

## Kunststoff-Transistoren werden reif für Massenanwendungen in der Mikroelektronik\*\*

Frank Würthner\*

Die letzte Dekade des zwanzigsten Jahrhunderts erlebte eine sprunghafte Entwicklung auf dem Gebiet organischer Funktionsmaterialien für die Elektronik, was nicht zuletzt Anlass für die Vergabe des Chemie-Nobelpreises 2000 an Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid und Hideki Shirakawa für ihre wegbereitende Entdeckung von elektrisch leitendem Polyacetylen im Jahr 1977 gewesen sein dürfte.<sup>[1]</sup> In der Technik wurden leitfähige Kunststoffe jedoch nicht wie zunächst angestrebt als metallische Leiter, sondern als halbleitende Materialien in Photoleitern (Kopierer, Laserdrucker)<sup>[2]</sup> und Licht-emittierenden Dioden (LEDs)<sup>[3]</sup> sowie als antistatische Beschichtungen eingesetzt.

Wesentlich für diese Erfolge war neben der Optimierung molekularer Eigenschaften (Redoxpotentiale, Stabilität der Radikalkationen, Lumineszenz) die Verwirklichung amorpher Festkörper, durch die der Strom in einem Hüpfbmechanismus ungehindert von Korngrenzen (wie sie in polykristallinem Material auftreten) von einer Grenzschicht zur nächsten fließen kann. Als Folge der ungeordneten Packung der Funktionsmoleküle in solchen amorphen Festkörpern lassen sich allerdings nur vergleichsweise geringe Ladungsträgerbeweglichkeiten erzielen, die gegenüber denen anorganischer Halbleitermaterialien weit zurückstehen und sich nicht für schnelle Prozesse in Transistoren eignen.

Eine Steigerung der Ladungsträgerbeweglichkeit in organischen Materialien um mehrere Größenordnungen ist jedoch möglich, wenn in einem geordneten Kristallverband elektronisch miteinander wechselwirkende  $\pi$ -Systeme vorliegen und wenn deren makroskopische Orientierung auf einem Substrat in Form ausgedehnter Domänen gelingt. Wesentlich für den Erfolg organischer Halbleiter in mikroelektronischen Schalt- und Speicherelementen ist ferner die Verfügbarkeit sowohl p-(=Loch-) als auch n-(=Elektronen-)leitender Materialien,

deren Kombination wichtige Funktionen wie pn-Übergänge (Gleichrichter), bipolare Transistoren und Komplementärschaltkreise erst möglich macht. Nach einer kurzen Zusammenfassung der während der neunziger Jahre erzielten Fortschritte bei der Entwicklung von Transistoren auf Basis organischer p-Halbleiter wird im Folgenden insbesondere der aktuelle Durchbruch bei n-halbleitenden Materialien beschrieben.

Abbildung 1 zeigt das Bauprinzip eines Feldeffekttransistors (FET), der einen dünnen Film eines halbleitenden organischen Materials enthält, welches durch Vakuumsbli-

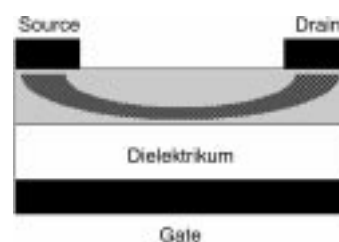


Abbildung 1. Aufbau eines organischen Dünnschichttransistors (TFT) aus leitenden Kontakten (schwarz), einem halbleitenden organischen Material (grau) und einem isolierenden Dielektrikum (weiß). Durch Anlegen einer Spannung an die Steuerelektrode (Gate) wird im halbleitenden Material (grau) ein leitender Kanal (schwarzschräffiert) erzeugt, in welchem dann ein Strom zwischen Source- und Drain-Elektrode fließen kann. In organischen Halbleitern basiert dieser Stromfluss auf Radikalanionen (n-Halbleiter) oder Radikalkationen (p-Halbleiter).

mation oder, unter Kostengesichtspunkten günstiger, aus Lösung aufgebracht wird. Durch Anlegen einer Spannung zwischen Source- und Gate-Elektrode werden im Halbleiter Ladungsträger erzeugt (positive Ladungsträger in p-, negative in n-Halbleitern), wodurch ein leitfähiger Kanal gebildet wird. Für die Steuerung des Transistors ist es wichtig, dass mit dem Anlegen der Steuerspannung ein großer Anstieg der Leitfähigkeit von einem nichtleitenden in einen leitenden Zustand stattfindet (Ein/Aus-Verhältnis  $> 10^5$ ). Nach Erzeugen der Ladungsträger kann dann ein Strom zwischen Source- und Drain-Elektrode fließen, dessen Größe von der zwischen Source- und Drain-Elektrode anliegenden Spannung und der Beweglichkeit der Ladungsträger bestimmt wird.

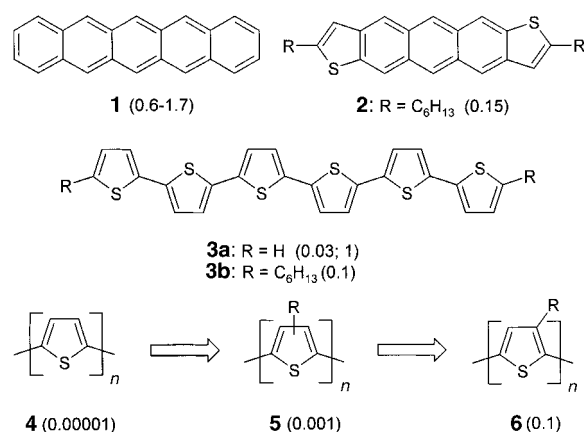
Einziger Unterschied dieser organischen FETs zu ähnlich aufgebauten kommerziell eingesetzten TFT-Transistoren<sup>[4]</sup> ist die Verwendung eines organischen Halbleitermaterials an-

[\*] Dr. F. Würthner  
Abteilung Organische Chemie II  
Universität Ulm  
Albert-Einstein-Allee 11, 89081 Ulm (Deutschland)  
Fax: (+49) 731-5022840  
E-mail: frank.wuerthner@chemie.uni-ulm.de

[\*\*] Dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung durch ein Liebig- und ein Habilitandenstipendium und Herrn Prof. Peter Bäuerle für zahlreiche anregende Diskussionen, insbesondere zum hier referierten Thema.

stelle von amorphem Silicium. Durch Austausch weiterer Komponenten durch organische Materialien lassen sich aber auch bereits reine „Plastik“-Transistoren herstellen, deren mechanische Eigenschaften wie Biegsamkeit gänzlich neue Anwendungsperspektiven eröffnen, beispielsweise für den schnell wachsenden Markt der Etikettierung oder für die Steuerelektronik neuartiger flexibler Displays.<sup>[5, 6]</sup>

Die besten derzeit verfügbaren organischen FETs basieren auf den p-Halbleitern Pentacen **1**,<sup>[7]</sup> Anthradithiophen **2** sowie Oligo- und Polythiophenen **3–6** (Schema 1).<sup>[8, 9]</sup> Dabei



Schema 1. Beispiele für p-halbleitende organische Materialien mit hohen Ladungsträgerbeweglichkeiten (Angaben in Klammern in cm<sup>2</sup>V<sup>−1</sup>s<sup>−1</sup> für FTs; der zweite Wert für **3a** wurde an einem Einkristall bestimmt).

werden die höchsten Ladungsträgerbeweglichkeiten (bis zu 1–2 cm<sup>2</sup>V<sup>−1</sup>s<sup>−1</sup>) und die besten Ein/Aus-Verhältnisse (bis über 10<sup>6</sup>) mit durch Vakuumsublimation aufgetragenen niedermolekularen Verbindungen erzielt, was zwar keine Taktfrequenzen für Computer-Prozessoren gestattet, aber für zahlreiche andere Anwendungen bereits ausreicht (Steuerung von Flüssigkristall-Displays, einfache Schalt- und Speicherelemente). Aus Röntgenbeugungsdaten ist bekannt, dass in diesen Materialien eine kristalline Ordnung vorliegt (im Unterschied zu den oben angesprochenen amorphen Halbleitern in LEDs und der Xerographie<sup>[2, 3]</sup>), welche für die hohe Leitfähigkeit im Kanal zwischen Source- und Drain-Elektrode entscheidend ist.<sup>[8]</sup>

Interessanterweise konnten während der vergangenen Jahre aber auch bei (undotierten<sup>[10]</sup>) polymeren Materialien zunehmend höhere Ladungsträgerbeweglichkeiten realisiert werden, obgleich deren Ordnungsgrad niedriger ist und deren Aufbringung unter weniger kontrollierten Bedingungen aus Lösung erfolgt. So gelang für Polythiophene eine Steigerung der Ladungsträgerbeweglichkeit von 10<sup>−5</sup> (im Jahr 1986) auf bis zu 0.1 cm<sup>2</sup>V<sup>−1</sup>s<sup>−1</sup> (1998).<sup>[9]</sup> Hierzu wurde zunächst die Löslichkeit und damit verbunden die Verarbeitbarkeit der Polymere durch Einführung von  $\beta$ -Alkylsubstituenten (**5**) verbessert und schließlich die supramolekulare Ordnung der Kettenmoleküle durch regioreguläre Anbringung dieser Substituenten an das Polymerrückgrat gesteigert (**6**).<sup>[8, 9]</sup> Durch die Regioregularität der  $\beta$ -Alkylsubstituenten in **6** entstehen hochgeordnete mikrokristalline Domänen, wodurch typische

Polymereigenschaften wie Verarbeitbarkeit mit flüssigkristallinen (Mikrophasensegregation) und kristallinen Ordnungselementen (Verzahnung der Alkylketten) in günstiger Weise kombiniert werden.<sup>[11]</sup>

Während sich somit bei den organischen p-Halbleitern viel getan hat, lag die Entwicklung organischer n-Halbleiter lange Zeit zurück, was einerseits in einem Mangel an elektronenarmen Polymeren, andererseits aber auch in theoretischen Voraussagen begründet sein dürfte, wonach n-leitende Radikalanionen generell instabil gegen atmosphärische Bedingungen sein sollten.<sup>[12]</sup> Dieser Sachverhalt wird in Abbildung 2 anhand der Redoxpotentiale einiger typischer elektronen-

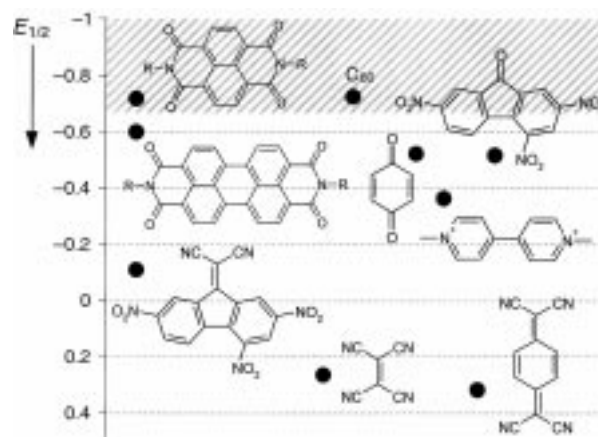
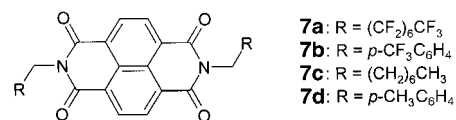


Abbildung 2. Redoxpotentiale  $E_{1/2}$  in V (gegen die Standardkalomel-elektrode SCE) potentiell n-halbleitender Materialien basierend auf cyclovoltammetrischen Untersuchungen in Lösung. Aus thermodynamischer Sicht liegt keines dieser Redoxpaare bei ausreichend hohem Potential, um zu stabilen n-halbleitenden Materialien unter Umgebungsbedingungen zu führen (Sauerstoffreduktion  $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$  bei  $E_{1/2} = +0.57$  V; Wasserreduktion  $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$  bei  $E_{1/2} = -0.66$  V, schraffierter Bereich).<sup>[12]</sup>

armer  $\pi$ -Systeme illustriert, deren Reduktion ausnahmslos unterhalb des Halbstufenpotentials von Sauerstoff erfolgt.<sup>[13]</sup> Daher sollten n-halbleitende Materialien aus thermodynamischer Sicht eigentlich nur unter Vakuumbedingungen oder in aufwändig gekapselten Bauelementen verwendbar sein.

Umso überraschender sind daher die kürzlich erschienenen Arbeiten von Katz und Mitarbeitern über die fluoridierte Substituenten enthaltenden Naphthalinbisimide **7a, b**, für die



n-Ladungsträgerbeweglichkeiten > 0.1 cm<sup>2</sup>V<sup>−1</sup>s<sup>−1</sup> und Ein/Aus-Verhältnisse > 10<sup>5</sup> sogar in Gegenwart von Sauerstoff gemessen wurden.<sup>[14]</sup> Diese Befunde wurden zunächst folgendermaßen erklärt:<sup>[14a]</sup> 1) Durch das über die Gate-Elektrode angelegte Feld werden Naphthalinbisimid-Radikalanionen erzeugt. 2) In der für den Ladungstransport verantwortlichen

Grenzschicht (vgl. Abbildung 1) liegen die Naphthalinbisimide günstig gepackt vor, woraus eine hohe laterale Ladungsträgerbeweglichkeit resultiert. 3) Die beachtliche Stabilität der Transistoren an Luft ist in einer dichten Packung der fluorierten Seitenketten begründet, die offenbar das Eindringen von Sauerstoff und Wasser in den n-leitenden Kanal verhindert. Die in Vergleichstudien untersuchten *N,N'*-Dialkyl- und -Dibenzyl-Naphthalinbisimide **7c, d** haben diese Fähigkeit nicht, obwohl für **7c** unter Ultrahochvakuumbedingungen sogar noch höhere n-Ladungsträgerbeweglichkeiten (bis zu  $0.16 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) gemessen wurden.

In zwei gerade erschienenen weiterführenden Arbeiten werden nun elektrochemische und kristallographische Untersuchungen an diesen Substanzen beschrieben, welche die ursprünglichen Schlussfolgerungen untermauern. So zeigen alle untersuchten Naphthalinbisimide in der Cyclovoltammetrie reversible Reduktionsprozesse, die für **7a** mit einem Potential von etwa  $-0.6 \text{ V}$  (gegen SCE) am höchsten liegen,<sup>[14b]</sup> und im Festkörper weisen alle untersuchten Einkristalle (**7a–c**) Schichtstrukturen auf,<sup>[14c]</sup> die für einen zweidimensionalen Ladungstransport geeignet scheinen („Fischgräten“-Anordnung, ähnlich wie bei Oligothiophenen<sup>[8]</sup>). Insbesondere bei **7a** sind diese Schichten durch dicht gepackte Perfluoralkylketten voneinander separiert, die als Barriere gegen die Diffusion von Sauerstoff in den n-leitenden Kanal fungieren. Für **7c, d** wurden weiterhin Leitfähigkeitsmessungen an kristallinen Proben in Abhängigkeit von der Temperatur durchgeführt, die eine Beschreibung des Ladungstransports im Halbleiterbandmodell bei Temperaturen  $< 300 \text{ K}$  nahelegen.<sup>[14c]</sup>

Außer bei diesen Naphthalinbisimiden wurden kürzlich auch bei perfluorierten Kupferphthalocyaninen,<sup>[15]</sup> Perylenbisimiden,<sup>[16]</sup> und  $\alpha, \alpha'$ -Diperfluorhexyl-substituiertem Sexithiophen<sup>[17]</sup> beachtlich hohe n-Ladungsträgerbeweglichkeiten beobachtet, sodass nunmehr recht unerwartet eine breitere Substanzvielfalt bei den n- als bei den p-halbleitenden niedermolekularen Materialien gegeben ist. Außerdem konnten Schön et al. basierend auf Einkristallen von Pentacen **1**<sup>[18a]</sup> und Sexithiophen **3a**<sup>[18b]</sup> bereits ambipolare FETs herstellen, in denen der organische Halbleiter je nach angelegter Gate-Spannung n- oder p-halbleitend wird. Nach diesen viel versprechenden Entwicklungen scheint es daher nur noch eine Frage der Zeit zu sein, bis auch n-halbleitende Polymere sowie massenproduzierte Chips realisiert werden, die von den Kosten- und Verarbeitungsvorteilen organischer gegenüber anorganischen Materialien profitieren.

- [1] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 578–580.
- [2] a) R. O. Loufty, A.-M. Hor, C.-K. Hsiao, G. Baranyi, P. Kazmaier, *Pure Appl. Chem.* **1988**, 60, 1047–1054; b) H. Bässler, *Adv. Mater.* **1993**, 5, 662–665.
- [3] a) U. Mitschke, P. Bäuerle, *J. Mater. Chem.* **2000**, 10, 1471–1507; b) A. Kraft, A. C. Grimsdale, A. B. Holmes, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 416–443; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 402–428.
- [4] Gängige TFTs enthalten amorphes Silicium als Halbleitermaterial (Ladungsträgerbeweglichkeit ungefähr  $0.5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ); höherwertige MOSFETs (=Metal Oxide Semiconductor FETs) basieren auf kristallinem Silicium, mit dem sehr viel höhere Ladungsträgerbeweglichkeiten und Taktfrequenzen möglich sind.
- [5] a) F. Garnier, R. Hajlaoui, A. Yassar, P. Srivastava, *Science* **1994**, 265, 1684–1686; b) Z. Bao, Y. Feng, A. Dodabalapur, V. R. Raju, A. J. Lovinger, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 1299–1301.
- [6] Vom niederländischen Elektronikkonzern Philips wurden bereits erste Display-Prototypen vorgestellt, bei denen nicht nur das LED-Display, sondern die gesamte Steuerelektronik aus organischen Materialien besteht, siehe D. de Leeuw, *Physics World* **1999**, 12(3), 31–34 und unter [www.research.philips.com](http://www.research.philips.com).
- [7] a) S. F. Nelson, Y.-Y. Lin, D. J. Gundlach, T. N. Jackson, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, 72, 1854–1856; b) J. H. Schön, S. Berg, C. Kloc, B. Batlogg, *Science* **2000**, 287, 1022–1023; c) H. Klauk, D. Gundlach, J. A. Nichols, C. D. Sheraw, M. Bonse, T. N. Jackson, *Solid State Technol.* **2000**, 43, 63–67.
- [8] a) F. Garnier in *Electronic Materials: The Oligomer Approach* (Hrsg.: K. Müllen, G. Wegner), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, S. 559–583; b) H. E. Katz, A. Dodabalapur, Z. Bao in *Handbook of Oligo- and Polythiophenes* (Hrsg.: D. Fichou), Wiley-VCH, Weinheim, **1999**, S. 459–489; c) G. Horowitz, *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 2021–2026.
- [9] a) Z. Bao, A. Dodabalapur, A. J. Lovinger, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, 69, 4108–4110; b) H. Sirringhaus, N. Tessler, R. H. Friend, *Science* **1998**, 280, 1741–1744.
- [10] Ein „Dotieren“ (=Oxidieren oder Reduzieren) ungeladener Polymere in den besser leitfähigen (d.h. metallischen) Zustand führt zu schlechten Ein/Aus-Verhältnissen, sodass die Steuerung der Transistoren durch die Steuerelektrode nicht mehr ausreichend gegeben ist.
- [11] a) H. Sirringhaus, P. J. Brown, R. H. Friend, M. M. Nielsen, K. Bechgaard, B. M. W. Langeveld-Voss, A. J. H. Spiering, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, P. Herwig, D. M. de Leeuw, *Nature* **1999**, 401, 685–688; b) zweidimensionale Schichten regioregulärer Poly(3-alkylthiophene) konnten kürzlich rastertunnelmikroskopisch strukturell charakterisiert werden; siehe: E. Mena-Osteritz, A. Meyer, B. M. W. Langeveld-Voss, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, P. Bäuerle, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 2792–2796; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 2680–2684.
- [12] D. M. Leeuw, M. M. J. Simenon, A. R. Brown, R. E. F. Einerhand, *Synth. Met.* **1997**, 87, 53–59.
- [13] Bei der Diskussion von Orbitalenergien auf Basis von cyclovoltammetrisch bestimmten Daten ist zu berücksichtigen, dass die Packung im Festkörper sowie Grenzflächeneffekte die Lage der Molekülorbitale erheblich beeinflussen können, weshalb in Lösung bestimmte Redoxpotentiale nur für eine grobe Abschätzung geeignet sind.
- [14] a) H. E. Katz, A. J. Lovinger, C. Kloc, T. Siegrist, Y.-Y. Lin, A. Dodabalapur, *Nature* **2000**, 404, 478–480; b) H. E. Katz, J. Johnson, A. J. Lovinger, W. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 7787–7792; c) H. E. Katz, T. Siegrist, J. H. Schön, C. Kloc, B. Batlogg, A. J. Lovinger, J. Johnson, *ChemPhysChem*, **2001**, 2, 167–172.
- [15] Z. Bao, A. J. Lovinger, J. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 207–208.
- [16] a) C. W. Stuijk, A. B. Sieval, J. E. J. Dakhorst, M. van Dijk, P. Kimkes, R. B. M. Koehorst, H. Donker, T. J. Schaafsma, S. J. Picken, A. M. van de Craats, J. M. Warman, H. Zuilhof, E. J. R. Sudhölter, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 11057–11066; b) F. Würthner, C. Thalacker, S. Diele, C. Tschierske, *Chem. Eur. J.*, im Druck.
- [17] a) A. Facchetti, A. Wang, T. J. Marks, H. Sirringhaus, Y. Deng, R. J. Friend, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **2000**, 83, 290–291; b) A. Facchetti, Y. Deng, A. Wang, Y. Koide, H. Sirringhaus, T. J. Marks, R. Friend, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 4721–4725; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 4547–4551.
- [18] a) J. H. Schön, S. Berg, C. Kloc, B. Batlogg, *Science* **2000**, 287, 1022–1023; b) J. H. Schön, A. Dodabalapur, C. Kloc, B. Batlogg, *Science* **2000**, 290, 963–965.