

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
H01L 51/05 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580013066.3

[43] 公开日 2007 年 4 月 11 日

[11] 公开号 CN 1947273A

[22] 申请日 2005.3.10

[21] 申请号 200580013066.3

[30] 优先权

[32] 2004.3.25 [33] US [31] 10/809,135

[86] 国际申请 PCT/US2005/008002 2005.3.10

[87] 国际公布 WO2005/104262 英 2005.11.3

[85] 进入国家阶段日期 2006.10.25

[71] 申请人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 李子成 迈克尔·A·哈斯
保罗·F·博德

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任
公司

代理人 黄启行 穆德骏

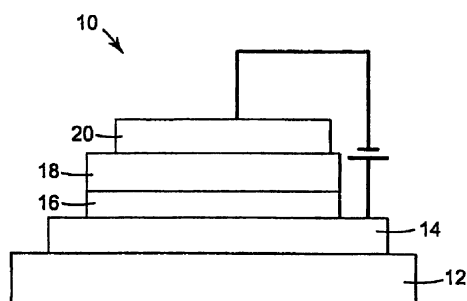
权利要求书 2 页 说明书 11 页 附图 5 页

[54] 发明名称

在本征半导体和欧姆接触之间具有 P 掺杂半
导体的有机肖特基二极管

[57] 摘要

一种包括多晶有机半导体层的有机肖特基二极管，其中所述多晶有机半导体层的一侧具有整流接触。在所述的多晶有机半导体层的另一侧具有非晶掺杂半导体层，其作为半导体层和欧姆接触层之间的缓冲层。



1. 一种肖特基二极管，包括：
多晶有机半导体层；
在所述有机半导体层的第一表面上的整流接触；
与所述有机半导体层的第二表面相接触的掺杂缓冲层，所述掺杂缓冲层由非晶掺杂有机半导体形成；以及
所述掺杂缓冲层的欧姆接触。
2. 根据权利要求1的所述肖特基二极管，其中有机半导体层是 π -共轭聚合物。
3. 根据权利要求1的所述肖特基二极管，其中所述有机半导体层是从一组中选取的，该组包含：并五苯，无金属酞菁和金属酞菁，以铟或者铟掺杂的富勒烯，聚苯胺，聚吡咯，聚对苯，聚对苯乙炔，替代并五苯化合物，双(2-acenyl)乙炔化合物，并苯-噻吩化合物， $F_{16}C_{60}P_c$ ， $F_{16}ZnP_c$ ， $F_{16}FeP_c$ ，以及 $F_{16}CoP_c$ 以及 N,N' -二辛酯-3,4,9,10-二萘嵌苯四羧酸二酰亚胺。
4. 根据权利要求1的所述肖特基二极管，其中所述非晶有机半导体具有 1500 至 10000 埃的厚度。
5. 根据权利要求4的所述肖特基二极管，其中所述非晶有机半导体具有 2000 至 5000 埃的厚度。
6. 根据权利要求1的所述肖特基二极管，其中所述非晶有机半导体是 MTDATA。
7. 根据权利要求6的所述肖特基二极管，其中所述 MTDATA 是以 F_4 -TCNQ 掺杂的。

8. 根据权利要求 7 的所述肖特基二极管，其中所述 MTDATA 是以 3-20% 的 F₄-TCNQ 掺杂的。

9. 根据权利要求 8 的所述肖特基二极管，其中所述 MTDATA 是以 5-10% 的 F₄-TCNQ 掺杂的。

10. 根据权利要求 1 至 9 之任一的所述肖特基二极管，其包括：
衬底；
欧姆接触，其第一表面与所述衬底的第一表面相接触；
掺杂缓冲层，其第一表面与所述欧姆接触的第二表面相接触，所述掺杂缓冲层以非晶掺杂有机半导体制成；
多晶有机半导体层，其第一表面与所述掺杂缓冲层的第二表面相接触；以及
整流接触，其第一表面与所述有机半导体层的第二表面相接触。

11. 根据权利要求 1 至 9 之任一的所述肖特基二极管，其包括：
衬底；
整流接触，其第一表面与所述衬底的第一表面相接触；
多晶有机半导体层，其第一表面与所述整流接触的第二表面相接触；
掺杂缓冲层，其第一表面与所述多晶有机半导体层的第二表面相接触，所述掺杂缓冲层以非晶掺杂有机半导体制成；以及
欧姆接触，其第一表面与所述掺杂缓冲层的第二表面相接触。

在本征半导体和欧姆接触之间具有 P 掺杂半导体的有机肖特基二极管

技术领域

本发明涉及一种在欧姆接触层和有机半导体层之间包含缓冲层的肖特基二极管。

背景技术

金属-半导体结在所有的固态器件中均具有重要作用。金属-半导体结既可以是整流接触，也可以是欧姆接触。理想地，欧姆接触显示电流和电压的线性关系。整流接触显示电流和电压的超线性关系。实际上，整流接触可以用于制造二极管。二极管作为一种电子管，允许大电流沿着电路的一个方向流过，同时允许极小部分电流以相反方向流过。二极管在形成有效电流的流动之前需要在其两端施加一定量的电压。该电压被称作“正向工作电压”， V_f ，其定义为可使指定正向电流（或者电流密度）通过二极管时所需的正向偏压。二极管在反向基本不能允许有效电流流过，如果施加足够大的反向电压，则该二极管将在反向产生大数量级的电流。该反向偏压通常称为击穿电压，并被定义为可使指定反向电流（或者电流密度）流经二极管时的电压。

一种通常被称为肖特基二极管的二极管是由金属和半导体的结制成的。典型的肖特基二极管是由在两个不同的金属之间夹入半导体组成。一个金属形成半导体的欧姆接触，同时另一个金属形成半导体的整流接触。

半导体利用电子和空穴作为载流子。将电子作为多子的半导体通常被称为 n 型半导体，或称为带电子型导体（having electron-type conductivity）。将空穴作为多子的半导体通常被称为 p 型半导体，或者称为带空穴型导体（having hole-type conductivity）。

对于有机半导体内的电子迁移，当金属的费米能级低于半导体的导带底的能级时形成整流接触。所述的导带底通常还称为半导体的最低非占据分子轨道（Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO）。当金属的费米能级高于半导体的导带底时，对于有机半导体中的电子迁移形成欧姆接触。可选地，可以通过对邻近欧姆接触金属的半导体进行 n 型重掺杂形成欧姆接触。（参见 S.M.Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, 1981）。在有机半导体中，空穴迁移的情况同以上相反。当金属的费米能级低于半导体价带顶，即最高占有分子轨道（Highest Occupied Molecular Orbital, HUMO）的能级时，对于有机半导体中的空穴迁移形成欧姆接触。对于空穴迁移，也可以通过对邻近欧姆接触金属的半导体进行 p 型重掺杂形成欧姆接触。当金属的费米能级高于半导体的价带顶的能级时，对于有机半导体中的空穴迁移形成整流接触。

传统意义上，无机硅和砷化镓半导体一直在半导体工业中占有优势。但是近些年来，作为传统的无机半导体替代选择，使用有机半导体的选择的呼声日渐升高。一种有机半导体是并五苯(pentacene)， π 共轭分子。对于有机半导体，在平行于膜表面的平面，以多晶形态的并五苯具有相对较高的空穴迁移率。并五苯的价带顶比真空能级低大约 4.9eV。因此，功函数为 5.1eV 的金可以形成并五苯的空穴的欧姆接触，而功函数为 4.3eV 的铝可以制成并五苯的空穴整流接触。

已经使用包括并五苯的半导体制造出肖特基二极管（Y.S.Lee, J H Park, J. S. Choi, *Optical Materials*, 21. 433-437, (2002)）。然而，与无机半导体不同，通常不对有机半导体掺杂以获得他们的载流子迁移特性。使用受控掺杂以影响有机迁移层的电特性是新技术。可以将类似于多晶酞菁（polycrystalline phthalocyananines）和非晶 4,4',4''-三（N,N-联苯氨基）三苯胺（TDATA）的物质掺杂进强的有机受主四氟-四氰基对二次甲基苯醌（F₄-TCNQ），导致比非掺杂材料具备更高的电导率。（M.

Pfeiffer, A. Beyer, T. Friz, K. Leo, Appl, Phys. Lett, 73, 729, (1988))。

近年来有机发光二极管 (OLEDs) 已经引起更多重视。通过将厚的 TDADA 的掺杂空穴迁移层与薄的三基苯-二胺 (TPD) 的非掺杂缓冲层结合在一起, 可以获得具有极低工作电压的多层 OLEDs。该结构导致 OLEDs 具备更低的工作电压以及相比非掺杂器件具有增强的电致发光效率。(X. Zhou, M. Pfeiffer, J. Blochwitz, A. Werner, A. Nollau, T, Fritz, K Leo, Appl. Phys. Lett.78. 410-412,(2001))。

通过采用本征态的 4,4',4''-三 (3-甲基苯基苯基氨基) 三苯胺 (MTDATA) 以及掺杂的 F₄-TCNQ, 将掺杂非晶材料应用于金属/本征/p 掺杂 (Mip) 二极管。据显示, 随着增加 MTDATA 的掺杂可以增加电导率, 并且通过加厚本征层可以增加 Mip 二极管的击穿电压和正向电压。(J. Dreschel, M. Pfeiffer, X. Zhou, A. Nollau, K. Leo, Synthetic Metals, 127, 201-05, (2002))。

诸如由金、并五苯和铝制造的一种典型的有机肖特基二极管, 具备三种突出特点: (1) 在正向偏置模式下具备低的正向压降; (2) 在反向偏压模式下具备低的击穿电压; 以及 (3) 器件不鲁棒, 在实际应用下容易短路。对于某些电子产品, 诸如射频识别 (RFID) 标签, 需要更高的击穿电压, 同时保持相对低的正向压降。另外, 还需要更鲁棒而不易短路的器件。

发明内容

简而言之, 本发明是一种有机肖特基二极管, 其在有机半导体和欧姆接触之间包含掺杂缓冲层。据发现, 在欧姆接触和有机半导体之间加入掺杂缓冲层可以使得在引起正向压降的量值增加相对较小的情况下, 大幅增加击穿电压的量值。另外, 通过避免欧姆接触经由有机半导体形成穿刺, 在欧姆接触和有机半导体之间使用掺杂缓冲层可以获得更鲁棒的器件, 进而增加有效器件的成品率。

附图说明

图 1 是在欧姆接触和有机半导体之间具有掺杂缓冲层的有机肖特基二极管的侧面图。

图 2 是在欧姆接触和有机半导体之间具有掺杂缓冲层的有机肖特基二极管的能带图。

图 3 是在欧姆接触和有机半导体之间具有缓冲层的有机肖特基二极管的电流-电压(I-V)关系图, 其中缓冲层是以 5-7%的 F₄-TCNQ 掺杂的 MTDATA (示例 1)。

图 4 是在欧姆接触和有机半导体之间具有缓冲层的有机肖特基二极管的 I-V 关系图, 其中缓冲层是以<5%的 F₄-TCNQ 掺杂的 MTDATA (示例 2)。

图 5 是在欧姆接触和有机半导体之间不具有缓冲层的有机肖特基二极管的 I-V 关系图 (对比示例 A)。

所画各图可能未依照比例。当上述指定的解释说明本发明的实施例时, 如说明书所述, 也包含说明其他实施例。在任何情况下, 本公开通过描述性提出本发明, 而无限制性。很明显, 本领域的其他技术人员可以在本发明的原理的精神和范围内作出各种其他的修改和实施方式。

具体实施方式

图 1 显示了本发明的有机肖特基二极管 10。二极管 10 包括衬底 12、欧姆接触 14、掺杂缓冲层 16、多晶有机半导体层 18、以及肖特基接触 20。

衬底 12 上形成欧姆接触 14。用相对于掺杂缓冲层 16 具有适当功函数的材料制造欧姆接触 14。如果通过空穴迁移操作肖特基二极管 10, 那么优选地欧姆接触具备大的功函数, 适合于向缓冲层 16 注入空穴。如果通过电子迁移操作肖特基二极管 10, 则优选地欧姆接触具备适合

于向缓冲层 16 注入电子的低的功函数。例如，金与很多 p 型有机半导体形成欧姆接触。

在欧姆接触 14 的上面制备掺杂缓冲层 16。例如，如果有有机半导体层 18 是 p 型材料，则用 4,4',4''-三 (3-甲基苯基苯基氨基) 三苯胺 (MTDATA) 制造缓冲层 16。MTDATA 一种稳定的非晶玻璃，可作为有机发光二极管的空穴迁移材料。其玻璃转换温度是 $\sim 75^{\circ}\text{C}$ ，熔点是 $\sim 203^{\circ}\text{C}$ 。其室温下的未掺杂电导率为 10^{-10}S/cm 。

因为非掺杂非晶 MTDATA 的低电导率，所以对于将该层加入金和并五苯层之间的二极管结构，从欧姆接触层至半导体层的接触电阻远高于未加入该层的二极管结构。这导致出现无法接受的高正向压降。为克服这个问题，对 MTDATA 层掺杂以大大增加其电导率。可以通过对 MTDATA 与四氰基对二次甲基苯醌的氟化态 ($\text{F}_4\text{-TCNQ}$) 的受体分子进行共升华 (co-subliming) 来对 MTDATA 进行掺杂。在 MTDATA 中 $\text{F}_4\text{-TCNQ}$ 为 3-20% 的掺杂浓度是有效的，在 MTDATA 中以大约 5% 至 10% 的 $\text{F}_4\text{-TCNQ}$ 掺杂浓度将提供最佳结果。

掺杂缓冲层 16 也可以由其他材料制成。如果有有机半导体 18 由 p 型半导体制成，则可以使用其他 p 型掺杂非晶材料制造掺杂缓冲层 16，这些材料包括：以四硫富瓦烯 (TTF) 掺杂的四氰基对二次甲基苯醌 (TCNQ) (A.R. Brown, D.M. de Leeuw, E.E. Havinga, A. Pomp, *Synthetic Metals*, 68, 65-70, (1994))；以 2,3-二氯-5,6-二氰基-1,2-苯醌 (DDQ) 掺杂的聚(β' -十二烷氧基(- $\alpha, \alpha', \alpha''$ -)三噻吩 (polyDOT₃) (C.P. Jarrett, R.H. Friend, A.R. Brown, and D.M. de Leeuw, *J Appl. Phys.*, 77, 6289-6294, (1995))；以花生酸掺杂的聚(3-己基噻吩) (PHT) 或者 quinquethiophene (QT) (J. Paloheimo, P. Kulvalainen, H. Stubb, E. Vuorimaa, and P. Yli-Lathi, *Appl. Phys. Lett.* 56, 1157-1159, (1990))；曝光在空气中以和氧气反应的锗和铟双酞菁 (bisphthalocyanines) (G. Guillaud, M. AL Sadoun, M. Maitrot, J. Simon, and M. Bouvet, *Chem*,

Phys.Lett, 167, 503-506, (1990)) ; 或者以铟或者铋掺杂的 C_{60} (K, Hoshimono, S. Fujimori, S. Fujita, and S. Fujita, Jpn. J. Appl. Phys., 32, L1070-L1073, (1993))。如果有机半导体 18 是由 n 型半导体制成的, 则掺杂缓冲层 16 必须由 n 型掺杂非晶材料制成, 这些材料诸如: 以双(二硫代亚乙基)四硫富瓦烯(BEDT-TTF)掺杂的萘四甲酸二酐(NTCDA)(A, Nollau, M. Pfeiffer, T. Fritz, and K. Leo, J. Appl. Phys., 87, 4340-4343, (2000)) ; 或者阳离子染料 pronin B 氯化物(A. Werner, F. Li, K. Harads, M. Pfeiffer, T. Fritz, K. Leo, and S. Machill, Adv. Funct. Mater., 14, 255-260, (2004))。

在掺杂缓冲层 16 的上面制备有机半导体 18。该有机半导体具有多晶结构, 并由可由提供适当的半导体性能的任意材料制成。并五苯是一种符合需要的有机半导体, 因为其相对高的载流子迁移率。然而, 也可以使用其他 p 型有机半导体, 包括: 无金属酞菁(例如, H_2Pc)和金属酞菁(此处金属是铜, 钒(VO), 镍, 铁, 铅, 锌, 镁, 或者钴); 以铟或者铋掺杂的富勒烯(C_{60}) ; 聚苯胺(polyaniline); 聚吡咯(Polypyrrole), 聚对苯(Poly(p-phenylene)), 聚对苯乙炔(Poly(P-phenylene Vinylene)) ; 替代的并五苯化合物, 其描述于 U.S. 2003-0105365 所公开的受让人共同待决申请 U.S.S.N. 10/256,616 中; 双(2-acenyl)乙炔化合物, 其描述于受让人共同待决申请 U.S.S.N. 10/620,027 中; 或者并苯-噻吩化合物, 其描述于受让人 U.S.S.N. 10/641730 中。有机半导体 18 也可采用 n 型有机半导体制成, 包括:

hexadecahalogenated metallophthalocyanines, 诸如 $F_{16}C_uPc$, $F_{16}ZnPc$, $F_{16}FePc$, 以及 $F_{16}CoPc$ (Z. Bao, A. J. Lovinger, and J. Brown, J. Am. Chem. Soc., 120, 207-208, (1998)) ; 或者 N,N'-二辛酯-3,4,9,10-二萘嵌苯四羧酸二酐亚胺(PTCDI-C8H)(P.R.L. Malenfant, C.D. Dimitrakopoulos, J. Gelorme, L.L. Kosbar, and T.O. Graham, Appl. Phys. Lett., 80, 2517-2519, (2002))。

在有机半导体 18 上面制备肖特基接触 20。肖特基接触 20 由对应于有机半导体 18 具有适合的功函数的材料制成。如果肖特基二极管 10 工作于空穴迁移，则肖特基接触 20 必须具备高于有机半导体层 18 的价带顶的费米能级。如果肖特基二极管 10 工作于电子迁移，则肖特基接触 20 必须具备低于有机半导体层 18 的导带底的费米能级。例如，铝可以在并五苯内形成关于空穴迁移的肖特基接触。

在有机半导体二极管的制造中，穿刺（spiking）是一个问题。没有表面是绝对光滑的。当在两层金属之间制备薄半导体材料层时，金属可能刺穿半导体并与其他金属直接接触。这使半导体产生不希望出现的短路。

缓冲层 16 由非晶材料制成。作为结果，缓冲层 16 消除了欧姆接触 14 的较粗糙的表面。缓冲层 16 还增加了欧姆接触 14 和肖特基接触 20 之间的距离。采用更厚层的有机半导体 18 还将增加欧姆接触 14 和肖特基 20 之间的距离。然而，更厚的非掺杂有机半导体层还将增加二极管 10 的正向压降，而这是不希望出现的。添加缓冲层 16 降低了穿刺出现的可能性，因而使得器件更鲁棒，同时维持了相对较低的正向压降。缓冲层 16 至少具有 1500Å 的厚度，也可以厚达 10,000Å。2000Å 至 5000Å 之间的缓冲层 16 具备最佳性能。

图 2 显示了有机肖特基二极管 10 在其平衡态时的能带图。该图包括欧姆接触 14，掺杂缓冲层 16，有机半导体层 18，整流接触 20，LUMO 能级 22，HOMO 能级 24 以及费米能级 26。从欧姆接触 14 注入空穴至掺杂缓冲层 16。所述空穴经由掺杂缓冲层 16 进入有机半导体 18。所述空穴经由有机半导体 18 进入整流接触 20。当有机肖特基二极管 10 正向偏置时，通过正向偏置降低有机半导体 18 和整流接触 20 之间的势垒，允许所述空穴从有机半导体 18 自由进入整流接触 20。作为对比，当对有机肖特基二极管 10 施加反向偏置时，有机半导体 18 和整流接触 20 之间的势垒阻止空穴在相反方向的流动。

示例

通过以下示例将进一步地描述本发明的目的和优点，在这些示例中的材料和各材料的量值以及他们的条件和细节均不应认为是对本发明的限制。

示例 1

图 3 显示了在半导体层和欧姆接触层之间包含了掺杂缓冲层的有机肖特基二极管的典型的 I-V 曲线图。在图 3 中，沿纵轴所标明的是电流密度的绝对值，沿横轴标明的是偏置电压。该特定二极管具有：由 30Å 的钛和 600Å 的金所制的欧姆接触，由掺杂了 5-7% 的 F₄-TCNQ 的厚度为 3500Å 的 MTDATA 所制成的掺杂缓冲层，由 3000Å 的并五苯制成的半导体层，以及由 2000Å 的铝制成的整流接触。在反向偏置侧可观测到改善的击穿电压。即时在 -50 伏，泄漏电流密度仍维持在 10⁻⁵ A/mm²。

示例 2

掺杂缓冲层 16 的掺杂浓度影响正向压降和击穿电压。图 4 显示了有机肖特基二极管具有：由 500Å 的金和 20Å 的钛制成的欧姆接触，由掺杂了低于 5% 浓度的 F₄-TCNQ 的厚度为 3200Å 的 MTDATA 所形成的掺杂缓冲层，由 4900Å 的并五苯制成的有机半导体，以及由 2000Å 的铝制成的整流接触。该器件具备和图 3 中所示器件相类似的结构，除了 MTDATA 中的 F₄-TCNQ 的掺杂级别较小以外。在图 4 中，纵轴所示是电流密度的绝对值，横轴所示是偏置电压。随着更低级别的掺杂，可以获得超过 -60 伏的更好的击穿电压。然而，正向压降升至 15 伏。

对比示例 A

为了比较，图 5 显示了未加入掺杂缓冲层 16 的有机肖特基二极管。该特定的二极管具有：由 20Å 的铟和 550Å 的金所制成的欧姆接触，由 4900Å 的并五苯制成的有机半导体层，由 2000Å 的铝制成的整流接触。

在图 5 中，纵轴标示的是电流密度的绝对值，横轴标示的是偏置电压值。

对比图 3 和图 5，包含掺杂缓冲层 16 的有机肖特基二极管（图 3）显示了高于-50 伏的改进后的击穿电压，而传统的肖特基二极管（图 3）的击穿电压是-36 伏。而且图 3 中所示的 I-V 曲线的二极管仍显示了大约 9 伏的低的正向压降。

示例 3-5

通常，掺杂级别会影响正向压降和击穿电压。为了增加击穿电压，必须增加正向压降，而前者是符合期望的，后者是不符合期望的。表 1 概述了以 F₄-TCNQ 掺杂的 MTDATA 关于正向压降和击穿电压方面的效果。

表 1

示例	掺杂百分比%	缓冲层 厚度(Å)	并五苯厚度 (Å)	正向压降 (伏) @ 10^{-3} amps/mm ²	反向偏置电流密度
1	5-7%	3500	3000	9.2	$\sim 7.5 \times 10^{-6}$ <u>A/mm²@-40V</u> $\sim 1.0 \times 10^{-5}$ <u>A/mm²@-50V</u>
2	小于 5%	3200	4900	14.8	8.2×10^{-7} <u>A/mm²@-60V</u>
3	5%	3000	4000	5-7	$\sim 3.5 \times 10^{-5}$ <u>A/mm²@-40V</u> $\sim 8.3 \times 10^{-5}$ <u>A/mm²@-45V</u>
4	对起始的 350Å 是 14%, 对其余的 2650Å 降至 5%	3000	4830	12.1	$\sim 1.1 \times 10^{-5}$ <u>A/mm²@-40V</u>
5	$\sim 5\%$ (%浮动)	3760	4970	17.5-21	$\sim 6 \times 10^{-8}$ <u>A/mm²@-40V</u> $\sim 1.3 \times 10^{-6}$ <u>A/mm²@-40V</u>
A	无	无	4900	5.7	-36V 时发生击穿

在有机肖特基二极管的欧姆接触和半导体层之间加入掺杂缓冲层可以显著增加器件的击穿电压，同时将正向压降仍维持在有效水平上。另外，在欧姆接触和肖特基接触之间加入的缓冲层可以避免穿刺，进而可以获得更鲁棒的器件并增加有效器件的成品率。

虽然参考上述实施例对本发明做了说明，但是本领域的技术人员可以认识到在不脱离本发明的实质和范围的情况下可以做出形式和内容上的各种变化。例如，图 1 所示的衬底上的结构的全部顺序可以相反，但仍能获得相同的改进特性。

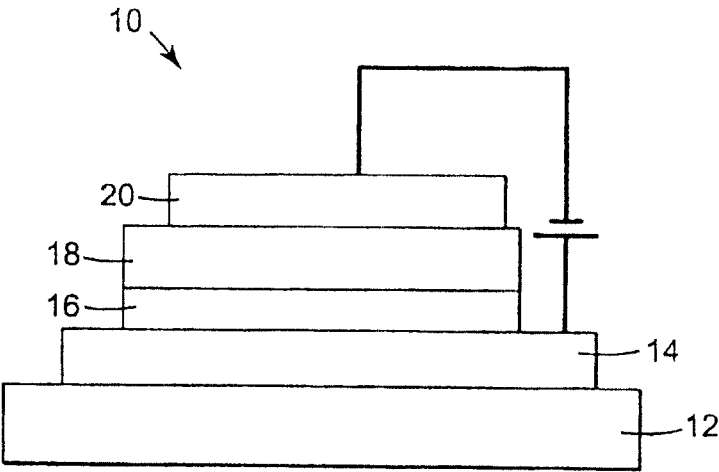


图1

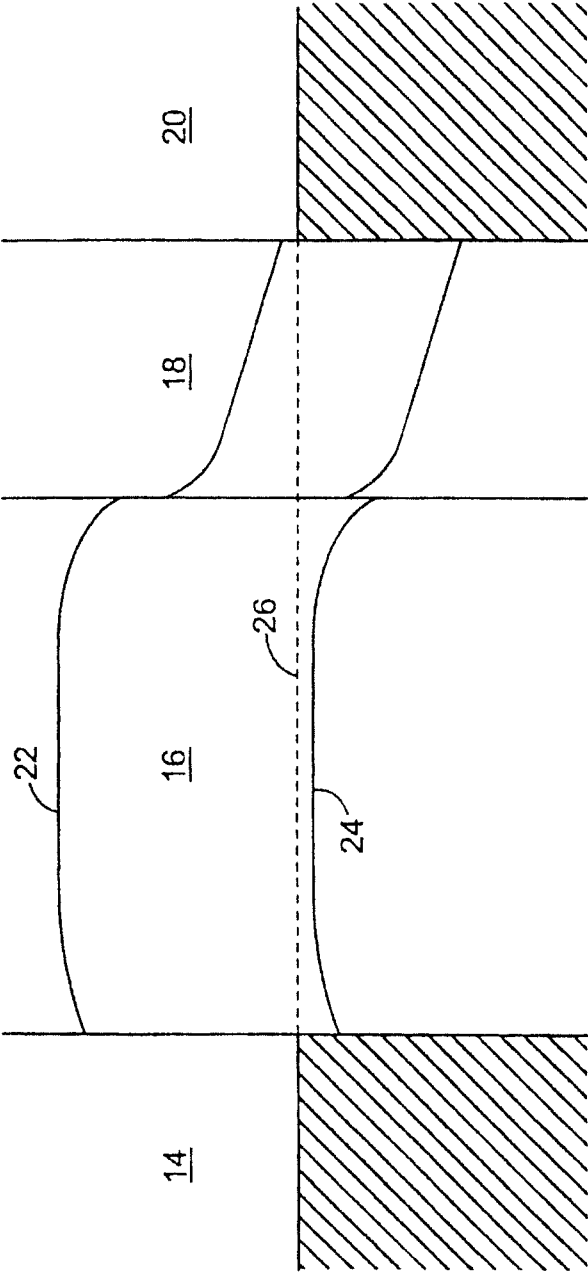


图2

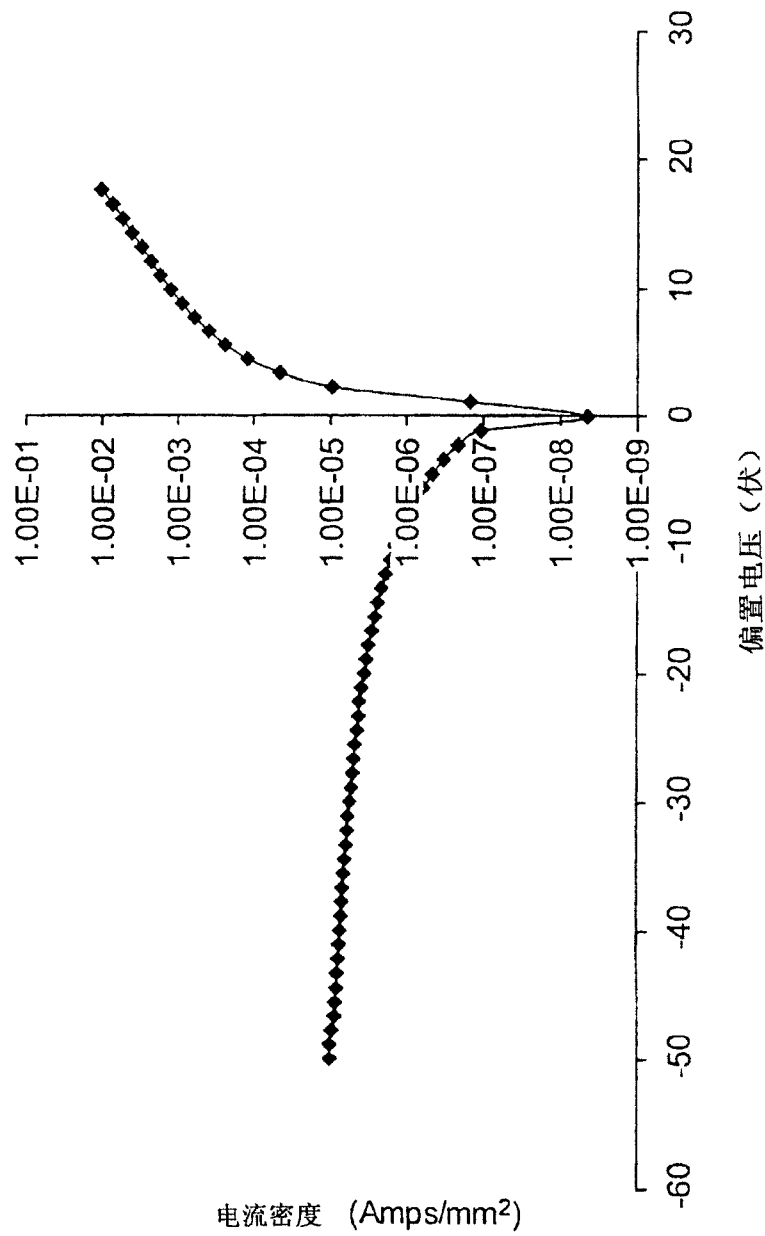


图3

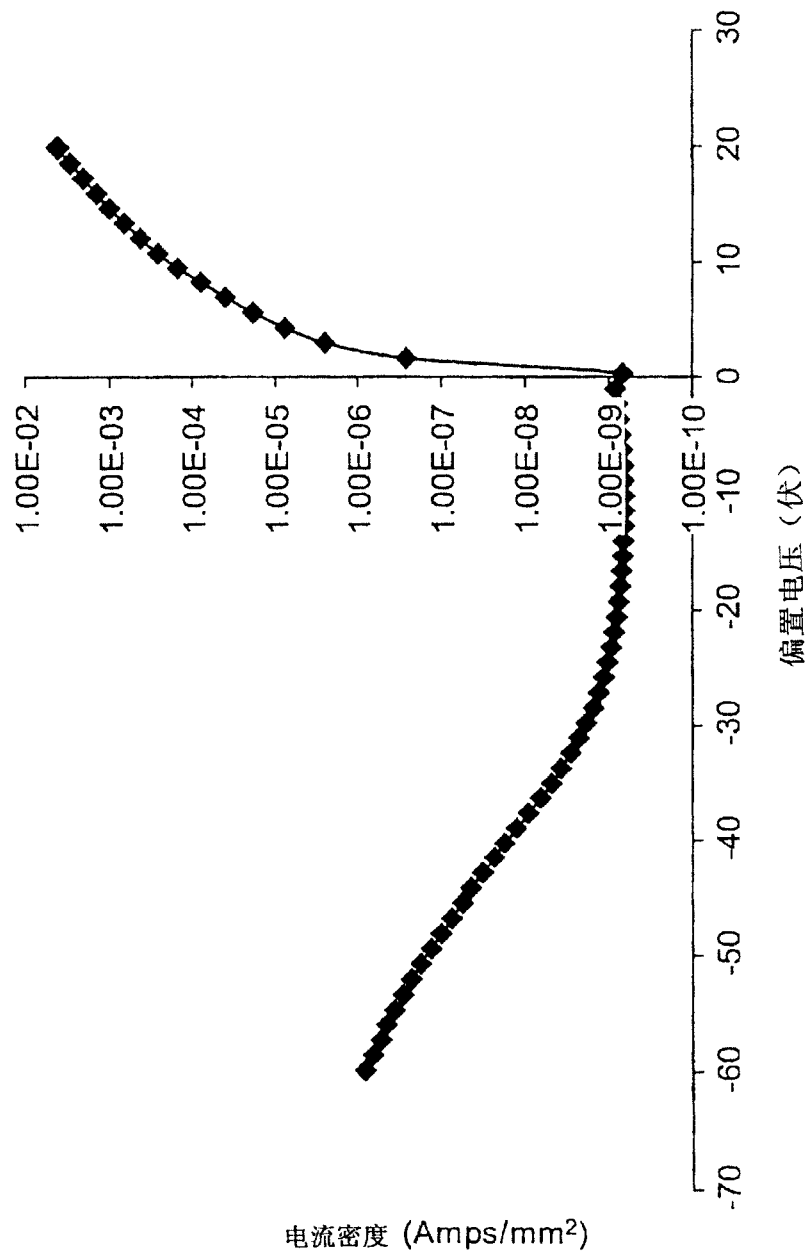


图4

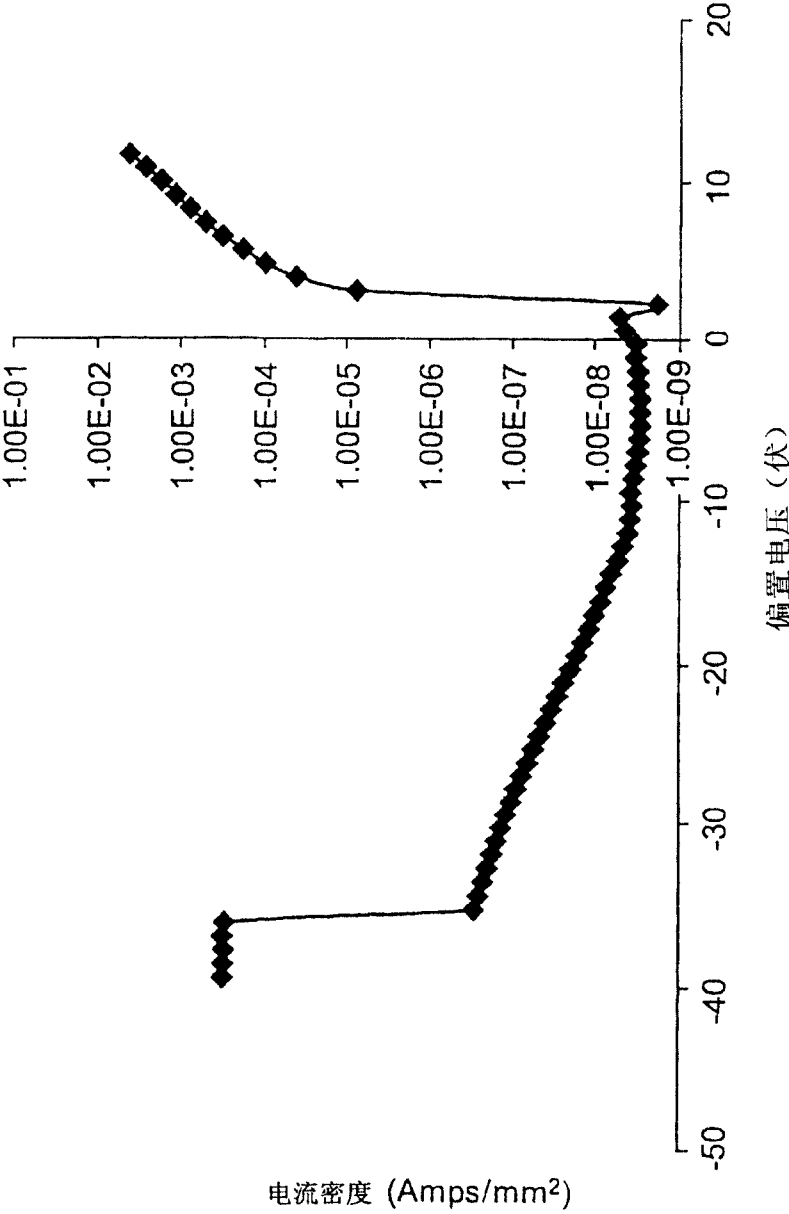


图5