0	5	30	40	60
$\Phi(\text{H}_2\text{O}) / ^\circ$	$(52,5 \pm 1,3)$	$(48,5 \pm 0,7)$	$(41,7 \pm 1,5)$	$(32,7 \pm 1,3)$	$(24,3 \pm 1,1)$
$\gamma_s / \text{Jm}^{-2}$	$(52,0 \pm 1,0)$	$(55,4 \pm 1,1)$	$(60,6 \pm 1,2)$	$(66,5 \pm 1,3)$	$(70,8 \pm 1,4)$
Topographie					
rms / nm	$(2,8 \pm 0,1)$	$(1,1 \pm 0,1)$	$(1,7 \pm 0,1)$	$(8,4 \pm 0,1)$	$(11,0 \pm 0,1)$
$h / \text{nm}$	$(11,6 \pm 0,5)$	$(4,6 \pm 0,3)$	$(8,9 \pm 0,3)$	$(17,5 \pm 1,8)$	$(27,0 \pm 2,6)$
Korngrößenbestimmung					
Korngröße / $\mu\text{m}^2$	$(0,08 \pm 0,01)$	$(0,02 \pm 0,01)$	$(0,08 \pm 0,04)$	$(0,24 \pm 0,13)$	$(0,38 \pm 0,19)$

Abbildung 7.2: Zusammenfassung der Topographieresultate mittels Rasterkraftmikroskopie: Die rms-Rauheit wurde für die dargestellten Bereiche von PDI8-CN<sub>2</sub> auf SiO<sub>2</sub> bestimmt. Die Korngrößenbestimmung wurde wie in Abb. 3.11 dargestellt, durchgeführt.

für die Korngrößen qualitativ ähnlich dem beobachteten Verhalten der Rauigkeiten. Man erkennt deutlich, dass die Korngröße der aufgeschleuderten PDI8-CN<sub>2</sub>-Filme für  $t \geq 5$  min mit zunehmender Behandlungszeit zunimmt.

Die sich daraus ergebende Abhängigkeit der Korngröße vom Wasserkontaktwinkel sowie der Oberflächenenergie ist graphisch in Abbildung 7.3 dargestellt. Damit wird eine Beeinflussung der Korngrößen durch die Vorbehandlung der Substrate in kochendem Wasser ersichtlich: Mit steigender Kochzeit nimmt der Wasserkontaktwinkel ab und die Oberflächenenergie steigt. Für hohe Oberflächenenergien ergibt sich somit eine große Korngröße und damit weniger Korngrenzen innerhalb des Transistorkanals. Für Oberflächenenergien  $\gamma_s > 60,6 \text{ Jm}^{-2}$  steigen die Korngrößen an, wobei für kleinere Energien keine signifikante Änderung der Korngröße zu detektieren ist. Die Topographie des PDI8-CN<sub>2</sub>-Films lässt sich also maßgeblich durch Vorbehandlung in kochendem Wasser von vorstrukturierten Substra-

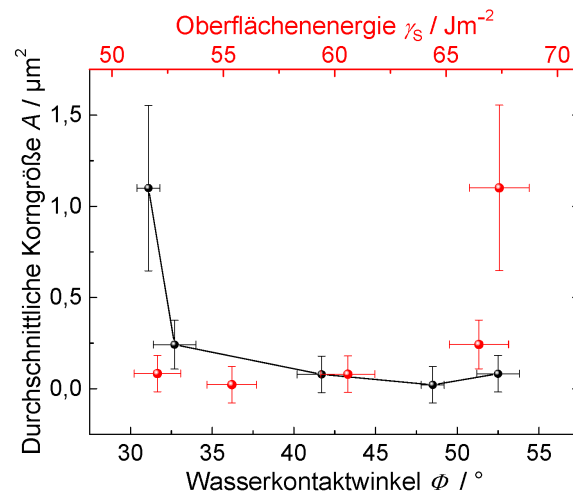


Abbildung 7.3: Durchschnittliche Korngröße für aufgeschleuderte PDI8-CN<sub>2</sub>-OFETs in Abhängigkeit vom Wasserkontaktwinkel und von der Oberflächenenergie (rot).

ten beeinflussen. Damit bietet sich eine neue Möglichkeit zur Oberflächenmodifikation ohne Beschädigung der Goldstrukturen.

### 7.3 Einfluss der Oberflächenenergie auf die Transistorfunktionsweise

Die repräsentativen Ausgangs- und Transferkennlinien für einen aufgeschleuderten PDI8-CN<sub>2</sub>-OFET mit einer Behandlungsdauer von  $t = 30 \text{ min}$  sind in Abb. 7.4 dargestellt. Die Charakteristiken entsprechen einem n-typischen OFET. An den Ausgangskennlinien ist für kleine Drainspannungen ein leicht nichtlinearer Verlauf der Drainspannung zu erkennen. Dieses Verhalten deutet auf Injektionsbarrieren an den Elektrodenkanten hin [10, 19]. Die Transferkennlinie wurde bei einer Drainspannung von  $U_D = 10 \text{ V}$  aufgenommen und mit der Quadratwurzel des Drainstroms dargestellt. Die gezeigte lineare Anpassung liefert eine geringe Schwellspannung von  $U_T = (1,8 \pm 1,0) \text{ V}$ , welche vergleichbar mit Literaturwerten ist [84, 85]. Anhand der Ausgangskennlinien und der Schwellspannung wurde die Elektronen(feldeffekt)beweglichkeit mit Gl. (2.3) bestimmt. Die Bestimmung der Elektronen(feldeffekt)beweglichkeiten wurde für verschiedene Substrate und Strukturen wiederholt und es ergibt sich eine mittlere Beweglichkeit von  $\mu_{e-\text{FET}}^{\text{lin}} = (5,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$ . Wie an dem Fehler zu erkennen ist, unterscheiden sich die aufgeschleuderten PDI8-CN<sub>2</sub>-OFETs bei gleichen Präparationsparametern nur gering und weisen keine so große Streuung wie bei gesprühten OFETs auf.

Diese Bestimmung der Elektronen(feldeffekt)beweglichkeiten wurde für alle aufgeschleuderten PDI8-CN<sub>2</sub>-OFETs mit unterschiedlichen Behandlungsdauern wiederholt. Die Ergeb-



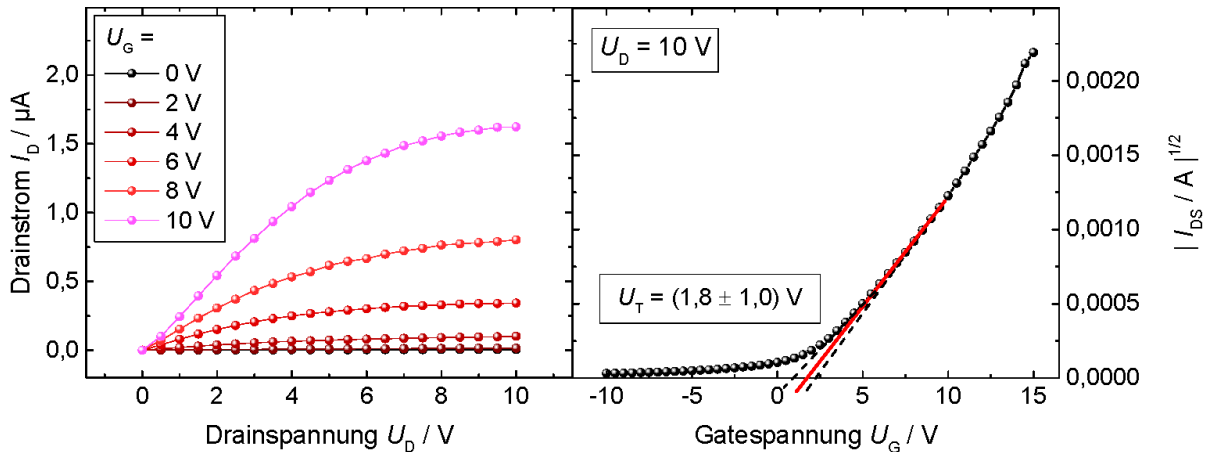


Abbildung 7.4: Repräsentative Ausgangs- und Transferkennlinien für aufgeschleuderte PDI8-CN<sub>2</sub>-OFETs mit der Kanallänge von  $L = 5 \mu\text{m}$  und einem vorbehandelten Substrat mit einer Behandlungszeit von  $t = 30 \text{ min}$  mit einer resultierenden Oberflächenspannung von  $\gamma_s = (60,6 \pm 1,2) \text{ mJ/m}^2$ .

nisse sind in Abb. 7.5 dargestellt. Dabei ergibt sich die Schwellspannung ebenfalls aus der statistischen Erhebung über mindestens drei Substrate mit jeweils vier OFET-Strukturen. Man erkennt einen linearen Zusammenhang zwischen den Elektronenbeweglichkeiten und der Oberflächenenergie. Da der Ladungstransport stark von der Fallenzustandsdichte im organischen Halbleiter und von Potenzialbarrieren (z. B. an Korngrenzen) beeinflusst wird, müssen ein oder beide Faktoren durch die Vorbehandlung des Substrates reduziert werden, um den beobachteten Zusammenhang zu erklären. Betrachtet man die Fallenzustände der SiO<sub>2</sub>-Oberfläche, sind die vorhandenen Silanolgruppen (Si-OH) bereits als Fallenzustände für Elektronen bekannt [114]. Sie werden an der SiO<sub>2</sub>-Oberfläche von Hydroxylgruppen,

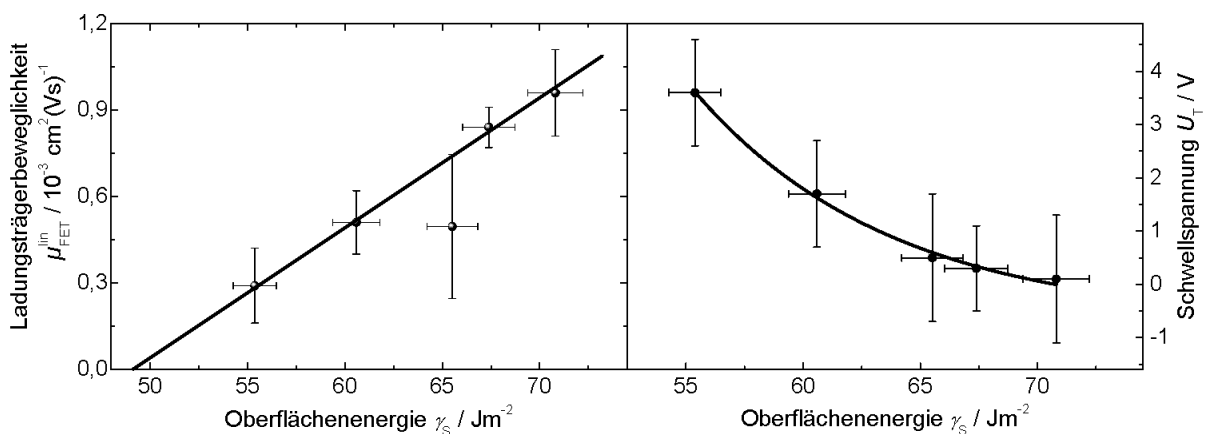
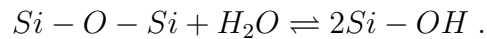
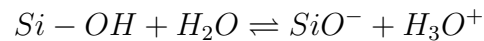


Abbildung 7.5: Zusammenstellung der Ergebnisse für die aufgeschleuderten PDI8-CN<sub>2</sub>-OFETs mit der Kanallänge von  $L = 5 \mu\text{m}$  in Abhängigkeit von der Oberflächenenergie: Links sind die Elektronen(feldeffekt)beweglichkeiten und rechts die Schwellspannungen dargestellt.

welche an Si-Atome binden, gebildet [137]:



Schon bei Temperaturen  $T < 200^\circ\text{C}$  führt das Wasser in der Umgebung zu einer Deprotonierung der Silanolgruppen und zu einem dicht beieinander liegenden Paar [138]:



Elektronen können durch ein Fragment dieses Paares gefangen werden [138]. Die Dichte der Silanolgruppen und damit die Dichte der Fallenzustände kann durch die Präparationsparameter bei der Herstellung des thermischen SiO<sub>2</sub> beeinflusst werden. Durch anschließendes Heizen im Vakuum oder in Schutzgasatmosphäre kann die Anzahl der Silanolgruppen verringert werden [139]. Eine Erhöhung der Silanolgruppendichte (Rehydroxylation) kann durch Nachbehandlung in kochendem Wasser erreicht werden [139, 140]. Daher sollte eine wie in dieser Arbeit angewendete Vorbehandlung der OFET-Substrate in kochendem Wasser mehr Elektronenfallen verursachen und die Schwellspannung vergrößern. Da dies nicht mit den Ergebnissen in Abb. 7.5 übereinstimmt, muss ein weiterer Prozess wirken.

Betrachtet man den Ladungstransport in dem organischen Halbleiter, wird dieser direkt von der Korngröße beeinflusst. Innerhalb einzelner Körner können sich die Ladungsträger mittels Hüpftransports frei bewegen, ohne Beeinflussung durch Potenzialbarrieren. Der Übergang zwischen einzelnen Körnern wird stark durch die zusätzlichen Potenzialbarrieren behindert. Erhöht sich die Korngröße im Kanal, wird der Ladungstransport durch weniger Potenzialbarrieren behindert und die Ladungsträgerbeweglichkeit verbessert sich. Ein ähnliches Verhalten wurde bereits für aufgedampfte Pentacen-OFETs [135, 136] und für Octithiophen-OFETs beobachtet [141]. In Abb. 7.3 fällt auf, dass die Korngröße nicht linear mit der Oberflächenenergie korreliert und damit auch nicht mit der Elektronenbeweglichkeit. Allerdings ist bekannt, dass die Topographie, welche durch AFM-Untersuchungen ermittelt wird, nicht der Morphologie an der SiO<sub>2</sub>-Grenzfläche entsprechen muss [37], wo der Ladungstransport maßgeblich stattfindet [37].

Beide eben diskutierten Effekte beeinflussen den Ladungstransport in den hier untersuchten PDI-8CN<sub>2</sub>-OFETs entgegengesetzt und führen in Summe zu einer drei mal größeren Elektronenbeweglichkeit im Vergleich zu nicht vorbehandelten OFET-Substraten. Die SiO<sub>2</sub>-Oberflächenmodifikation ist durch Kochen des Substrates in Wasser realisiert worden, welches die Silanolgruppendichte und damit die Elektronenfallendichte an der Isolator-Halbleiter-Grenzfläche erhöht, wo der Ladungstransport hauptsächlich stattfindet [37]. Allerdings ist der Einfluss dieser Fallenzustände viel geringer als die durch die höhere Oberflächenenergie des SiO<sub>2</sub> verursachten höheren Korngröße des PDI8-CN<sub>2</sub>-Films.

## 7.4 Zusammenfassung

Mit diesen systematischen Untersuchungen konnte zum ersten Mal eine kostengünstige und effektive Möglichkeit der Oberflächenmodifikation zur Beeinflussung der Transistorfunktionsweise vorgestellt werden. Ohne die chemische Anbindung organischer Moleküle konnte gezeigt werden, dass durch eine Modifikation des Gateisolators ( $\text{SiO}_2$ ) in einem PDI8-CN<sub>2</sub>-OFET eine Verbesserung der Elektronenbeweglichkeit um den Faktor 3 erzielt werden kann. Dabei konnte für zunehmende Behandlungszeit der vorstrukturierten OFET-Substrate ein abnehmender Wasserkontaktwinkel und eine steigende Oberflächenenergie ermittelt werden. Trotz der gestiegenen Silanolgruppensdichte durch die Vorbehandlung in kochendem Wasser, welche für den Elektronentransport an der Grenzfläche zwischen Halbleiter und Isolator zusätzliche Fallenzustände schafft, überwiegt der Einfluss der Korngröße in den PDI8-CN<sub>2</sub>-OFETs. Es konnte eine lineare Abhängigkeit der Elektronenbeweglichkeit von der Oberflächenenergie gefunden werden.



## 8 Zusammenfassung

Verschiedene organische Materialien wurden in dieser Arbeit zur Herstellung von OFETs verwendet. Dafür wurden unterschiedliche Abscheidetechniken genutzt, um den organischen Halbleiter aufzubringen. Die verwendeten Abscheidetechniken sind die organische Molekularstrahlabscheidung, die Ultraschallsprühbeschichtung und die Drehbeschichtung.

Für aufgedampfte MnPc-OFETs konnte so zum ersten Mal der Ladungstransport in Transistoren untersucht werden. Die elektrische *in situ* Charakterisierung zeigte ambipolares Transistorverhalten mit Löcher(feldeffekt)beweglichkeiten von  $\mu_{\text{h-FET}}^{\text{lin}} = (1,21 \pm 0,04) \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$  und Elektronen(feldeffekt)beweglichkeiten von  $\mu_{\text{e-FET}}^{\text{lin}} = (2,6 \pm 1,0) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$ . Mittels Transmissionslinienmethode konnte der Kontaktwiderstand zu  $R_{\text{Kontakt}} = (3,3 \pm 0,6) \text{ M}\Omega$  bestimmt werden, welcher vergleichbar mit dem in CoPc-OFETs ist [83]. Mit diesem wurde die kontaktwiderstandsfreie Löcherbeweglichkeit zu  $\mu_{\text{h-mat}}^{\text{lin}} = (1,40 \pm 0,05) \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$  ermittelt. Temperaturabhängige Messungen ermöglichten die Bestimmung der Aktivierungsenergien der Beweglichkeiten für  $113 \text{ K} < T < 256 \text{ K}$ : Für die „schnellen“ Löcher konnten mit  $E_{\text{A}} = (130 \pm 30) \text{ meV}$  tiefe Fallenzustände und für die „langsamen“ Elektronen mit  $E_{\text{A}} = (24 \pm 2) \text{ meV}$  flache Fallenzustände identifiziert werden. Die temperaturabhängigen Elektronen(feldeffekt)beweglichkeiten zeigten ein unerwartetes Verhalten: Es bildete sich ein deutliches Maximum der Beweglichkeiten bei  $T \approx 265 \text{ K}$  mit  $\mu_{\text{e-FET}}^{\text{lin}} = (4,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$ , welches mit der Adsorption von Wassermolekülen auf dem MnPc erklärt werden konnte. Für die MnPc-OFETs zeigte sich ein großer Einfluss von Luft, da sich irreversible MnPc-O<sub>2</sub>-Komplexe bilden, welche keine Transistoreigenschaften aufweisen.

Für die als Referenz aufgedampften PCBM-OFETs konnten *in situ* Löcher(feldeffekt)beweglichkeiten von  $\mu_{\text{h-FET}}^{\text{lin}} = (1,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$  und ein sehr hoher Kontaktwiderstand  $R_{\text{Kontakt}} = (50 \pm 50) \text{ M}\Omega$  ermittelt werden. Zudem zeigte sich ein teilweise reversibler Einfluss von Luft auf die Löcherbeweglichkeiten. Die beste Morphologie gesprühter PCBM-Filme wurde durch Chlorbenzol/Toluollösung (2:1) erzielt, welche zur Herstellung gesprühter PCBM-OFETs verwendet wurde. Diese OFETs zeigten wie die aufgedampfte Referenz keinerlei Transistorfunktionsweise an Luft. Auch unter Stickstoffatmosphäre konnten keine OFET-Charakteristiken verzeichnet werden. Lediglich elektrische *in situ* Charakterisierung zeigte für die gesprühten PCBM-OFETs p-typisches Verhalten mit Löcher(feldeffekt)beweglichkeiten

von  $\mu_{\text{h-FET}}^{\text{lin}} = (2,9 \pm 2,5) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$ . Dabei konnte für die aufgedampften wie für die gesprühten PCBM-OFETs für positive Gate- und Drainspannungen ein diodenähnliches Verhalten beobachtet werden, was ein deutlicher Hinweis auf ambipolares Verhalten ist.

Gesprühte TIPS-Pentacen-OFETs wurden aus unterschiedlichen Lösungen abgeschieden, wobei sich die höchsten Löcherbeweglichkeiten mit  $\mu_{\text{h-mat}}^{\text{lin}} = (1,1 \pm 0,4) \cdot 10^{-1} \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$  für Tetralin/Toluollösung (1:2) ergaben. Diese konnten mit einer OTS-Passivierung des Gateisolators nicht verbessert werden. Es zeigte sich für alle Lösungsmittel ein deutliches Entnetzungsverhalten auf  $\text{SiO}_2$  und geschlossene Filme auf Gold, bzw. den Goldfingerstrukturen. Diese Selbstorganisation des TIPS-Pentacen auf den Goldstrukturen ermöglicht ohne Masken eine räumlich selektive Abscheidung des Materials. Mittels Ramanuntersuchungen und polarisationsaufgelöster Mikroskopie wurde die Polykristallinität der TIPS-Pentacen-Filme nachgewiesen. Für gesprühte TIPS-Pentacen-OFETs aus Toluol- bzw. Chlorbenzollösung zeigten sich netzartige Materialanhäufungen, welche den Ladungstransport durch zusätzliche Potenzialbarrieren behindern. Eine Änderung der Elektrodenkonfiguration konnte keine Verbesserung der Funktionsweise der gesprühten TIPS-Pentacen-OFETs herbeiführen, da durch die hohe Schichtdicke zusätzliche vertikale Potenzialbarrieren den Ladungstransport verschlechtern. Allerdings zeigte sich eine klare Abhängigkeit des Ladungstransports von der Kristallgröße des TIPS-Pentacen.

Anhand aufgeschleuderter PDI8-CN<sub>2</sub>-OFETs konnte eine kosteneffektive Methode zur Verbesserung der Elektronenbeweglichkeiten um einen Faktor 3 mittels Oberflächenmodifikation des Gateisolators gezeigt werden. Durch Vorbehandlung der vorstrukturierten Substrate mittels kochendem Wasser wurde die Oberflächenenergie maßgeblich beeinflusst. Trotz der durch die Vorbehandlung gestiegenen Silanolgruppendichte und damit vergrößerten Fallenzustandsdichte, überwiegt der Einfluss der Korngröße auf den Ladungstransport. Die höhere Oberflächenenergie, welche durch die Behandlungszeit eingestellt werden kann, führt zu größeren Korngrößen im PDI8-CN<sub>2</sub>-OFET und verringert so die Potenzialbarrieren im organischen Halbleiter.

Im Rahmen dieser Dissertation konnte gezeigt werden, dass die Ultraschallsprühbeschichtung eine materialeffiziente Technik zur Abscheidung organischer Materialien aus Lösung ist. Mit einer Vielzahl an Parametern lässt sich die Abscheidung organischer Filme beeinflussen und die Funktionsweise von OFETs optimieren. Dies wurde für gesprühte PCBM- und TIPS-Pentacen-OFETs detailliert gezeigt. In Verbindung mit den Untersuchungen aufgeschleuderter PDI8-CN<sub>2</sub>-OFETs konnte ein erheblicher Einfluss der Oberflächenenergie des  $\text{SiO}_2$ -Gateisolators auf die Korngröße bestimmt werden. Durch zukünftige Verwendung anderer Gateisolatoren (Vermeidung von Fallenzuständen an der Isolatoroberfläche) mit optimierten Oberflächenenergien (kleinen Kontaktwinkeln) kann die Korngröße und die Funktionsweise dieser Transistoren zukünftig weiter verbessert werden.

---

Die Resultate der MnPc-OFET-Charakterisierung unterstützen ihre Eignung für ihre Anwendung in der Spintronik. Dies kann durch zukünftige Optimierung der MnPc-OFET-Funktionsweise durch Substrattemperaturvariationen sowie magnetfeldabhängige Untersuchungen der OFET-Charakteristiken näher untersucht werden.





# Anhang A - Arrheniusdiagramme

In Kapitel 4.2 werden die Elektronen- und Löcherbeweglichkeiten in aufgedampften MnPc-OFETs temperaturabhängig bestimmt. Die Arrheniusdiagramme ermöglichen die Bestimmung der Aktivierungsenergie. Dafür wird die Beweglichkeit wie in Abb. 8.1 logarithmisch über der inversen Temperatur aufgetragen. Mit den linearen Anpassungen für den Tempe-

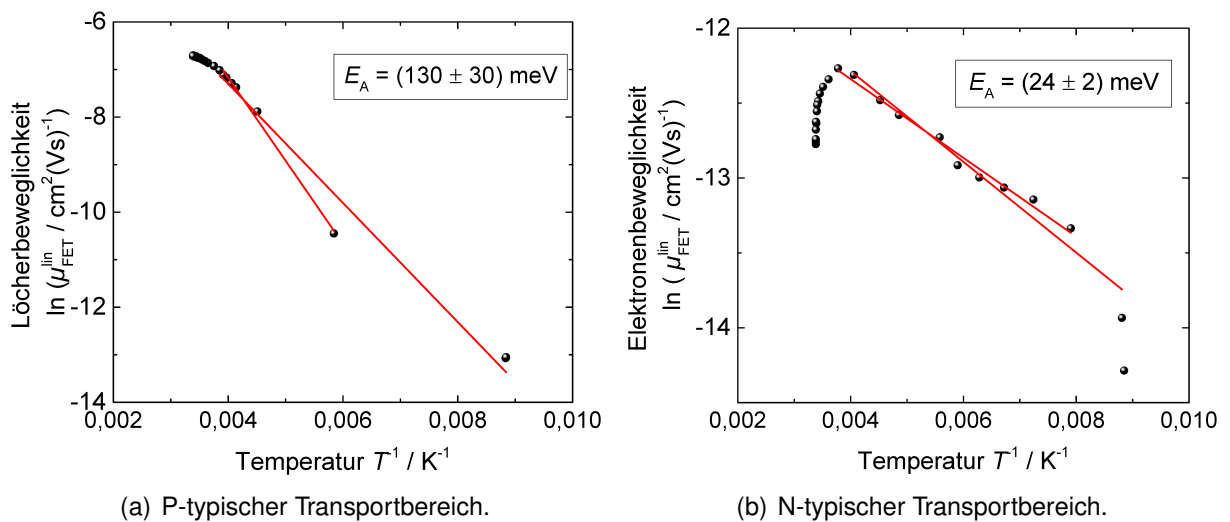


Abbildung 8.1: Arrheniusgraphen für den (a) Löchertransport und (b) Elektronentransport eines aufgedampften MnPc-OFETs mit der Kanallänge  $L = 20 \mu\text{m}$ .

raturbereich  $113 \text{ K} < T < 256 \text{ K}$  wurde die Aktivierungsenergie der Löcherbewegung zu  $E_A = (130 \pm 30) \text{ meV}$  und der Elektronenbewegung zu  $E_A = (24 \pm 2) \text{ meV}$  bestimmt.

## Anhang B - Sprühparameter

Die in Kapitel 5.2 für die Abscheidung gesprühter PCBM-Filme verwendeten Sprühparameter sowie Lösungsmittelkonzentrationen sind in Tab. 8.1 zusammengefasst.

	Lösungs- mittel	$c$ $\frac{\text{mg}}{\text{ml}}$		$v_F$ $\frac{\text{ml}}{\text{min}}$	$v_N$ $\frac{\text{mm}}{\text{s}}$	$P$ W	$p_N$ kPa	$T_S$ °C	$z$ mm
P-SP01	Chlorbenzol	2	6x	0,3	25	5	35	120	78,3
P-SP02	Toluol	5	20x	0,5	25	0,5	5	var.	78,3
P-SP03	Toluol	3	4x	0,5	25	0,5	5	145	78,3
P-SP04	Chloroform	5	4x	0,3	25	5	20	60	58,3
P-SP05	Chlorbenzol	5	4x	0,3	25	5	20	200	78,3
P-SP06	Toluol	3	4x	0,5	25	0,5	10	145	78,3
P-SP07	Chlorbenzol	5	4x	var.	var.	5	var.	160	78,3
P-SP08	Chlorbenzol/Toluol (2:1)	3	var.	var.	20	3,9	20	110	51
P-SP09	Chlorbenzol/Toluol (2:1)	3	10x	0,45	20	3,9	20	120	47,3

Tabelle 8.1: Parameter bei der Ultraschallsprühabscheidung von PCBM-Filmen.

Alle verwendeten Lösungsmittelkonzentrationen und Sprühparameter für die Herstellung gesprühter TIPS-Pentacen-OFETs in Kapitel 6 sind in Tab. 8.2 zusammengefasst.

	Lösungs- mittel	$c$ $\frac{\text{mg}}{\text{ml}}$		$v_F$ $\frac{\text{ml}}{\text{min}}$	$v_N$ $\frac{\text{mm}}{\text{s}}$	$P$ W	$p_N$ kPa	$T_S$ °C	$z$ mm
TP-SP01	Tetralin/Toluol (1:2)	8	40x	0,2	20	4	10	60	78,3
TP-SP02	Tetralin/Toluol (1:2)	4	100x	0,3	20	4	10	60	78,3
TP-SP03	Tetralin/Toluol (1:2)	8	20x	0,2	8	4	20	60	78,3
TP-SP04	Toluol	8	20x	0,3	20	4	20	60	78,3
TP-SP05	Chlorbenzol	8	50x	0,3	15	4	20	60	78,3
TP-SP06	Tetralin/Toluol (1:2)	4	var.	0,3	15	4	10	60	78,3
TP-SP07	Tetralin/Toluol (1:2)	8	10x	0,4	20	4	10	50	78,3
TP-SP08	Tetralin/Toluol (1:2)	4	40x	0,2	10	4	10	60	78,3

Tabelle 8.2: Parameter bei Ultraschallsprühabscheidung von TIPS-Pentacen-Filmen.

# Literaturverzeichnis

- [1] DUREN, J. K. J. VAN, V. D. MIHAILETCHI, P. W. M. BLOM, T. VAN WOUDEBERGH, J. C. HUMMELEN, M. T. RISPENS, R. A. J. JANSSEN und M. M. WIENK: *Injection-limited electron current in a methanofullerene*. J. Appl. Phys., 94(7):4477, 2003.
- [2] BRUNET, J., L. SPINELLE, A. PAULY, M. DUBOIS, K. GUERIN, M. BOUVET, C. VARENNE, B. LAURON und A. HAMWI: *All-organic device with integrated chemical filter dedicated to the selective measurement of NO<sub>2</sub> in air*. Org. Electron., 11:1223–1229, 2010.
- [3] BRUNET, J., V. PARRA GARCIA, A. PAULY, C. VARENNE und B. LAURON: *An optimised gas sensor microsystem for accurate and real-time measurement of nitrogen dioxide at ppb level*. Sens. Actuators B, 134:632–639, 2008.
- [4] ALEXY, M., G. VOSS und J. HEINZE: *Optochemical sensor for determining ozone based on novel soluble indigo dyes immobilised in a highly permeable polymeric film*. Anal. Bioanal. Chem., 382:1628–1641, 2005.
- [5] MARUO, Y. Y.: *Measurement of ambient ozone using newly developed porous glass sensor*. Sens. Actuators B, 126:485–491, 2007.
- [6] SOKOLOV, A. N., B. C-K. TEE, C. J. BETTINGER, J. B.-H. TOK und Z. BAO: *Chemical and Engineering Approaches To Enable Organic Field-Effect Transistors for Electronic Skin Applications*. Acc. Chem. Res., 45:361–371, 2011.
- [7] TAKEUCHI, K. und T. IBUSUKI: *Quantitative Determination of Aqueous-Phase Ozone by Chemiluminescence Using Indigo-5,5'-disulfonate*. Anal. Chem., 61:619–623, 1989.
- [8] ABDELLAH, A., B. FABEL, P. LUGLI und G. SCARPA: *Spray deposition of organic semi-conducting thin-films: Towards the fabrication of arbitrary shaped organic electronic devices*. Org. Electron., 11:1031–1038, 2010.
- [9] BAVEL, S. S. VAN, E. SOURTY, G. DE WITH und J. LOOS: *Three-Dimensional Nano-scale Organization of Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells*. Nano Lett, 9:507–513, 2009.

- [10] ANTHOPOULOS, T. D., C. TANASE, S. SETAYESH, E. J. MEIJER, J. C. HUMMELEN, P. W. M. BLOM und D. M. DE LEEUW: *Ambipolar Organic Field-Effect Transistors Based on a Solution-Processed Methanofullerene*. *Adv. Mater.*, 16:2174, 2004.
- [11] SINGH, T. B., N. MARJANOVIC, P. STADLER, M. AUINGER, G. J. MATT, S. GÜNES, N. S. SARICIFTCI, R. SCHWÖDIAUER und S. BAUER: *Fabrication and characterization of solution-processed methanofullerene-based organic field-effect transistors*. *J. Appl. Phys.*, 97:083714, 2005.
- [12] ANTHOPOULOS, T. D., B. SINGH, N. MARJANOVIC, N. S. SARICIFTCI A. M. RAMIL, H. SITTER, M. CÖLLE und D. M. DE LEEUW: *High performance n-channel organic field-effect transistors and ring oscillators based on C60 fullerene films*. *Appl. Phys. Lett.*, 89:213504, 2006.
- [13] ANTHOPOULOS, T. D., G. C. ANYFANTIS, G. C. PAPAVALASSILOU und D. M. DE LEEUW: *Air-stable ambipolar organic transistors*. *Appl. Phys. Lett.*, 90:122105, 2007.
- [14] CHEN, F.-C., T.-H. TSAI und S.-C. CHIEN: *Simple source/drain contact structure for solution-processed n-channel fullerene thin-film transistors*. *Org. Electron.*, 13(4):599–603, 2012.
- [15] GLOWACKI, E. D., G. VOSS, L. LEONAT, M. IRIMIA-VLADU, S. BAUER und N. S. SARICIFTCI: *Indigo and Tyrian Purple - From Ancient Natural Dyes to Modern Organic Semiconductors*. *Isr. J. Chem.*, 52:1–12, 2012.
- [16] IRIMIA-VLADU, M., P. A. TROSHIN, M. REISINGER, L. SHMYGLEVA, Y. KANBUR, G. SCHWABEGGER, M. BODEA, R. SCHWÖDIAUER, A. MUMYATOV, J. W. FERGUS, V. F. RAZUMOV, H. SITTER, N. SERDAR SARICIFTCI und S. BAUER: *Biocompatible and Biodegradable Materials for Organic Field-Effect Transistors*. *Adv. Funct. Mater.*, 20:4069–4076, 2010.
- [17] IRIMIA-VLADU, M., E. D. GLOWACKI, P. A. TROSHIN, G. SCHWABEGGER, L. LEONAT, D. K. SUSAROVA, O. KRYSAL, M. ULLAH, Y. KANBUR, M. A. BODEA, V. F. RAZUMOV, H. SITTER, S. BAUER und N. SERDAR SARICIFTCI: *Indigo - A Natural Pigment for High Performance Ambipolar Organic Field Effect Transistors and Circuits*. *Adv. Mater.*, 24:375–380, 2011.
- [18] TAIT, J. G., B. P. RAND und P. HEREMANS: *Concurrently pumped ultrasonic spray coating for donor: acceptor and thickness optimization of organic solar cells*. *Org. Electron.*, 14:1002–1008, 2013.

- [19] MEIJER, E. J., D. M. DE LEEUW, S. SETAYESH, E. VAN VEENENDAAL, B.-H. HUISMAN, P. W. M. BLOM, J. C. HUMMELEN, U. SCHERF und T. M. KLAPWIJK: *Solution-processed ambipolar organic field-effect transistors and inverters*. Nat. Mater., 2:678–682, 2003.
- [20] KANG, W., M. KITAMURA und Y. ARAKAWA: *Novel Solution Process for High-Mobility C60 Fullerene Field-Effect Transistors*. Appl. Phys. Express, 4:121602, 2011.
- [21] MEREDITH, P., C. J. BETTINGER, M. IRIMIA-VLADU, A. B. MOSTERT und P. E. SCHWENN: *Electronic and optoelectronic materials and devices inspired by nature*. Rep. Prog. Phys., 76:034501, 2013.
- [22] BRÜTTING, W. (Herausgeber): *Physics of Organic Semiconductors*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005.
- [23] CHEN, Z., T. DEBIJE, M. G. ANDEBAERDEMAEKER, P. OSSWALD und F. WÜRTHNER: *Tetrachloro-Substituted Perylene Bisimide Dyes as Promising n-Type Organic Semiconductors: Studies on Structural, Electrochemical and Charge Transport Properties*. ChemPhysChem, 5:137–140, 2004.
- [24] JONES, B. A., M. J. AHRENS, M.-H. YOON, A. FACCHETTI, T. J. MARKS und M. R. WASIELEWSKI: *High-Mobility Air-Stable n-Type Semiconductors with Processing Versatility: Dicyanoperylene-3,4:9,10-bis(dicarboximides)*. Angew. Chem. Int. Ed., 116:6523–6526, 2004.
- [25] VISSENBERG, M. C. J. M. und M. MATTERS: *Theory of the field-effect mobility in amorphous organic transistors*. Phys. Rev. B, 57:12964, 1998.
- [26] MEIJER, E. J., C. TANASE, P. W. M. BLOM, E. VAN VEENENDAAL, B.-H. HUISMAN, D. M. DE LEEUW und T. M. KLAPWIJK: *Switch-on voltage in disordered organic field-effect transistors*. Appl. Phys. Lett., 80:3838, 2002.
- [27] WOUTENBERGH, T. VAN, P. W. M. BLOM, M. C. J. M. VISSENBERG und J. N. HUIBERTS: *Temperature dependence of the charge injection in poly-dialkoxy-p-phenylene vinylene*. Appl. Phys. Lett., 79:1697, 2001.
- [28] WEISSMANTEL, CH. und C. HAMANN: *Grundlagen der Festkörperphysik*. Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1981.
- [29] ARKHIPOV, V. I., E. V. EMELIANOVA, Y. H. TAK und H. BÄSSLER: *Charge injection into light-emitting diodes: Theory and experiment*. J. Appl. Phys., 84:848, 1998.

- [30] WOLF, U., V. I. ARKHIPOV und H. BÄSSLER: *Current injection from a metal to a disordered hopping system. I. Monte Carlo simulation.* Phys. Rev. B, 59:7507, 1999.
- [31] ARKHIPOV, V. I., U. WOLF und H. BÄSSLER: *Current injection from a metal to a disordered hopping system. II. Comparison between analytic theory and simulation.* Phys. Rev. B, 59:7514, 1999.
- [32] LE COMBER, P. G. und W. E. SPEAR: *Electronic Transport in Amorphous Silicon Films.* Phys. Rev. Lett., 25:509, 1970.
- [33] HOROWITZ, G., R. HAJLAOUI und P. DELANNOY: *Temperature Dependence of the Field-Effect Mobility of Sexithiophene. Determination of the Density of Traps.* J. Phys. III France, 5:355, 1995.
- [34] HOROWITZ, G.: *Organic Field-Effect Transistors.* Adv. Mater., 10:365, 1998.
- [35] DIMITRAKOPOULOS, C. D., S. PURUSHOTHAMAN, J. KYMISSIS, A. CALLEGARI und J. M. SHAW: *Low-Voltage Organic Transistors on Plastic Comprising High-Dielectric Constant Gate Insulators.* Science, 283:822, 1999.
- [36] DIMITRAKOPOULOS, C. D. und P. R. L. MALENFANT: *Organic Thin Film Transistors for Large Area Electronics.* Adv. Mater., 14:99, 2002.
- [37] STALLINGA, P.: *Electrical characterization of organic electronic materials and devices.* John Wiley & Sons Ltd, 2009.
- [38] HIROSE, T., T. NAGASE, T. KOBAYASHI, R. UEDA und A. OTOMO: *Device characteristics of short-channel polymer field-effect transistors.* Appl. Phys. Lett., 97:083301, 2010.
- [39] ONOJIMA, N., N. NISHIO und T. KATO: *Fabrication of 6,13-Bis(triisopropylsilylethynyl) Pentacene Films by Electrostatic Spray Deposition for Bottom-Contact Organic Field-Effect Transistors.* Jpn. J. Appl. Phys., 52:05DB06, 2013.
- [40] LUAN, S. und G. W. NEUDECK: *An experimental study of the source/drain parasitic resistance effects in amorphous silicon thin film transistors.* J. Appl. Phys., 72:766, 1992.
- [41] WANG, S.-D., T. MINARI, T. MIYADERA, K. TSUKAGOSHI und Y. AOYAGI: *Contact-metal dependent current injection in pentacene thin-film transistors.* Appl. Phys. Lett., 91:203508, 2007.

- [42] YAN, Y., X. J. SHE, H. ZHU und S. D. WANG: *Origin of bias stress induced instability of contact resistance in organic thin film transistors*. *Org. Electron.*, 12:823–826, 2011.
- [43] XU, Y., R. GWOZIECKI, I. CHARTIER, R. COPPARD und F. BALESTRA: *Modified transmission-line method for contact resistance extraction in organic field-effect transistors*. *Appl. Phys. Lett.*, 97:063302, 2010.
- [44] HOROWITZ, G., P. LANG, M. MOTTAGHI und H. AUBIN: *Extracting Parameters from the Current-Voltage Characteristics of Organic Field-Effect Transistors*. *Adv. Funct. Mater.*, 14:1069–1074, 2004.
- [45] DODABALAPUR, A., H. E. KATZ, L. TORSI und R. C. HADDON: *Organic Heterostructure Field-Effect Transistors*. *Science*, 269:1560–1562, 1995.
- [46] YOON, M.-H., S. A. DIBENEDETTO, A. FACCHETTI und T. J. MARKS: *Organic Thin-Film Transistors Based on Carbonyl-Functionalized Quaterthiophenes: High Mobility N-Channel Semiconductors and Ambipolar Transport*. *J. Am. Chem. Soc.*, 127:1348–1349, 2005.
- [47] YOUNG, T.: *An Essay on the Cohesion of Fluids*. *Philos. Trans. R. Soc. (of London)*, 95:65–87, 1805.
- [48] OWENS, D. K. und R. C. WENDT: *Estimation of the Surface Free Energy of Polymers*. *J. Appl. Polym. Science*, 13:1741, 1969.
- [49] STRÖM, G., M. FREDERIKSSON und P. STENIUS: *Work of Adhesion, and Interfacial Tensions at a Dissolving Hydrocarbon Surface*. *J. Colloid Interface Sci.*, 119:352, 1987.
- [50] RAJESH, K. R. und C. S. MENON: *Influence of oxygen and post deposition annealing on the electrical properties of MnPc and MnPcCl Schottky barrier devices*. *J. Mater. Sci.*, 40:1115–1120, 2005.
- [51] ARSHAK, A., S. ZLEETNI und K. ARSHAK:  *$\gamma$ -radiation Sensor Using Optical and Electrical Properties of Manganese Phthalocyanine (MnPc) Thick Film*. *Sensors*, 2:174–183, 2002.
- [52] KORODI, I., D. LEHMANN, M. HIETSCHOLD und D.R.T. ZAHN: *Improving the Mobility of CuPc OFETs by Varying the Preparation Conditions*. *Appl. Phys. A*, 111:767–773, 2013.
- [53] RAJESH, K. R. und C.S. MENON: *Electrical and optical properties of vacuum deposited MnPc thin films*. *Eur. Phys. J. B*, 47:171–176, 2005.

- [54] TAGUCHI, Y., T. MIYAKE, S. MARGADONNA, K. KATO, K. PRASSIDES und Y. IWA-SA: *Synthesis, Structure, and Magnetic Properties of Li-Doped Manganese-Phthalocyanine,  $Li_x[MnPc]$  ( $0 \leq x \leq 4$ )*. J. Am. Chem. Soc., 128:3313–3323, 2006.
- [55] FRIEDRICH, R., T. HAHN, J. KORTUS, M. FRONK, F. HAIDU, G. SALVAN, D. R. T. ZAHN, M. SCHLESINGER, M. MEHRING, F. ROTH, B. MAHNS und M. KNUPFER: *Electronic states and the influence of oxygen addition on the optical absorption behaviour of manganese phthalocyanine*. J. Chem. Phys., 136:064704, 2012.
- [56] GROBOSCH, M., B. MAHNS, C. LOOSE, R. FRIEDRICH, C. SCHMIDT, J. KORTUS und M. KNUPFER: *Identification of the electronic states of manganese phthalocyanine close to the Fermi level*. Chem. Phys. Lett., 505:122 – 125, 2011.
- [57] LIAO, M.-S. und S. SCHEINER: *Electronic structure and bonding in metal phthalocyanines, Metal=Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mg*. J. Chem. Phys., 114:9780–9791, 2001.
- [58] HAIDU, F., A. FECHNER, G. SALVAN, O. D. GORDAN, M. FRONK, D. LEHMANN, B. MAHNS, M. KNUPFER und D. R. T. ZAHN: *Influence of film thickness and air exposure on the transport gap of manganese phthalocyanine*. AIP Advances, 3:062124, 2013.
- [59] SEOUDI, R., G.S. EL-BAHY und Z. A. EL SAYED: *FTIR, TGA and DC electrical conductivity studies of phthalocyanine and its complexes*. J. Mol. Struct., 753:119–126, 2005.
- [60] CRACIUN, M. F., S. ROGGE und A. F. MORPURGO: *Correlation between Molecular Orbitals and Doping Dependence of the Electrical Conductivity in Electron-Doped Metal-Phthalocyanine Compounds*. J. Am. Chem. Soc., 127:12210–12211, 2005.
- [61] STREET, E. A., D. KNIPP und A. R. VÖLKEL: *Hole transport in polycrystalline pentacene transistors*. Appl. Phys. Lett., 80:1658, 2002.
- [62] PARK, S. K., T. N. JACKSON, J. E. ANTHONY und D. A. MOUREY: *High mobility solution processed 6,13-bis(triisopropyl-silylethynyl) pentacene organic thin film transistors*. Appl. Phys. Lett., 91:063514, 2007.
- [63] PAYNE, M. M., S. R. PARKIN, J. E. ANTHONY, C.-C. KUO und T. N. JACKSON: *Organic Field-Effect Transistors from Solution-Deposited Functionalized Acenes with Mobilities as High as  $1 \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$* . J. Am. Chem. Soc., 127:4986–4987, 2005.
- [64] CHEN, J., C. K. TEE, J. YANG, C. SHAW, M. SHTEIN, J. ANTHONY und D. C. MARTIN: *Thermal and Mechanical Cracking in Bis(triisopropylsilylethynyl) Pentacene Thin Films*. J. Polym. Sci., Polym. Phys., 44:3631, 2006.



- [65] LEE, S. H., M. H. CHOI, S. H. HAN, D. J. CHOO, J. JANG und S. K. KWON: *High-performance thin-film transistor with 6,13-bis(triisopropylsilylethynyl) pentacene by inkjet printing*. *Org. Electron.*, 9:721–726, 2008.
- [66] BAE, J.-H., J. PARK, C.-M. KEUM, W.-H. KIM, M.-H. KIM, S.-O. KIM, S. K. KWON und S.-D. LEE: *Thermal annealing effect on the crack development and the stability of 6,13-bis(triisopropylsilylethynyl)-pentacene field-effect transistors with a solution-processed polymer insulator*. *Org. Electron.*, 11:784–788, 2010.
- [67] JAMES, D. T., B. K. C. KJELLANDER, W. T. T. SMAAL, G. H. GELINCK, C. COMBE, I. MCCULLOCH, R. WILSON, J. H. BURROUGHES, D. D. C. BRADLEY und J.-S. KIM: *Thin-Film Morphology of Inkjet-Printed Single-Droplet Organic Transistors Using Polarized Raman Spectroscopy: Effect of Blending TIPS-Pentacene with Insulating Polymer*. *ACS Nano*, 5:9824–9835, 2011.
- [68] KIM, D. H., D. Y. LEE, S. G. LEE und K. CHO: *High-Mobility Organic Single-Crystal Microtubes of Soluble Pentacene Semiconductors with Hollow Tetragonal Structures*. *Chem. Mater.*, 24:2752–2756, 2012.
- [69] SHAO, M., S. DAS, K. XIAO, J. CHEN, J. K. KEUM, I. N. IVANOV, G. GU, W. DURANT, D. LI und D. B. GEOHEGAN: *High-performance organic field-effect transistors with dielectric and active layers printed sequentially by ultrasonic spraying*. *J. Mater. Chem. C.*, 1:4384, 2013.
- [70] GRIFFITH, O. L., J. E. ANTHONY, A. G. JONES und D. L. LICHTENBERGER: *Electronic Properties of Pentacene versus Triisopropylsilylethynyl-Substituted Pentacene: Environment-Dependent Effects of the Silyl Substituent*. *J. Am. Chem. Soc.*, 132:580–586, 2010.
- [71] YOO, B., T. JUNG, D. BASU, A. DODABALAPURA, B. A. JONES, A. FACCHETTI, M. R. WASIELEWSKI und T. J. MARKS: *High-Mobility Bottom-Contact n-Channel Organic Transistors and Their Use in Complementary Ring Oscillators*. *Appl. Phys. Lett.*, 88:082104, 2006.
- [72] JONES, B. A., A. FACCHETTI, M.R. WASIELEWSKI und MARKS. T. J.: *Tuning Orbital Energetics in Arylene Diimide Semiconductors: Materials Design for Ambient Stability of n-Type Charge Transport*. *J. Am. Chem. Soc.*, 129:15259 – 15278, 2007.
- [73] JUNG, T., B. YOO, L. WANG, A. DODABALAPUR, B. A. JONES, A. FACCHETTI, M. R. WASIELEWSKI und T. J. MARKS: *Nanoscale n-Channel and Ambipolar Organic Field-Effect Transistors*. *Appl. Phys. Lett.*, 88:183102, 2006.

- [74] YOO, B., A. MADGAVKAR, B. A. JONES, S. NADKARNI, A. FACCHETTI, K. DIMMLER, M. R. WASIELEWSKI, T. J. MARKS und A. DODABALAPUR: *Organic Complementary D Flip-Flops Enabled by Perylene Diimides and Pentacene*. IEEE Electron Device Letters, 27:737 – 739, 2006.
- [75] NADKARNI, S., B. YOO, D. BASU und A. DODABALAPUR: *Actuation of Water Droplets Driven by an Organic Transistor Based Inverter*. Appl. Phys. Lett., 89:184105, 2006.
- [76] YAN, H., Y. ZHENG, R. BLACHE, C. NEWMAN, S. LU, J. WOERLE und A. FACCHETTI: *Solution Processed Top-Gate n-Channel Transistors and Complementary Circuits on Plastics Operating in Ambient Conditions*. Adv. Mater., 20:3393 – 3398, 2008.
- [77] JEONG, Y. T., B. H. COBB, S. D. LEWIS, A. DODABALAPUR, S. LU, A. FACCHETTI und T. J. T. J. MARKS: *Realization of Dual-Channel Organic Field-Effect Transistors and Their Applications to Chemical Sensing*. Appl. Phys. Lett., 93:133304, 2008.
- [78] CHEN, F. C. und C.-H. LIAO: *Improved Air Stability of n-Channel Organic Thin-Film Transistors with Surface Modification on Gate Dielectrics*. Appl. Phys. Lett., 93:103310, 2008.
- [79] CHEN, L.-M., Z. HONG, G. LI und Y. YANG: *Recent Progress in Polymer Solar Cells: Manipulation of Polymer:Fullerene Morphology and the Formation of Efficient Inverted Polymer Solar Cells*. Adv. Mater., 21:1434–1449, 2009.
- [80] GONCALVES, F. A., K. HAMANO und J. V. SENGERS: *Density and Viscosity of Tetralin and Trans-Decalin*. International Journal of Thermophysics, 10:845–856, 1989.
- [81] HAYNES, W. M., D. R. LIDE und T. J. BRUNO: *Handbook of Chemistry and Physics 93<sup>rd</sup>*. CRC Press, Boca Raton, London, New York, 2012.
- [82] SZE, S. M. und K. K. NG: *Physics of Semiconductor Devices*. John Wiley and Sons, 2007.
- [83] TOADER, I. G.: *Electrical and Morphological Characterisation of Organic Field-Effect Transistors*. Doktorarbeit, Technische Universität Chemnitz, 2012.
- [84] LEHMANN, D.: *Elektrische und spektroskopische Charakterisierung von organischen Feldeffekttransistor-Strukturen*. Doktorarbeit, Technische Universität Chemnitz, 2009.
- [85] LÜTTICH, F., D. LEHMANN, M. FRIEDRICH, Z. CHEN, A. FACCHETTI, C. VON BORCZYSKOWSKI, D. R. T. ZAHN und H. GRAAF: *Interface properties of OFETs based on an air-stable n-channel perylene tetracarboxylic diimide semiconductor*. Phys. Status Solidi A, 209:585–593, 2012.

- [86] OTEYZA, D. G. DE, E. BARRENA, J. O. OSSÓ, H. DOSCH, S. MEYER und J. PFLAUM: *Controlled enhancement of the electron field-effect mobility of F<sub>16</sub>CuPc thin-film transistors by use of functionalized SiO<sub>2</sub> substrates*. Appl. Phys. Lett., 87:183504, 2005.
- [87] SHERAW, C. D., T. N. JACKSON, D. L. EATON und J. E. ANTHONY: *Functionalized Pentacene Active Layer Organic Thin-Film Transistors*. Adv. Mater., 15:2009–2011, 2003.
- [88] LEE, J.-H., T. SAGAWA und S. YOSHIKAWA: *Thickness dependence of photovoltaic performance of additional spray coated solar cells*. Thin Solid Films, 529:464–469, 2013.
- [89] TEDDE, S. F., J. KERN, T. STERZL, J. FURST, P. LUGLI und O. HAYDEN: *Fully Spray Coated Organic Photodiodes*. Nano Lett., 9:980–983, 2009.
- [90] ALEKSANDROVA, M. P.: *Improvement of the electrical characteristics of polymer electroluminescent structures by using spray-coating technology*. J. Coat. Technol. Res., 9:157–161, 2012.
- [91] VAK, D., S.-S. KIM, J. JO, S.-H. OH und S.-I. NA: *Fabrication of organic bulk heterojunction solar cells by a spray deposition method for low-cost power generation*. Appl. Phys. Lett., 91:081102, 2007.
- [92] GREEN, R., A. MORFA, A. J. FERGUSON, N. KOPIDAKIS und G. RUMBLES: *Performance of bulk heterojunction photovoltaic devices prepared by airbrush spray deposition*. Appl. Phys. Lett., 92:033301, 2008.
- [93] GIROTTO, C., B. P. RAND, S. STEUDEL, J. GENOE und P. HEREMANS: *Nanoparticle-based, spray-coated silver top contacts for efficient polymer solar cells*. Org. Electron., 10:735–740, 2009.
- [94] RAJAN, R. und A. B. PANDIT: *Correlations to predict droplet size in ultrasonic atomization*. Ultrasonics, 39:235–255, 2001.
- [95] PESKIN, R. L. und R. J. RAGO: *Ultrasonic Atomization of Liquids*. J. Acoust. Soc. Am., 35:1378, 1963.
- [96] POHLMANN, P., K. HEISLER und M. CICHOS: *Powdering aluminium and aluminium alloys by ultrasound*. Ultrasonics, 12:11–15, 1974.
- [97] HINZE, J. O.: *Fundamentals of the Hydrodynamic Mechanism of Splitting in Dispersion Processes*. AIChE. J., 1:289–295, 1955.

- [98] ENTOV, E. M. und A. L. YARIN: *The dynamics of thin liquid jets in air*. J. Fluid Mech., 140:91–111, 1984.
- [99] LANG, R. J.: *Ultrasonic Atomization of Liquids*. The Journal of the Acoustical Society of America, 34:6–8, 1962.
- [100] TARDAJOS, G., M. D. PENA, A. LAINEZ und E. ALCART: *Speed of Sound in and Isothermal Compressibility and Isobaric Expansivity of Pure Liquids at 298.15 K*. J. Chem. Eng. Data, 31:492–493, 1986.
- [101] RÖPER, STEPHANIE: *Strukturuntersuchungen an biologischen Materialien mit Hilfe rasterkraftmikroskopiebasierender Nanotomographie*. Doktorarbeit, Technische Universität Chemnitz, 2011.
- [102] HORCAS, I., R FERNANDEZ, J. M. GOMEZ-RODRIGUEZ, J. COLCHERO, J GOMEZ-HERRERO und A. M. BARO: *WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology*. Rev. Sci. Instrum., 78:013705, 2007.
- [103] SCARFATO, A., S.-H. CHANG, S. KUCK, J. BREDE, G. HOFFMAN und R. WIESEN-DANGER: *Scanning tunneling microscope study of iron(II) phthalocyanine growth on metals and insulating surfaces*. Surface Science, 602:677–683, 2008.
- [104] BAO, Z., A. J. LOVINGER und A. DODABALAPUR: *Organic field-effect transistors with high mobility based on copper phthalocyanine*. Appl. Phys. Lett., 69:3066, 1996.
- [105] CHAN, S.-H., S. KUCK, J. BREDE, L. LICHTENSTEIN, G. HOFFMAN und R. WIESEN-DANGER: *Symmetry reduction of metal phthalocyanines on metals*. Phys. Rev. B, 78:233409, 2008.
- [106] CHESTERFIELD, R. J., C. R. NEWMAN, T. M. PAPPENFUS, P. C. EWBANK, M. H. HAUKAAS, K. R. MANN, L. L. MILLER und C. D. FRISBIE: *High Electron Mobility and Ambipolar Transport in Organic Thin-Film Transistors Based on a  $\pi$ -Stacking Quinoidal Terthiophene*. Adv. Mater., 15:1278–1282, 2003.
- [107] PETRAKI, F., H. PEISERT, P. HOFFMANN, J. UIHLEIN, M. KNUPFER und T. CHASSÉ: *Modification of the 3d-Electronic Configuration of Manganese Phthalocyanine at the Interface to Gold*. J. Phys. Chem. C, 116:5121, 2012.
- [108] FRONK, M., D. R. T. ZAHN und G. SALVAN: *In-plan optical anisotropy of copper-phthalocyanine films: RAS studies and modelling*. Phys. Status Solidi C, 2:214, 2010.

- [109] FRONK, M.: *Charakterisierung von dia-, para- und ferromagnetischen dünnen Schichten mittels magnetooptischer Kerr-Effekt-Spektroskopie*. Doktorarbeit, Technische Universität Chemnitz, 2010.
- [110] LU, X., K. W. HIPPS, X. D. WANG und U. MAZUR: *Scanning Tunneling Microscopy of Metal Phthalocyanines:  $d^7$  and  $d^9$  Cases*. J. Am. Chem. Soc., 118:7197–7202, 1996.
- [111] SHARMA, A., G. J. MATHIJSSSEN, E. C. P. SMITS, M. KEMERINK, D. M. DE LEEUW und P. A. BOBBERT: *Proton migration mechanism for operational instabilities in organic field-effect transistors*. Phys. Rev. B, 82:075322, 2010.
- [112] MUSHRUSH, M., A. FACCHETTI, M. LEFENFELD, H. E. KATZ und T. J. MARKS: *Easily Processable Phenylene-Thiophene-Based Organic Field-Effect Transistors and Solution-Fabricated Nonvolatile Transistor Memory Elements*. J. Am. Chem. Soc., 125:9414–9423, 2003.
- [113] MATHIJSSSEN, G. J., M. CÖLLE, H. GOMES, E. C. P. SMITS, B. DE BOER, I. McCULLOCH, P. A. BOBBERT und D. M. DE LEEUW: *Dynamics of Threshold Voltage Shifts in Organic and Amorphous Silicon Field-Effect Transistors*. Adv. Mater., 19:2785–2789, 2007.
- [114] CHUA, L. L., J. ZAUMSEIL, J. F. CHANG, E. C. W. OU, P. K. H. HO, H. SIRRINGHAUS und R. H. FRIEND: *General Observation of n-Type Field-Effect Behaviour in Organic Semiconductors*. Nature, 434:194–199, 2005.
- [115] FACCHETTI, A., J. LETIZIA, M.-H. YOON, M. MUSHRUSH, H. E. KATZ und T. J. MARKS: *Synthesis and Characterization of Diferfluorooctyl-Substituted Phenylene-Thiophene Oligomers as n-Type Semiconductors. Molecular Structure-Film Microstructure-Mobility Relationships, Organic Field-Effect Transistors, and Transistor Nonvolatile Memory Elements*. Chem. Mater., 16:4715–4727, 2004.
- [116] STALLINGA, P. und H. L. GOMES: *Thin-film field-effect transistors: The effects of traps on the bias and temperature dependence of field-effect mobility, including the Meyer Neldel rule*. Org. Electron., 7:592, 2006.
- [117] SZE, S. M.: *Physics of Semiconductor Devices*. John Wiley & Sons Ltd, 1981.
- [118] BÜRGI, L., T. J. RICHARDS, R. H. FRIEND und H. SIRRINGHAUS: *Close look at charge carrier injection in polymer field-effect transistors*. J. Appl. Phys., 94:6129, 2003.
- [119] CAI, X., C. P. GERLACH und C. D. FRISBIE: *Current-Voltage Hysteresis and Memory Effects in Ambipolar Organic Thin Film Transistors Based on a Substituted Oligothiophene*. J. Phys. Chem. C, 111:452–456, 2007.

- [120] LÜTTICH, F., D. LEHMANN, F. SEIDEL, D. R. T. ZAHN, H. GRAAF und C. VON BORGZYSKOWSKI: *Morphological Characterization of Spray-Coated PCBM Thin Films*. e-J. Surf. Sci. Nanotech., 10:538, 2012.
- [121] PEREDNIS, D. und L. J. GAUCKLER: *Thin Film Deposition Using Spray Pyrolysis*. J. Electroceramics, 14:103–111, 2005.
- [122] GIROTTO, C., D. MOIA, B. P. RAND und P. HEREMANS: *High-Performance Organic Solar Cells with Spray-Coated Hole-Transport and Active Layers*. Adv. Funct. Mater., 21:64–72, 2011.
- [123] PLATT, A. D., J. DAY, S. SUBRAMANIAN, J. E. ANTHONY und O. OSTROVERKHOVA: *Optical, Fluorescent, and (Photo)conductive Properties of High-Performance Functionalized Pentacene and Anthradithiophene Derivatives*. J. Phys. Chem. C, 113:14006–14014, 2009.
- [124] BRILLANTE, A., R. G. DELLA VALLE, L. FARINA, A. GIRLANDO, M. MASINO und E. VENUTI: *Raman phonon spectra of pentacene polymorphs*. Chem. Phys. Lett., 357:32–36, 2002.
- [125] PAEZ-S, B. A., I. THURZO, G. SALVAN, R. SCHOLZ, D. R. T. ZAHN und H. VON SEGGERN: *Combined Raman spectroscopic and electrical characterization of the conductive channel in pentacene based OFETs*. Proc. of SPIE, 5940:59400F–1, 2005.
- [126] SUNI, T., K. HENTTINEN, I. SUNI und J. MÄKINEN: *Effects of Plasma Activation on Hydrophilic Bonding of Si and SiO<sub>2</sub>*. J. Electrochem. Soc., 149:G348–G351, 2002.
- [127] KOSLOWSKI, B., H.-G. BOYEN, C. WILDEROTTER, G. KÄSTLE, P. ZIEMANN, R. WAHRENBERG und P. OELHAFEN: *Oxidation of preferentially (111)-oriented Au films in an oxygen plasma investigated by scanning tunneling microscopy and photoelectron spectroscopy*. Surface Science, 475:1–10, 2001.
- [128] RAIBER, K., A. TERFORT, C. BENNDORF, N. KRINGS und H.-H. STREHBLOW: *Removal of self-assembled monolayers of alkanethiolates on gold by plasma cleaning*. Surface Science, 595:56–63, 2005.
- [129] AZAROVA, N. A., J. W. OWEN, C. A. MCLELLAN, M. A. GRIMMINGER, E. K. CHARPMAN, J. E. ANTHONY und O. D. JURCHESCU: *Fabrication of organic thin-film transistors by spray-deposition for low-cost, large-area electronics*. Org. Electron., 11:1960–1965, 2010.

- [130] GUPTA, D., N. JEON und Y. SENUNGHYUP: *Modeling the electrical characteristics of TIPS-Pentacene thin-film transistors: Effect of contact barrier, field-dependent mobility, and traps*. *Org. Electron.*, 9:1026–1031, 2008.
- [131] WANG, S. D., Y. YAN und K. TSUKAGOSHI: *Understanding contact behavior in organic thin film transistors*. *Appl. Phys. Lett.*, 97:063307, 2010.
- [132] RICHARDS, T. J. und H. SIRRINGHAUS: *Analysis of the contact resistance in staggered, top-gate organic field-effect transistors*. *J. Appl. Phys.*, 102:094510, 2007.
- [133] PESAVENTO, P. V., K. P. PUNTAMBEKAR, C. D. FRISBIE, J. C. MCKEEN und P. P. RUDEN: *Film and contact resistance in pentacene thin-film transistors: Dependence on film thickness, electrode geometry, and correlation with hole mobility*. *J. Appl. Phys.*, 99:094504, 2006.
- [134] WANG, S. D., T. MIYADERA, T. MINARI, Y. AOYAGI und K. TSUKAGOSHI: *Correlation between grain size and device parameters in pentacene thin film transistors*. *Appl. Phys. Lett.*, 93:043311, 2008.
- [135] KITAMURA, M. und Y. ARAKAWA: *Pentacene-based organic field-effect transistors*. *J. Phys.: Condens. Matter*, 20:184011, 2008.
- [136] BRÄUER, B., R. KUKREJA, A. VIRKAR, H. B. AKKERMAN, A. FOGNINI, T. TYLISZCZAK und Z. BAO: *Carrier mobility in pentacene as a function of grain size and orientation derived from scanning transmission X-ray microscopy*. *Org. Electron.*, 12:1936–1942, 2011.
- [137] KRASSELT, C., J. SCHUSTER und C. VON BORCZYKOWSKI: *Photoinduced hole trapping in single semiconductor quantum dots at specific sites at silicon oxide interfaces*. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13:17084–17092, 2011.
- [138] OLTHUIS, W. und P. BERGVELD: *On the Charge Storage and Decay Mechanism in Silicon Dioxide Electrets*. *IEEE Trans. Electrical Insulation*, 27:691–697, 1992.
- [139] ZHURAVLEV, L. T.: *The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model*. *Colloids Surf. A*, 173:1–38, 2000.
- [140] DUGAS, V. und Y. CHEVALIER: *Surface hydroxylation and silane grafting on fumed and thermal silica*. *J. Colloid Interface Science*, 264:354–361, 2003.
- [141] HOROWITZ, G. und M. E. HAJLAOUI: *Grain size dependent mobility in polycrystalline organic field-effect transistors*. *Synth. Metals*, 122:185–189, 2001.





# Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematik eines Bottomelektroden-OFETs. . . . .	20
2.2	Elektrische Charakterisierung eines MnPc-OFETs. . . . .	22
2.3	Methoden zur Kontaktwiderstandbestimmung. . . . .	25
2.4	Bestimmung der Oberflächenenergie mittels der OWRK-Methode [48]. . . . .	27
3.1	Lewis-Struktur eines Manganphthalocyaninmoleküls. . . . .	29
3.2	Chemische Struktur eines PCBM-Moleküls. . . . .	31
3.3	Lewis-Struktur eines TIPS-Pentacenmoleküls. . . . .	32
3.4	Chemische Struktur eines PDI8-CN <sub>2</sub> Moleküls. . . . .	34
3.5	Schematik des Bottomkontakt OFET-Substrats. . . . .	36
3.6	Schematik eines Topkontakt-OFETs. . . . .	37
3.7	Schematik der Ultraschallzerstäubung. . . . .	40
3.8	Bedeckungsgradbestimmung eines gesprühten PCBM-Films. . . . .	44
3.9	Schematische Darstellung der Polarisationsmikroskopie. . . . .	45
3.10	Polarisationsaufnahmen für TIPS-Pentacen OFET aus Tetralin/Toluollösung. . . . .	46
3.11	Beispielhafte Korngrößenanalyse. . . . .	47
4.1	Schichtdickenabhängigkeit des Stroms in MnPc-OFETs. . . . .	50
4.2	<i>In situ</i> Ausgangs-, Transferkennlinie und Beweglichkeiten der MnPc-OFETs. . . . .	51
4.3	Ausgangskennlinien eines dünnen MnPc-OFETs. . . . .	52
4.4	Kontaktwiderstandsfreie Löcherbeweglichkeiten von aufgedampften MnPc. . . . .	53
4.5	Zeitabhängige Schwellspannungsverschiebung für einen „22nm“-MnPc-OFET . . . . .	53
4.6	Zeitabhängigkeit der n-typ Ausgangskennlinien im MnPc-OFET. . . . .	54
4.7	Ausgangs- und Transferkennlinien für aufgedampften MnPc-OFET. . . . .	55
4.8	Elektronenbeweglichkeiten eines aufgedampften MnPc-OFET. . . . .	56
4.9	Temperaturabhängige Transfercharakteristik eines MnPc-OFET. . . . .	57
4.10	Temperaturabhängige Löcherbeweglichkeiten in MnPc-OFETs. . . . .	57
4.11	Transfercharakteristiken für Elektronentransport bei steigenden Temperaturen. . . . .	58
4.12	Temperaturabhängige Elektronenbeweglichkeiten in MnPc-OFETs. . . . .	59
4.13	Luftinfluss auf Löcher(feldeffekt)beweglichkeit eines MnPc-OFETs. . . . .	61
4.14	AFM-Topographie des MnPc-Films. . . . .	61

5.1	<i>In situ</i> Ausgangs-, Transferkennlinie und Beweglichkeiten der aufgedampften PCBM-OFETs. . . . .	64
5.2	Gesamtwiderstand der aufgedampften PCBM-OFETs in Abhängigkeit von der Kanallänge. . . . .	65
5.3	<i>In situ</i> Schwellspannungsverschiebung eines PCBM-OFETs. . . . .	65
5.4	N-typische Ausgangs- und Transferkennlinien eines aufgedampften PCBM-OFETs. . . . .	66
5.5	Luftinfluss auf Löcherbeweglichkeit und Schwellspannung eines PCBM-OFETs. . . . .	67
5.6	Repräsentatives AFM-Topographie eines aufgedampften PCBM-OFETs. . .	68
5.7	Makroskopisches PCBM-Sprühprofil. . . . .	70
5.8	Temperaturabhängige Oberflächenbedeckung und AFM-Aufnahme eines gesprühten PCBM-Films. . . . .	71
5.9	Ellipsometriespektrum einer gesprühten PCBM-Schicht. . . . .	72
5.10	PCBM-Morphologie für verschiedene Lösungsmittel. . . . .	72
5.11	Optische Aufnahme und Bedeckungsgrad für PCBM-Filme in Abhängigkeit der Sprühparameter. . . . .	73
5.12	Reproduzierbarkeit und Bedeckungsgrad in Abhängigkeit von Fließrate und Menge gesprühter PCBM-Filme. . . . .	74
5.13	Ausgangskennlinien eines gesprühten PCBM-OFETs. . . . .	75
6.1	Absorptionsspektren von TIPS-Pentacen. . . . .	78
6.2	Ramanspektren eines TIPS-Pentacen-Kristalls. . . . .	79
6.3	Ramanspektren eines TIPS-Pentacen-Kristallits für $P_L = 17$ und $135 \mu\text{W}$ für den spektralen Bereich der verstärkten und neuen Schwingungsmoden. . .	79
6.4	Polarisationsaufgelöste optische Aufnahmen für TIPS-Pentacen aus Tetralin/Toluollösung. . . . .	80
6.5	Morphologie von TIPS-Pentacenfilmen aus Toluol- und Chlorbenzollösung. .	81
6.6	Morphologie von TIPS-Pentacenfilmen aus Tetralin/Toluollösung auf Siliziumoxid und auf OTS. . . . .	82
6.7	Polarisationsaufnahmen eines gesprühten TIPS-Pentacen-OFETs aus Chlorbenzollösung. . . . .	83
6.8	Polarisationsmikroskopie von TIPS-Pentacen-Filmen aus verschiedenen Lösungsmitteln. . . . .	84
6.9	Polarisationsaufnahmen eines gesprühten TIPS-Pentacen-OFETs aus Tetralin/Toluollösung. . . . .	85
6.10	Ausgangs- und Transferkennlinie für einen gesprühten TIPS-Pentacen-OFET aus Toluollösung. . . . .	86

---

6.11 Ausgangs- und Transferkennlinie für einen gesprühten TIPS-Pentacen OFET aus Chlorbenzollösung. . . . .	87
6.12 Ausgangs- und Transferkennlinie für einen gesprühten TIPS-Pentacen OFET aus Teralin/Toluollösung. . . . .	88
6.13 Gesamtwiderstand und kontaktwiderstandsfreie Ladungsträgerbeweglichkeit eines TIPS-Pentacen OFETs aus Tetralin/Toluollösung. . . . .	88
6.14 Zeitabhängigkeit der Schwellspannungsverschiebung von TIPS-Pentacen-OFETs. . . . .	89
6.15 Ausgangs- und Transferkennlinien für TIPS-Pentacen-OFET mit OTS. . . . .	91
6.16 Gesamtwiderstand und kontaktwiderstandsfreie Ladungsträgerbeweglichkeit für einen gesprühten TIPS-Pentacen-OFET auf OTS. . . . .	92
6.17 Schichtdickenabhängige Morphologie von TIPS-Pentacen-OFETs. . . . .	93
6.18 Schichtdickenabhängige polarisationsaufgelöste Mikroskopie von TIPS-Pentacen-OFETs. . . . .	94
6.19 Ausgangs- und Transferkennlinien (schichtdickenabhängig) von TIPS-Pentacen-OFETs. . . . .	94
6.20 Schichtdickenabhängige Beweglichkeiten und Kontaktwiderstände von TIPS-Pentacen-OFETs. . . . .	95
6.21 Morphologie von TIPS-Pentacen-OFETs bei niedriger Temperatur. . . . .	96
6.22 Ausgangs- und Transferkennlinien für niedrige Temperatur-TIPS-Pentacen-OFET. . . . .	97
6.23 Beweglichkeiten und Kontaktwiderstand für geringe Temperatur-TIPS-Pentacen-OFETs. . . . .	98
6.24 Kanallängen der Topkontakt-TIPS-Pentacen-OFETs. . . . .	99
6.25 Optische Mikroskopieaufnahmen gesprühter TIPS-Pentacen-Topkontakt-OFETs. . . . .	99
6.26 Ausgangs- und Transferkennlinien für Tokkontakt-TIPS-Pentacen-OFET. . . . .	100
6.27 Schematische Darstellung Ladungstransports in Topkontakt-OFETs. . . . .	101
6.28 Beweglichkeiten und Kontaktwiderstand für Top-Kontakt-TIPS-Pentacen-OFETs. . . . .	102
7.1 Oberflächenenergie in Abhängigkeit von dem Wasserkontaktwinkel. . . . .	106
7.2 Resultate der AFM-Untersuchung von aufgeschleuderten PDI8-CN <sub>2</sub> -Filmen. . . . .	107
7.3 PDI8-CN <sub>2</sub> -Korngröße in Abhängigkeit von der Oberflächenenergie. . . . .	108
7.4 Ausgangs- und Transferkennlinien eines aufgeschleuderten PDI8-CN <sub>2</sub> -OFETs. . . . .	109
7.5 Oberflächenenergieabhängige Ladungsträgerbeweglichkeiten und Schwellspannungen von PDI8-CN <sub>2</sub> -OFETs. . . . .	109
8.1 Arrheniusgraphen für den (a) Löchertransport und (b) Elektronentransport eines aufgedampften MnPc-OFETs mit der Kanallänge $L = 20 \mu\text{m}$ . . . . .	117



# Tabellenverzeichnis

3.1	Materialeigenschaften der verwendeten Lösungsmittel. . . . .	35
3.2	Relevante Lösungsmiteleigenschaften für die Sprühbeschichtung. . . . .	43
4.1	Zusammenfassung Ladungsträgerbeweglichkeiten für aufgedampften MnPc-OFETs. . . . .	62
5.1	Zusammenfassung Ladungsträgerbeweglichkeiten für PCBM-OFETs. . . . .	76
6.1	Zusammenfassung der OFET-Parameter für verschiedene Dicken von gesprühten TIPS-Pentacen-OFETs. * entsprechen den statistischen Größen für die Kanallänge $L = 2,5 \mu\text{m}$ . $\mu_{\text{mat}}^{\text{stat}}$ entspricht der statistischen Größe der kontaktwiderstandsfreien Löcherbeweglichkeit. . . . .	95
6.2	Zusammenfassung der OFET-Parameter für TIPS-Pentacen-Topkontakt-OFETs aus $4 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$ Tetralin/Toluollösung (1:2) mit den Sprühparametern TP-SP08 aus Tab. 8.2 und anschließendem Heizen bei $T = 60^\circ\text{C}$ für 20 min. . . . .	101
6.3	Zusammenfassung der Transistor-Parameter aus verschiedenen Lösungen gesprühten TIPS-Pentacen-Bottomkontakt-OFETs. . . . .	103
6.4	Zusammenfassung der belastungsabhängigen Transistor-Parameter für aus verschiedenen Lösungen gesprühte TIPS-Pentacen-Bottomkontakt-OFETs. . . . .	104
8.1	Parameter bei der Ultraschallsprühabscheidung von PCBM-Filmen. . . . .	118
8.2	Parameter bei Ultraschallsprühabscheidung von TIPS-Pentacen-Filmen. . . . .	118



# Lebenslauf und Publikationen

Name: *Franziska Lüttich*  
Geburtstag: *29. September 1984*  
Geburtsort: *Karl-Marx-Stadt, jetzt Chemnitz*  
E-mail: *franziska.luetlich@gmail.com*

---

## Lebenslauf

- 2009 - 2014 **Promotion** zum Thema „Elektrische und morphologische Charakterisierung organischer Feldeffekttransistoren mit aufgedampften, gesprühten sowie aufgeschleuderten organischen Halbleitern“
- 2010 **Forschungsaufenthalt:** Princeton Universität, New Jersey, USA  
Fakultät für Elektrotechnik in der Arbeitsgruppe „Surface/Interface Science Laboratory“ von Prof. A. Kahn
- 2003 - 2009 **Studium:** Diplom Physik - Technischen Universität Chemnitz
- 1995 - 2003 **Hochschulreife:** Alexander-von-Humboldt Gymnasium, Chemnitz

---

## Veröffentlichungen

- H. Graaf, F. Lüttich, C. Dunkel, M. Wark und T. Oekermann, J. Phys. Chem. C, Vol. 116, Seite 5610 ff. (2012)
- C. Dunkel, F. Lüttich, H. Graaf, T. Oekermann und M. Wark, Electrochemica, Vol. 80, Seite 60 ff. (2012)
- F. Lüttich, D. Lehmann, M. Friedrich, Z. Chen, A. Facchetti, C. von Borczyskowski, D. R. T. Zahn und H. Graaf, Physica Status Solidi A, Vol. 209, No. 3, Seite 585 ff. (2012)
- F. Lüttich, D. Lehmann, F. Seidel, D. R. T. Zahn, H. Graaf, C. von Borczyskowski, D. R. T. Zahn und H. Graaf, e-Journal of Surface Science and Nanotechnology, Vol. 10, Seite 538 ff. (2012)
- F. Lüttich, D. Lehmann, H. Graaf, D. R. T. Zahn und C. von Borczyskowski, Physica Status Solidi C Vol. 7, No. 2, Seite 452 ff. (2010)

# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich recht herzlich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Dr. h. c. D. R. T. Zahn für die wissenschaftliche Unterstützung während meiner gesamten Promotionszeit mit den vielen anregenden Diskussionen. Auch Prof. Dr. C. von Borczyskowski gilt mein besonderer Dank für die Unterstützung während der vergangenen Jahre. Ebenfalls danke ich Apl. Prof. Dr. G. Salvan für die Diskussionen, die vielen neuen Ideen und Einblicke in neue Forschungsbereiche. Für die finanzielle Unterstützung gilt mein besonderer Dank der Edgar-Heinemann-Stiftung für das Promotionsstipendium 2010 und 2011.

Vielen Dank auch an Prof. A. Facchetti und der Firma Polyera Corporation für die Bereitstellung des PDI8-CN<sub>2</sub>-Materials, an P. Schwarz vom Fraunhofer ENAS für das Drahtbenden, an Dr.-Ing. G. Schmidt und Prof. Dr.-Ing. A. C. Hübler des „Instituts für Print- und Medientechnik“ für das Bereitstellen des Tetralins sowie an M. Zerson und Prof. Dr. Magerle für die Nutzung des optischen Mikroskops und AFMs der Arbeitsgruppe „Chemische Physik“.

Für die Vorbereitung der Topkontakt-Substrate gilt mein herzlicher Dank Dr. I. Toader. Des weiteren möchte ich mich bei L. Feige, S. Raschke und J. Eisentraut für die freundliche Unterstützung und den stets ungestörten Laborablauf bedanken. Für die Unterstützung bei elektrischen Messungen danke ich P. Schwarz, M. Ludemann, D. Solonenko und R. Schott. Besonderer Dank gilt auch T. Päßler für die tatkräftige Unterstützung bei der Probenpräparation und -charakterisierung. Ebenfalls möchte ich J. Kalbacova und Dr. O. Gordan für die vielen wertvollen Diskussionen bezüglich der Ramanuntersuchungen danken. Mein besonderer Dank geht auch an D. Bülz, A. Fechner, Dr. D. Lehmann und Dr. T. Baumgärtel für die persönliche Hilfe, den zahlreichen Diskussionen und die moralische Unterstützung während der Promotion.

Zum Abschließen dieser Arbeit hat nicht zuletzt das angenehme Arbeitsklima in den Arbeitsgruppen „Optische Spektroskopie und Molekülphysik“ sowie „Halbleiterphysik“ beigetragen. Deswegen möchte ich an dieser Stelle allen Mitarbeitern und Studenten herzlich danken. Auch für die anregenden Diskussionen und die wissenschaftliche Unterstützung möchte ich mich bei Ihnen bedanken, im Besonderen bei I. Trenkmann, E. Breyer, F. Seidel, Dr. M. Fronk, P. Schäfer, C. Krasselt, S. Krause und Dr. H. Graaf.

Mein herzlichstes Dankeschön geht vor allem an meine Familie, die mir in der gesamten Zeit unterstützend zur Seite standen.



# Selbstständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt, nicht anderweitig zu Prüfungszwecken vorgelegt und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel verwendet habe. Sämtliche wissentlich verwendete Textausschnitte, Zitate oder Inhalte anderer Verfasser wurden ausdrücklich als solche gekennzeichnet.

Chemnitz, den 28.02.2014

---

Franziska Lüttich