

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03800228.0

[51] Int. Cl.

H01L 29/26 (2006.01)

H01L 21/00 (2006.01)

H01L 21/02 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 2 月 4 日

[11] 授权公告号 CN 100459147C

[22] 申请日 2003.4.10 [21] 申请号 03800228.0
[30] 优先权
[32] 2002. 8. 12 [33] US [31] 10/218,141
[86] 国际申请 PCT/US2003/011125 2003. 4. 10
[87] 国际公布 WO2004/015779 英 2004. 2. 19
[85] 进入国家阶段日期 2003. 11. 6
[73] 专利权人 精密动力公司
地址 美国加利福尼亚
[72] 发明人 Y·杨 L·马 M·L·贝戈尔
[56] 参考文献
CN1348222A 2002. 5. 8
WO0070692A1 2000. 11. 23
US5213983A 1993. 5. 25
US5250388A 1993. 10. 5
US5334539A 1994. 8. 2

审查员 刘晓燕

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 任宗华

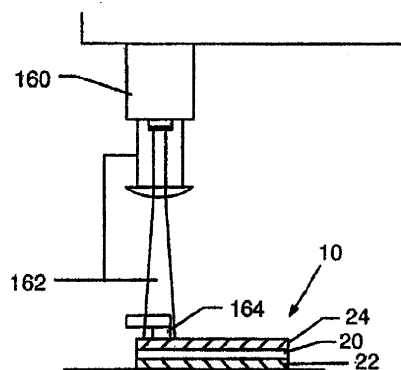
权利要求书 5 页 说明书 24 页 附图 6 页

[54] 发明名称

产生高性能有机半导体器件的方法

[57] 摘要

对有机半导体器件的高温热退火使得该器件的有机材料和金属材料之间产生了低电阻接触，这改进了载流子注入效率。该处理产生了欧姆接触和肖特基结。另外，该处理可导致金属离子或原子迁移或扩散进入有机层，导致有机层或二者均结晶。得到的有机半导体器件具有提高的操作特性比如更快的操作速度。除了加热之外，可利用其它形式的能量比如电压、电流、用于局部加热的电磁辐射能、红外能和紫外能来处理。描述了改进的含有铝、碳₆₀和铜的有机二极管实例和绝缘栅场效应晶体管。



1. 一种在有机半导体器件的金属材料和有机材料之间形成低电阻接触的方法，该方法包括：

在高于 60°C 并且足以使金属材料扩散进入有机材料以在有机半导体器件的金属和有机材料之间形成低电阻接触的温度下加热有机半导体器件；并且

冷却该有机半导体器件。

2. 权利要求 1 的方法，其中在存在空气的条件下加热有机半导体器件。

3. 权利要求 1 的方法，其中在真空条件下加热有机半导体器件。

4. 权利要求 1 的方法，其中在存在气体的条件下加热有机半导体器件。

5. 权利要求 4 的方法，其中气体是氮气。

6. 权利要求 4 的方法，其中气体是氧气。

7. 权利要求 4 的方法，其中气体是气体混合物。

8. 权利要求 1 的方法，其中冷却步骤使加热的有机半导体器件冷却。

9. 权利要求 1 的方法，其中冷却步骤包括对有机半导体器件应用低于加热温度的温度。

10. 权利要求 1 的方法，其中金属材料包括铜。

11. 权利要求 1 的方法，其中有机半导体器件包括第二金属材料，并且温度足以使第二金属材料扩散进入有机材料。

12. 权利要求 11 的方法，其中第二金属材料包括铝、铜、金、银、铁、锡、锌、镍、钴、铬、镁、钛、钨、钼、铂、钾、砷、钙和锂中的至少一种。

13. 权利要求 1 的方法，其中加热步骤增加了有机材料的结晶。

14. 权利要求 1 的方法，其中有机材料包括富勒烯。

15. 权利要求 14 的方法，其中有机材料包括 C_{60} 系列中的一种。
16. 权利要求 14 的方法，其中有机材料包括 C_{70} 系列中的一种。
17. 权利要求 14 的方法，其中有机材料包括 C_{80} 系列中的一种。
18. 权利要求 1 的方法，其中有机材料包括化合物。
19. 权利要求 18 的方法，其中化合物包括 C_{60} 系列中的一种。
20. 权利要求 18 的方法，其中化合物包括 C_{70} 系列中的一种。
21. 权利要求 18 的方法，其中化合物包括 C_{80} 系列中的一种。
22. 权利要求 1 的方法，还包括用金属材料 and 有机材料形成有机半导体器件。
23. 权利要求 22 的方法，其中有机材料是挠性的。
24. 权利要求 22 的方法，还包括使形成的金属材料为挠性的。
25. 权利要求 22 的方法，其中有机半导体器件包括第二金属材料，并且温度足以使第二金属材料扩散进入有机材料，其中该第二金属材料为挠性的。
26. 权利要求 22 的方法，还包括将有机半导体器件的有机材料印刷在基材上。
27. 权利要求 22 的方法，还包括将有机半导体器件的有机材料沉积在基材上。
28. 权利要求 22 的方法，还包括在基材上形成有机半导体器件。
29. 权利要求 28 的方法，其中基材是挠性的。
30. 权利要求 29 的方法，其中基材包括聚对苯二甲酸乙二醇酯。
31. 权利要求 28 的方法，其中基材是刚性的。
32. 权利要求 31 的方法，其中基材包括玻璃、硅或氧化硅。
33. 权利要求 28 的方法，其中基材是透明的。

34. 权利要求 28 的方法，其中基材包括金属。
35. 权利要求 23 的方法，其中金属材料是挠性的。
36. 权利要求 34 的方法，其中金属包括铝、铜、金、银、铁、锡、锌、镍、钴、铬、镁、钛、钨、钼、钨、铂、钾、砷、钙和锂中的至少一种。
37. 权利要求 34 的方法，其中金属包括不锈钢。
38. 权利要求 34 的方法，其中金属包括合金。
39. 权利要求 28 的方法，其中基材包括掺杂的硅。
40. 权利要求 28 的方法，其中基材是不导电的。
41. 权利要求 40 的方法，其中基材包括第二有机材料。
42. 权利要求 40 的方法，其中基材包括溶胶凝胶。
43. 权利要求 40 的方法，其中基材包括聚乙烯、聚苯乙烯、PTFE、聚对苯二甲酸乙二醇酯、Kapton 和具有聚苯乙烯涂层的硅中的至少一种。
44. 权利要求 28 的方法，其中基材包括电磁材料。
45. 权利要求 28 的方法，其中基材包括铁磁材料。
46. 权利要求 28 的方法，其中基材包括铁电材料。
47. 权利要求 28 的方法，其中基材包括有机膜。
48. 权利要求 47 的方法，其中基材包括聚合物膜。
49. 权利要求 1 的方法，其中有机半导体器件具有第一电极和第二电极，并且第一电极和第二电极由具有相同的功函的材料形成。
50. 权利要求 1 的方法，其中有机半导体器件具有第一电极和第二电极，并且第一电极和第二电极由具有不同的功函的材料形成。
51. 权利要求 1 的方法，其中还包括在金属材料 and 有机材料之间形成肖特基结。
52. 权利要求 51 的方法，其中金属材料是铝。
53. 权利要求 51 的方法，其中有机材料是富勒烯。
54. 权利要求 1 的方法，还包括在金属材料 and 有机材料之间形成欧姆接触。

55. 权利要求 54 的方法，其中金属材料是铜。

56. 权利要求 54 的方法，其中有机材料是富勒烯。

57. 一种制造高性能绝缘栅场效应晶体管的方法，该方法包括：

提供绝缘栅场效应晶体管，该绝缘栅场效应晶体管包括

基材；

在基材上形成的有机半导体；

在有机半导体上形成的绝缘体；

在有机半导体上形成的源极；

在绝缘体上形成的栅极；以及

在有机半导体上形成的漏极，并且

在足以使源极扩散进入有机半导体以在源极和有机半导体之间产生欧姆接触的温度下加热源极。

58. 权利要求 57 的方法，其中提供绝缘栅场效应晶体管的步骤还包括：

提供基材；

在基材上形成有机半导体；

在有机半导体上形成绝缘体；

在有机半导体上形成源极；

在绝缘体上形成栅极；并且

在有机半导体上形成漏极。

59. 权利要求 57 的方法，其中有机半导体包括有机材料，有机材料包括富勒烯。

60. 权利要求 59 的方法，其中有机材料包括 C₆₀ 系列中的一种。

61. 权利要求 59 的方法，其中有机材料包括 C₇₀ 系列中的一种。

62. 权利要求 59 的方法，其中有机材料包括 C₈₀ 系列中的一种。

63. 权利要求 57 的方法，其中栅极包括金属。

-
64. 权利要求 63 的方法，其中栅极包括铝或金。
 65. 权利要求 57 的方法，其中漏极包括金属。
 66. 权利要求 65 的方法，其中漏极包括铜。
 67. 权利要求 57 的方法，其中源极包括金属。
 68. 权利要求 67 的方法，其中源极包括铜。

产生高性能有机半导体器件的方法

技术领域

本发明一般地涉及有机半导体、特别地涉及高性能有机半导体器件和产生高性能有机半导体器件的方法。

背景技术

目前正在研究将有机和聚合物材料用作各种电子器件的活性层。有机材料可提供的优于硅材料的优点包括低成本、与可弯曲基材的相容性以及可印刷或旋涂形成电子器件的可能性。已经设计并且制造了一些有机电子器件。例如已知有机二极管、有机发光二极管(OLED)和具有有机活性层的薄膜晶体管。例如参见以下文献描述的器件：(1) Jie Liu, Tzung-Fang Guo and Yang Yang, "Effects of thermal annealing on the performance of polymer light emitting diodes", J. Appl. Phys., 91, 1595-1600 (2002); (2) Jie Liu, Yijian Shi and Yang Yang, "Solvation-induced morphology effects on the performance of polymer-based photovoltaic devices", Adv. Functional Materials, 11, 420-424 (2001); (3) Jie Liu, Yijian Shi and Yang Yang, "Improving the performance of polymer light-emitting diodes using polymer solid-solutions", J. Appl. Phys., 89, 3668 (2001); (4) J. Liu, Y. Shi and Y. Yang, "Solvation induced morphological effects on the formation of polymer/metal contacts", J. Appl. Phys., 89, 3668 (2000); (5) Yang Yang, Shun-Chi Chang, Jayesh Bharathan and Jie Liu, "Organic/polymeric electroluminescent devices processed by hybrid ink-jet printing", Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 11, 89-96 (2000); (6) J. Liu, Y. Shi, and Y. Yang, Device performance and polymer morphology in polymer light-emitting

diodes: the control of electric properties; J. Appl. Phys., 88, 605 (2000); (7) Y. Shi, J. Liu and Y. Yang, Device performance and polymer morphology in polymer light-emitting diodes: the control of thin film morphology and device quantum efficiency, J. Appl. Phys., 87, 4254 (2000); (8) S.C. Chang, J. Bharathan, J. Liu and Y. Yang, Multicolor organic light-emitting diodes processed by ink-jet printing, Adv. Mat., 11, 734 (1999); 和(9) S.C. Chang, J. Bharathan and Y. Yang, "Dual-color polymer LEDs processed by hybrid inkjet printing technology", Appl. Phys. Lett., 73, 2561 (1998)。本文整体参考引用以上文献。

本文的“有机半导体”是指含有大量与其它元素结合的碳、或是含有除金刚石以外的元素碳同素异形体并且在室温下(20°C)表现出至少 $10^{-3}\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 的载流子迁移率的材料。但是, 尽管在有机半导体器件的研究和发展上投入了很大的努力, 而这些有机器件依旧未被广泛地商业化, 很大程度上是因为相对于相似的硅器件而言其差的器件特性。尽管一些有机发光器件似乎具有类似于无机发光器件的性能, 但是与相似的硅器件相比, 其它有机电子器件如二极管的性能差。例如, 与硅制成的二极管相比, 有机二极管具有很低的频率响应并且可处理的电流密度小。这些性能缺陷主要由于有机材料的低载流子迁移率和其它特性所致。有机晶体管的低载流子迁移率导致其仅可处理低电流密度, 并且不适合用作高电流密度应用比如显示用有机发光二极管中的开关。目前, 有机器件也不能在高频下比如 13 兆赫(MHz)、900MHz 和 2.4 千兆赫(GHz)下操作, 而如今存在许多的硅基器件的应用。例如, 在射频识别波段中, 可在约 900MHz 下使用接线天线; 可在约 13MHz 下使用线圈天线。为了由有机半导体元件构成电子电路, 必须解决有机半导体器件性能差的问题。

共轭的有机材料是指电子在双键或三键附近密集的有机材料。通常利用非常低浓度的掺杂来将共轭的有机材料处理为半导体。因此, 金属和有机层之间的界面通常是刚性能带结构。由于缺乏表面状态,

使得包括势垒高度和电荷注入效率在内的金属-有机界面特性很容易受结合金属功函的影响。这些现象与无机半导体明显不同，在无机半导体中，不饱和键产生的带隙中心表面能级使表面固定在 Fermi 水平。因此，硅-金属界面几乎表现不出金属功函的差别。但是对于有机二极管而言，通常由于阳极和阴极功函的差别而导致电流整流。为了达到有效的电荷注入和高的整流比，有机二极管需要利用高功函金属比如金或铟-锡氧化物作为阳极，并且低功函金属比如钙作为阴极。但是，尽管在过去的十年中在有机发光二极管和有机电致显示领域具有快速的发展，但与无机半导体器件的性能相比，一般的有机半导体器件比如二极管和晶体管的性能依旧差。如上所述，这主要是因为低的载流子迁移率、金属和有机材料之间差的结合或连接以及有机材料的其它特点限制了有机电子器件在其它领域的应用比如主要利用或全部利用有机元件来高速无线识别接头。

另外，为了产生高性能的有机晶体管，通常需要电极和有机材料之间高质量的欧姆接触以达到有效的电荷注入。但是，目前有机电子器件缺乏好的欧姆接触，并且现有技术没有产生欧姆接触的可控工艺。事实上，产生高性能有机晶体管的关键技术之一是有机层形成好的源极和漏极欧姆接触。对于一些类型的器件而言，产生高质量的整流结比如肖特基(Schottky)势垒结或 p-n 结很重要。

因此，需要高性能的有机半导体器件以及制造它们的方法。该高性能器件应具有改进的操作特性包括例如金属和有机材料之间更好的接触和结合、在比目前更高的频率下操作的可能性和/或更高的电流容量。

发明内容

本发明新方法的一个实施方案产生了金属材料 and 有机材料之间接触电阻低的有机半导体器件，它改进了载流子注入的效率，提高了有机半导体器件的操作性能比如操作速度和载流容量，和/或可产生欧姆接触和/或肖特基势垒结。另外，该方法可使金属离子或原子迁移

或扩散进入有机材料，从而导致有机材料或二者均结晶。本发明新方法可使有机半导体器件经受热或其它形式的能量比如电压、电流、用于局部加热的电磁辐射能(比如激光能)、红外能和/或紫外能。本发明新方法的结果例如提供了可在高频下操作的改进的有机二极管，它含有铝、碳 C_{60} 和铜。

本领域技术人员通过研究以下的附图和详细的描述可明显地理解本发明的其它体系、方法、特征和优点。本说明书意欲包括本发明范围内的所有诸如此类的体系、方法、特征和优点，本发明受所附权利要求的保护。

附图说明

附图中元件的尺寸不一定要成比例，重点是解释本发明的原理。而且在附图中，不同的图中的相同附图标记表示相应的部件。但是，相同的部件并非一直具有相同的附图标记。而且，所有的说明是为了体现思路，对相对尺寸、形状和其它详细特征的描述是系统性的而非精确的描述。

图 1 代表高水平的高性能有机二极管示范性实施方案的侧视图。

图 2 代表图 1 高性能有机二极管的电子符号和电流。

图 3 是碳 C_{60} 的高水平代表。

图 4 表示当将本发明新方法的实例应用于结上时，铝电极和碳 C_{60} 有机层之间的结的图示。

图 5 表示当将本发明新方法的实例施加在结上时，铜电极和碳 C_{60} 有机层之间的结的图示。

图 6 利用激光加热有机半导体器件局部区域的简图。

图 7 表示未处理的试验用有机二极管和退火的试验用有机二极管的电流-电压特性。

图 8 表示五个退火并且每个在不同温度下退火的试验用有机二极管的电流-电压特性。

图 9 表示具有 1 兆赫 AC 电压信号的退火试验用有机二极管的输入电压-输出电流特性。

图 10 表示在不同温度下操作的试验用有机二极管的电流-电压特性。

图 11 表示已用 8 伏 AC 电压处理的退火试验用有机二极管的电流-电压特性。

图 12 表示退火的试验用有机二极管对 1 兆赫 AC 电压信号的高频性能响应特性。

图 13 是表面电池构型基材上的有机半导体器件的部分剖面图；

图 14 是纵横构型基材上的有机半导体器件的部分剖面图；

图 15 有机半导体绝缘的栅场效应晶体管的第一示范性实施方案；

图 16 有机半导体绝缘的栅场效应晶体管的第二示范性实施方案；

图 17 表示通过本发明新方法在有机 $\text{Cu}/\text{C}_{60}/\text{Al}$ 二极管器件上形成的触点和结。

具体实施方式

由制备有机和聚合物半导体的本发明新方法得到了改进的性能特性。有机材料是那些含有、包括或与碳有关的材料。术语“聚合物”是指有机材料的子集如具有重复结构单元的天然和合成化合物。为了方便和简单起见，本文所用的术语“有机”包括了聚合物。

图 1 表示高性能有机半导体器件 10 之器件结构的示范性实施方案。有机半导体器件 10 包括有机层或有机多层 20、第一电极 22 和第二电极 24。为了方便起见，附图标记 20 指有机层或有机多层，术语“有机层”应既包括有机层又包括有机多层。尽管图 1 中未示出，但是如果需要，可使有机半导体器件 10 被基材支撑。当有机半导体器件 10 是二极管或电荷整流器件时，例如第一电极 22 可以是阳极并且第二电极 24 可以是阴极。也可选择第一电极 22 可以是阴极并且第二电极 24 可以是阳极。电极 22 和 24 可以是纯金属、合金、多层金属、金属化合物或其它一些含有导电性非金属的导电材料。尽管在图

1 中示出的第一电极和第二电极 22、24 彼此具有相同的尺寸并且其尺寸与有机层 20 相同, 但该图实质上仅仅是示意性的。实质上有机层 20、第一电极 22 和第二电极 24 的尺寸可相对作调整。例如, 第一电极 22 和第二电极 24 可以比有机层 20 薄而且小, 这由所需的器件特性来决定。

如果图 1 的有机半导体器件 10 是二极管的构型, 则如图 2 所示, 二极管的电子符号具有正端和负端以及电流 I。

有机半导体器件 10 的优选实施方案基于俗称为“巴基球”(buckyball)、"Buckminsterfullerene"或"富勒烯"结构的已知结构, 这是由设计网格球顶(geodesic domes)的设计者 R. Buckminster Fuller 的名字命名的。富勒烯包括 C_{60} 分子(也被称为碳-60)、 C_{60} 化合物和其它有机分子。 C_{60} 化合物是 C_{60} 分子和其它材料的混合物, 例如可通过将它们在一起蒸发来制备该化合物。 C_{60} 具有几个优点, 因为它是具有高载流子迁移率($\sim 2\text{cm}^2/\text{vs}$)的稳定的材料, 并且能够形成高质量的膜。另外, 当利用下述热退火处理时, C_{60} 另外提供了可在空气中进行热退火的优点。图 3 表示 C_{60} 的分子结构 25。可由 Aldrich Chemical 购买纯度为 98%的 C_{60} 。

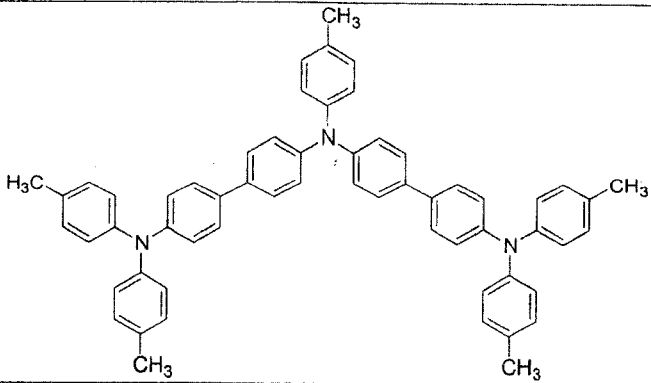
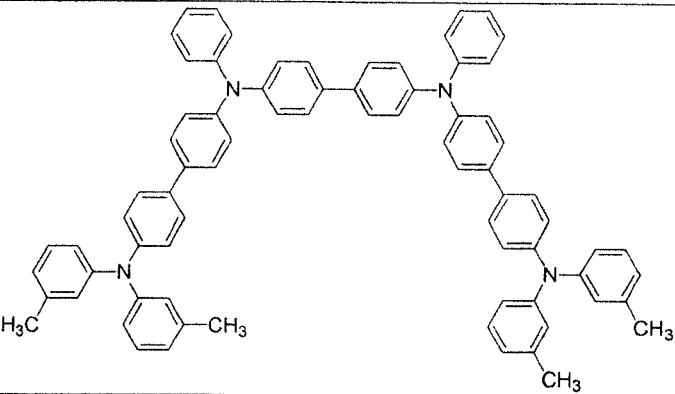
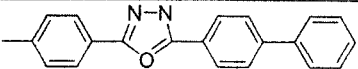
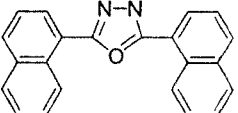
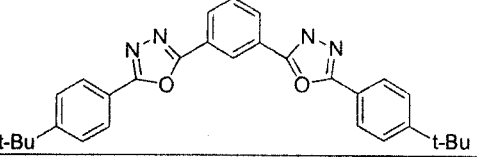
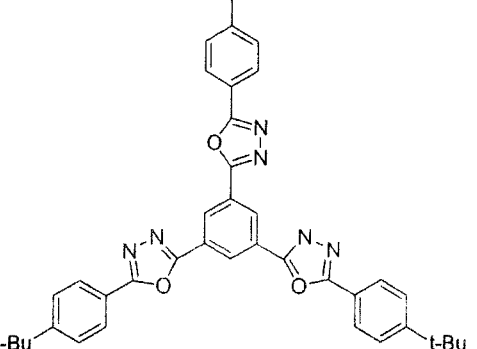
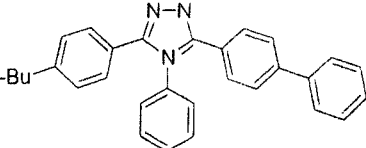
结果是, 尽管其它实施方案可利用其它的有机材料, 但优选实施方案利用 C_{60} 作为有机层。例如, 有机层可包括 C_{60} 、 C_{70} 和 C_{80} 系列(family)材料中的任何一种、其它富勒烯和上述化合物的任何衍生物或变体。而且, 有机层可包括富勒烯的聚合物形式。例如, 可通过使 C_{60} 与聚合物骨架的各种位置结合来产生聚合物形式。聚合物具有更易于处理和印刷的优点。

仍可选择有机层包括纳米管比如碳纳米管。纳米管的长度、直径、电子性能和材料可以变化。例如, 纳米管可小至直径上有 100 个原子, 并且可将其自组装入埃级尺寸的电路元件中。例如参见 "Nanotubes Self-assemble into Circuit Elements", EE Times, March 28, 2002; "IBM says nanotube transistor beats silicon", EE Times, May 20, 2002。

可选择的其它有机材料可以是如下表 1 所示的空穴和电子迁移材料:

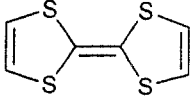
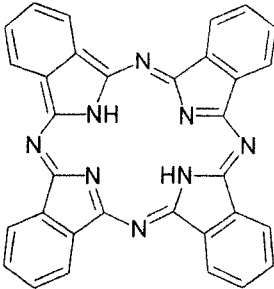
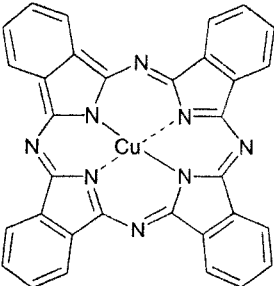
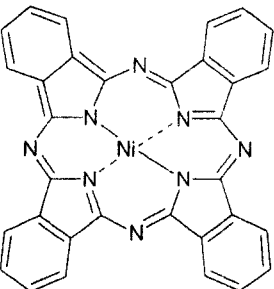
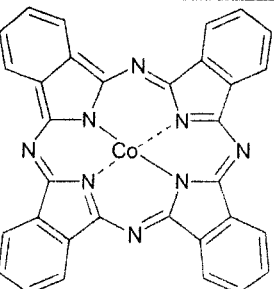
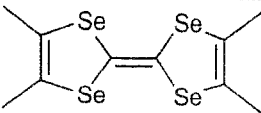
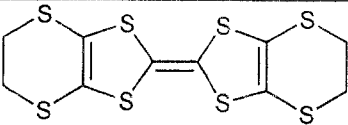
表 1

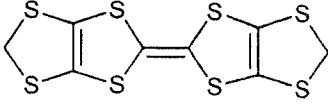
缩写名称	化学名称	结构式
TCNQ	7,7,8,8-四氰基醌基二甲烷	
TCNE	四氰基乙烯	
	氯醌	
TNAP	11,11,12,12-四氰基-2,6-萘醌基二甲烷	
C ₆₀	富勒烯	
空穴迁移分子		
TPD		
mTADATA		
-NPD		

HTM-1		
TPTE		
电子迁移分子		
t-Bu-PBD		
BND		
OXD-7		
OXD-Star		
TAZ		

可选择的其它有机材料可以是如下表 2 所示的有机化合物:

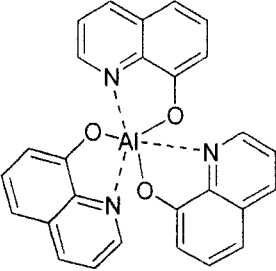
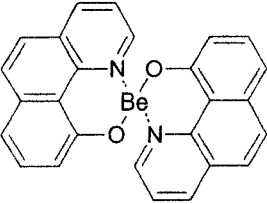
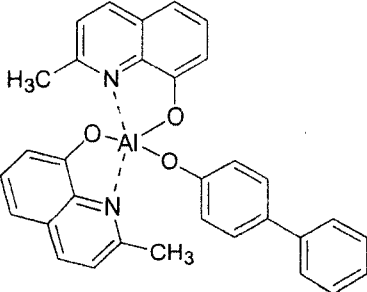
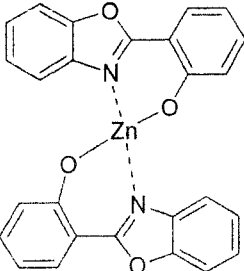
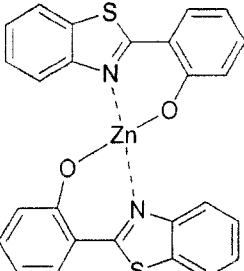
表 2

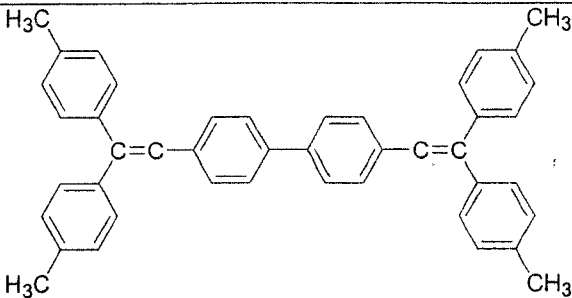
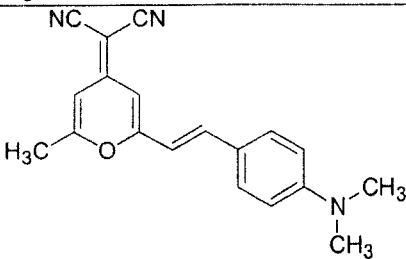
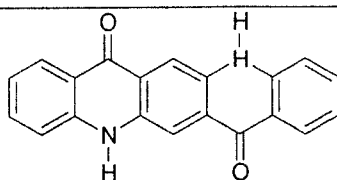
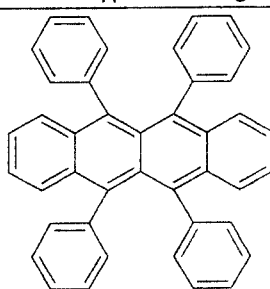
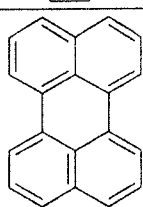
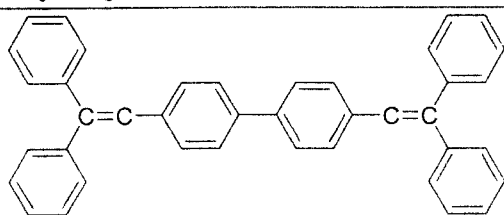
缩写名称	化学名称	结构式
TTF	四硫富瓦烯	
Pc	酞菁	
CuPc	铜(II)酞菁	
NiPc	镍(II)酞菁	
CoPc	钴(II)酞菁	
TMTSF	四甲基四硒杂富瓦烯	
BEDT-TTF	双(亚乙基二硫羧四硫富瓦烯)	

BMDT-TTF	双(亚甲基二硫羧 四硫富瓦烯)	
-----------------	--------------------	--

可选择用于有机发光二极管(OLED)的有机材料化合物通常包括如表 3 所示的小分子材料:

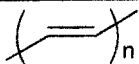
表 3

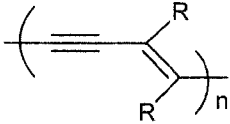
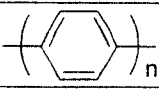
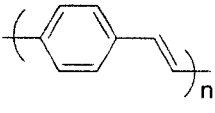
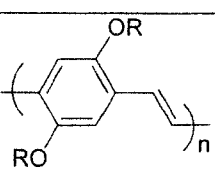
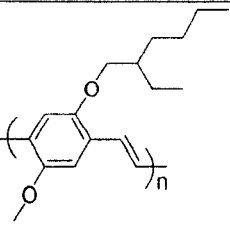
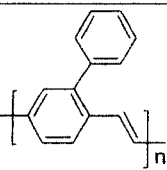
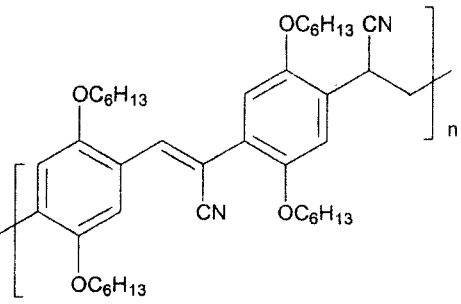
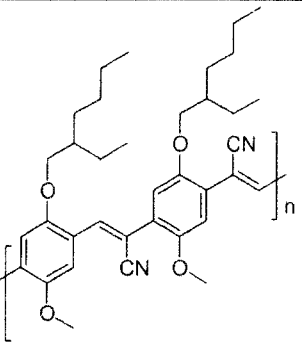
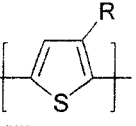
缩写名称	化学名称	结构式
Alq3		
Bebq		
Balq1		
ZnPBO		
ZnPBT		

DTVBi		
DCM		
QA		
红荧烯		
芘		
DPVBi		

可选择用于聚合物发光二极管(PLED)的有机材料可以是表 4 所示的化合物。

表 4

缩写名称	化学名称	结构式
PA	反式聚乙炔	

PDA	聚乙二炔	
PPP	聚(对亚苯基)	
PPV	聚(对亚苯基亚乙烯基)	
RO-PPV	聚(2,5-二烷氧基-对亚苯基亚乙烯基)	
MEH-PPV		
PPPV		
DHeO-CN-PPV		
MEH-CN-PPV		
	聚(3-烷基噻吩)	

	梯型 聚(亚苯基)	
	梯型 PPP 共聚物	
PT	聚噻吩	
P3AT	聚(3-烷基噻吩)	
PTV	聚(2,5-噻吩亚乙烯基)	
PPy	聚吡咯	
PAni	聚苯胺	
PEDOT		
用于 PEDOT 的掺杂剂		

因此，有机层 20 可包括各种类型的有机材料。例如可基于熔点、形成膜的好坏、电负性以及电荷迁移率等来选择有机材料。可利用差示扫描量热法测量有机材料的熔点。

下面将描述产生高性能有机半导体器件的本发明新方法的示范性实施方案。本方法的示范性实施方案描述了关于产生高性能有机二极

管的方法；但是，可容易地采用该方法来形成其它类型的有机器件。因为该具体实施例是二极管，它具有两个电极—阳极和阴极。如果高性能有机半导体器件是其它一些器件，术语“电极”可以指与器件的电接触。因此，所有的术语“电极”是指与器件的导电性电连接或来自器件的导电性电连接。如果需要，可由基材来支撑形成的有机半导体器件 10。首先因为优选有基材，优选通过热蒸发将第一电极材料 22 比如铜沉积在基材上。基材可以是刚性、挠性或半刚性和透明、半透明或不透明的基材。例如，基材可以是预清洁的玻璃、硅(Si)层、氧化硅(SiO)层、石英或其它一些基材。也可选择沉积、生长、印刷、压印第一电极材料，或是将其成型于玻璃、硅或氧化硅层上。仍可选择沉积、生长、印刷、压印第一电极材料，或是将其成型于挠性基材例如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)上，由此可得到挠性结构。可利用包括喷墨印刷法在内的印刷方法将导体、半导体和绝缘体材料印刷在基材上。例如参见本发明在背景技术部分列出的参考引用的文献。当然也可选择沉积、生长、印刷、压印该材料，或是以各种方式来形成。例如，可以相互交叉的形式形成该材料，该材料在生物传感器和其它用途中有潜在的应用。在基材上沉积或形成第一电极 22 之后，可在第一电极 22 上沉积或形成有机层(20)。接着将第二电极 24 沉积或形成在有机层 20 上。

如果有机器件是发光器件比如发光二极管(LED)，则优选基材是透明或至少半透明，由此可使光透过该器件。该透明状基材包括 PET 和聚酰亚胺(PI)。另一方面，如果有机器件不是发光器件，则基材可以是任何功能性的聚合物或金属。基材例如可以是聚合物膜、聚合物基材、金属箔或金属层。

基材可具有所需要的许多性能。例如，基材可以是导电、不导电、电磁、铁磁或铁电基材。导电基材材料包括铝(Al)、铜(Cu)、金(Au)、银(Ag)、铁(Fe)、锡(Sn)、锌(Zn)、镍(Ni)、钴(Co)、铬(Cr)、镁(Mg)、钛(Ti)、铟(In)、钨(W)、铂(Pt)、钾(K)、砷(As)、钙(Ca)、锂(Li)、适当掺杂的硅(Si)、不锈钢、其它导电材料和包括例如上述元

素合金的金属合金。当然也可基于基材的性能来选择基材材料。镁、钾和锂-铝(Li-Al)具有反应性,因此仅适用于特定的应用。不锈钢导电,但是导电性不强并且适用于一些应用。非导电基材材料包括聚合物、有机材料、溶胶凝胶(Solgel)、聚乙烯(PE)、聚苯乙烯(PS)、PTFE(聚四氟乙烯[®])、PET、Kapton[®]、玻璃、硅和具有PS涂层的硅。溶胶凝胶是已知可掺杂空气气泡、陶瓷材料和其它颗粒的一类材料。优选基材是聚合物,因为可得到薄膜状基材。电磁、铁磁和铁电基材材料是子系列的导电材料。可利用基材形成接地板、天线和其它功能结构,这取决于所选择的基材的性质。

之后,已沉积或成型于基材上的铜层形成了第一电极22。将有机材料比如C₆₀沉积、生长、印刷、压印或成型于第一电极22上以产生有机层20。接着,将第二电极材料比如铝(Al)沉积或成型于有机层20上以产生第二电极24。也可选择利用本领域技术人员已知的任何方法来形成有机半导体器件10的组件。

除了可利用铜和铝作为电极22、24之外,其它导电材料、甚至导电的非金属材料也可用于形成第一电极22和第二电极24。例如,以上所列用于导电基材的任何一种导电材料或其组合也可用作任意一个电极。可利用这些材料的组合和其它导电材料来形成电极。可基于例如材料的金属功函、扩散系数以及与有机化合物的电荷转移能力来选择形成电极的材料。

利用C₆₀作为有机层并且将其夹在铝电极和铜电极之间形成了有机二极管(下文称之为“Cu/C₆₀/Al”)。如此沉积的“Cu/C₆₀/Al”二极管显示出低注入电流和低整流比的差性能。

由于有机材料对环境的敏感性,硅技术中使用的许多工艺都不能直接将其施加在有机器件上。例如,常规技术指出有机材料不能受热,因为它们易受热的影响。但是,利用本发明新方法的优选实施方案制造有机半导体器件(例如“Cu/C₆₀/Al”二极管)时,对制造的器件进行了热退火处理,并且如果需要可将加热的器件冷却。冷却步骤可以是通过将加热的器件例如经受冷空气而将其主动冷却。也可选择让

加热的器件自己冷却的被动冷却步骤将其冷却。本发明新方法将有机半导体器件转变为性能特性改进的器件。改进的性能特性可包括例如器件在高速和高电流密度下操作的能力。

认为在有机半导体器件 10 上施加热或对其进行热退火、使得有机半导体器件 10 的有机材料和金属材料之间产生了更有利于有效电荷注入的低电阻接触。产生的金属-有机材料接触可包括正向的欧姆接触和/或肖特基势垒结。另外，热退火可导致第一电极 22 和第二电极 24 的离子或原子(此时是金属原子)迁移或扩散进入有机层 20，导致有机层或二者均结晶。在退火期间，第一电极 22 和第二电极 24 之电极离子/原子向有机层 20 的迁移或扩散可使有机层 20 和电极 22 或 24 的界面上掺杂有机层 20。在金属电极-有机层界面可能会发生一些电荷转移。另外，热退火工艺可导致有机层 20 的形态改变。例如，有机材料在存在退火时会结晶，这明显提高了载流子迁移率。可利用光学显微镜、扫描电子显微镜(SEM)、原子力显微镜(AFM)和/或 X-射线衍射来评估有机材料的性能比如膜成形性能和形态，这些检测方式会显示出有机材料的表面形态和结晶。

图 4 表示已热退火的 $\text{Cu}/\text{C}_{60}/\text{Al}$ 有机半导体器件的铝- C_{60} 接触的示意图。该图包括导带 30 和价带 31。电荷 32 应不易从金属(例如铝)流向有机层(例如 C_{60})，而电荷 33 应容易地从有机层(例如 C_{60})流向金属材料(例如铝)。

图 5 表示已热退火的 $\text{Cu}/\text{C}_{60}/\text{Al}$ 有机半导体器件的铜- C_{60} 接触的示意图。该图包括导带 35 和价带 36。当对金属铜和有机材料的接触进行高温热退火时，铜原子自金属(例如铜)向有机层 20(例如 C_{60})扩散，由此掺杂了有机层界面并且在铜金属和有机层之间形成了欧姆接触。电荷 37 似乎在两个方向都容易流动，也就是说，容易从金属(例如铜)流向有机层(例如 C_{60})并且容易地从有机层(例如 C_{60})流向金属材料(例如铜)。带的急剧倾斜表明有机层 20 被掺杂了。

也可选择任何工艺来处理有机半导体器件 10，以使有机半导体器件 10 的有机材料和金属材料之间产生更有利于有效电荷注入的低电

阻接触。可选择的工艺也可使器件在正向产生欧姆接触和/或肖特基结。另外,选择的工艺可导致第一电极 22 和第二电极 24 的离子/原子迁移进入有机层 20;由此导致有机层或二者均结晶。例如,可选择的工艺包括以下中的任何一种或其组合:使电流自一个电极流到另一个电极;在第一电极 22 和第二电极 24 之间加偏压;在其中一个电极和有机层 20 之间加偏压;利用提供局部加热的激光能;红外能和紫外能。电流和/或偏压可以是任何所需要的极性 or 方向。而且,电流可以是交流(AC)、直流(DC)或其组合。例如,以下参考图 11 和 12 的描述中,在试验用的有机二极管上加了 8V 的 AC 电压,这导致了器件操作性能的提高。其它可能的处理包括:将任何其它形式的能量比如辐射能和声能引入有机半导体或有机半导体的一部分。在退火(或施加其它形式的能量)期间,第一电极 22 和第二电极 24 之电极离子/原子向有机层 20 的迁移或扩散被认为导致有机层 20 和电极 22 或 24 的界面上掺杂了有机层 20。

图 6 是利用激光加热有机半导体器件局部区域 164 的简图。激光 160 向有机半导体器件 10 的局部发射电磁辐射束 162。可利用已知的元件比如镜子、透镜、光栅和分光器来对该辐射束 162 进行对准、聚焦或其它调整。

作为在器件制造好之后对器件施加能量的另一种可替代的选择,可在制造或沉积过程中在原地将本文所述的任何一种能量施加于器件。例如,在对有机层 20 进行加热的同时进行沉积工艺。

不仅仅是每种材料的能带结构决定电极 22(或 24)和有机层 20 之间的结的特性,而且电极材料和有机层材料之间可能的化学反应也与之相关。利用带有氩离子溅射系统的俄歇分光镜可确定扩散深度分布(profile)。另外,可利用紫外光电子能谱学(UPS)和 X-射线光电子能谱学(XPS)来表征有机层 20 和电极 22、24 之间的界面性能。

由膜厚小于 100nm 的 C_{60} 膜、铜制成的第一电极 22 和铝制成的第二电极 24 形成试验用的有机二极管。由两个电极 22、24 的重叠确定的该夹心型二极管的器件面积是 0.25mm^2 。所有的沉积均在约 $1 \times$

10^{-6} 托的真空下进行。当然可以按照需要来改变器件面积、层厚、层的取向和器件的几何形状。例如,器件的厚度可在 10-1000 纳米(nm)的范围内变化,器件面积可以小到 $50 \times 50 \text{ nm}^2$ 并且可以大到 cm^2 范围或者甚至更大。当然公开这些范围并不是要限制本发明新方法的范围,因为在本发明新方法所教导的相似原理下,其它的范围也可实现。对于二极管而言,由于一定的电解质厚度下二极管的固有寄生电容较小,因此面积小的器件可在较高的频率下操作,但是可负载的电流小。另一个实施例中,材料的厚度可以是 5 微米或甚至是亚微米级(例如小于 1 微米)。再一个实施例中,作为二极管有机层 20 的 C_{60} 的厚度范围是几百至几千埃;阳极和阴极材料亦是如此。但是,如果有机层 20 的厚度较厚,则容易制造无针孔或不发生短路的有机层。另外,用于连接有机半导体器件的线或导电区域可以是任何尺寸,该尺寸包括小于 1 微米的交叉点尺寸。也可选择的是,如果线或导电区域必须负载更大的电流,则其尺寸可较大,比如在厘米范围内。

如此沉积的未退火有机二极管显示出整流差的低载流子注入。在将 $\text{Cu}/\text{C}_{60}/\text{Al}$ 有机二极管器件在空气中、在 120°C 下处理 5 分钟之后,退火的有机二极管成为了整流比为 10^4 - 10^6 的高性能有机二极管。看起来在更高的温度,例如 200°C ,甚至会得到更高性能的器件。基于实验数据的图 7 表示未退火的有机二极管与退火有机二极管的电流-电压(I-V)的比较。如图 7 所示,I-V 曲线 46 基于如此沉积(例如未退火)的有机二极管的实验数据,而 I-V 曲线 48 基于退火的有机二极管的实验数据。优选当施加的电压大于零时(例如正电压),电流尽可能地大;同样,当施加的电压小于零时(例如负电压),电流尽可能地小。因此,I-V 曲线 46、48 表明:在二极管可处理的电流密度的量方面,退火的有机二极管优于未退火的有机二极管。热退火处理和 I-V 测量均在空气中进行,这表明退火的有机二极管在空气中是稳定的。也可选择的是,在真空、气体、气体混合物、流体、流体混合物或其它环境下对有机半导体进行退火,以得到所需要性能特性。

而且,当在 120 - 200°C 之间的温度下对制造的器件退火时,随着

退火温度的增加可逐渐的改进器件的性能特性。图 8 的曲线表示五个氧化硅基材上的 $\text{Cu/C}_{60}/\text{Al}$ 二极管，它们分别在 120°C 、 140°C 、 160°C 、 180°C 和 200°C 温度下在空气中处理 10 分钟。由图 8 可明显看出，退火温度的增加改进了有机二极管的性能特性。这暗示着在热退火过程中在两个界面的其中之一上逐渐形成了整流结，并且在其它界面上产生了欧姆接触。“结”是两个不同的半导体或半导体与金属在界面的结合。例如，结包括但不限于异质结、肖特基势垒结和 p-n 结。得到的有机器件在空气中非常稳定并且可在空气中操作至少两周而不会有性能的降级。另外，有机器件可在 $400\text{A}/\text{cm}^2$ 的电流密度和 6 伏下操作，这超过任何其它所报道的有机器件。

为了进一步改进有机二极管的性能，可增加有机层 20 中有机材料的纯度。如果有机层 20 中有机材料比较纯，则可减少施加电压低于零时的泄漏电流或暗电流。可在不同的蒸发速度下将纯化的有机材料热涂覆于基材上并且接着在高温下热退火。另外，在蒸发过程中，可控制或调节基材温度，以进一步改变器件性能。

图 9 表示试验用的退火有机二极管 $\text{Cu/C}_{60}/\text{Al}$ 的高频性能响应，该二极管在 120°C 下在空气中处理 5 分钟。当将 1 兆赫 AC 频率的 AC 电压信号 56 加在退火的有机二极管时，信号 58 是退火的有机二极管的频率响应。尽管在该实施例中是在 1MHz 的频率下操作退火的有机二极管，但是该二极管应容易在远远更高的频率下操作。

在开关速度超过 1MHz 的条件下，退火的有机二极管可容易地达到 $100\text{A}/\text{cm}^2$ 的电流密度，该开关速度比常规的 Alq_3 型具有类似面积的有机 LED 快约 100 倍。在实验中，退火的有机二极管的电流密度已达到 $400\text{A}/\text{cm}^2$ 。具有足够高电流密度的二极管可驱动各种电子组件比如 OLED 显示器。

施加于有机半导体器件的温度范围可以是约 60°C - 300°C 。向有机器件施加热的持续时间范围可为几秒到几小时。对于本文所公开的这些范围而言，引入范围并不是要限制本发明新方法的范围，因为在本发明新方法所教导的相似原理下，其它的范围也可实现。

也可选择的是, 如果将热、电、光和 / 或辐射能形式的高强度能量施加于有机器件, 则可极大的降低暴露的持续时间。例如, 当对试验用的有机二极管 $\text{Al}/\text{C}_{60}/\text{Cu}$ 施加 AC 电压而不是进行退火处理时, 发现其结果相似。施加于有机器件的 AC 电压幅度取决于器件的厚度, 例如其范围可以从几伏至几十伏。AC 电压的频率也可以变化, 例如从赫兹到兆赫或更高。实验表明: 向有机器件施加几秒至几小时的 AC 电压足以产生高性能的有机二极管。图 10 的 I-V 曲线表示在 93-340°K 的不同温度下、退火的 $\text{Al}/\text{C}_{60}/\text{Cu}$ 有机二极管的作用状况。该 I-V 曲线表明电流由欧姆接触流向整流结。

因此, 很显然当用本发明新方法处理有机二极管时, 其中之一的电极接触变为欧姆接触并且另一个接触称为整流结。整流结可以是例如肖特基势垒结和窄 p-n 结。可在 C_{60}/Al 界面形成肖特基势垒结并且由于电荷传输过程而在铜 / C_{60} 界面形成欧姆接触。如图 10 所示, 低温下的行为支持肖特基势垒结和欧姆接触两个机理共存。尽管本文参考引用的转让给 Sanyo Electric Co., Ltd. 的名称为 "Display Unit Having Transistor of Organic Semiconductor Stacked on Organic Electroluminescence Element" 的专利 US6,037,718 声称已生成了 p-n、n-p、n-p-n 和 p-n-p 结, 该专利利用的方法不同。

为了产生高性能有机晶体管, 通常需要电极和有机层 20 之间具有高质量的欧姆接触和 / 或结, 以有利于有效电荷注入。由于本发明新方法以可控方式形成了欧姆接触, 因此可利用该方法来改进其它有机器件比如有机晶体管和有机半导体器件的性能。例如, 可利用本发明新方法产生与有机晶体管的有机层更好的源极和漏极欧姆接触。另外, 可将本发明新方法产生的载流子迁移率方面的改进用于其它有机半导体器件比如有机晶体管。结晶 C_{60} 的迁移率例如可以至少高达 $2\text{cm}^2/\text{vs}$, 从而适用于有机晶体管。

图 11 表示向试验用有机二极管施加交流(AC)电压的结果。垂直轴表示对夹层的 Al 电极(100nm) - C_{60} (115nm) - Cu 电极(82nm)有机二极管施加以安培计的电流, 而水平轴表示对其施加以伏计的 DC 电

压。曲线 70 表示有机二极管在经受电压处理工艺之前的电流-电压特性。曲线 72 表示使 8 伏电压通过二极管之后有机二极管的电流-电压特性。很明显电压处理改进了有机二极管的操作性能。

图 12 表示已用 AC 电压处理的图 11 有机二极管对输入电压源信号的响应 80。由此可明显看出,改进的有机二极管能够在 1 兆赫频率下操作,这对现有技术有机二极管而言是极大的改进。

利用本发明新方法可得到其它的优势。一般地,特别是当二极管具有两个紧接的肖特基结时,现有技术利用由不同功函的金属形成的电极来制造二极管。对于常规的单层有机二极管而言,整流源于两种金属电极功函的差异。功函不同的金属电极产生的势垒高度有利于在一个偏压方向(bias direction)而不是其它方向有效的电荷载流子注入。因此,可利用低功函金属比如钙或镁或锂来形成发光二极管(OLED)的阴极,可利用高功函金属比如金和铟锡氧化物(ITO)来形成阳极。

与此相反的是,本发明所述的有机半导体可利用具有相似功函的金属电极来形成二极管。这值得关注,因为现有技术需要不同的功函来产生二极管整流行为。有机二极管的一个例子可由铜/C₆₀/铝(Cu/C₆₀/Al)形成,其中阴极 24 由铜制成并且阳极 22 由铝制成。铝和铜的功函分别约为 4.2eV 和 4.7eV。如果想制造二极管,尽管可利用相似功函的材料,但优选利用不同的材料制成第一电极 22 和第二电极 24,以在有机层 20 的相对侧产生不同的结。当然,如果需要,本发明的方法也可利用具有不同功函的金属电极 22、24。利用不同功函的实例是:电极 22、24 可由金(5.2eV)和钙(2.9eV)形成。

本文所述的新方法不限于制造二极管。可利用本发明新方法制造其它有机器件比如有机晶体管以及甚至更复杂的其它有机组件比如集成电路和最终产品。可产生的电子组件包括任何可实现 p-n、n-p、肖特基结、这些结的任意组合或这些结与绝缘体、介电体和/或导体的任意组合的组件。组件的几何结构可以是垂直结构、水平结构、层叠式垂直结构、层叠式水平结构、垂直结构和水平结构的任意组合或其

它三维结构。例如，图 13 是基材 12 上的有机半导体器件 10 的部分剖面图，其中电极 22、24 的取向垂直于表面电池(surface cell)或水平方式的有机层 20。另一种选择是，图 14 是基材 12 上的有机半导体器件 10 的部分剖面图，其中排状和柱状电极 22、24 是纵横(crossbar)构型或垂直构型。

可将本发明新方法用于有机基的半导体器件，包括但不限于二极管、隧道二极管、肖特基二极管、变容二极管、结型晶体管(p-n-p 和 / 或 n-p-n)、绝缘栅 PET、单结晶体管、可编程序单结晶体管、晶体闸流管、2000 年 11 月 28 日提交的名称为 "Rectifying Charge Storage Element" 的待审 US 专利申请 No.09/723,897 中所述的整流电荷存储元件、有机发光二极管、聚合物发光二极管、光电二极管、电阻器、电容器、感应器、绝缘体和互补晶体管对。也可利用本申请公开的新方法来设计未设计或描述的其它新类型器件。基于这些新器件以及它们与基材的连接可制造各种功能的集成电路。由于利用本发明新方法可制造的不同种类组件数目的增加，使得可制造的功能电路类型数量也增加。

图 15 表示可利用本发明新方法制造的上部接触的绝缘栅场效应晶体管(IGFET)的示范性实施方案。由硅、玻璃、塑料或其它材料制成的基材 100 上形成了有机或聚合物半导体 102。有机半导体 102 优选是 C₆₀。在有机半导体 102 上形成了绝缘体 104。优选源极和漏极接触 106 和 110 由相同的材料制成，优选该材料为铜，但可以是其它导电材料。栅极接触 108 可以由任何导电材料制成，优选该材料是金。利用本发明新方法的 IGFET 形成了好的欧姆接触 115。

以下描述制造图 15 的 IGFET 的一个示范性方法。通过沉积或其它方式在基材 100 上形成有机半导体 102。通过沉积或其它方式在有机半导体 102 上形成了绝缘体 104。将绝缘体 104 的一部分蚀刻掉。将金属优选沉积或以其它方式形成于有机半导体 102 之上、以产生源极和漏极 106 和 110，而将金属优选沉积或以其它方式形成于绝缘体

104 之上以产生栅极 108。优选将器件在大于 60°C 并且低于 300°C 的高温下退火以产生欧姆接触 115。

图 16 表示利用本发明新方法制造的“底部接触”IGFET 的示范性实施方案。硅晶片 122 上是有机或聚合物半导体 120。有机半导体 120 优选是 C₆₀。如图 16 所示，在有机半导体 120 和硅晶片 122 之间形成了绝缘体 124。优选源极和漏极接触 126 和 130 由相同的材料制成，优选该材料为铜，但可以是其它导电材料。栅极接触 128 可以由任何导电材料制成，优选该材料是金。利用本发明新方法的 IGFET 形成了好的欧姆接触 115。

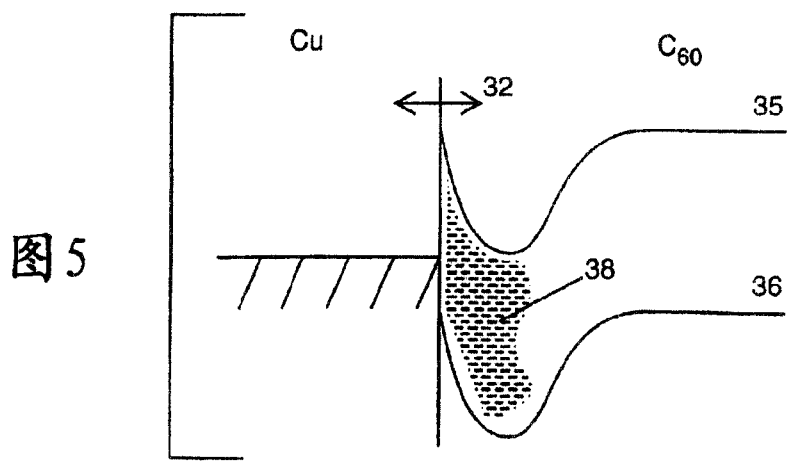
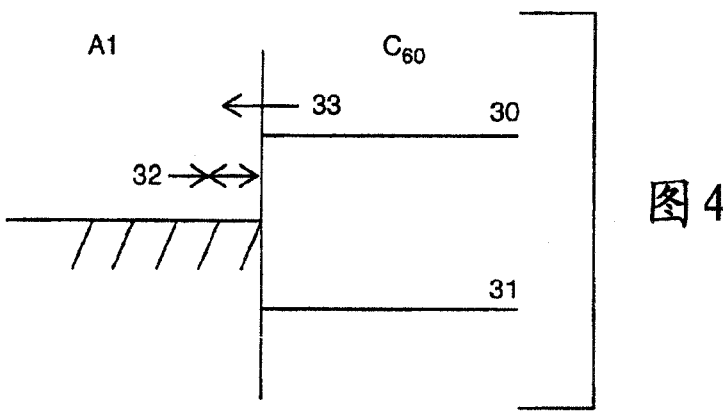
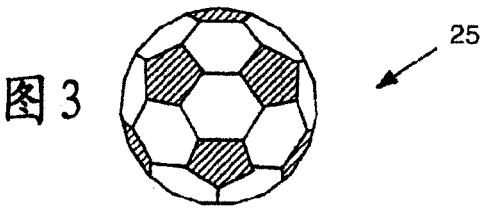
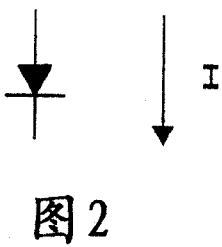
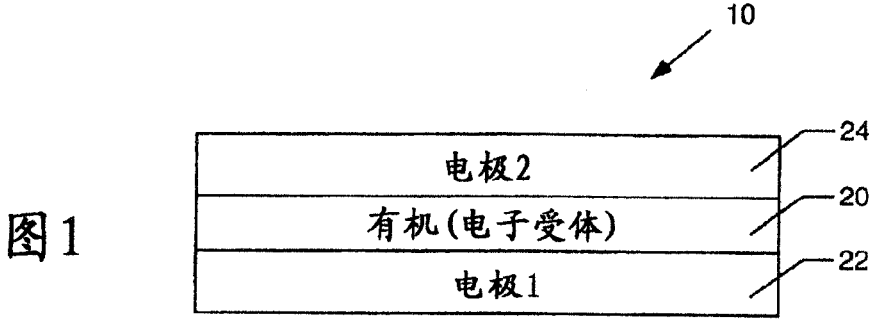
以下描述制造图 16 的 IGFET 的一个示范性方法。优选通过沉积或其它方式使金属成型于基材 122 之上、以形成源极 126、栅极 128 和漏极 130。通过沉积或其它方式在基材 122、源极 126、栅极 128 和漏极 130 上形成绝缘体 124。将绝缘体 104 的一部分蚀刻掉以露出源极 126、栅极 128 和漏极 130。在绝缘体 124 和基材 122 上沉积或以其它方式形成有机半导体 120。优选将器件在大于 60°C 并且低于 300°C 的高温下退火以产生欧姆接触 115。

图 17 表示通过本发明新方法在有机 Cu/C₆₀/Al 二极管器件上形成的接触和结的示意图。图 17 的有机二极管的有机层 20 含有 C₆₀、含铜的第一电极 22 和含铝的第二电极 24。认为利用本发明新方法使得铜电极 22 和有机层 20 之间产生了欧姆接触，在铝电极 24 和有机层 20 之间产生了肖特基势垒结 152。

可利用该改进的有机器件的基本电路和器件的实例包括整流器、逻辑栅、电源、时钟电路、计数器、存储器、调谐天线线圈、调制器、射频识别(RFID)接头、光 ID 接头、显示器、挠性显示器、灵巧的挠性显示器、光生伏打电池、声频变换器、射频(RF)转发器、灵巧卡、计算机、电视、数据记录器和其它电路以及器件。

在以上的说明书中参考具体实施方案描述了本发明。但是很明显不背离本发明的实质和范围可作出许多修正和变化。例如，读者可理解的是：本文工艺流程图中处理步骤的具体排序和组合仅仅是示范性

的，可利用不同的或其它的处理步骤、或是利用处理步骤的不同组合或排序来实施本发明。另外，可将示范性实施方案中的金属和有机材料换成其它金属和/或有机材料。另一个例子是，可将每个实施方案的特征与其它实施方案所示的其它特征组合或匹配。相似的是，可按需利用材料科学、有机材料、电子工程和半导体处理领域技术人员熟知的特性和处理。另外很明显的是，可按需增加或减少处理。因此，本发明仅受所附权利要求及其等同物的限制。



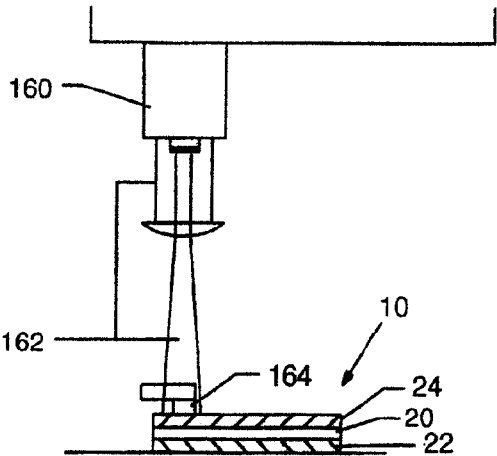


图6

图7

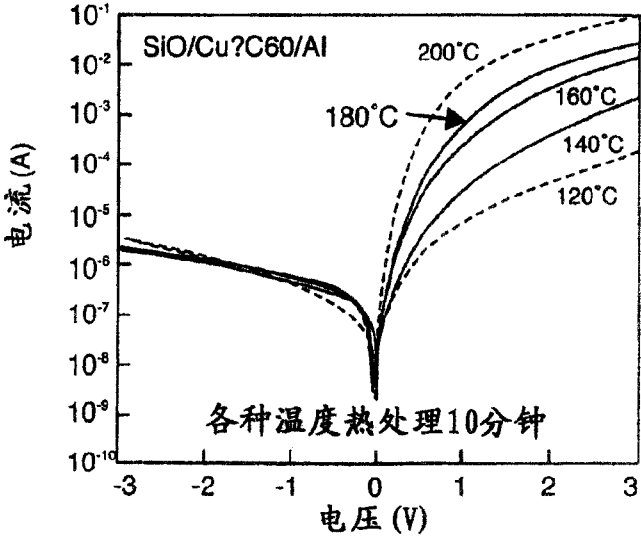
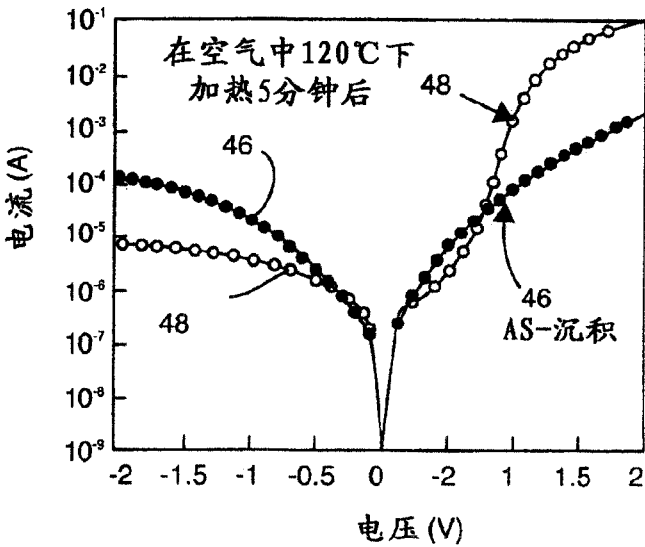


图8

图 9

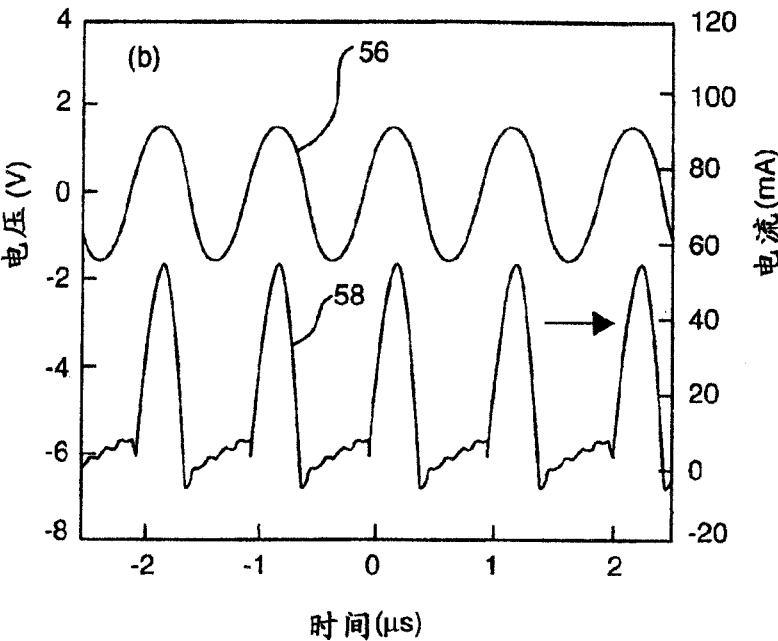
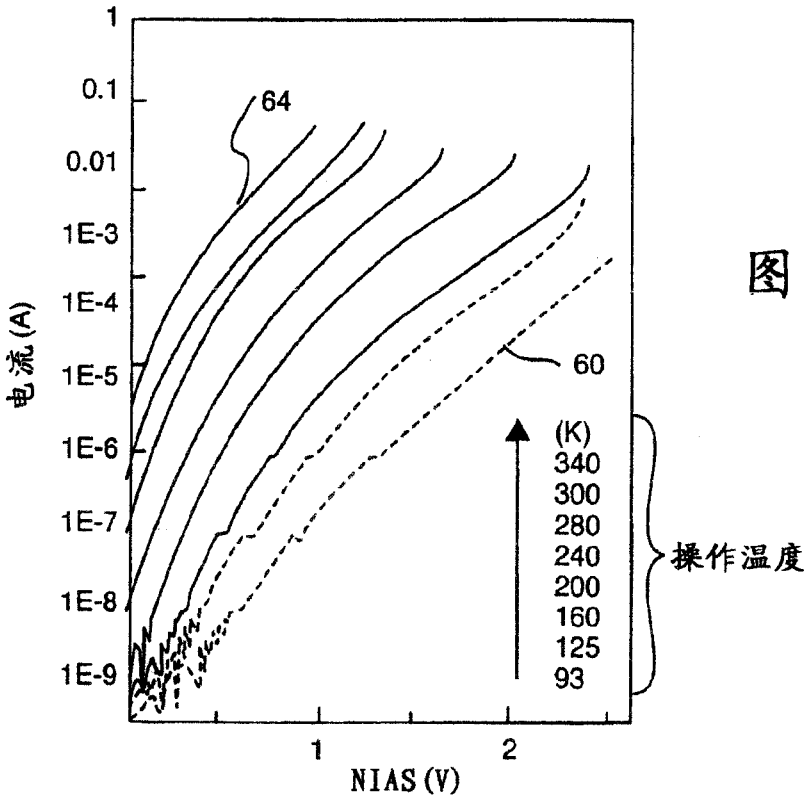


图 10



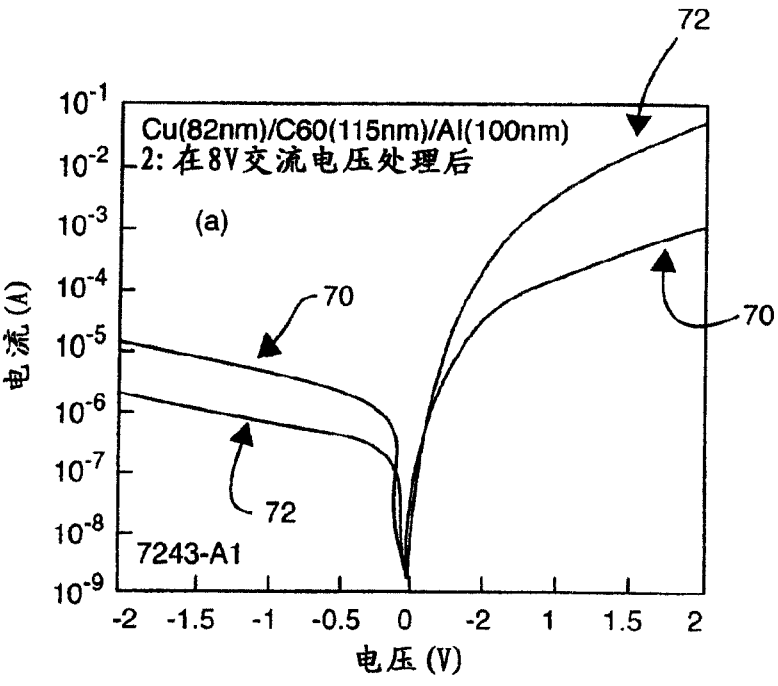


图 11

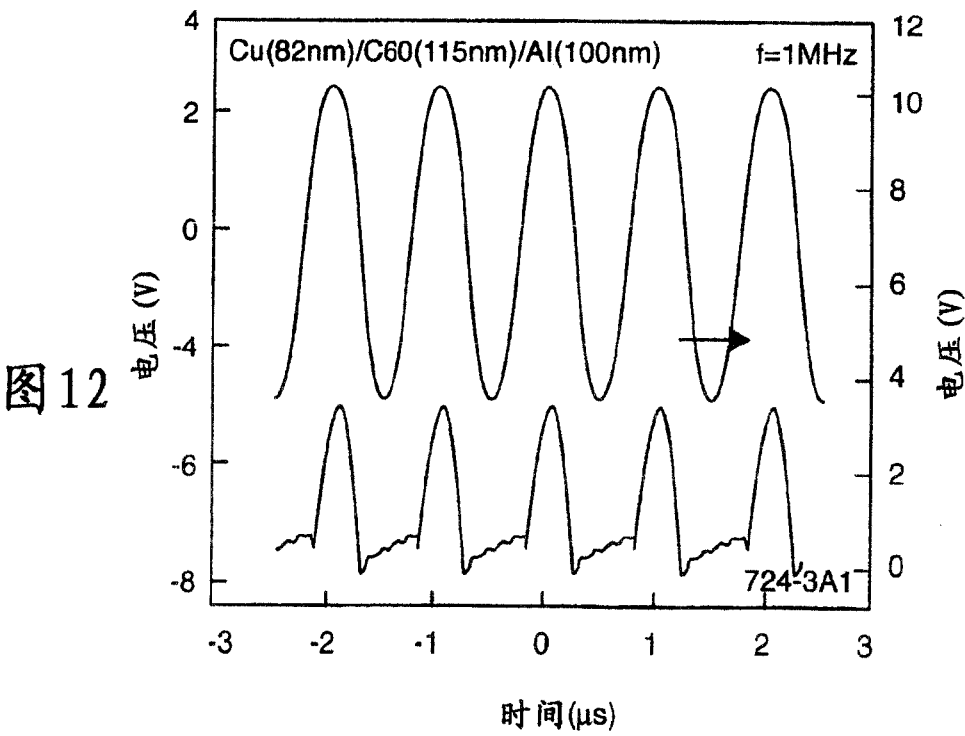


图 12

图 13

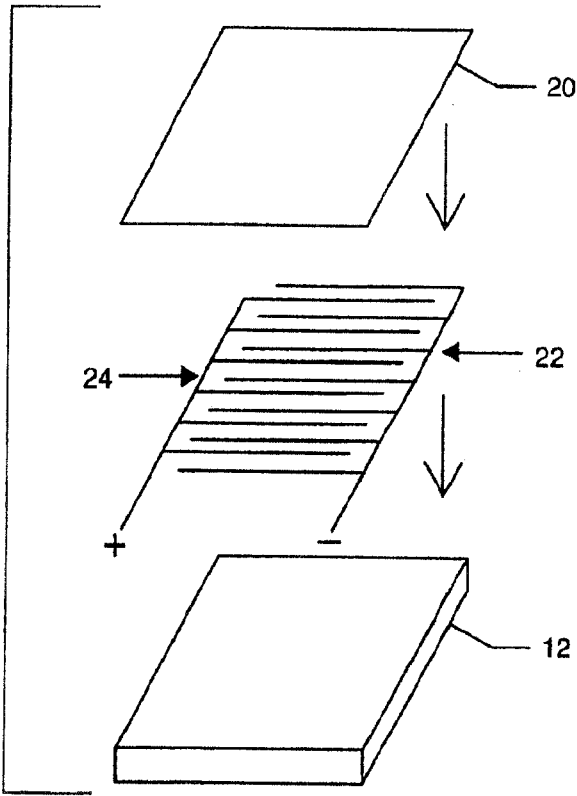
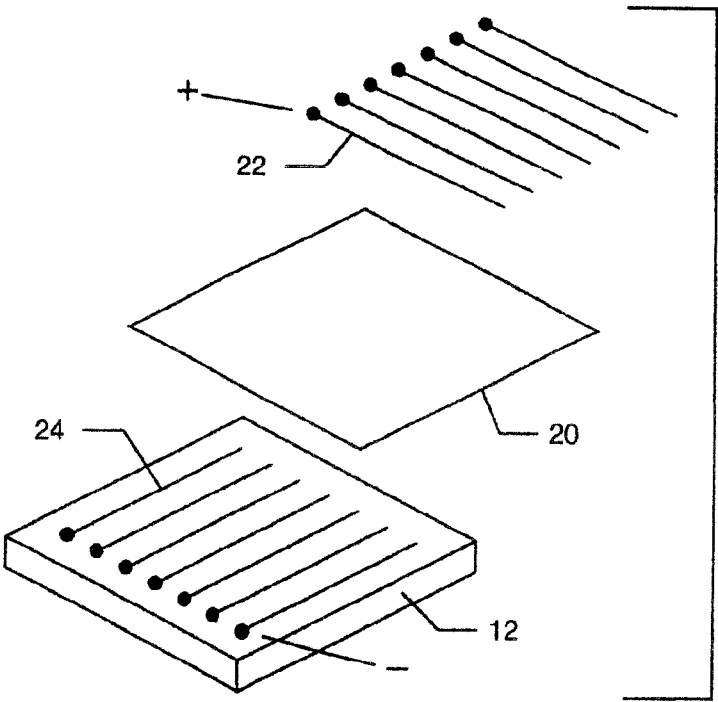


图 14



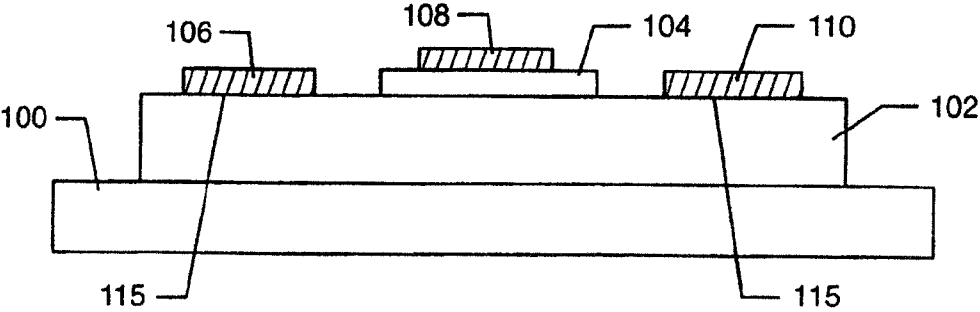


图 15

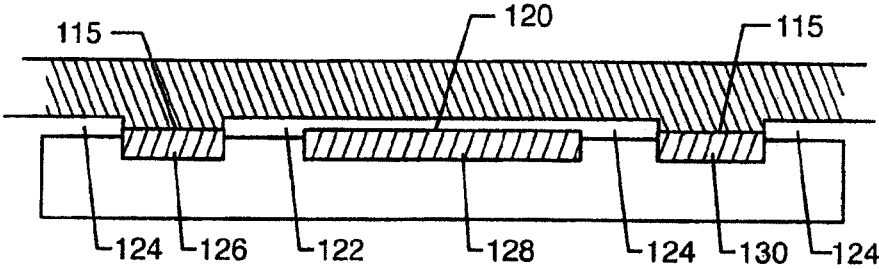


图 16

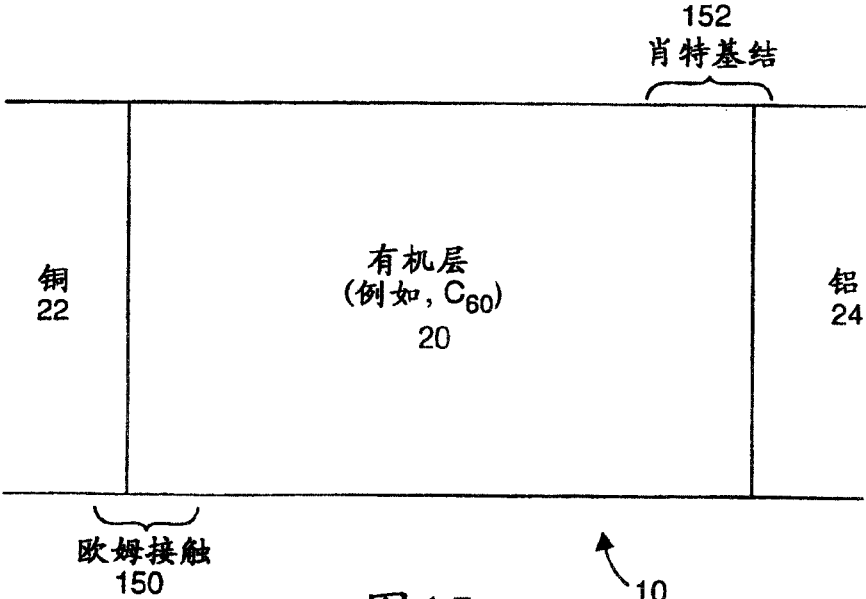


图 17