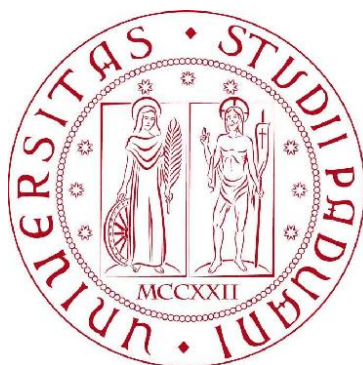


UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

FACOLTÀ DI INGEGNERIA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA DELL'INFORMAZIONE

CORSO DI LAUREA SPECIALISTICA IN INGEGNERIA ELETTRONICA



TESI DI LAUREA

STUDIO DELLA STABILITÀ DI TFT

ORGANICI

CON DIVERSE TECNICHE

DI INCAPSULAMENTO E

CRESCITA DEL PENTACENE

RELATORE: PROF. ANDREA CESTER

LAUREANDO: FILIPPO NALE

ANNO ACCADEMICO

2010-2011

Indice

INTRODUZIONE	V
SOMMARIO.....	VII
CAPITOLO 1: L'ELETTRONICA ORGANICA.....	1
1.2 LA CHIMICA DEL CARBONIO	4
1.2.1 IBRIDAZIONE DELL'ORBITALE ATOMICO	5
<i>IBRIDAZIONE SP³</i>	6
<i>IBRIDAZIONE SP²</i>	8
<i>IBRIDAZIONE SP</i>	9
1.3 SISTEMI CONIUGATI: ORBITALI MOLECOLARI E INTERMOLECOLARI	9
1.3.1 ORBITALI MOLECOLARI IN UN SISTEMA CONIUGATO	10
1.3.2 ORBITALI INTERMOLECOLARI IN UN SISTEMA CONIUGATO	12
1.4 MODELLI DI CONDUZIONE ELETTRICA NELLE MOLECOLE ORGANICHE.....	13
1.4.1 MODELLO A BANDE	14
1.4.2 MODELLO HOPPING	14
1.4.3 MODELLO MULTI TRAPPING AND RELEASE (MTR).....	17
1.4.4 MODELLO A SOGLIA DI MOBILITÀ.....	18
1.5 TRASPORTO DELLA CARICA E GAP ENERGETICI.....	19
1.6 CARATTERISTICHE DI UN BUON SEMICONDUOTTORE ORGANICO	20
CAPITOLO 2: THIN FILM TRANSISTOR ORGANICI	23
2.1 STRUTTURA DI UN OTFT	23
2.2 CARATTERISTICHE DI UN OTFT	24

2.2.1 TENSIONE DI ACCENSIONE.....	25
2.2.2 CARATTERISTICHE TENSIONE-CORRENTE.....	26
2.2.3 CONTATTI E LORO RESISTENZA	28
2.3 TFT A FILM ORGANICO IN PENTACENE	30
2.3.1 TECNICHE DI DEPOSIZIONE DEL PENTACENE.....	30
2.3.2 PRESTAZIONI	33

CAPITOLO 3: CARATTERIZZAZIONE DI OTFT

3.1 DISPOSITIVI ANALIZZATI	35
3.2 ANALISI I_D-V_{GS}	38
3.2.1 SETUP DI MISURA	38
3.2.1 PARAMETRI VALUTATI.....	38
3.2.2 ANALISI DEI RISULTATI.....	39
3.2.3 CONSIDERAZIONI	42
3.3 ANALISI C-V	44
3.3.1 SETUP DI MISURA	45
3.3.2 ANALISI DEI RISULTATI.....	47
3.3.3 CONCLUSIONI	47
3.4 EOT E PERMITTIVITÀ DEL PENTACENE.....	48

CAPITOLO 4: DEGRADAZIONE DEI TFT ORGANICI

4.1 TFT ORGANICI ANALIZZATI.....	52
4.1.1 TRANSISTOR “GOOD”	53
4.1.2 TRANSISTOR “LEAKAGE”.....	53
4.1.3 TRANSISTOR “ON”	54
4.2 CONFRONTO DI PARAMETRI RICAIVATI	55
4.3 INFLUENZA DEI TRATTAMENTI CON ACETONE E ALCOL ISOPROPILICO SULLE CARATTERISTICHE I_D-V_{GS}.....	60

CAPITOLO 5: EFFETTI DI STRESS OTTICI SU TFT ORGANICI.....

5.1 OTFT ANALIZZATI E SETUP DELL’ESPERIMENTO	64
5.1.1 FASE I: STRESS DI DISPOSITIVI DEI PAD J43PT30_2 E J43PT30_7.....	64
5.1.2 FASE II: STRESS DI DISPOSITIVI DEI PAD J52PT30_2, J52PT30_3, J52PT30_5, J53PT30_15 E J53PT30_18....	65

5.1.3 PARAMETRI PRESI IN CONSIDERAZIONE	67
5.2 ANALISI DEI RISULTATI RELATIVI ALLA PRIMA FASE DI STRESS	68
5.2.1 EFFETTI DEGLI IRRAGGIAMENTI SU DISPOSITIVI NUOVI (PASSO 1)	68
5.2.2 STABILITÀ DELLE MODIFICHE INDOTTE DAGLI IRRAGGIAMENTI	71
5.2.3 EFFETTI DI STRESS OTTICI SU DISPOSITIVI GIÀ IRRAGGIATI.....	72
5.2.4 ANALISI DELLA DEGRADAZIONE IN FUNZIONE DELL'ENERGIA DELLA RADIAZIONE.....	79
5.3 ANALISI DEI RISULTATI RELATIVI ALLA SECONDA FASE DI STRESS	81
5.3.1 J52PT30_2.....	81
5.3.2 J52PT30_3.....	82
5.3.3 J52PT30_5.....	84
5.3.4 J53PT30_15 E J53PT30_18	84
5.3.5 INFLUENZA DELLA TECNOLOGIA SUGLI EFFETTI DELL'IRRAGGIAMENTO	86
5.4 DISCUSSIONE DEI RISULTATI	88
5.4.1 DISPOSITIVI CON NANOPARTICELLE DI SILICIO (SiNP)	90
5.4.2 DISPOSITIVI HMDS IRRAGGIATI NEL VISIBILE.....	90
5.4.3 DISPOSITIVI HMDS IRRAGGIATI NEL VICINO UV	91
5.4.4 DISPOSITIVI INCAPSULATI.....	93
5.4.5 ALTRE CONSIDERAZIONI	94
<u>CONCLUSIONI.....</u>	<u>95</u>
<u>BIBLIOGRAFIA</u>	<u>99</u>

Introduzione

L'elettronica organica (anche conosciuta come “stampata” o “plastica”) ha iniziato a farsi strada nei laboratori di ricerca alla fine degli anni ottanta. Negli ultimi anni ha conosciuto un grosso sviluppo a livello internazionale. Alcune applicazioni sono già in commercio (come i display AMOLED nei telefoni cellulari) ed altre (E-Paper, celle solari DSC) sono già in fase avanzata di sperimentazione.

I dispositivi a semiconduttore organico utilizzano come elemento attivo non più un semiconduttore inorganico come il silicio o l'arseniuro di gallio, bensì una serie di materiali molecolari come polimeri coniugati o piccole molecole. L'optoelettronica organica è commercialmente attraente in quanto le sostanze attive, basate sui composti organici del carbonio, possiedono una potente combinazione di proprietà semiconduttive e di materiale, tra cui quelle di essere flessibili e facilmente depositabili su larghe aree. Questo può avvenire a **costi ridotti**, sia in soluzione liquida come veri e propri inchiostri o paste o attraverso semplici processi di evaporazione. È possibile quindi usare metodi tipici dell'industria della stampa, come la serigrafia o la stampa a getto di inchiostro per la fabbricazione di componenti elettronici.

Affinché questa nuova tecnologia si imponga è necessario tuttavia valutare e migliorare le caratteristiche dei componenti di base: le prestazioni degli OFET sono ancora lontane non solo da quelle che si ottengono con dispositivi in silicio (il transistor organico peraltro non sarà mai in grado di competere con il tradizionale mosfet), ma anche da quelle a cui si mira in quanto a efficienza e stabilità.

Il presente lavoro di tesi, svolto per la parte sperimentale presso il laboratorio MOSLAB del dipartimento di Ingegneria dell'Informazione dell'Università di Padova, ha due intenti:

- Caratterizzare e testare l'affidabilità di OTFT realizzati con tecniche innovative dai ricercatori dell'università di Bratislava.
- Valutare l'effetto di stress ottici su OTFT di prima generazione.

Ci si rende conto dell'importanza di tali test se si pensa che una delle più interessanti applicazioni degli OTFT sia l'impiego come pixel driver per display AMOLED, piuttosto che LCD: ebbene, la natura trasparente di uno schermo ha come conseguenza che gli OTFT saranno soggetti all'esposizione di radiazioni, anche UV, se i dispositivi sono usati all'esterno in presenza di luce solare. Diventa allora fondamentale capire se e come la loro incidenza degradi le prestazioni.

Sommario

L'elettronica organica poggia le sue fondamenta su molecole o polimeri in cui l'elemento principale è il carbonio. I meccanismi che consentono la formazione di tali molecole, la chimica che sta alla base del trasporto di carica, nei suddetti composti, sono descritti nel capitolo 1. Esso si conclude con la descrizione delle caratteristiche del *pentacene*, il semiconduttore organico che ad oggi si è imposto sugli altri per le peculiari proprietà.

Nel capitolo 2 si analizza il funzionamento del componente elementare della tecnologia organica, il *TFT organico*. Si compie un'analisi strutturale, a cui seguono le considerazioni sulle criticità che rendono ancora necessari sforzi sulla ricerca al fine di ottenere dispositivi affidabili e con caratteristiche tali da essere adoperati su prodotti di consumo.

Nel capitolo 3 si illustrano i risultati degli esperimenti di *caratterizzazione*, effettuati su TFT organici realizzati con diverse tecnologie (in cui il semiconduttore organico è pentacene): dopo una prima valutazione sulle caratteristiche I-V, si procede a ricavare parametri elettrici la cui analisi porta a fare considerazioni sulla effettiva qualità di ciascun dispositivo analizzato.

Si analizzano inoltre i comportamenti delle caratteristiche C-V a seconda della tecnologia, e da essi per ciascun modello tecnologico si ricava il valore di EOT (equivalent oxide thickness) del layer di ossido di silicio trattato.

Come detto, perché un componente possa essere usato all'interno di un circuito, deve garantire determinate prestazioni e una certa *affidabilità*: valutare la degradazione delle caratteristiche tensione-corrente e dei parametri elettrici introdotti al capitolo 3, è l'obiettivo del capitolo 4, osservando eventuali variazioni alla presenza o meno di incapsulante.

Si effettuano inoltre considerazioni sulle tecniche di asporto delle maschere di photoresist dopo trattamenti con acetone e alcol isopropilico.

Nel capitolo 5 si valutano gli effetti di *stress ottici* nell'infrarosso, nel visibile e fino al vicino UV, sulle caratteristiche elettriche dei TFT organici, valutando i diversi comportamenti a seconda dell'interfaccia ossido-semiconduttore organico, e se l'utilizzo di un incapsulante comporti effettivi vantaggi.

Capitolo 1: L'elettronica organica

Da oltre quarant'anni i semiconduttori *inorganici* (in silicio, ma talvolta anche in arseniuro di gallio, piuttosto che in germanio) sono i materiali alla base dei dispositivi elettronici. Tali materiali hanno caratterizzato la storia dell'elettronica dalla sua nascita.

Nell'ultimo ventennio la ricerca, oltre che concentrarsi sul miglioramento delle performance relative ai suddetti dispositivi, ha posto l'attenzione con interesse via via crescente sull'elettronica basata su semiconduttori *organici*, tanto da diventare sempre più una branca a sé stante dell'elettronica, quella che oggi comunemente prende il nome di "***elettronica organica***": essa è dunque quel ramo dell'elettronica che utilizza semiconduttori composti da molecole organiche. Per definizione una molecola si dice organica quando contiene al suo interno il carbonio (C).

Quali vantaggi può portare l'elettronica organica rispetto alla tradizionale?

- *Tecnologia*: i semiconduttori organici possono essere fabbricati a temperature relativamente basse, al contrario delle moderne tecnologie sul silicio che richiedono temperature anche superiori ai 1000°C. L'impiego di basse temperature riduce i problemi legati allo stress meccanico che il dispositivo è costretto a subire a causa dei diversi coefficienti di dilatazione termica dei materiali che lo compongono.
- *Versatilità*: le molecole organiche possono essere facilmente modificate chimicamente al fine di soddisfare determinate specifiche, si possono depositare su substrati di qualsiasi materiale, qualsiasi forma e qualsiasi dimensione a costi ragionevoli (anche su substrati flessibili come fogli polimerici)
- *Costi*: Le tecniche di deposizione in vuoto tradizionalmente usate con semiconduttori inorganici possono essere rimpiazzate con tecniche di deposizione in aria, o talvolta di stampa. Ciò rende i semiconduttori organici adatti a realizzazioni low-cost.

Tra gli aspetti più affascinanti che si intravedono ci sono quindi la possibilità di poter stampare questi dispositivi con una semplice stampante inkjet (con notevole risparmio di costi), nonché la possibilità di avere display completamente flessibili (fig 1.1), con una serie inimmaginabile di applicazioni (una su tutte gli e-paper).



Fig. 1.1 : un esempio di display flessibile

Gli sviluppi tecnologici uniti alle capacità di processare questi materiali “attivi” a basse temperature su grandi superfici su materiali quali plastica o carta, possono portare a nuove applicazioni e cambiare anche radicalmente i nostri usi quotidiani.

L’elettronica organica si candida a conquistare fette di mercato per quanto riguarda(fig. 1.2):

- *alimentazione*: pannelli fotovoltaici, batterie, celle a combustibile;
- *illuminazione*: con la possibilità di sostituire la maggior parte delle insegne fluorescenti e incandescenti con qualcosa che assorba meno energia e che possa essere applicato come carta da parati, con un maggior rispetto per l’ambiente;
- *calcolo e memoria*: per applicazioni dove i chip in silicio sono troppo costosi, delicati o ingombranti;
- *display* per dispositivi elettronici (anche flessibili), tabelloni pubblicitari, manifesti e insegne;
- altri componenti, dai sensori *RF-ID* (Radio Frequency Identification), ai laser stampati, fino ai rilevatori di luce.

Vi sono state in passato delle previsioni, talvolta troppo ottimistiche, ma oggi stime attendibili danno il 2020 come l'anno in cui il mercato organico sorpasserà quello del silicio, con un mercato di 300 miliardi di dollari, il doppio rispetto all'attuale mercato del chip in silicio.

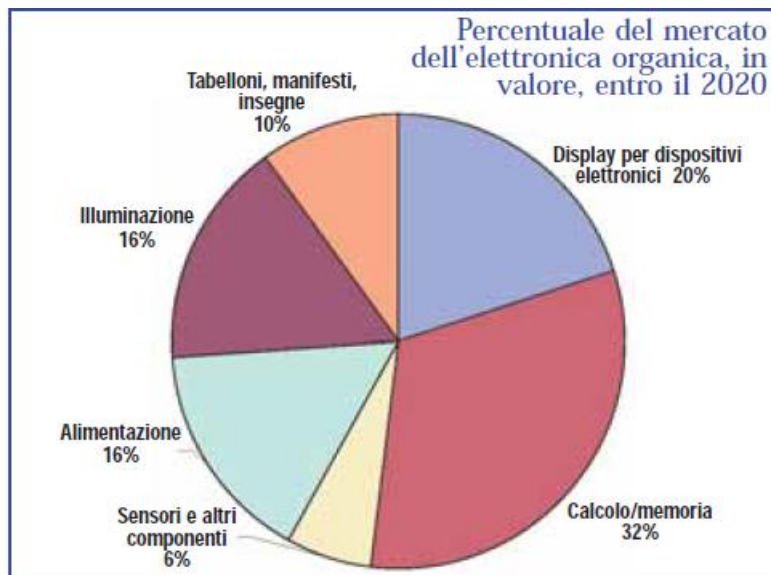


Fig. 1.2 : Il grafico illustra la ripartizione delle fette di mercato in cui sarà sfruttata l'elettronica organica nel 2020.

Gli ostacoli si sono spesso dimostrati più difficili da superare di quanto l'industria avesse previsto:

- *Prestazioni*: sebbene le proprietà dei dispositivi organici stiano migliorando velocemente, essi non raggiungeranno mai la velocità dei tradizionali dispositivi in silicio. Come vedremo in seguito, la conduzione è dominata dal trasporto dei polaroni per "hopping", che è molto lento. Inoltre le proprietà elettroniche e optoelettroniche sono fortemente anisotrope.
- *Stabilità e affidabilità*: la scarsa stabilità chimica tende a degradare le caratteristiche del dispositivo anche a temperatura ambiente, se non è mantenuto in ambiente idoneo, per esempio evitandone l'esposizione all'aria, poiché i materiali organici reagiscono facilmente con ossigeno e vapore acqueo.
- *Condizioni operative*: i materiali organici non possono lavorare a temperature elevate come invece si è soliti fare con il silicio.

- *Tecnologia*: i materiali organici tendono a crescere in strutture amorfe o al più policristalline e le proprietà elettroniche e optoelettroniche dipendono molto da morfologia, orientamento, contaminanti e uniformità degli strati organici.

Ciononostante, molti laboratori di ricerca in tutto il mondo stanno lavorando per far sì che questi problemi trovino soluzione nel più breve tempo possibile.

1.2 La chimica del carbonio

L'atomo di carbonio è un elemento che tende a legarsi con altri elementi quali idrogeno (H), ossigeno (O), azoto (N), oltre che con atomi di carbonio stesso; presenta sei elettroni, di cui due nell'orbitale più interno 1s, e quattro negli orbitali di valenza, due nell'orbitale 2s, uno in $2p_x$ e uno in $2p_y$.

Considerando la configurazione elettronica degli orbitali esterni del carbonio ($2s^2 2p^2$), ci si aspetterebbe che esso formi al massimo due legami, avendo solo due elettroni spaiati negli orbitali $2p$. In realtà, sappiamo dalla chimica elementare che salvo rarissime eccezioni (ad esempio CO o C_2), *il carbonio forma sempre quattro legami (tetravalenza del carbonio)*. Ciò deriva dal fatto che gli orbitali 2s e 2p hanno energie simili: uno dei due elettroni 2s può essere promosso con un modesto contributo energetico in un orbitale $2p$ vuoto (stato eccitato dell'atomo). La nuova configurazione elettronica esterna è ora $2s 2p^3$, con quattro elettroni spaiati, tale da giustificare la tetravalenza (fig 1.3).

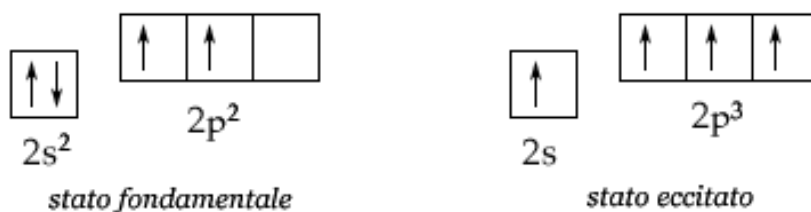


Fig. 1.3 : configurazione elettronica esterna dell'atomo di carbonio, a destra nello stato fondamentale, e a sinistra nello stato eccitato di tetravalenza.

Come detto, questo processo richiede ovviamente una spesa di energia (circa 96 kcal/mole)¹, ma è vantaggioso a livello di bilancio energetico se si considera che la formazione di due ulteriori legami libererà il doppio di energia: sperimentalmente è calcolato che si ottengono circa 200 kcal/mole nel caso di due legami C-H.

1.2.1 Ibridazione dell'orbitale atomico

La formazione di legami covalenti da parte dell'atomo di carbonio in stato di tetravalenza comporta il rilassamento degli orbitali in una nuova configurazione che tende a ridurre l'energia complessiva del sistema; tale meccanismo assume il nome di *ibridazione degli orbitali* atomici.

L'orbitale atomico e l'orbitale molecolare associato al legame covalente sono regioni elettricamente cariche dello spazio, e ciascuna zona tende ad orientarsi in modo tale da garantire che:

- le distanze reciproche tra i nuclei siano massime
- la repulsione sia minima
- il contenuto di energia sia minimo

La teoria dell'ibridazione propone quindi che dalla sovrapposizione di orbitali atomici energeticamente vicini nascano altrettanti orbitali ibridi, ma che questi siano anche isoenergetici.

Nella fattispecie dell'atomo di carbonio, questo può dar luogo a tre diversi tipi di ibridazione tra gli orbitali s e p, e si differenziano in base al numero di orbitali p che concorrono al processo stesso:

- ibridazione sp^3
- ibridazione sp^2
- ibridazione sp

¹ Gli orbitali p si trovano ad un livello energetico superiore rispetto agli s.

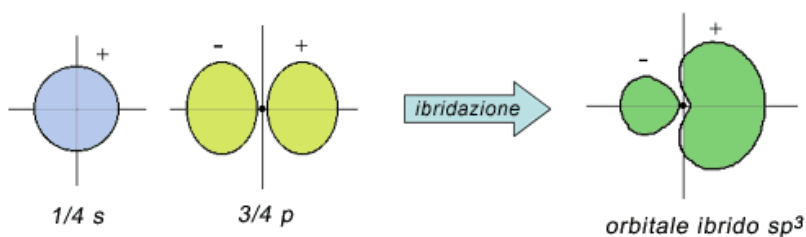


Fig. 1.4 :Formazione di un orbitale ibrido sp^3 . Quello rappresentato in figura è il corretto contorno della densità di probabilità elettronica di un orbitale ibrido sp^3 del carbonio. Spesso, quando si rappresentano gli orbitali ibridi si tende ad allungarli per metterne in evidenza la direzionalità lungo un asse. I segni + e - indicano il segno delle ψ e non cariche elettriche.

Ibridazione sp^3

Nell'ibridazione sp^3 tutti e quattro gli orbitali di tetravalenza, quindi tutti e tre gli orbitali $2p$, concorrono a formare quattro nuovi orbitali, detti *ibridi sp^3* , tutti equivalenti fra loro, ciascuno dei quali contiene per un quarto le caratteristiche dell'orbitale s e per tre quarti quelle degli orbitali p . La forma di un orbitale ibrido sp^3 è simile a quella di un orbitale p , ma le dimensioni dei due "lobi" sono molto diverse(fig. 1.4-1.5).

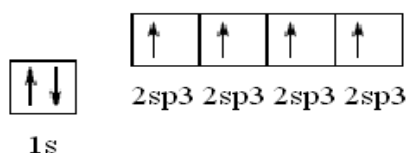


Fig. 1.5 : nuova struttura elettronica del carbonio

Allo scopo di minimizzare la repulsione elettrostatica fra le nubi elettroniche gli orbitali si dispongono nello spazio alla massima distanza l'uno dall'altro, perciò gli orbitali ibridi sp^3 si orientano secondo una geometria **tetraedrica**, ovvero formando fra loro angoli di $109^\circ 28'$ (fig. 1.6).

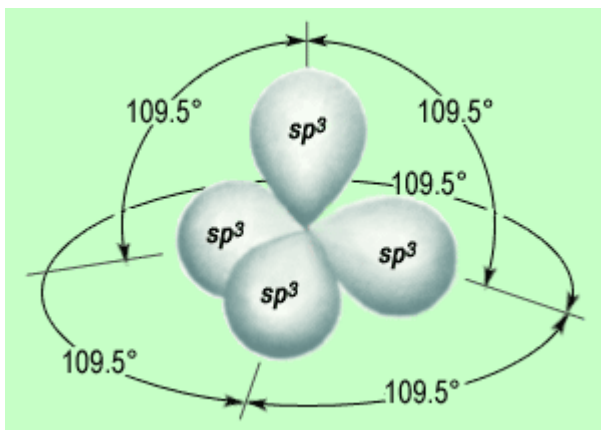


Fig. 1.6 :Orbitali ibridi sp^3

Ciascuno degli orbitali ibridi può formare un legame σ con un orbitale atomico di un altro atomo, purché i due si trovino diretti lungo l'asse di legame. Nel caso della molecola del metano CH_4 (fig. 1.7), il più semplice degli idrocarburi, ciascun orbitale ibrido sp^3 forma una coppia di orbitali molecolari, con diversi valori di energia, detti σ e σ^* .

L'orbitale molecolare di legame σ possiede un livello energetico inferiore rispetto all'orbitale di antilegame σ^* , e ha energia inferiore rispetto agli orbitali atomici di partenza. Nel caso della molecola di metano ognuno dei quattro orbitali ibridi sp^3 dell'atomo di carbonio, insieme ad un atomo di idrogeno, forma un nuovo legame molecolare.

Quando due atomi di carbonio vengono ad affiancarsi tra loro nasce un legame singolo C-C. Infatti due orbitali sp^3 (uno per ciascun atomo di carbonio) si sovrappongono dando luogo ad un legame molecolare σ - σ^* , e i due elettroni di legame si collocano nell'orbitale σ a energia più bassa.

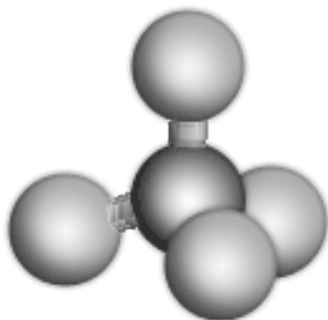


Fig. 1.7 : molecola del metano: l'atomo di carbonio, al centro, forma quattro legami con altrettanti atomi di idrogeno e ogni angolo di legame H-C-H è circa 109.5° .

Ibridazione sp^2

L'ibridazione sp^3 non è l'unica possibilità del carbonio di ibridare i suoi quattro orbitali atomici; oltre a questa, ve ne sono altri due tipi: sp^2 e sp .

Nell'ibridazione sp^2 , vengono ibridati l'orbitale $2s$ e solo due orbitali $2p$, ovvero $2p_x$ e $2p_y$. Si formano così tre orbitali ibridi isoenergetici, che si dispongono su un piano con angoli di 120° l'uno dall'altro.

Perpendicolarmente al piano sul quale giacciono gli orbitali ibridi si trova l'orbitale $2p_z$, che non partecipa all'ibridazione (fig. 1.8).

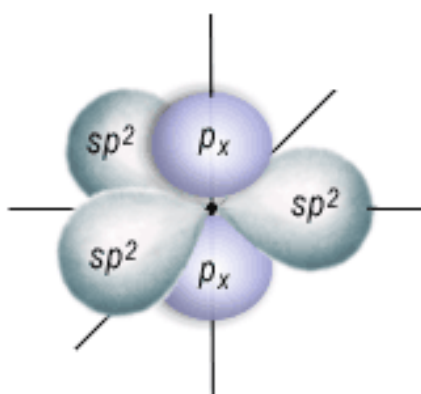


Fig. 1.8 : ibridazione sp^2 ; si nota al centro l'orbitale $2p$ non ibridato.

I tre orbitali ibridi complanari formano legami σ , mentre l'orbitale $2p$ non ibridato quando si sovrappone lateralmente con un orbitale p puro di un altro atomo forma un legame π (fig. 1.9). L'ibridazione sp^2 è tipica dei composti contenenti un doppio legame come ad esempio $C=C$, $C=O$ o $C=N$.

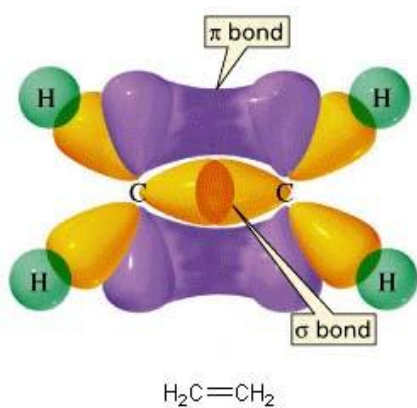


Fig. 1.9 : la molecola di etilene; ciascun atomo di carbonio forma un legame con due idrogeni mediante due dei tre orbitali ibridi sp^2 , mentre il terzo e l'orbitale $2p_z$ formano il doppio legame $C=C$ complanare con i precedenti legami.

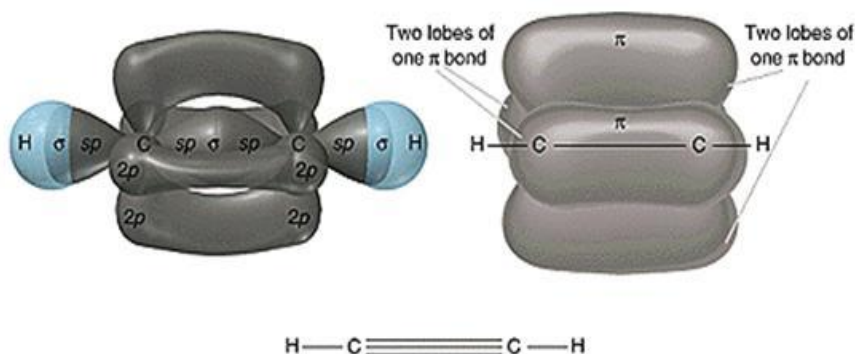


Fig. 1.10 : formazione di un triplo legame tra due atomi di carbonio; esso è costituito da un legame σ e da due legami π .

Ibridazione sp

L'ultimo tipo di ibridazione è quella chiamata sp . In questo caso solo l'orbitale $2s$ e un orbitale $2p$ sono ibridati, generando due orbitali ibridi isoenergetici, orientati in direzioni opposte lungo una linea retta. I due rimanenti orbitali $2p$ puri si dispongono ortogonalmente l'uno rispetto all'altro e rispetto all'asse degli ibridi sp .

Due atomi di carbonio con ibridazione sp possono legarsi formando un triplo legame. Il legame σ si forma dalla sovrapposizione di due orbitali sp diretti lungo l'asse di legame, mentre i due legami π si formano dalla sovrapposizione laterale di coppie di orbitali p puri paralleli (fig. 1.10). Il triplo legame carbonio-carbonio è il gruppo funzionale caratteristico degli idrocarburi chiamati **alchini**.

1.3 Sistemi coniugati: orbitali molecolari e intermolecolari

Un sistema coniugato è costituito da una catena, più o meno lunga, di atomi di carbonio, che sono uniti tra loro da legami alterni, covalenti e singoli.

In questo tipo di sistemi, gli orbitali p che concorrono alla formazione dei legami doppi hanno la tendenza ad estendersi su tutta la molecola formando così degli orbitali molecolari. Questi orbitali molecolari possiedono molteplici livelli energetici e sono in grado di accogliere tutti gli elettroni che quindi vengono a trovarsi nella condizione di completa delocalizzazione su tutta la molecola coniugata o anello. Detti elettroni non appartengono più ad un singolo atomo o legame ma in senso più generale appartengono a tutto il gruppo poiché sono liberi di muoversi lungo tutta la catena, dando luogo al cosiddetto processo di risonanza (fig. 1.11).

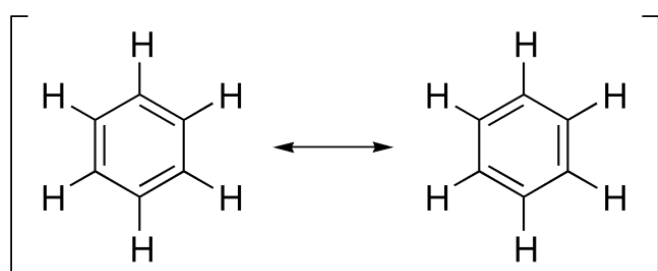
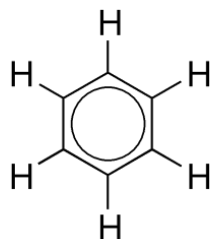


Fig. 1.11 : Risonanza della molecola di benzene C_6H_6 .



Risulta quindi evidente che un sistema coniugato sia un sistema energeticamente più stabile, ovvero tale da favorire la dispersione della carica elettrica e una maggiore delocalizzazione degli elettroni.

1.3.1 Orbitali molecolari in un sistema coniugato

Il poliacetilene $[C_2H_2]_n$, come del resto il benzene C_6H_6 (fig. 1.11), sono quindi sistemi coniugati costituiti da catene polimeriche formati da $2N$ atomi di carbonio. Da ciò si ricava che ad esempio nel caso del benzene il sistema sia composto da 6 atomi di carbonio, e $2N$ legami, di cui N legami doppi e N legami singoli che si alternano uno ad uno. Come detto i

legami singoli C-C danno luogo a due orbitali molecolari σ - σ^* . Gli N legami doppi sono invece dati da N legami σ - σ^* e N legami π - π^* , dove questi ultimi hanno origine dai 2N orbitali p rimasti non ibridati, uno per ogni atomo di carbonio.

Nello specifico gli orbitali π hanno energia superiore agli orbitali σ , che risultano essere quelli maggiormente localizzati tra i due atomi di legame, ma inferiore agli orbitali atomici p di origine, e tendono ad avere livelli energetici molto simili tra loro. Allo stesso modo gli orbitali molecolari π^* possiedono energia inferiore agli orbitali di antilegame σ^* ma comunque superiore a quella degli orbitali atomici p di partenza.

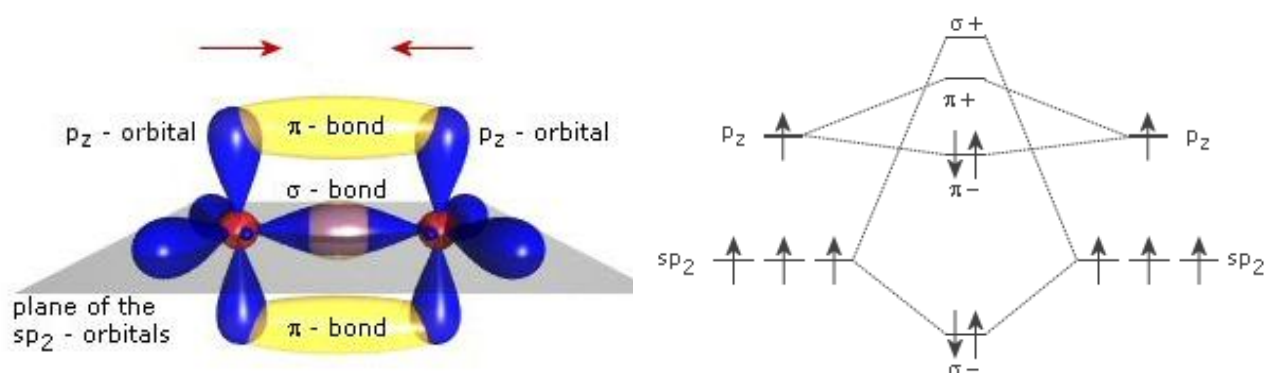


Fig. 1.12 : Molecola di etene o etilene C_2H_4 , con la formazione di un doppio legame; nel diagramma a destra si può notare la distribuzione degli elettroni negli orbitali molecolari.

Con l'aumentare del numero di atomi di carbonio che concorrono alla formazione della catena polimerica si ha un pari aumento del numero di orbitali π - π^* , con la formazione di due veri e propri gruppi di livelli energetici. Si definisce allora HOMO (Highest-Occupied-Molecular-Orbital) l'orbitale molecolare a più alta energia che contiene un elettrone a 0°K, e LUMO (Lowest-Unoccupied-Molecular-Orbital) l'orbitale molecolare a più bassa energia che non contiene alcun elettrone a 0°K. Con l'aumentare del numero N di atomi di carbonio il band gap che esiste tra HOMO e LUMO ha la tendenza a calare sempre più, fino al limite teorico, e non verificato, dell'annullamento del gap di energia proibita.

1.3.2 Orbitali intermolecolari in un sistema coniugato

Analogamente a quanto accade nell'iterazione tra due atomi, ad esempio C-C, dal contatto tra due molecole coniugate, e nello specifico dalla parziale sovrapposizione dei loro orbitali molecolari, nasce una struttura più complessa detta orbitale intermolecolare.

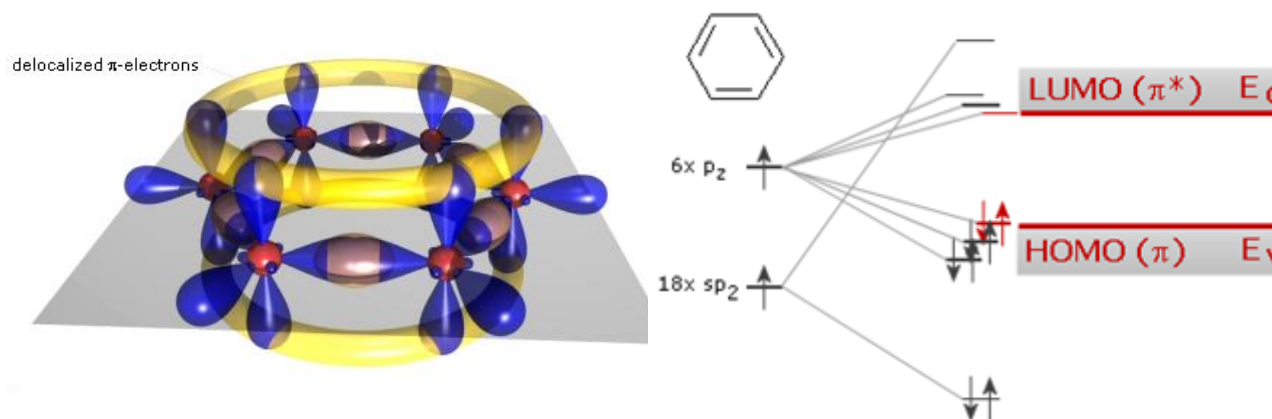


Fig. 1.13 : Molecola di benzene. Nel diagramma a destra si può notare la distribuzione degli elettroni negli orbitali molecolari, e con l'addensarsi di orbitali π la formazione di due bande di energia e di un band gap.

Analogamente alla comparsa degli orbitali intermolecolari, nel caso in cui si formino delle catene di molecole coniugate, gli orbitali π - π^* hanno la tendenza a suddividersi in una successione di livelli energetici tra loro molto vicini. Qualora il numero di molecole tendesse all'infinito nascerebbero così due vere e proprie bande di energia: la banda che ha origine dal livello HOMO è detta *banda di trasporto delle lacune o banda occupata*, mentre la banda che nasce dal livello LUMO è detta *banda di trasporto degli elettroni o banda non occupata*.

La distanza intermolecolare, come è lecito supporre, è superiore rispetto alla distanza che esiste tra due atomi uniti da un legame covalente, e le molecole sono principalmente legate tra loro grazie a interazioni dipolo-dipolo o alle forze di Van der Waals che sono anch'esse meno forti di un legame covalente. La maggior distanza tra le molecole, e quindi la minore sovrapposizione degli orbitali molecolari, ha come conseguenza un minor grado di delocalizzazione degli elettroni su tutto il gruppo di molecole rispetto a ciò che avviene

nella singola molecola coniugata. La minore delocalizzazione degli elettroni ha come conseguenza diretta il fatto che l'ampiezza delle bande HOMO e LUMO è circa 1eV poiché i livelli energetici risultano essere molto vicini tra loro, e risulta essere molto piccola rispetto ai 20eV propri dei reticoli inorganici.

Nelle molecole organiche il grado di sovrapposizione degli orbitali molecolari e la direzione reciproca delle molecole stesse rivestono quindi un'importanza notevole. Maggiore è la sovrapposizione degli orbitali molecolari, maggiore risulta infatti la forza del legame intermolecolare, e maggiore è la delocalizzazione degli elettroni su tutto il gruppo di molecole, con un conseguente aumento dell'ampiezza delle bande HOMO e LUMO per il trasporto di lacune e elettroni.

1.4 Modelli di conduzione elettrica nelle molecole organiche

Il paragrafo precedente ha introdotto i concetti di coniugazione delle molecole e degli orbitali molecolari e intermolecolari. Unitamente ai concetti citati, il tasso di sovrapposizione degli orbitali e di delocalizzazione degli elettroni sulla molecola o sul gruppo di molecole, porta a determinare due fenomeni fondamentali di conduzione di carica nei film di molecole organiche: il *trasporto intramolecolare* e il *trasporto intermolecolare*. Come è intuibile nel primo caso, supposto che la molecola sia coniugata, il trasporto della carica è rapido poiché si ha la completa delocalizzazione dell'elettrone. Nel secondo caso, ovvero nel caso del trasporto di carica da una molecola all'altra, il fenomeno è in generale più lento poiché è fortemente influenzato dalla reciproca direzione delle molecole in questione. Al variare della posizione reciproca delle molecole varia infatti il tasso di sovrapposizione degli orbitali intermolecolari e quindi la forza del legame tra le stesse; maggiore è il grado di sovrapposizione degli orbitali e maggiore risulta essere la delocalizzazione degli elettroni sul gruppo di molecole favorendo così il trasporto della carica. Risulta allora intuibile come una struttura intermolecolare regolare, periodica, continua e compatta possa favorire un trasporto di carica più efficiente all'interno del film di molecole.

Per quanto il trasferimento di carica avvenga fondamentalmente sempre per deriva e diffusione, in un semiconduttore organico il trasporto della carica non è affidato ad un

singolo fenomeno fisico, ma si ritiene probabile che prenda forma da una concomitanza di meccanismi che concorrono al trasporto della carica in diverse condizioni operative.

1.4.1 Modello a bande

Il modello a bande se riferito ai semiconduttori inorganici prevede l'esistenza di una banda di valenza, di una banda di conduzione e di una banda di energia proibita o energy gap. Nella fattispecie il trasporto della carica è vincolato principalmente dalla frequenza degli urti con gli altri portatori e con i fononi, e dalle vibrazioni molecolari che compaiono con l'aumentare della temperatura.

In questo tipo di semiconduttori, ad esempio nel silicio, il modello a bande risulta valido poiché il libero cammino medio degli elettroni nel reticolo cristallino è di 5-6nm a fronte di una costante reticolare inferiore a 1nm. Ciò significa che il portatore di carica permane all'interno di una cella elementare del reticolo per un tempo sensibilmente inferiore rispetto al tempo di rilassamento del reticolo. La molecola e i suoi orbitali non risentono allora di alcuna perturbazione di energia potenziale che deriva dal transito del portatore, e la struttura non ha quindi la necessità di rilassarsi, ma permane nello stato di quiete.

Nei semiconduttori organici, come accennato precedentemente, si può effettuare una sorta di parallelismo tra banda di valenza e HOMO (Highest-Occupied-Molecular-Orbital) e tra banda di conduzione e LUMO (Lowest-Unoccupied-Molecular-Orbital). Per quanto la struttura dei film organici possa essere regolare, periodica e compatta, e con un buon grado di sovrapposizione degli orbitali intermolecolari, la costante reticolare risulta essere di più di qualche nm, e quindi confrontabile con il libero cammino medio degli elettroni. In generale si può affermare che il modello a bande non risulta però applicabile in buona parte delle condizioni operative, ad eccezione fatta del comportamento a basse temperature. Con il calare della temperatura operativa infatti i moti vibrazionali del reticolo risultano rallentati, e conseguentemente risulta rallentato il tempo di rilassamento del reticolo.

1.4.2 Modello Hopping

In netta opposizione con quanto assunto dal modello a bande, il modello hopping sostiene che per una molecola possa essere più conveniente distorcersi in uno stato ionizzato, supposto che il costo della distorsione sia compensato da una riduzione dell'energia

complessiva dello stato. Analogamente, per un polimero organico può essere conveniente *localizzare la carica*, provocando una distorsione locale del polimero stesso.

Il modello hopping prevede allora che il portatore di carica permanga all'interno della molecola per un tempo sufficiente a polarizzare la molecola e deformare il reticolo. I portatori restano quindi all'interno della molecola in stati energetici ben definiti e spazialmente localizzati, e ciò è spiegato dalla teoria del legame intermolecolare, secondo cui nei polimeri organici non è possibile una perfetta delocalizzazione degli elettroni a causa di una non completa sovrapposizione degli orbitali intermolecolari. Questi stati energetici localizzati sono distribuiti lungo il reticolo in modo uniforme, quasi a formare una banda continua di energia. Con l'apporto di una piccola differenza di potenziale, il portatore può allora spostarsi da uno di questi stati ad uno vicino in virtù del piccolo salto energetico che li separa.

Questa carica localizzata è chiamata, nel linguaggio della fisica della materia condensata, *polarone*. La nomenclatura viene dallo studio dei cristalli ionici, dove possono esistere deformazioni geometriche intorno a portatori di carica, di cui è un esempio quello degli ossidi dei metalli di transizione. Analogamente alla distorsione di Peierls², la distorsione del polimero intorno alla carica è la manifestazione di un accoppiamento vibronico o elettrone-fonone. Dal punto di vista chimico, il polarone è semplicemente un radicale ione con spin $\frac{1}{2}$ associato ad una distorsione del polimero, ma questa definizione meglio si adatta agli oligomeri. Un effetto molto importante della localizzazione degli stati nel gap è il cambiamento sostanziale dello spettro di assorbimento e del colore del materiale. Il polarone, come detto, è allora un portatore di carica che si manifesta con una localizzazione della carica nell'energy-gap in una regione della catena polimerica caratterizzata da una deformazione. Il cambiamento di geometria è caratterizzato dalla permutazione dell'alternanza fra doppi C=C e singoli C-C su una certa regione di catena.

Il polarone nello spostarsi da una molecola all'altra, saltando uno stato all'altro (hopping), deve superare una barriera di potenziale, e ciò avviene in modo differente a seconda della temperatura.

² Distorsione di Peierls: per ogni banda parzialmente occupata vi è, in via di principio, una deformazione che può abbassare l'energia del sistema. Si può affermare che un riempimento parziale porti ad un accoppiamento elettrone-fonone che apre un gap in corrispondenza del livello di Fermi.

Nel modello hopping, ad alte temperature, il trasporto della carica è attivato termicamente dai fononi, che possiedono sufficiente energia da cedere al portatore. Ciò è in evidente contrasto con quanto assunto dal modello a bande, il quale non risulta essere valido ad alte temperature se applicato ad un semiconduttore organico. A basse temperature invece il trasporto della carica non viene più favorito dai fononi, ma avviene principalmente per effetto tunnel³.

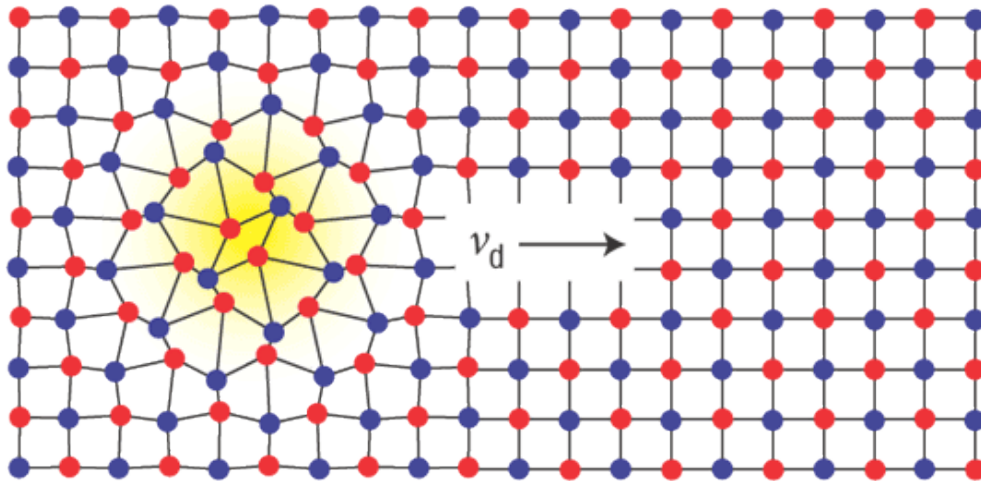


Fig. 1.14 : Il polarone (in giallo) è un portatore di carica a cui è associata una distorsione del reticolo. Qualora venisse applicata una differenza di potenziale il polarone acquisisce una certa velocità di drift, come gli elettroni.

³L'effetto tunnel è un effetto quanto-meccanico che permette una transizione ad uno stato impedita dalla meccanica classica. Nella meccanica classica la legge di conservazione dell'energia impone che una particella non possa superare un ostacolo (barriera) se non ha l'energia necessaria per farlo. Questo corrisponde al fatto intuitivo che, per far risalire un dislivello ad un corpo, è necessario imprimergli una certa velocità ovvero cedergli dell'energia. La meccanica quantistica invece prevede che una particella abbia una probabilità, piccola ma finita, di attraversare spontaneamente una barriera arbitrariamente alta. Infatti, applicando i postulati della meccanica quantistica al caso di una barriera di potenziale in una dimensione, si ottiene che la soluzione dell'equazione di Schrödinger all'interno della barriera è rappresentata da una funzione esponenziale decrescente. Dato che le funzioni esponenziali non raggiungono mai il valore di zero si ottiene che esiste una piccola probabilità che la particella si trovi dall'altra parte della barriera dopo un certo tempo t .

1.4.3 Modello Multi Trapping and Release (MTR)

Il modello di trasporto di carica MTR, basandosi sul modello a bande, parte dal presupposto che vi sia una banda di conduzione e una banda di valenza; tale assunto è sicuramente veritiero nel caso dei semiconduttori inorganici, e come detto nella trattazione del modello a bande, meno corrispondente a verità nel caso di semiconduttori organici. Il modello MTR assume dunque che il trasporto della carica in semiconduttore avvenga in tre fasi principali: trasporto, intrappolamento e rilascio della carica. Assumendo che sia le bande di conduzione che di valenza, siano composte da livelli energetici completamente delocalizzati, il trasporto della carica viene limitato dalla presenza di una serie di trappole, cioè dei livelli energetici localizzati, poste appena al di sotto della banda di conduzione, o poco al di sopra di quella di valenza. Questi livelli energetici localizzati, o trappole, sono dovuti alla presenza di difetti, impurità e ai bordi grano.

I portatori che vengono intrappolati durante la loro transizione vengono poi rilasciati termicamente dalle trappole dopo un certo *tempo di emissione* (fig. 1.15), che come intuibile dipende sia dalla temperatura che dall'ampiezza del salto energetico che divide la trappola dalla banda di conduzione. La temperatura influenza in modo sensibile la mobilità dei portatori, poiché le vibrazioni reticolari favoriscono il rilascio dalle trappole.

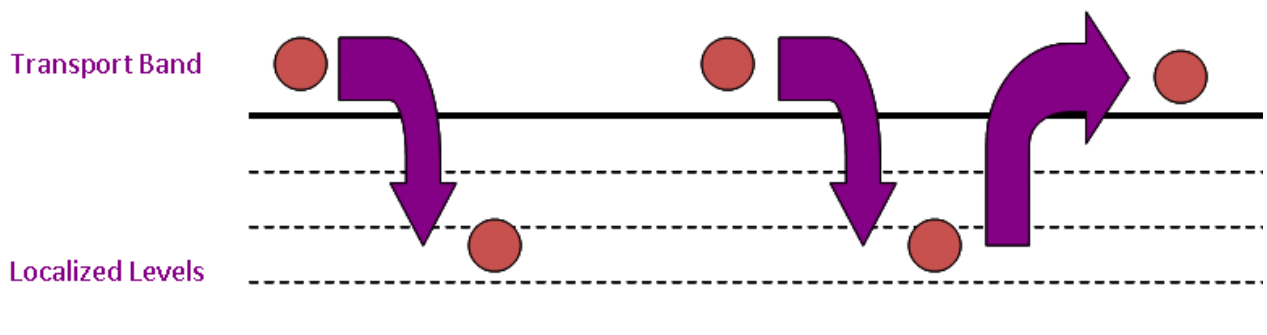


Fig. 1.15 :schema di funzionamento del modello di trasporto di carica MTR (Multi Trapping and Release).

Il modello MTR è valido nel caso dei semiconduttori inorganici, poiché assume che la distribuzione delle trappole, cioè dei livelli localizzati, sia uniforme. La natura policristallina dei semiconduttori inorganici non garantisce questa uniformità, poiché i

difetti sono maggiormente concentrati nei bordi dei microcristalli che compongono il film. Tenendo conto allora della natura policristallina del materiale, il modello MTR è stato adattato ai semiconduttori organici in base alla distribuzione energetica e spaziale delle trappole, ottenendo risultati soddisfacenti.

1.4.4 Modello a soglia di mobilità

Un modello simile all'MTR è il *modello a soglia di mobilità* (fig. 1.16), che tenendo conto della forma, orientamento e dimensione dei grani del materiale organico policristallino, assume come la banda HOMO (e viceversa nel LUMO) sia divisa in due parti.

All'interno della banda esiste un livello energetico E_0 che divide i livelli energetici in due gruppi: i livelli energetici con energia inferiore alla soglia E_0 garantiscono una certa mobilità μ_0 , e sono quindi stati delocalizzati; i livelli energetici che diversamente possiedono energia superiore alla soglia hanno mobilità nulla, e sono quindi livelli localizzati che, come nel MTR, corrispondono ai difetti o ai bordi dei microcristalli.

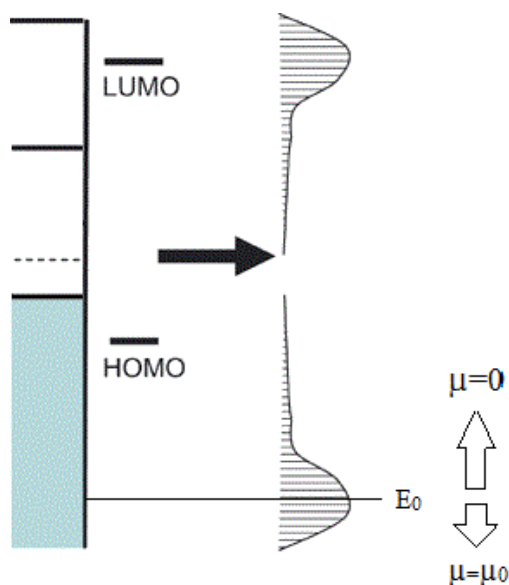


Fig. 1.16 :schema del modello a soglia di mobilità.

1.5 Trasporto della carica e gap energetici

In un semiconduttore organico il trasporto della carica avviene allora tramite lo spostamento di polaroni, che comportano lo spostamento di un portatore e della deformazione reticolare ad esso associata, da una molecola all'altra lungo la catena. Il livello energetico ad esso associato è allora determinato da tutta la catena molecolare, e si associa dunque ad un livello energetico di trasporto della carica composto sostanzialmente da stati delocalizzati. Esiste dunque un *gap di trasporto* che divide il livello energetico di trasporto degli elettroni, e quello di trasporto delle lacune.

L'assorbimento di un fotone o di un fonone dà invece luogo alla formazione di una *quasiparticella* chiamata *eccitone*. A seguito dell'urto con un fotone o con un fonone, un elettrone di valenza può essere promosso ad un livello energetico superiore, ma in genere rimane legato alla lacuna cui era associato tramite la forza elettrostatica Coulombiana. Dopo che la formazione dell'eccitone ha avuto luogo, gli elettroni negli orbitali di legame π tendono a ridistribuirsi negli orbitali di antilegame π^* , noti come orbitali di antilegame in quanto tendono a destabilizzare la molecola. In seguito a tale redistribuzione la molecola comunque non si dissocia, in virtù della presenza dei forti legami σ che ne preservano la stabilità, ma si rilassa in seguito alla variazione dello stato energetico, incrementando in tal modo le lunghezze di legame.

Le energie di legame degli eccitoni dipendono in modo preponderante dalle proprietà dielettriche del materiale e dalla struttura a bande portando così alla seguente distinzione. Nel caso in cui le bande sono ampie e l'attrazione elettrone-lacuna è bassa si hanno eccitoni spazialmente diffusi, detti *eccitoni Wannier-Mott*. Questi sono eccitoni a bassa energia, tipici di semiconduttori inorganici con un alto tasso di portatori e con una elevata costante dielettrica che riduce sia il campo elettrico che l'energia elettrostatica. In virtù di ciò la carica libera, ridistribuendosi, crea una sorta di schermatura elettrostatica che diminuisce la forza Coulombiana che lega tra loro elettrone e lacuna. Per questo motivo l'eccitone Wannier-Mott è anche detto eccitone di trasporto.

Quando invece sia l'elettrone eccitato che la lacuna associata ad esso rimangono confinati sull'atomo, o sul gruppo di atomi cui appartengono, la coppia elettrone-lacuna è fortemente legata, e si parla di *eccitone Frenkel*. Questo tipo di eccitone è tipico di materiali, come quelli organici, poveri di portatori e con bassa costante dielettrica. L'effetto di schermatura

elettrostatica tra elettrone e lacuna viene meno per la bassa concentrazione di portatori, ed il legame assume un'energia molto elevata.

Il fatto che in un materiale organico la generazione di una coppia elettrone-lacuna corrisponda alla formazione di un eccitone Frenkel, corrisponde dunque alla localizzazione della coppia all'interno di una singola molecola. Ciò rende necessario fornire dell'energia aggiuntiva per poter rompere il legame tra elettrone e lacuna, scindere la coppia e portare l'elettrone nella banda di trasporto. Nei semiconduttori organici sono presenti dunque due tipi di gap energetici; il primo, già illustrato precedentemente, è il gap energetico di trasporto, mentre il secondo che è legato alla formazione degli eccitoni Frenkel è detto *gap ottico*, ed è legato a degli stati energetici vincolati alle singole molecole.

1.6 Caratteristiche di un buon semiconduttore organico

Quanto visto finora ci porta a fare delle considerazioni sui requisiti di un buon semiconduttore organico:

- Le molecole devono essere abbastanza lunghe, in modo da consentire un elevato grado di coniugazione. Sono da preferire quindi molecole in cui la lunghezza lungo uno dei tre assi è dominante.
- Le molecole devono essere "rigide", in modo che gli atomi o gruppi sostituenti non ruotino attorno all'asse principale. Ciò permette di assemblare le molecole in modo più compatto e regolare.
- La crescita deve avvenire con una struttura che sia regolare, in modo da avere una struttura che sia policristallina e talvolta anche cristallina.

Le caratteristiche elencate sono state individuate in diverse molecole, oligomeri e polimeri organici, sulle cui proprietà il lavoro di ricerca è sostenuto con fervore. Ad oggi si è imposto sugli altri il *pentacene* ($C_{22}H_{14}$). È una molecola planare formata da 5 anelli di benzene π coniugati, che sublima a 544K a pressione atmosferica. Murilo et al. [47] hanno calcolato che la riduzione di energia che si ha quando si passa da una molecola isolata ad un cristallo di pentacene è di 1.3eV/molecola, contro i circa 5eV/atomo che si ha generalmente nei cristalli inorganici. Questo è dovuto ai deboli legami che tengono insieme le molecole ed è uno dei motivi per cui i cristalli organici necessitano di temperature di crescita inferiori

rispetto ai semiconduttori inorganici (temperature troppo elevate non permetterebbero alle molecole di aggregarsi). La crescita di un monocristallo di pentacene da fase vapore porta ad una riduzione del 3% della cella unitaria rispetto alla stessa di un cristallo cresciuto da fase liquida. Appare chiaro quindi che la tecnica di crescita rivesta un ruolo cruciale nel polimorfismo con cui si presenta il cristallo di pentacene: le molecole si 'impacchettano' maggiormente con un conseguente incremento della mobilità dei portatori. Siegrist et al. [48] dimostrano come il trasporto nel cristallo sia dovuto principalmente alle *lacune* e trovano un'anisotropia che favorisce la conduzione parallelamente alla superficie cresciuta, rispetto alla direzione perpendicolare. Pertanto il pentacene è un semiconduttore organico di tipo p.

Il pentacene è il semiconduttore organico presente anche sugli OTFT studiati nel presente lavoro.

Capitolo 2: Thin Film Transistor Organici

In elettronica il componente di base è il *MOSFET*, che ha raggiunto livelli di prestazioni e affidabilità molto elevati.

Il transistor organico *OFET* (Organic Field Effect Transistor) non è e non sarà mai concorrenziale in quanto a prestazioni rispetto al mosfet tradizionale. Tuttavia può essere impiegato con successo in tutta una serie di applicazioni in cui le caratteristiche dei materiali organici possono essere un punto di forza, ad esempio la possibilità di fabbricare circuiti flessibili, trasparenti, o impiegare tecniche quali la stampa. Ciò garantirebbe la compatibilità ad esempio con i display a led organico, per i quali potrebbero costituire il controllo attraverso matrici attive. Un altro potenziale vantaggio del transistor organico in questo senso è anche la disponibilità di materiali ambi-polari, che possono essere usati per realizzare indistintamente transistor di tipo n o p.

La maggiore difficoltà nel realizzare un circuito elettronico organico è la mancanza di buoni conduttori per elettroni, sia in termini di mobilità (che è inferiore a quella delle lacune) sia in termini di stabilità ambientale. Attualmente la fabbricazione di circuiti in logica complementare è ancora a livello di sperimentazione, ma gli sforzi stanno portando risultati insperati fino a poco tempo fa.

2.1 Struttura di un OTFT

La struttura più comune per *OFET* è quella degli *OTFT* (Organic Thin Film Transistor). Ciò che balza subito agli occhi osservando la struttura di un *TFT* organico è l'assenza del terminale di substrato. Esso infatti è un dispositivo a tre terminali, in cui la tensione di gate controlla il flusso di corrente tra source e drain, come nei mosfet tradizionali (fig. 2.1).

Come si vede dalla struttura semplificata, un sottile strato di semiconduttore organico è depositato sopra uno di isolante. Al di sotto di esso si trova l'elettrodo di gate mentre sopra il semiconduttore sono posti i contatti di source e drain: quella appena vista è chiamata

struttura **Bottom-Gate-Top-Contact**. Sono possibili altre configurazioni a seconda della posizione di gate, source e drain e rispettivamente: **Bottom-Gate-Bottom-Contact** (in cui i contatti di source e drain stanno sotto il film organico e più sotto si trova il gate), **Top-Gate-Top-Contact** (in cui si susseguono da sotto nell'ordine bulk, film organico, drain e source, isolante e gate) e **Top-Gate-Bottom-Contact** (in cui rispetto al caso precedente vengono prima i contatti del film organico).

Il vantaggio di una struttura Bottom-Gate va ricercato nella semplicità di realizzazione (gate e dielettrico sono realizzati prima della deposizione dello strato organico). Chiaramente alla semplicità consegue un vantaggio economico, in termini di risparmio. Viceversa una struttura Top-Gate garantisce già un incapsulamento, senza bisogno di un'ulteriore deposizione.

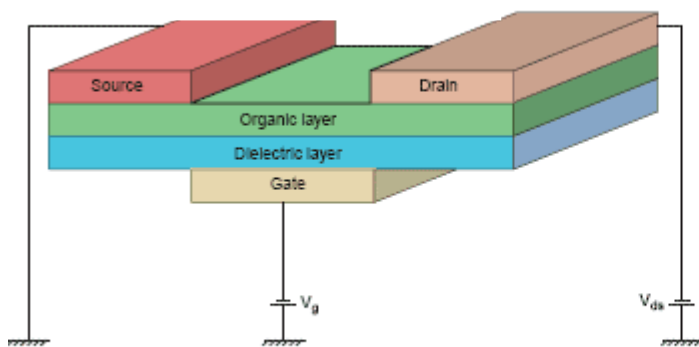


Fig. 2.1 : Il TFT organico è simile per struttura e funzioni al mosfet tradizionale

2.2 Caratteristiche di un OTFT

Il semiconduttore per un transistor organico è costituito da un sottile strato di molecole organiche o polimeri coniugati, quasi intrinseci. La differenza principale rispetto al tradizionale MOSFET è che il TFT organico lavora in accumulazione, non in inversione:

- Gli OTFT a canale n hanno substrato di tipo n e si accendono non appena gli elettroni vengono accumulati sotto il dielettrico.
- Gli OTFT a canale p hanno il substrato di tipo p e si accendono accumulando uno strato di lacune maggioritarie sotto il dielettrico.

Infatti per quanto detto nel precedente capitolo, una superficie di materiale organico non ha una concentrazione sufficientemente elevata di portatori liberi: pertanto in assenza di

tensione di gate che induca uno strato di carica libera all'interfaccia, il materiale organico si comporta quasi come un isolante.

2.2.1 Tensione di accensione

In un sistema MOS la tensione di soglia è definita come quel valore di V_{GS} tale per cui le bande si piegano fino a invertire i portatori minoritari. Tale concetto non è estendibile agli OTFT perché, come discusso nel precedente paragrafo, lavorano in accumulazione e non in inversione. Pertanto conviene ragionare sul concetto di tensione di accensione (V_{ACC}), intesa come valore di V_{GS} per cui all'interfaccia con il dielettrico il film organico accumula uno strato di portatori maggioritari.

Consideriamo ad esempio un sistema con pentacene come film organico: l'accumulazione inizia non appena $V_{GS} < V_{FB}$, il livello di Fermi si sposta verso la banda di valenza e aumenta il numero di lacune libere, pur restando molto inferiore rispetto alle lacune intrappolate nei difetti. Tale aumento provoca un conseguente aumento della corrente di drain: la tensione di accensione del transistor è di fatto la tensione V_{GS} per cui la corrente di drain raggiunge un valore fissato.

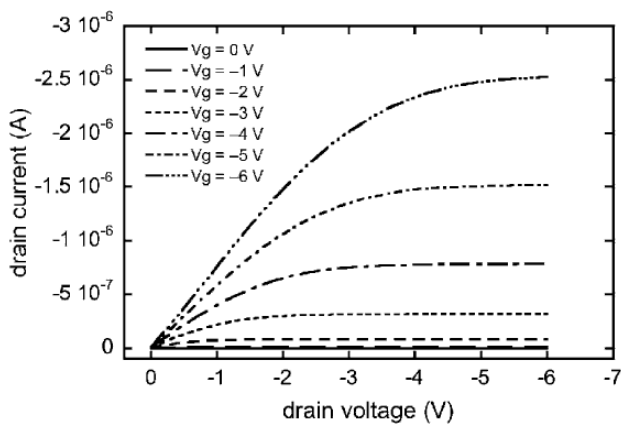


Fig. 2.2 : caratteristica I_D - V_{DS} per diversi valori di V_G di un OTFT con film organico in pentacene

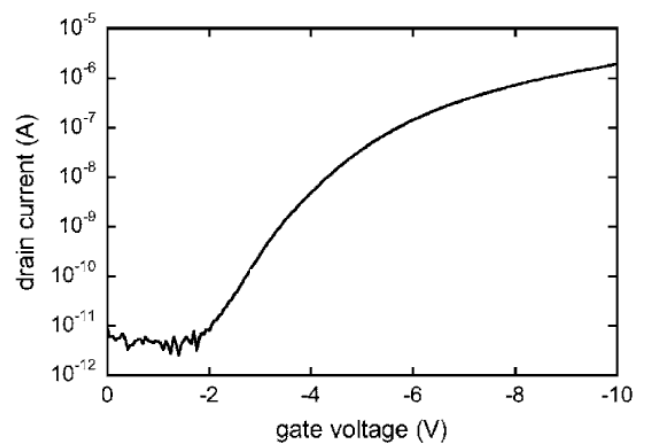


Fig. 2.3 : caratteristica I_D - V_{GS}

2.2.2 Caratteristiche tensione-corrente

Come si nota dalle figure 2.2 e 2.3, l'andamento delle curve tensione-corrente è analogo a quello dei tradizionali MOSFET. In particolare, le figure si riferiscono a misure effettuate su un TFT in cui il film organico è costituito da pentacene e gli elettrodi sono in oro. Va ricordato tuttavia che sono diversi i meccanismi di conduzione nei semiconduttori organici, come visto nel capitolo 1.

Consideriamo l'elettrodo di source a massa: quando una tensione positiva di è applicata al gate, della carica negativa è indotta al source. Come si vede in figura 2.4, il livello LUMO del pentacene si scosta abbastanza dal livello di Fermi dell'oro: c'è quindi una barriera di energia per gli elettroni e la loro iniezione è sfavorita; non scorre corrente attraverso lo strato di pentacene e si osserva una piccola corrente (fig. 2.2). Quando invece è applicata una tensione negativa al gate, le lacune sono facilmente iniettate perché il livello di Fermi è vicino al livello HOMO e l'altezza di barriera si abbassa. Si forma un canale conduttivo all'interfaccia isolante-semiconduttore e i portatori di carica possono essere condotti dal source al drain applicando una tensione indipendente al drain stesso. Essendo le lacune iniettate in modo più agevole rispetto agli elettroni, il pentacene è detto semiconduttore di tipo p. Si noti che il concetto differisce da quello di drogaggio nei semiconduttori convenzionali. Similmente un semiconduttore organico è detto di tipo n se l'iniezione di elettroni è favorita rispetto all'iniezione di lacune: ciò accade quando il livello LUMO è più vicino al livello di Fermi rispetto al livello HOMO.

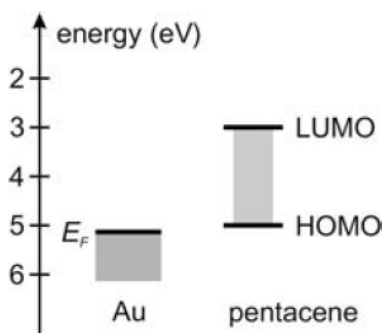


Fig. 2.4 :Schema dei livelli energetici di oro e pentacene

Fondamentalmente il TFT funziona come una capacità; quando è applicata tensione al gate, una carica uguale ma di segno opposto è indotta su entrambi i lati dell'isolante. Sul lato del semiconduttore questa carica forma un canale conduttivo, se i portatori di carica possono essere iniettati nello strato semiconduttivo. Poiché la conduttanza di canale è proporzionale alla carica, è anche proporzionale al potenziale di gate. Per bassi valori di V_{DS} la corrente segue la legge di Ohm: è proporzionale a entrambe le tensioni di gate e drain. Con l'aumentare di V_{DS} la differenza di potenziale al drain diminuisce fino a diventare nulla. A questo punto, al quale si giunge quando V_{DS} è circa uguale a V_{GS} , il canale giunge al pinch-off e la corrente al suo interno diventa indipendente dalla tensione applicata al drain: si entra nel regime di saturazione. La graduale transizione da regione lineare a saturazione è evidente nella figura 2.2. La curva in figura 2.3 è detta caratteristica di trasferimento e mostra che il dispositivo ha un elevato rapporto I_{ON}/I_{OFF} , che lo rende adatto a essere inserito nei circuiti logici.

La corrente in lineare e in saturazione può essere quantificata dalle equazioni:

$$I_{Dlin} = \frac{W}{2L} \mu C_i [2(V_{GS} - V_{ACC})V_{DS} - V_{DS}^2] \quad (2.1)$$

e

$$I_{Dsat} = \frac{W}{2L} \mu C_i (V_{GS} - V_{ACC})^2 \quad (2.2)$$

in cui W e L sono rispettivamente la larghezza e la lunghezza di canale, μ la mobilità delle lacune, C_i la capacità dell'isolante per unità di area e V_{ACC} la tensione di accensione che tiene conto delle differenze di potenziale di una struttura gate-isolante-semiconduttore (si veda il paragrafo precedente per le considerazioni sulla tensione di soglia).

Si noti che le equazioni sono le stesse di un MOSFET, in cui V_T è stata sostituita da V_{ACC} .

Le equazioni 2.1 e 2.2 sono vere assumendo che:

- Il campo elettrico lungo il canale (tra source e drain) è molto inferiore rispetto a quello che va dal gate al canale
- La mobilità μ è costante
- V_{GS} è minore di V_{ACC}

2.2.3 Contatti e loro resistenza

In un nMOS tradizionale i contatti sono realizzati per impiantazione ionica di due regioni n^{++} sul substrato di tipo p. In tal modo si realizzano due giunzioni pn tra substrato e source (e drain). Se il transistor è spento le due giunzione pn hanno polarizzazione opposta a prescindere dalla tensione V_{DS} : essendo uno dei due diodi polarizzato sempre in inversa, non può passare corrente.

Nei TFT organici al contrario dei MOSFET, il substrato non è conduttivo perché il semiconduttore ha una concentrazione di portatori molto bassa. Il film organico trasporta solo ciò che viene iniettato. Per tal motivo in un OTFT non sono necessari contatti rettificanti tra source (drain) e substrato, ma contatti ohmici, cioè a bassa resistenza. Per la realizzazione di un contatto ohmico bisogna scegliere metallo e semiconduttore in modo che la barriera di potenziale all'interfaccia sia sufficientemente bassa da permettere ai portatori di scavalcarla:

- OTFT con substrato di tipo n hanno bisogno di contatti metallici con Φ_M bassa, allineata con il livello LUMO.
- OTFT con substrato di tipo p necessitano di contatti metallici con Φ_M alta, allineata con il livello HOMO (in fig. 2.5 l'esempio di un contatto oro-pentacene).

Applicando una tensione V_{DS} i portatori sono iniettati dal contatto verso il film organico. Se il transistor è acceso si è creato uno strato di accumulazione di portatori sufficientemente conduttivo che trasporta la carica maggioritaria verso il drain.

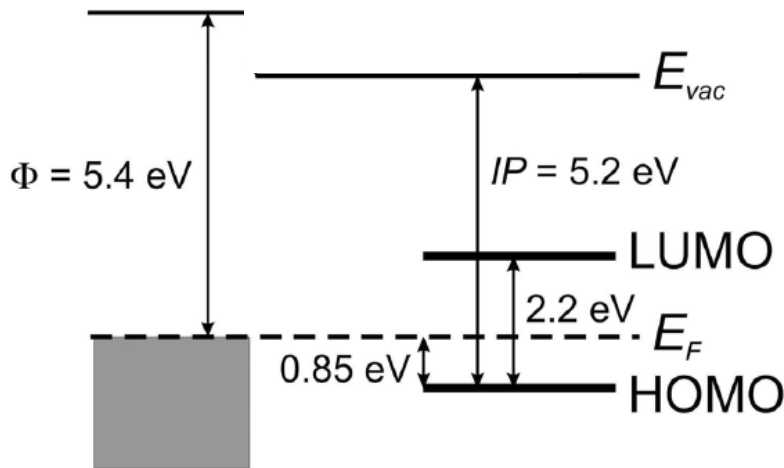


Fig. 2.5 : diagramma delle energie all'interfaccia oro-pentacene.

Fino a poco tempo fa la resistenza di contatto per gli OTFT era poco considerata perchè le performance erano così scarse che il flusso di corrente tra source e drain era limitato solo dalla resistenza di canale. Con l'aumento della mobilità invece è diventato fondamentale considerare l'effetto di tali resistenze (fig. 2.6).

La resistenza di contatto è dominata principalmente da due fenomeni:

- Iniezione dal contatto al film. L'iniezione dipende dal tipo di barriera di potenziale che elettroni e lacune devono superare. Se la barriera è troppo alta i portatori sono costretti ad attraversarla per effetto tunnel o scavalcarla per effetto termoionico e ciò aumenta la resistenza.
- Trasporto dei portatori dal punto di iniezione al canale. Questo contributo dipende dalla distanza del contatto dal canale e può variare molto a seconda della geometria del transistor.

Ad esempio, in una configurazione tipica in cui il gate (e conseguentemente il canale) sta dalla parte opposta rispetto ai contatti, i portatori iniettati dal source devono percorrere tutto lo spessore del film per arrivare al canale.

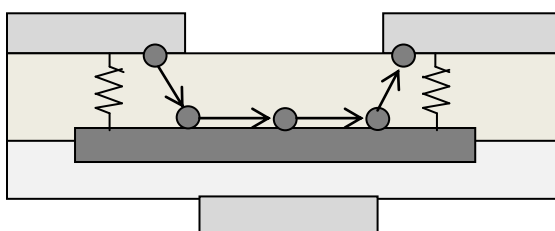


Fig 2.6 : rappresentazione della sezione di un OTFT con evidenziate le resistenze di contatto e il percorso delle cariche dal source al drain, passando per il canale

2.3 TFT a film organico in pentacene

Il pentacene è il materiale organico più usato per realizzare il canale dei transistor organici a film sottile. Ha una mobilità degli elettroni molto inferiore rispetto a quella delle lacune: esso è usato pertanto come materiale di tipo p. In letteratura si trovano valori per la mobilità di circa $2\text{cm}^2/\text{Vs}$ a temperatura ambiente.

La sua affinità elettronica è circa $2.8\div 3.2\text{eV}$ e ha un gap proibito di energia tra $1.8\div 2.2\text{eV}$. Tali valori sono approssimativi, perché dipendono fortemente dalla tecnologia di fabbricazione, dalla temperatura di crescita e dalla morfologia.

E' stato sperimentalmente osservato che la conduzione in un transistor organico avviene in una regione molto sottile (qualche nanometro, corrispondente a un paio di strati molecolari) all'interfaccia isolante-semiconduttore. E' necessario pertanto che almeno in questa regione il pentacene sia uniforme e regolare.

2.3.1 Tecniche di deposizione del pentacene

Quando un film organico viene cresciuto sopra un substrato la sua struttura è fortemente influenzata dal tipo di substrato: ad esempio se il pentacene è depositato sopra l'ossido di silicio tende a crescere in forma policristallina con grani di qualche frazione di micron ($0.2\div 0.5\mu\text{m}$); se è deposto sopra un metallo come l'oro mostra grani molto più grandi e irregolari con densità molto più bassa.

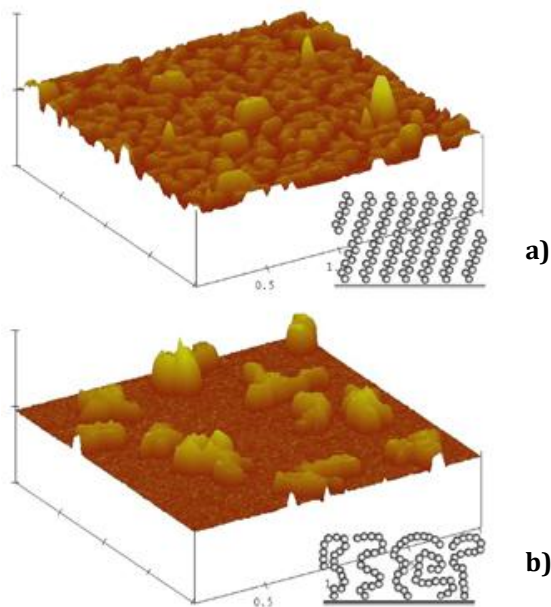


Fig. 2.7 : La crescita del pentacene su SiO₂ (a) e Au (b).

La diversa morfologia del materiale organico sui due substrati deriva dalla diversa intensità delle forze attrattive tra la molecola di pentacene e il substrato: l'attrazione oro-pentacene è molto più forte dell'attrazione ossido-pentacene. Per la maggior forza attrattiva con l'oro, le molecole tendono a disporsi parallele sulla superficie del metallo formando una struttura più irregolare e amorfa. Tipicamente si osserva la formazione di molti grani di bassa densità e ricchi di difetti.

In una struttura di transistor bottom-gate bottom-contact il canale si forma nella parte inferiore del film, a contatto con la superficie di separazione ossido-pentacene e oro-pentacene. La discontinuità della morfologia del pentacene vicino all'interfaccia degrada pesantemente la mobilità. Il problema può essere risolto trattando chimicamente le superfici al fine di renderle più adatte per la deposizione del film organico: si cresce un monostrato di materiale opportuno che abbia struttura chimica tale da favorire la crescita del pentacene in forma cristallina. I requisiti di tale materiale, che funge da "buffer" tra il film organico e il substrato, sono:

- deve formare autonomamente uno strato monomolecolare
- deve reagire con il pentacene formando un buon legame.

Per fare ciò si utilizza la tecnica del **SAM** (Self-Assembling Monolayer): una struttura bidimensionale altamente ordinata che forma spontaneamente un monostrato molecolare e che contiene dei gruppi funzionali opportuni, in grado di modificare le proprietà

superficiali del substrato agendo sulla composizione chimica(fig. 2.8). L'ordine del SAM determina l'*uniformità*, la *densità*, la *regolarità*, l'*orientamento*, la *morfologia* e la *dimensione* dei grani del film organico.

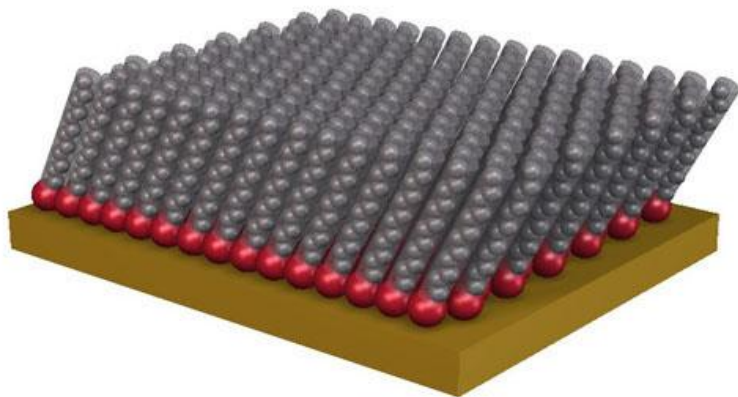


Fig. 2.8 : L'utilizzo del SAM (strato in rosso) rende la crescita del pentacene (grigio) sul substrato di oro (marrone) molto regolare

Questo tipo di approccio è ampiamente usato per trattare e preparare la superficie del substrato prima della deposizione del film organico, allo scopo di ottimizzare le prestazioni del materiale stesso. Il tipo di SAM dipende dal substrato e dal film organico. Per la crescita del pentacene sull'ossido di silicio, i migliori risultati sono ottenuti con oligomeri che contengono gruppi silano, poiché si legano spontaneamente al substrato; il materiale più usato è l'otadeciltriclorosilano (OTS). La deposizione del pentacene sopra metalli come l'oro viene eseguita con dodecantiolo.

A seconda del tipo di SAM usato, i polimeri (o le molecole) si dispongono preferenzialmente in una determinata direzione. Poiché la mobilità è fortemente anisotropa, l'impiego di un SAM prima di crescere il film organico può aumentare o diminuire la mobilità anche di diversi ordini di grandezza. La direzione scelta da molecole e polimeri per disporsi sul substrato dipende dalla composizione chimica dei gruppi funzionali del SAM e da come questi ultimi reagiscono con il materiale organico e i suoi gruppi funzionali.

SAM	Mobility ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)
Octadecyltrichlorosilane (vapor)	1.56
<i>t</i> -Butyldiphenylchlorosilane	1.61
Phenyltrichlorosilane	0.17
Octadecyltrichlorosilane (solution)	0.96
Butyltrichlorosilane	0.61
3-Chloropropyltrichlorosilane	0.71
3-Bromopropyltrichlorosilane	0.74
Trichloro(trifluoropropyl)silane	0.03
Perfluorooctyltrichlorosilane	0.15
Phenylethyltrichlorosilane	0.71
(Chloromethyl)phenyltrichlorosilane	0.56
(Chlorosulfonylphenyl)ethyltrichlorosilane	0.36
Alumina control	1.1
Phenylphosphonotridecane	1.8
Phenylphosphonoheptadecane (exceptional)	3.3
Phenylphosphonoheptadecane (grand average)	2.0
Perfluorodecane	0.4
Phosphonobenzene	0.1
Methylphosphonoundecanoate	0.4
Chlorophosphonoheptadecane	0.5
Phosphonotetramethylhexadecane	1.8
Phosphonooctane	2.1

Tab. 2.1 : Variazione della mobilità a seconda del tipo di SAM usato prima della deposizione del film organico

2.3.2 Prestazioni

I parametri di maggior interesse per un TFT organico sono:

- La *mobilità* dei portatori del canale, che è una misura della loro velocità lungo il canale ed è quindi strettamente correlata con la velocità di commutazione del transistor (velocità con cui scarica la capacità di carico esterna).
- Il *rapporto* I_{ON}/I_{OFF} , cioè il rapporto tra le correnti a transistor acceso e spento. Ciò indica la qualità del transistor come interruttore.
- La *pendenza in sottosoglia*, che indica l'escursione di tensione necessaria per ridurre la corrente di un fattore 10. In un'applicazione digitale è correlata al valore minimo di tensione di soglia richiesta per avere una data corrente I_{OFF} .

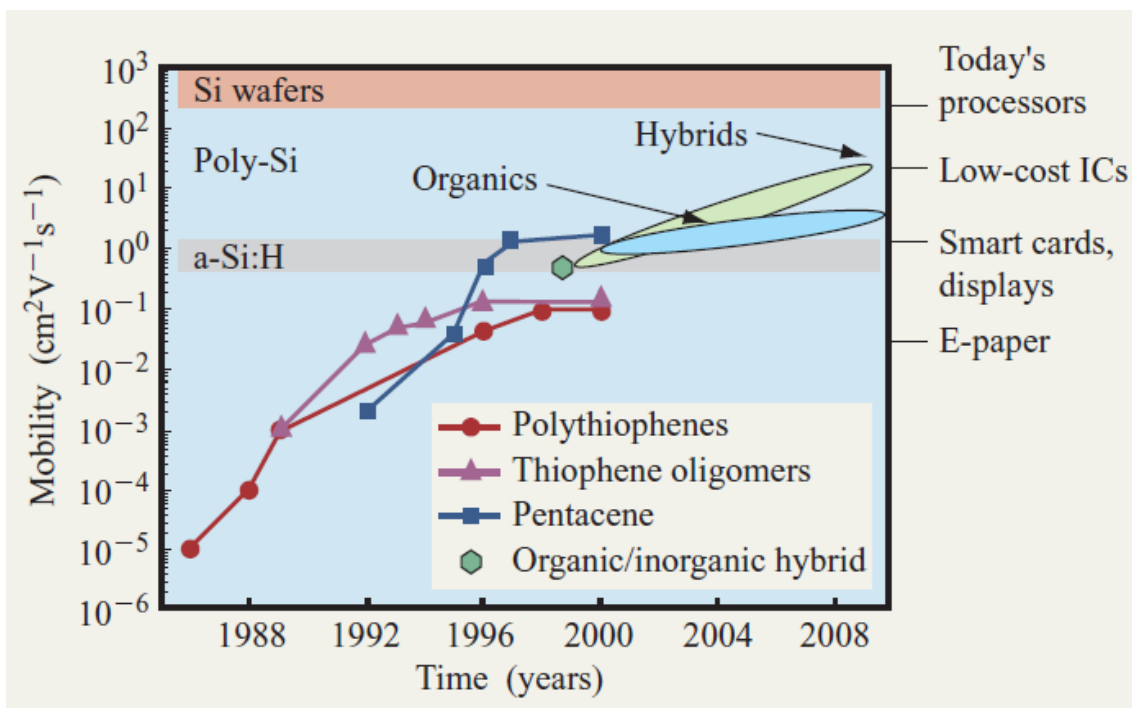


Fig. 2.9 : Evoluzione delle performance della mobilità negli ultimi vent'anni in semiconduttori organici e ibridi

I TFT a film organico in pentacene allo stato dell'arte hanno raggiunto prestazioni di rilevante importanza:

- Mobilità di $1 \div 2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (in film policristallini), valori comparabili con il silicio amorfo.
- $I_{\text{ON}}/I_{\text{OFF}}$ di 10^8
- Pendenza in sottosoglia inferiore a $1\text{V}/\text{decade}$

Capitolo 3: Caratterizzazione di OTFT

La prima parte del lavoro di sperimentazione è stata dedicata alla *caratterizzazione* di TFT organici. E' infatti essenziale conoscere le prestazioni iniziali, per poi riuscire a valutare un'eventuale degradazione dovuta al semplice contatto con l'aria (si ricordi che ossigeno e vapore acqueo degradano le prestazioni del pentacene) piuttosto che gli effetti indotti da stress ai quali si desidera sottoporre il dispositivo per vederne l'influenza.

3.1 Dispositivi analizzati

Si è scelto di analizzare e caratterizzare OTFT top-contact bottom-gate in cui il semiconduttore organico fosse rappresentato da pentacene.

Tutti i dispositivi sono stati realizzati su un substrato di silicio drogato n⁺⁺. Su di esso è stato "cresciuto" termicamente uno strato di isolante con diverse modalità e tecnologie:

- Dispositivi con uno strato di SiO₂ di 40nm trattato per circa 50 ore con esametildisilazano (HMDS nel seguito della trattazione) (OTFT dei pad J43PT30_7 e J52PT30_2)
- Dispositivi con uno strato di SiO₂ di 40nm trattato con HMDS, incapsulati con uno strato di parylene di 200nm e mascherati da uno strato di photoresist di 1.5μm (OTFT del pad J52PT30_3)
- Dispositivi con uno strato di SiO₂ di 110nm trattato con HMDS, incapsulati con uno strato di parylene di 200nm e mascherati da uno strato di photoresist di 1.5μm (OTFT dei pad J53PT30_15 e J53PT30_18)
- Dispositivi con uno strato di SiO₂ di 40nm trattato con HMDS sul quale è deposto un ulteriore strato di 5nm di nanoparticelle di silicio stabilizzate con DBSA (Meliorum

Technologies, Rochester, NY) (SiNP nel seguito della trattazione) (OTFT dei pad J43PT30_2 e J52PT30_8)

- Dispositivi con uno strato di SiO₂ di 40nm trattato con HMDS sul quale è deposto un ulteriore strato di 5nm di SiNP, incapsulati con uno strato di parylene di 200nm e mascherati da uno strato di photoresist di 1.5µm (OTFT del pad J52PT30_5)
- Dispositivi con uno strato di SiO₂ di 40nm trattato con HMDS sul quale è deposto un ulteriore strato di 5nm di SiNP. Il pad è stato successivamente sottoposto a un irraggiamento UV e trattato con ozono (OTFT del pad J52PT30_6)
- Dispositivi con uno strato di SiO₂ di 40nm sul quale è deposto un ulteriore strato di 5nm di SiNP. Prima della deposizione delle SiNP il pad è stato sottoposto a un irraggiamento UV e trattato con ozono (OTFT del pad J52PT30_4)
- Dispositivi con uno strato di SiO₂ di 40-nm sul quale è deposto un ulteriore strato di 5-nm di SiNP. Prima della deposizione delle SiNP il pad è stato sottoposto a un irraggiamento UV e trattato con ozono, infine incapsulato con uno strato di parylene di 200nm e mascherato da uno strato di photoresist di 1.5µm (OTFT del pad J52PT30_1)
- Dispositivi con uno strato di SiO₂ di 40nm sul quale è deposto un ulteriore strato di 5nm di SiNP, Prima e dopo la deposizione delle SiNP il pad è stato sottoposto a un irraggiamento UV e trattato con ozono (OTFT del pad J52PT30_A)

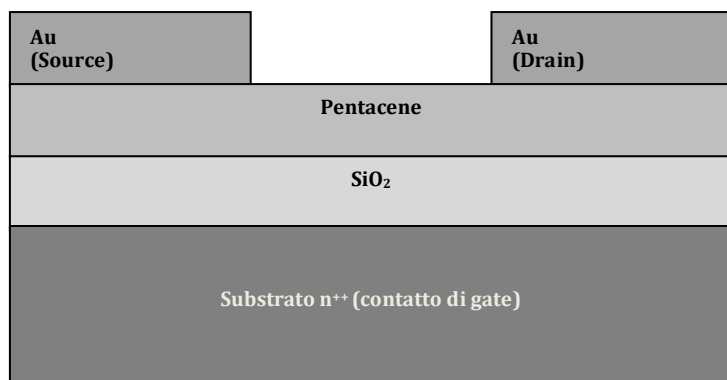
Il trattamento con HMDS è stato scelto per migliorare la stabilità e la mobilità [32]-[36], così come i motivi che hanno spinto all'utilizzo dello strato di SiNP sono da ricercarsi ancora nel miglioramento della mobilità, nonché nel maggior controllo della tensione di soglia, oltre ad altre proprietà degli OTFT, come documentato in[37]-[38].

L'HMDS si presenta nella superficie a contatto con il semiconduttore come un materiale idrofobo. Ciò ha indotto a verificare se e come le prestazioni degli OTFT mutassero con un isolante che "rivolgesse" al pentacene una superficie idrofila: a questo son dovuti i trattamenti con UV e ozono.

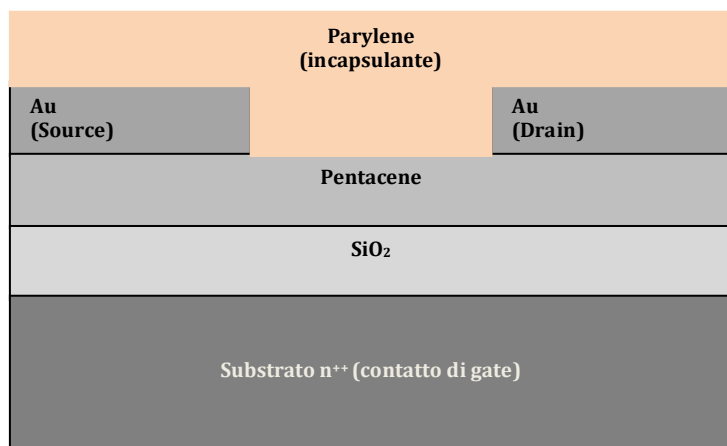
Sopra l'isolante è stato depositato uno strato di 40nm di pentacene per evaporazione termica, tenendo il substrato alla temperatura costante di 30°C. Tale tecnica permette un buon compromesso tra la stabilità e le prestazioni di mobilità delle lacune[39]-[40], sopra il pentacene sono stati depositati per evaporazione i contatti di source drain in oro, anch'essi di spessore 40nm(fig. 3.1).

NOME del PAD	TIPO di ISOLANTE	SPESSORE dell'OSSIDO	PRETRATTAMENTO dell'ISOLANTE (UV + ozono)	POST TRATTAMENTO dell'ISOLANTE (UV + ozono)	INCAPSULAMENTO (parylene)
J43PT30_7	SiO ₂ +HMDS	40nm			
J52PT30_2	SiO ₂ +HMDS	40nm			
J43PT30_2	SiO ₂ +HMDS+SiNP	40nm			
J52PT30_8	SiO ₂ +HMDS+SiNP	40nm			
J52PT30_3	SiO ₂ +HMDS	40nm			X
J52PT30_5	SiO ₂ +HMDS+SiNP	40nm			X
J52PT30_6	SiO ₂ +HMDS+SiNP	40nm		X	
J52PT30_4	SiO ₂ +SiNP	40nm	X		
J52PT30_1	SiO ₂ +SiNP	40nm	X		X
J52PT30_A	SiO ₂ +SiNP	40nm	X	X	
J53PT30_15	SiO ₂ +HMDS	110nm			X
J53PT30_18	SiO ₂ +HMDS	110nm			X

Tab 3.1 : Dispositivi analizzati



(a)



(b)

Fig 3.1 : Struttura della sezione di un dispositivo non incapsulato (a) e di un dispositivo

Gli OTFT sono raggruppati in pad di circa 1.5cm per 1.5cm in numero di 9, 12 o 16. In ciascun pad vi sono 3 o 4 dispositivi con lunghezza di canale $L = 50\mu\text{m}$, mentre i restanti hanno $L = 20\mu\text{m}$. Per preservarne il più possibile le caratteristiche, i dispositivi sono stati mantenuti sotto vuoto e al buio eccetto che nei momenti in cui sono stati testati (tab. 3.1).

3.2 Analisi I_D - V_{GS}

3.2.1 Setup di misura

Su ciascun dispositivo delle serie J52PT30 e J53PT30 si è inizialmente misurato:

- I_D e I_G in funzione di V_{GS} , con V_{GS} che varia da 0 a -20V e da -20 a 0V con step di 0.2V, e con V_{DS} parametro che varia tra -2 e -20V a step di 2V.
- I_D e I_G in funzione di V_{DS} , con V_{DS} che varia da 0 a -20V e da -20 a 0V con step di 0.5V, e con V_{GS} parametro che varia tra 0 e -20V a step di 5V.

Tutte le misure sono state effettuate all'interno di una probe-station al buio a temperatura ambiente e in presenza di aria.

La prima serie di misure è stata ripetuta anche dopo uno e due mesi dal primo test, in modo da monitorare la degradazione, eccetto che su quei dispositivi ritenuti "dead" dopo la prima analisi, come verrà spiegato nel prossimo paragrafo.

3.2.1 Parametri valutati

Come si fa a definire la "bontà" di un transistor? Sappiamo che in elettronica digitale è importante che il rapporto tra la corrente di drain in saturazione e la sua corrente in sottosoglia sia maggiore possibile, per definire chiaramente quando il dispositivo è acceso o spento.

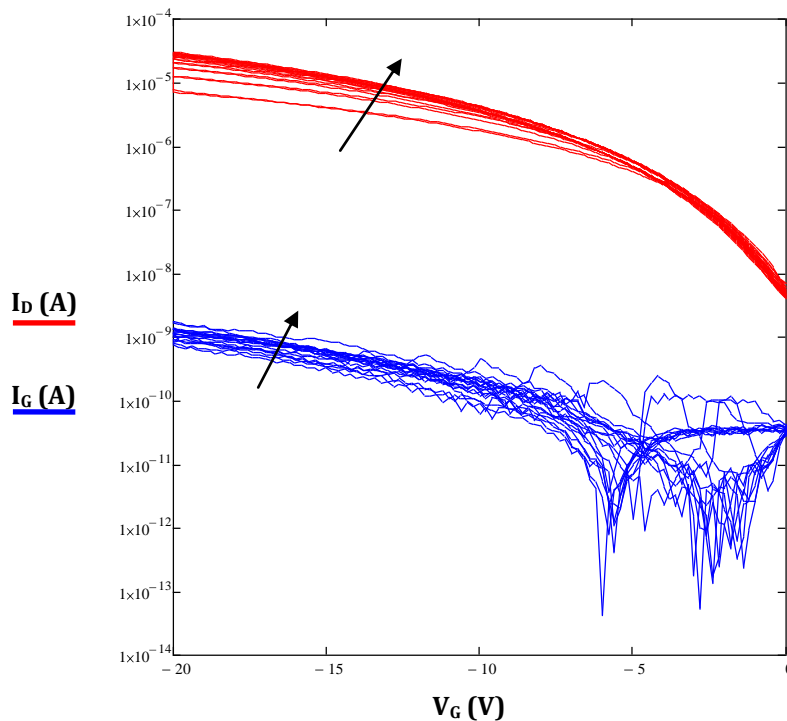
Introduciamo le variabili estrapolate dalle caratteristiche I_D - V_{GS} e I_G - V_{GS} , utilizzate per classificare i nostri dispositivi:

- I_{ON} = valore di I_D con $V_{GS} = V_{DS} = -20V$
- I_{OFF} = valore di I_D con $V_{GS} = 0V$ e $V_{DS} = -20V$

3.2.2 Analisi dei risultati

Dall'analisi delle curve si è scelto di raggruppare i dispositivi in quattro categorie:

- Transistor “good” con correnti di drain il cui rapporto I_{ON}/I_{OFF} è maggiore di 100, e la corrente di gate I_G è dell'ordine di qualche nA, condizioni necessarie perché il dispositivo possa essere considerato all'interno di un circuito elettronico (fig 3.2)
- Transistor “on” con correnti di drain il cui rapporto I_{ON}/I_{OFF} è minore di 100, che non presentano molta differenza tra la corrente di sottosoglia e quella oltre la soglia, e che pertanto risultano sempre “accesi” (fig 3.3)
- Transistor “leakage” la cui corrente di gate I_G supera 100nA, caratterizzati quindi da un'elevata corrente di leakage (fig 3.4)
- Transistor “dead” particolarmente “sfortunati”, il cui rapporto I_{ON}/I_{OFF} è ~ 1 o che hanno $I_G \geq I_D$ (fig 3.5)



**Fig 3.2 : I_D - V_G e I_G - V_G di un transistor classificato “good”.
Le frecce indicano la successione delle curve: le prime sono state ottenute con $V_{DS} = -2V$, le ultime con $V_{DS} = -20V$**

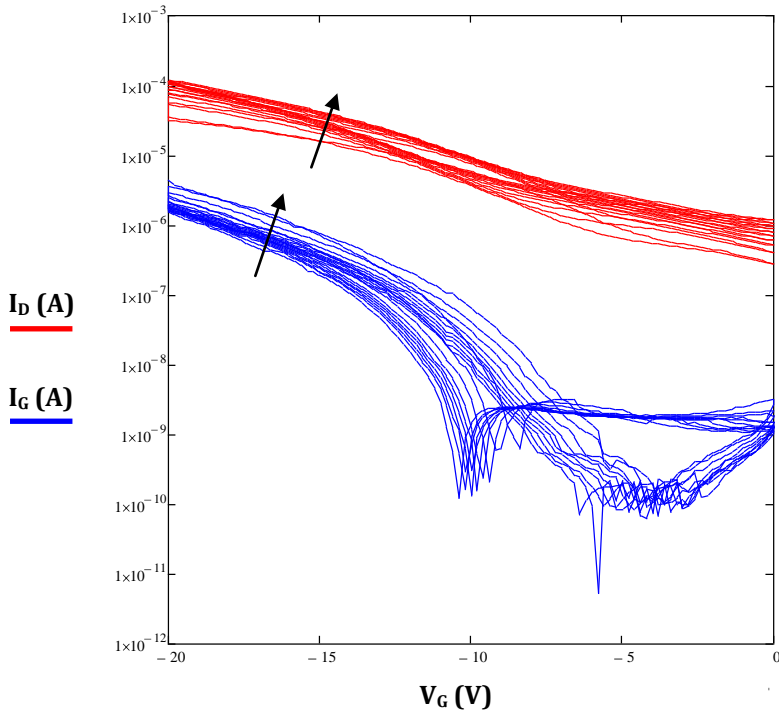


Fig 3.3 : I_D - V_G e I_G - V_G di un transistor classificato "on".
Le frecce indicano la successione delle curve: le prime sono state ottenute con $V_{DS} = -2V$, le ultime con $V_{DS} = -20V$

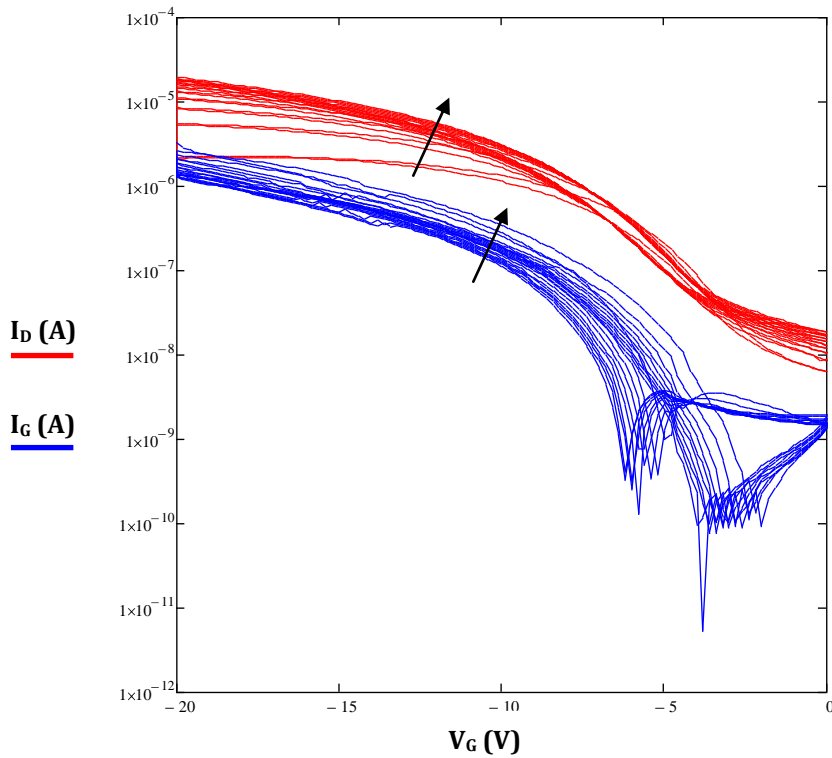


Fig 3.4 : I_D - V_G e I_G - V_G di un transistor classificato "leakage".
Le frecce indicano la successione delle curve: le prime sono state ottenute con $V_{DS} = -2V$, le ultime con $V_{DS} = -20V$.

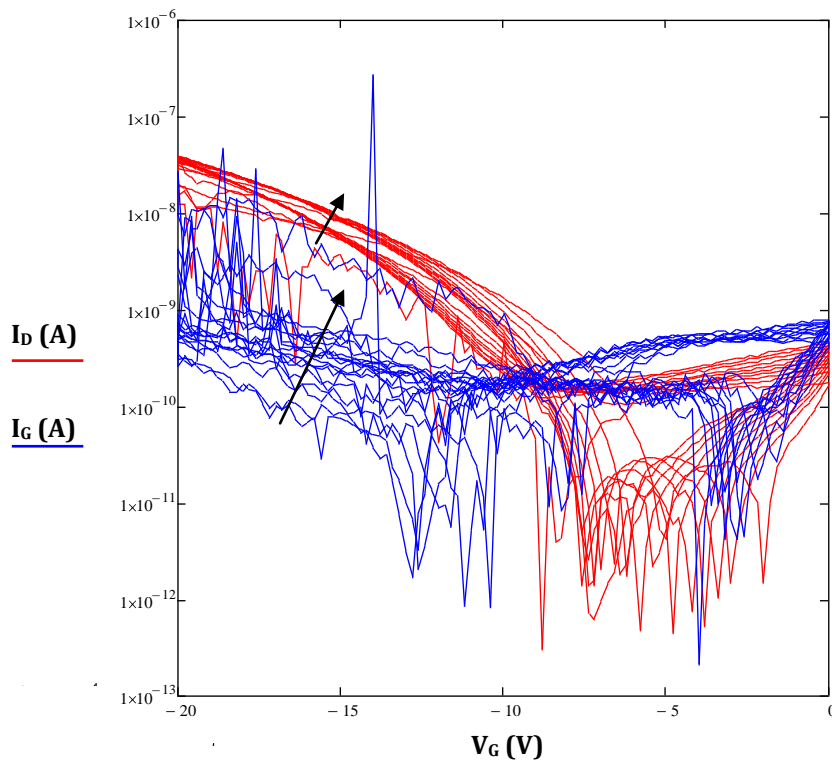


Fig 3.5 : I_D - V_G e I_G - V_G di un transistor classificato "dead".
Le frecce indicano la successione delle curve: le prime sono state ottenute con $V_{DS} = -2V$, le ultime con $V_{DS} = -20V$. Si noti che la corrente di gate è dello stesso ordine di grandezza e talvolta supera la corrente di drain.

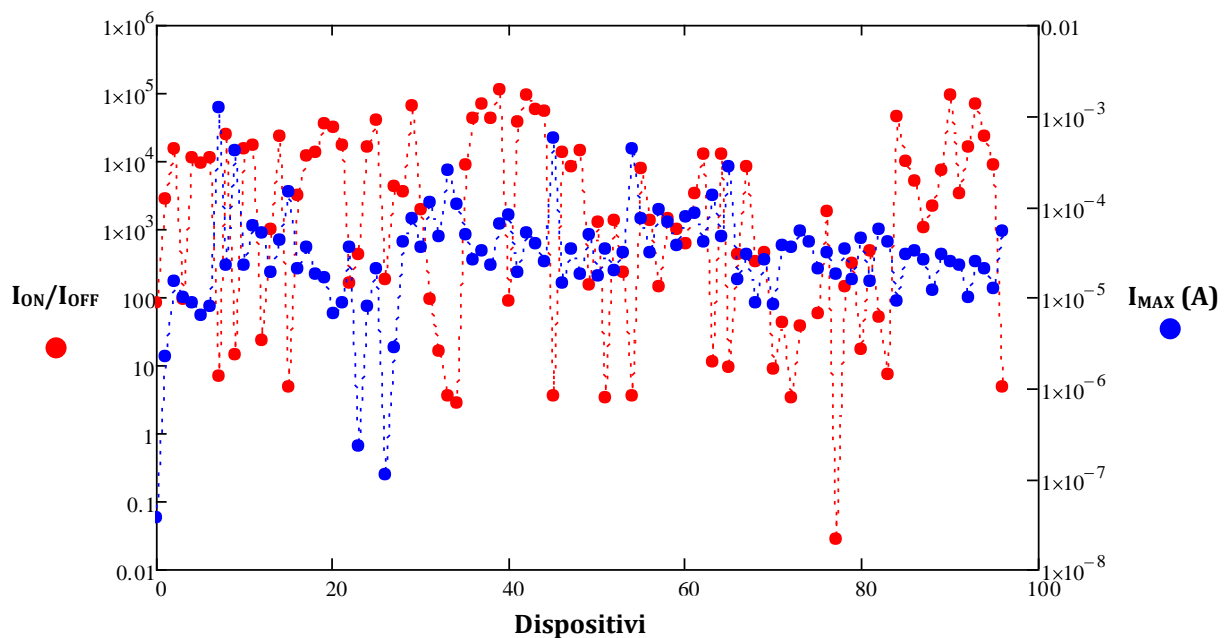


Fig. 3.6 : Il grafico evidenzia per ciascun dispositivo misurato la I_{MAX} e il valore di I_{ON}/I_{OFF}

Dall'analisi qualitativa, fatta esclusivamente osservando i grafici, si è passati a fare un'analisi quantitativa ricavando per ognuno I_{ON} , I_{OFF} , i rapporti I_{ON}/I_{OFF} e I_{ON}/L , con L lunghezza di canale.

Si noti che i dispositivi con caratteristiche tali da essere considerati "good" sono concentrati in alcune zone del grafico che corrispondono ai dispositivi dei pad J52PT30_3, J52PT30_5, J53PT30_15 e J53PT30_18: tali pad contengono dispositivi incapsulati con parylene. Il valore medio di I_{ON}/I_{OFF} tra tutti i dispositivi è di $1.31 \cdot 10^4$.

Successivamente si è scelto di analizzare più approfonditamente i transistor appartenenti alla prima fascia, prestando soprattutto attenzione alle grandezze:

- V^* , definita come la tensione V_{GS} necessaria per avere una corrente di drain fissata ($1.25\mu A$ per dispositivi con $L=20\mu m$ e $0.5\mu A$ con $L=50\mu m$, di modo che, essendo I_D inversamente proporzionale a L , i valori risultino normalizzati e confrontabili)
- g_m , la transconduttanza, estrapolata dalla curva I_D-V_{GS} con $V_{DS}=-20V$ a $V_{GS}=V^*$
- m , grandezza che rappresenta la dipendenza di I_D da $V_{GS}-V_T$, ricavata come pendenza del grafico che ha in ascissa $\log(I_D/g_m)$ e in ordinata $\log(I_D)$

Dal confronto (i dati sono raccolti in tab. 3.2) emergono alcuni valori interessanti.

Considerando solo i dispositivi "good" la media di I_{ON}/I_{OFF} sale a $3.83 \cdot 10^4$. Il valore medio di V^* è $-10.2V$, con varianza relativamente bassa se si escludono un paio di dispositivi. La g_m ha valore medio $0.627\mu S$ con dispositivi più performanti che superano $1\mu S$. Inoltre m è simile, compresa tra 2 e 3, e ciò denota una certa uniformità dei componenti testati.

3.2.3 Considerazioni

Come detto, tutti i dispositivi "good" sono incapsulati con uno strato di $200nm$ di parylene. Va sottolineato come *l'utilizzo dell'incapsulamento **migliora** le prestazioni dei TFT organici*, soprattutto riducendo le correnti di leakage che invece si notano in dispositivi privi della protezione. Infatti molti di tali dispositivi hanno prestazioni I_D-V_{GS} molto soddisfacenti, confrontabili con quelli appartenenti alla categoria "good", salvo poi avere una pessima caratteristica I_G-V_{GS} , con la corrente di gate che sale all'aumentare di V_{GS} (si veda fig. 3.4 relativa a un dispositivo leakage).

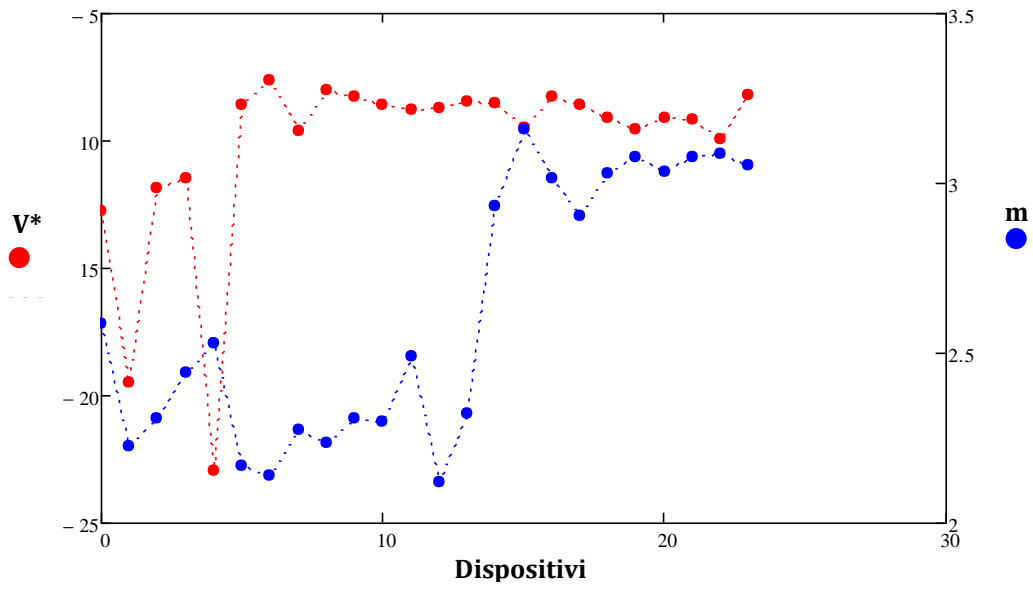


Fig. 3.7 : grafico che rappresenta V* e m per ciascun dispositivo "good"

Nome dispositivo	I_{MAX} (A)	I_{OFF} (A)	I_{ON}/I_{OFF}	I_{ON}/L	$V^*(V)$	$g_m(S)$	m
J52_3_A3	-1,63E-05	-4,53E-10	36037,548	0,8158	-12,76514	9,526E-07	2,5867762
J52_3_B1	-6,58E-06	-2,1E-10	31326,098	0,329065	-19,45944	1,086E-06	2,2268947
J52_3_C2	-7,97E-06	-4,98E-10	15991,77	0,159326	-11,85166	3,743E-07	2,3100836
J52_3_C3	-2,1E-05	-5,28E-10	39704,713	1,0488	-11,46319	8,537E-07	2,442207
J52_3_D3	-2,85E-06	-6,83E-10	4178,2938	0,142695	-22,95289	5,948E-07	2,5299112
J52_5_A1	-4,96E-05	-5,5E-09	9020,6851	2,4792	-8,588214	8,899E-07	2,1671751
J52_5_A2	-2,54E-05	-6,1E-10	41619,974	0,50808	-7,606255	2,413E-07	2,1370412
J52_5_B1	-3,22E-05	-4,7E-10	68620,69	1,6119	-9,620433	6,864E-07	2,2745992
J52_5_B2	-2,29E-05	-5,36E-10	42797,187	0,45888	-8,028159	2,388E-07	2,2376554
J52_5_B3	-6,53E-05	-5,88E-10	110891,69	3,2626	-8,262636	9,441E-07	2,3083209
J52_5_C2	-1,86E-05	-4,97E-10	37360,692	0,37144	-8,560247	2,309E-07	2,2964532
J52_5_C3	-5,12E-05	-5,49E-10	93212,719	2,5606	-8,7595	5,304E-07	2,4920892
J52_5_D1	-3,93E-05	-6,63E-10	59283,054	1,9655	-8,710417	8,491E-07	2,1223437
J52_5_D2	-2,49E-05	-4,63E-10	53793,461	0,49788	-8,465767	3,897E-07	2,3243663
J53_15_A2	-4,01E-05	-4,63E-10	59283,054	2,0035	-8,495829	1,092E-06	2,9346649
J53_18_A3	-9,04E-06	-2,04E-10	44234,759	0,180814	-9,484565	2,583E-07	3,1593412
J53_18_A4	-3,04E-05	-3,12E-09	9757,71	1,5203	-8,247779	7,171E-07	3,0135185
J53_18_B4	-2,96E-05	-4,02E-09	7360,7038	1,4809	-8,58835	8,218E-07	2,9058931
J53_18_C1	-2,43E-05	-2,64E-10	92218,43	1,2159	-9,10817	6,74E-07	3,0307575
J53_18_C2	-2,26E-05	-6,79E-09	3323,5705	1,1291	-9,524956	6,985E-07	3,0772333
J53_18_C3	-1,01E-05	-6,32E-10	16020,516	0,2024	-9,104452	2,738E-07	3,0338322
J53_18_C4	-2,45E-05	-3,43E-10	71476,442	1,2265	-9,185294	6,86E-07	3,0769002
J53_18_D2	-2,09E-05	-9,07E-10	23100,505	1,0474	-9,964645	6,95E-07	3,0845715
J53_18_D3	-1,26E-05	-1,44E-09	8751,3873	0,25232	-8,218611	2,746E-07	3,0522356

Tab. 3.3 : Lista dei dispositivi “good” e relativi parametri ricavati.

3.3 Analisi C-V

La caratteristica C-V di un sistema metallo-isolante-semiconduttore (MIS) è in elettronica uno degli strumenti più idonei per investigare le proprietà del semiconduttore stesso [1] e per ricavarne i parametri che vanno a integrare la lista delle caratteristiche per programmi

di simulazioni tipo SPICE. Una buona caratterizzazione quindi non può prescindere dall'analisi di questa caratteristica.

Essendo il pentacene un semiconduttore di *tipo p*, le curve di seguito analizzate rappresentano il fenomeno dell'accumulazione e dello svuotamento delle lacune.

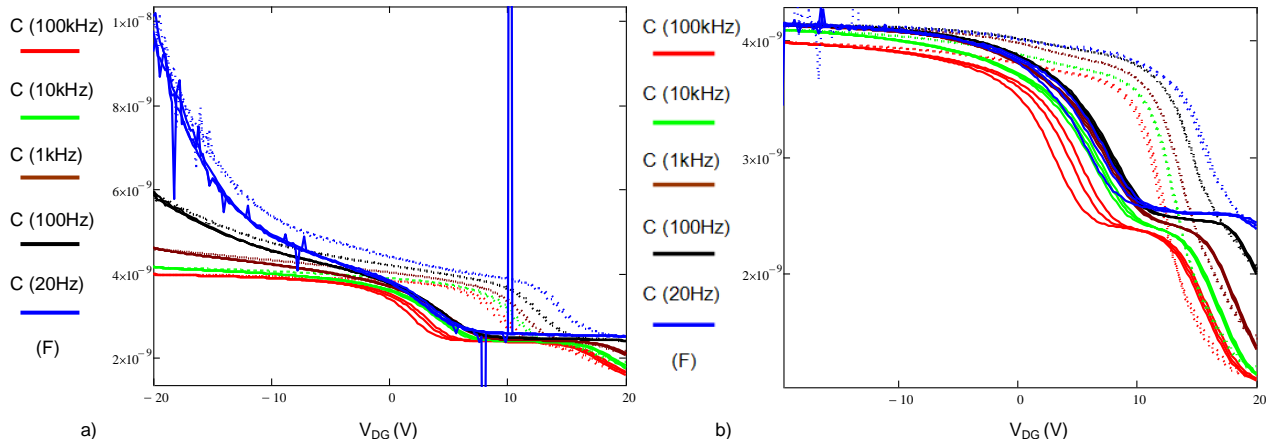


Fig. 3.8 : I grafici delle caratteristiche C-V relative al pad J43PT30_2 prima (a) e dopo l'etching (b).

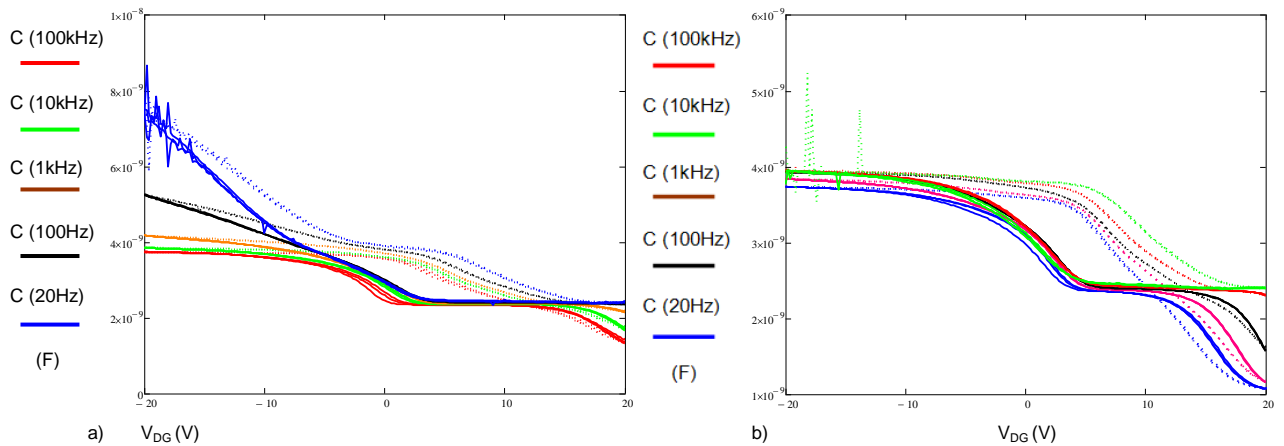


Fig. 3.9 : I grafici delle caratteristiche C-V relative al pad J43PT30_7 prima (a) e dopo l'etching (b).

3.3.1 Setup di misura

Su un dispositivo di ogni pad son state eseguite misure di C-V, V intesa come differenza tra $V_D=V_S$ e V_G , con i terminali di source e drain cortocircuitati. In particolare si sono rilevate

tali misure di capacità con V che varia da -20 a 20V e da 20 a -20V con step di 0.2V. Ciascuna misura è stata effettuata tre volte di seguito e a diverse frequenze: 100kHz, 10kHz, 1kHz, 100Hz, 20Hz. Tutte le misure sono state effettuate al buio, a temperatura ambiente e in presenza di aria, all'interno di una probe-station che minimizzasse l'influenza del rumore esterno.

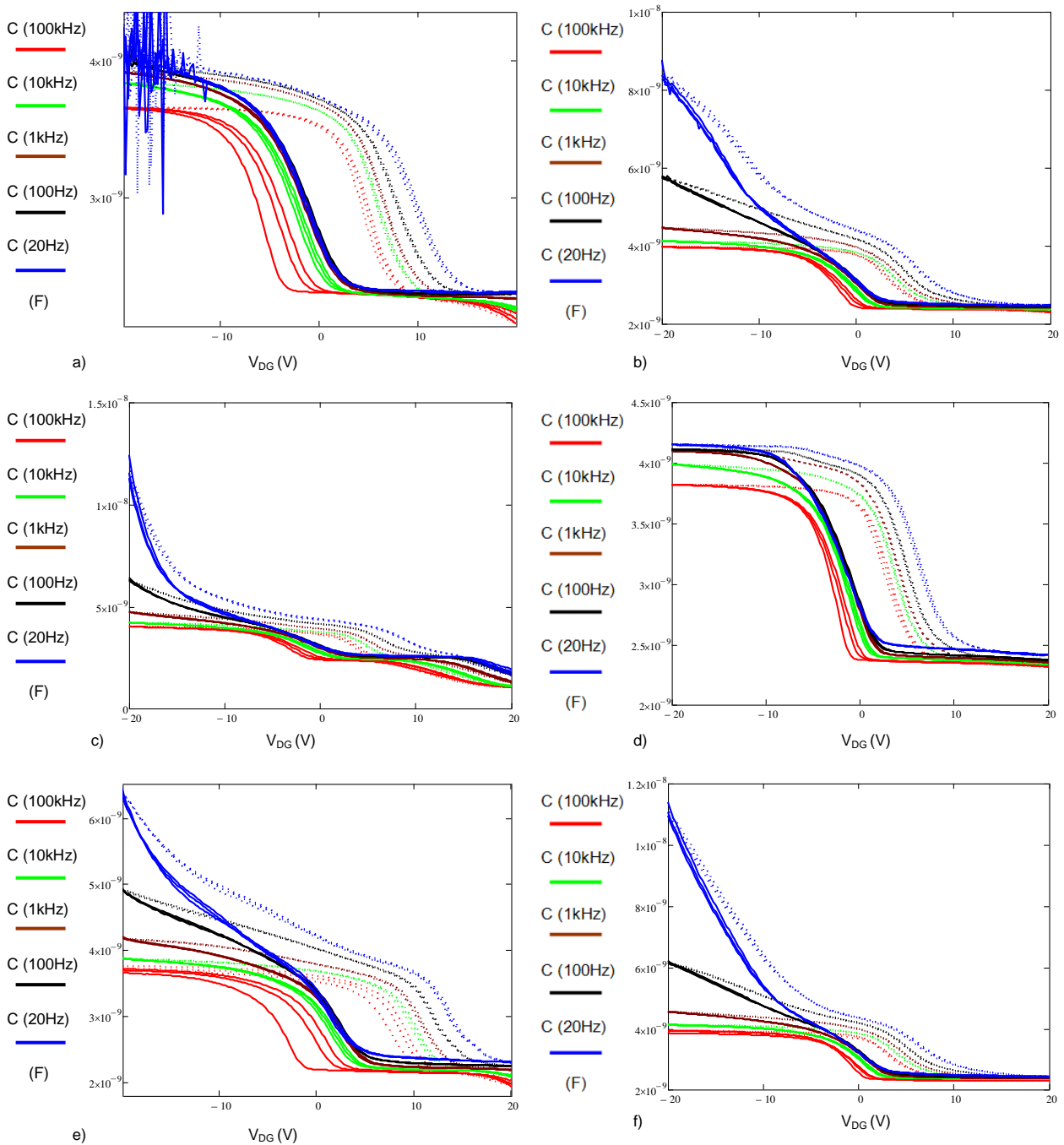


Fig. 3.9 : I grafici delle caratteristiche C-V relative rispettivamente ai pad J52PT30_1, 2, 4, 5, 6 e 8.

3.3.2 Analisi dei risultati

Osserviamo innanzitutto le curve C-V eseguite su dispositivi non etchati (figure 3.8 e 3.9 (a)). Come si nota dai grafici si raggiungono valori di capacità molto elevati ($8 \div 10 \text{ nF}$) scendendo in frequenza, in accumulazione. Ciò è dovuto al fatto che la carica si intrappola non solo nella zona di accumulazione che sta al di sotto del dispositivo considerato, ma anche nel resto del pad, essendo il pentacene distribuito uniformemente sullo stesso. [2]

Per verificare ciò, su due dispositivi di due pad diversi (J43PT30_2 e J43PT30_7) è stato eseguito uno “screatching”: il transistor è stato inciso lungo il suo perimetro in modo che fosse isolato dal resto del pad, avendo interrotto la continuità del semiconduttore organico. Dopo aver utilizzato tale soluzione, i valori in accumulazione sono molto più stabili anche scendendo in frequenza (figure 3.8 e 3.9 (b)). Rimane tuttavia una certa dipendenza dalla frequenza, essendo le curve a più basse frequenze sistematicamente sopra quelle alle alte. Essendo un fenomeno comune anche agli altri dispositivi, verrà analizzato nel prossimo paragrafo.

3.3.3 Conclusioni

Analizzando anche le C-V relative agli altri dispositivi (figure 3.9 e 3.10) si possono trarre le seguenti conclusioni:

- Ciascuna curva presenta un'isteresi tra la misura da -20 a 20V e viceversa, dovuta all'intrappolamento di carica all'interfaccia ossido-pentacene.
- La capacità in regime di accumulazione decresce più rapidamente maggiore è la frequenza: questo perché la risposta delle lacune è limitata dalla grande resistenza serie del bulk, nonché dalla resistenza parassita delle trappole create all'interfaccia. Al contrario in regime di svuotamento la capacità resta pressoché costante, perché le lacune sono svuotate nel semiconduttore e il dispositivo può essere visto come una capacità con due diversi isolanti. In questo caso non ci sono resistenze che limitino sensibilmente la risposta delle cariche [3].
- Ogni curva risulta “shiftata” a destra sul grafico rispetto alla precedente: ciò è da imputarsi all'intrappolamento di carica negativa.
- E' più evidente in alcune C-V piuttosto che in altre, ma si osserva che le curve di tutti i dispositivi man mano che aumenta la tensione cominciano una nuova fase di

svuotamento: si deduce che tale fase cominci quando tutto lo strato di pentacene è svuotato, e inizia a svuotarsi anche l'ossido.

3.4 EOT e permittività del pentacene

Si è ricavato inoltre il valore di *EOT* (*equivalent-oxide-thickness*), parametro che indica quanto è “effettivamente” spesso lo strato di dielettrico, se fosse ossido di silicio (SiO₂), nonché l'*EOT_{pentacene}*, che ci dà l'idea di quanto contribuisca il semiconduttore al valore di EOT.

Poichè in elettronica la capacità si esprime per unità di area, il valore di capacità ricavato dal grafico (sia in accumulazione che in svuotamento) è stato diviso per l'area:

$$C = \frac{C_{mis}}{A} \left(\frac{F}{cm^2} \right)$$

Avendo considerato che ciascun dispositivo ha circa un'area pari a:

$$A \approx 0.25cm \times 0.2cm \approx 0.05 (cm^2)$$

L'ossido di silicio ha permittività data dal prodotto della permittività nel vuoto per la sua permittività relativa:

$$\epsilon_{ox} = \epsilon_0 \epsilon_{r_{ox}} = 8.85 \cdot 10^{-14} \left(\frac{F}{cm} \right) \cdot 3.9 = 3.45 \cdot 10^{-13} \left(\frac{F}{cm} \right)$$

Possiamo quindi stimare l'EOT con:

$$EOT = \frac{\epsilon_{ox}}{C} (cm)$$

Sappiamo che lo strato di ossido dei dispositivi ha spessori diversi:

$$t_{ox_J43} = t_{ox_J52} = 40 \cdot 10^{-7} (cm)$$

$$t_{ox_J53} = 110 \cdot 10^{-7} (cm)$$

E' a questo punto possibile calcolare lo spessore equivalente del solo pentacene, sia in accumulazione che in svuotamento dalla seguente relazione:

$$EOT_{pentacene} = EOT - t_{ox} (cm)$$

Possiamo inoltre ricavare la permittività relativa del pentacene dalla relazione:

$$\epsilon_{r_{pentacene}} = \frac{t_{pentacene} \cdot \epsilon_{r_{ox}}}{EOT_{pentacene}}$$

con

$$t_{pentacene} = 40 \cdot 10^{-7} (cm)$$

I valori ricavati per i dispositivi di serie differenti, usando i valori medi delle capacità misurate in svuotamento, danno valori simili:

$$\epsilon_{r_{pentacene}} \approx 4.7$$

In letteratura i valori calcolati sono leggermente inferiori (3÷4) [4]. Probabilmente la discrepanza dipende dal fatto che i valori ricavati dai nostri esperimenti sono afflitti da un'incertezza non trascurabile, una su tutte la misura dell'area del dispositivo.

	J52PT30_1	J52PT30_2	J52PT30_3	J52PT30_4	J52PT30_5	J52PT30_6	J52PT30_8
Cmisdep (F)	2,27E-09	2,41E-09	2,40E-09	1,12E-09	2,36E-09	2,13E-09	2,29E-09
Cmisinter (F)				2,34E-09			
Cmisacc (F)	3,92E-09	4,46E-09	3,88E-09	4,00E-09	4,15E-09	3,70E-09	3,92E-09
Cdep (F/m ²)	4,54E-08	4,82E-08	4,80E-08	2,24E-08	4,72E-08	4,26E-08	4,58E-08
Cinter (F/m ²)				4,68E-08			
Cacc (F/m ²)	7,84E-08	8,92E-08	7,76E-08	8,00E-08	8,30E-08	7,40E-08	7,84E-08
EOTdep (m)	7,60E-06	7,16E-06	7,19E-06	1,54E-05	7,31E-06	8,10E-06	7,54E-06
EOTinter (m)				7,38E-06			
EOTacc (m)	4,40E-06	3,87E-06	4,45E-06	4,31E-06	4,16E-06	4,66E-06	4,40E-06
EOTdep – tox (m)	3,60E-06	3,16E-06	3,19E-06	1,14E-05	3,31E-06	4,10E-06	3,54E-06
EOTinter-tox (m)				3,06E-06			
EOTacc – tox (m)	3,20E-06	3,29E-06	2,74E-06	1,11E-05	3,15E-06	3,44E-06	3,13E-06
	J52PT30_A	J53PT30_15	J53PT30_18	J43PT30_2(pr)	J43PT30_7(pr)	J43PT30_2(dp)	J43PT30_7(dp)
Cmisdep (F)	2,37E-09	1,21E-09	1,22E-09	2,44E-09	2,40E-09	1,13E-09	1,15E-09
Cmisinter (F)						2,38E-09	2,39E-09
Cmisacc (F)	4,06E-09	1,61E-09	1,61E-09	4,15E-09	3,81E-09	4,08E-09	3,83E-09
Cdep (F/m ²)	4,74E-08	2,42E-08	2,44E-08	4,88E-08	4,80E-08	2,26E-08	2,30E-08
Cinter (F/m ²)						4,76E-08	4,78E-08
Cacc (F/m ²)	8,12E-08	3,22E-08	3,22E-08	8,30E-08	7,62E-08	8,16E-08	7,66E-08
EOTdep (m)	7,28E-06	1,43E-05	1,41E-05	7,07E-06	7,19E-06	1,53E-05	1,50E-05
EOTinter (m)						7,25E-06	7,22E-06
EOTacc (m)	4,25E-06	1,07E-05	1,07E-05	4,16E-06	4,53E-06	4,23E-06	4,51E-06
EOTdep – tox (m)	3,28E-06	3,26E-06	3,15E-06	3,07E-06	3,19E-06	1,13E-05	1,10E-05
EOTinter – tox (m)						3,02E-06	2,71E-06
EOTacc – tox (m)	3,03E-06	3,54E-06	3,43E-06	2,91E-06	2,66E-06	1,10E-05	1,05E-05

Tab 3.3: La tabella elenca per ogni dispositivo le capacità misurate in svuotamento, a un livello intermedio (se presente) e in accumulazione, i valori ricavati di capacità fratto l'area e i relativi EOT. Nelle ultime tre righe sono presenti i valori di EOT a cui è sottratto lo strato di ossido, che danno l'EOT effettivo del pentacene.

Capitolo 4: degradazione dei TFT organici

Perchè un transistor possa essere utilizzato in un circuito elettronico, è necessario che sia “*stabile*”, ossia che le sue caratteristiche si mantengano per quanto possibile stazionarie per un tempo sufficientemente lungo, che varia a seconda delle applicazioni, chiamato “tempo di vita”. Nel caso ideale, se il dispositivo non è soggetto a stress, ci si aspetterebbe che le sue prestazioni non variassero, tuttavia è stato riscontrato che il solo contatto con l’aria provoca una diminuzione delle prestazioni di TFT con pentacene.

Alcuni transistor di cui è stata valutata la stabilità sono incapsulati con parylene: è un materiale usato talvolta come isolante di gate per le sue caratteristiche, per alcuni aspetti più performanti dell’ossido di silicio.

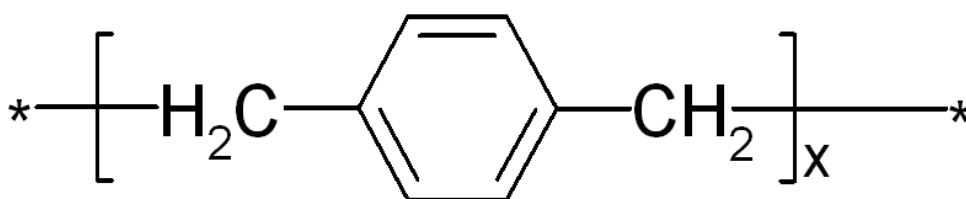


Fig. 4.1 : Struttura del parylene

Le sue principali proprietà sono:

- Eccellente isolante
- Bassa costante dielettrica
- Resistenza ai solventi e alla corrosione
- Eccellente barriera contro gas e acqua
- Termicamente stabile alla presenza di ossigeno fino a 200°C
- Si depono in vuoto a temperatura ambiente.

Tali caratteristiche lo rendono adatto anche come incapsulante, per limitare l'effetto di agenti esterni sulla degradazione dei transistor.

4.1 TFT organici analizzati

Partendo dai risultati della caratterizzazione (cap. 3) si è scelto di trascurare i dispositivi i dispositivi che già in partenza presentassero curve I_D - V_{GS} tali da essere considerati "dead". Pertanto si sono eseguiti i test solo su dispositivi "good", "leakage" e "on" dei pad appartenenti alle serie J52PT30 e J53PT30.

Su ciascun dispositivo è stata misurata, *a distanza di uno e due mesi dalla caratterizzazione iniziale*:

- I_D e I_G in funzione di V_{GS} , con V_{GS} che varia da 0 a -20V e da -20 a 0V con step di 0.2V, e con V_{DS} parametro che varia tra -2 e -20V a step di 2V.

Tale scelta è stata effettuata tenendo in considerazione che da tali caratteristiche tensione-corrente è possibile ricavarsi i parametri di interesse visti nel capitolo precedente.

I dispositivi del pad J53PT30_15 dopo la caratterizzazione iniziale hanno subito un trattamento con acetone, utilizzato per provare a rimuovere lo strato di photoresist. Pertanto la degradazione valutata in essi risentirà anche dello stress post trattamento col solvente e verrà analizzata a parte.

Nel seguito saranno riportate le caratteristiche I_D - V_{GS} relative alle varie tipologie di dispositivi; per comodità di visualizzazione sono state riportate per ciascuna caratteristica le curve di "andata" e "ritorno" per $V_{DS} = -2V$ e $-20V$.

4.1.1 Transistor “good”

Le evoluzioni delle caratteristiche I_D - V_{GS} per un transistor good sono mostrate in figura 4.2. Si osserva che le caratteristiche peggiorano con il passare del tempo: dopo uno e due mesi dalla prima analisi il dispositivo perde in I_{MAX} , che diventa inferiore dopo ogni misura successiva. Inoltre degrada anche la I_{OFF} in quanto si osserva un suo aumento.

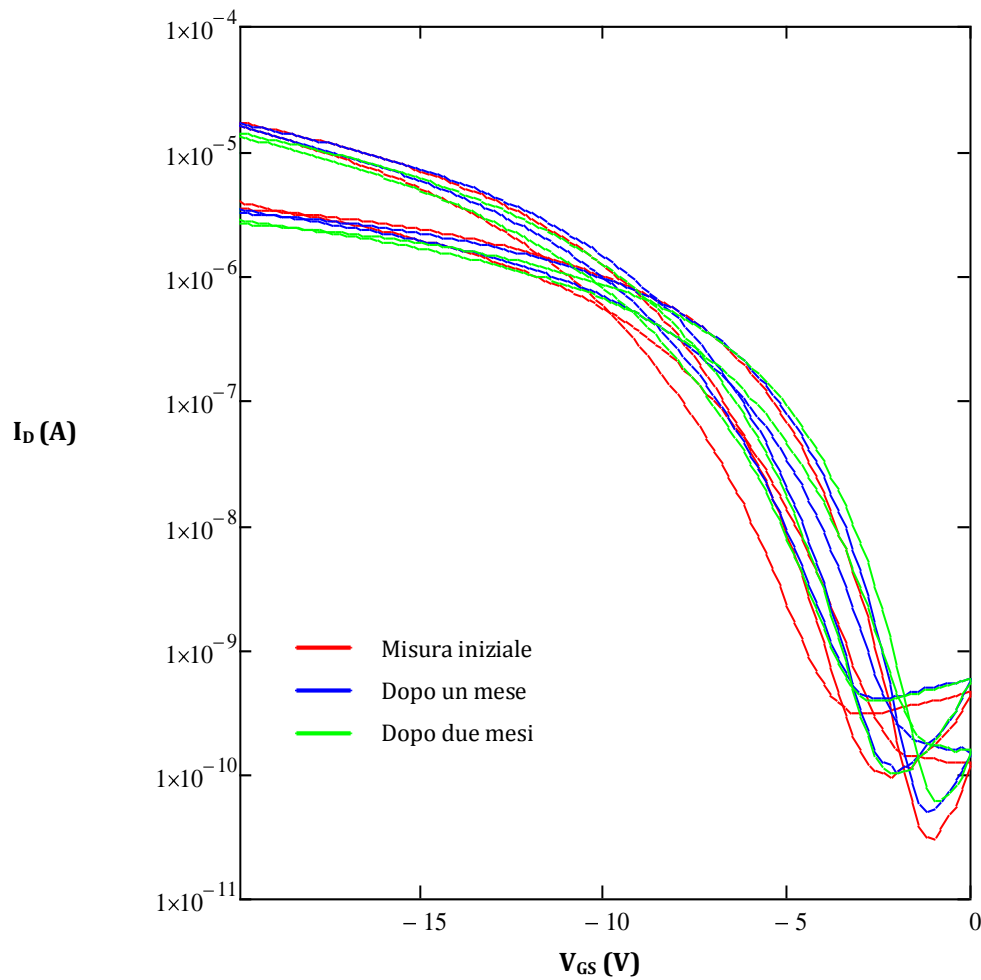


Fig. 4.2 : Evoluzione della caratteristica I_D - V_{GS} di un transistor “good”.

4.1.2 Transistor “leakage”

La figura 4.3 mostra gli andamenti tipici delle caratteristiche relative a un transistor considerato “leakage”. Per $V_{DS} = -2V$ si nota un abbassamento della corrente di picco

(valutata con $V_{GS} = -20V$) come nel caso precedente, ma è interessante notare che diminuisce la corrente di picco. Per $V_{DS} = -20V$ le caratteristiche sembrano migliorare, con un aumento di I_{MAX} e una diminuzione di I_{OFF} .

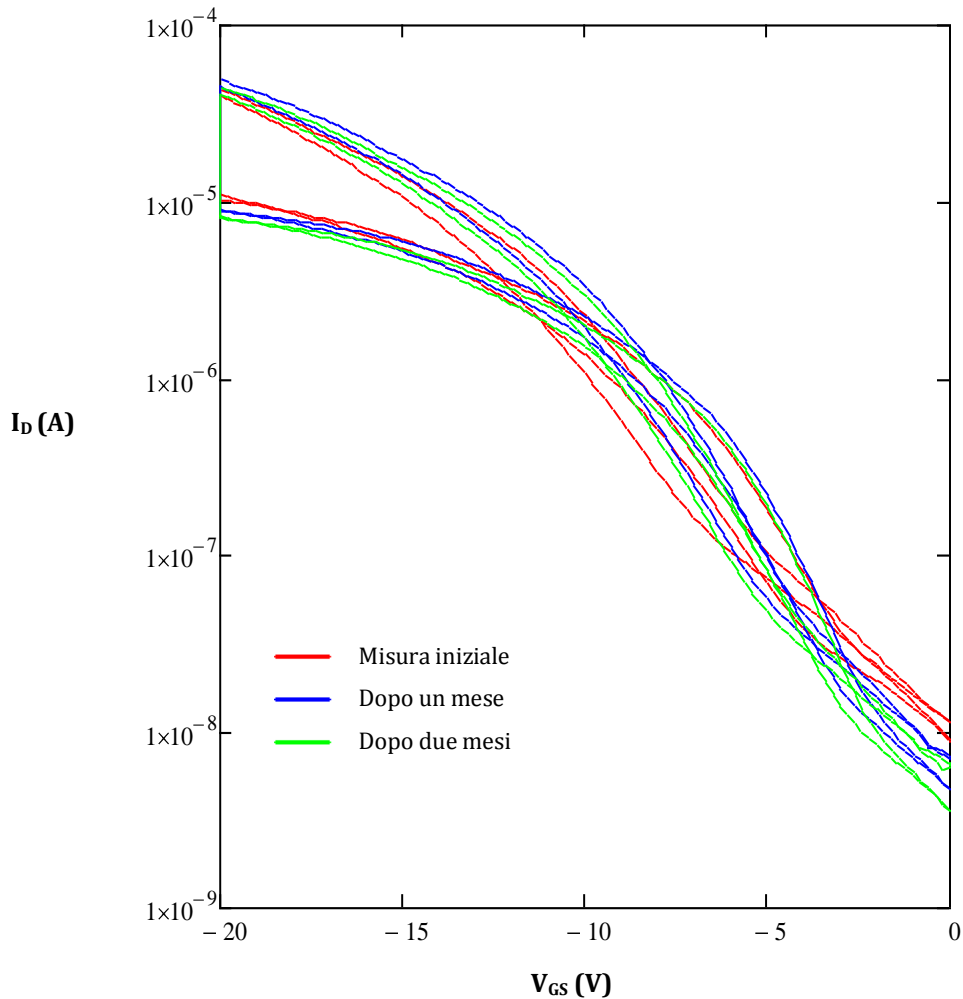


Fig. 4.3 : Evoluzione della caratteristica I_D - V_{GS} di un transistor “leakage”.

4.1.3 Transistor “on”

La figura 4.4 mostra le curve I_D - V_{GS} misurate su un transistor “on”. Si osserva che sia per $V_{DS} = -2V$, sia per $V_{DS} = -20V$ le caratteristiche variano col passare del tempo, spostandosi verso il basso. Si registra quindi una diminuzione sia di I_{MAX} sia di I_{OFF} , ma resta invariato il rapporto I_{ON}/I_{OFF} .

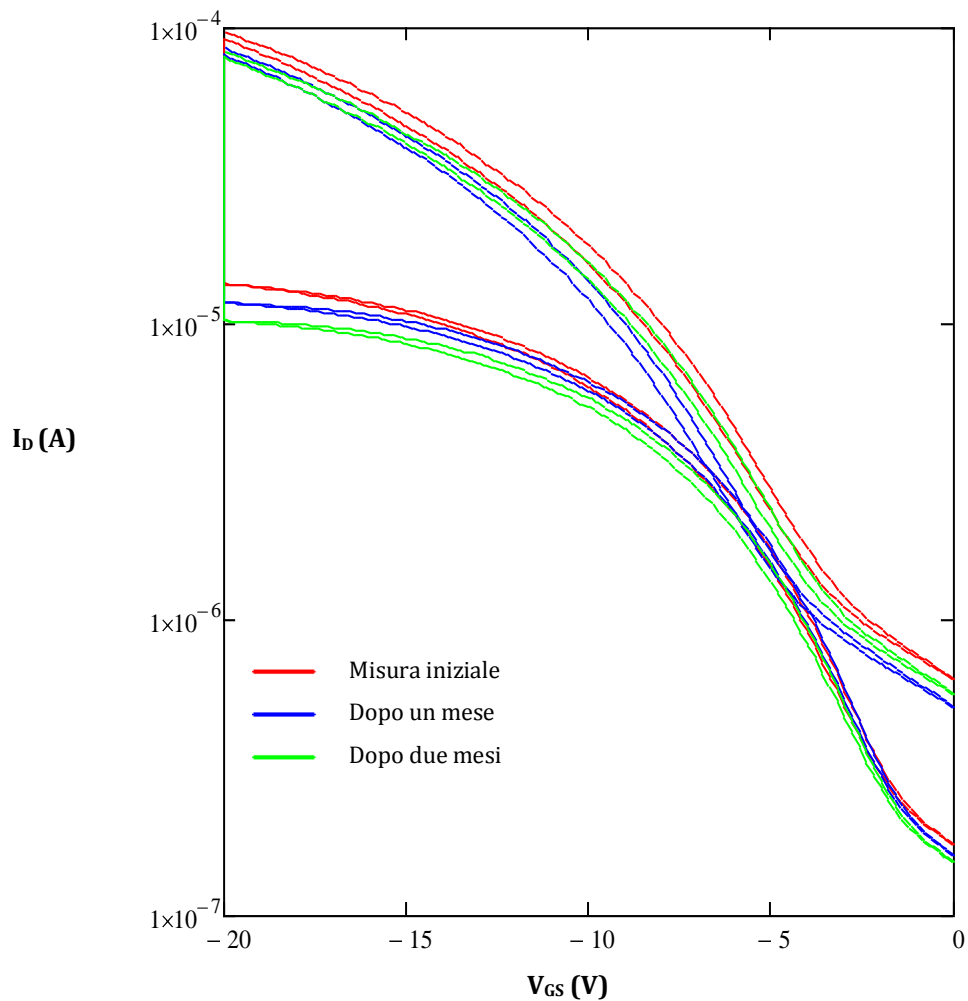


Fig. 4.4 : Evoluzione della caratteristica I_D - V_{GS} di un transistor "on".

4.2 Confronto di parametri ricavati

Anche nelle valutazioni di affidabilità, sono state monitorate le variazioni subite dalle grandezze prese in considerazione nel capitolo 3: I_{MAX} , I_{OFF} , I_{ON}/I_{OFF} , V^* , g_m e m . Seguendo lo stesso criterio di analisi, tali parametri sono stati valutati solo per i transistor "good". Va ricordato che tutti i dispositivi "good" sono ripartiti tra i pad J52PT30_3, J52PT30_5, J53PT30_15 e J53PT30_18 che come descritto in dettaglio nel capitolo 3, sono stati incapsulati con parylene.

Per quanto riguarda la corrente massima di tali dispositivi, i cui valori sono segnati in figura 4.5, si osserva che dopo un mese tutti i dispositivi presentano una I_{MAX} inferiore

eccetto tre, mentre dopo due mesi tutti i valori stanno al di sotto o al più coincidono con i valori misurati le due volte precedenti.

La figura 4.6 illustra il comportamento di I_{OFF} : non si riscontra una tendenza generale dall'analisi delle variazioni rispetto alle tre misure. La cosa evidente è un netto aumento (anche 10 volte) della corrente I_{OFF} alla terza misura, dei dispositivi del pad J52PT30_5 che, lo ricordiamo, sono dispositivi con SiNP incapsulati.

Ciò si riflette sull'analisi di I_{ON}/I_{OFF} , come evidenzia la figura 4.7: gli stessi dispositivi "crollano" dopo due mesi, presentando valori nettamente inferiori. I dispositivi HMDS si comportano tendenzialmente in due maniere opposte:

- I dispositivi del pad J52PT30_3, con ossido di gate di 40nm trattato con HMDS, peggiorano in quanto a rapporto I_{ON}/I_{OFF} .
- I dispositivi dei pad gemelli J53PT30_15 e J53PT30_18, aventi la stessa struttura di quelli appena descritti, ma con l'ossido di spessore 110nm, migliorano il rapporto I_{ON}/I_{OFF} rispetto alla prima misura.

Per quanto concerne la V^* (figura 4.8), non si notano variazioni di rilievo (inferiori al mezzo volt), se escludiamo due dispositivi. La tendenza è una diminuzione di V^* (in valore assoluto- ricordiamo che gli OTFT con pentacene si comportano come i p-mos) per dispositivi dei pad J52PT30_3 e J52PT30_5, mentre si riscontra un generale aumento nei pad della serie J53PT30.

La figura 4.9 illustra il comportamento della transconduttanza: non si nota una tendenza generale. C'è da dire che essendo g_m ricavato come valore di una derivata, è molto più sensibile all'errore, e questo potrebbe essere il motivo per cui apparentemente non se ne percepisca l'evoluzione.

L'evoluzione di m nell'arco di due mesi è tracciata in figura 4.10. In tutti i dispositivi tale valore diminuisce rispetto alla rilevazione iniziale. Ciò si osserva in maniera più marcata nei dispositivi con SiNP del pad J52PT30_5.

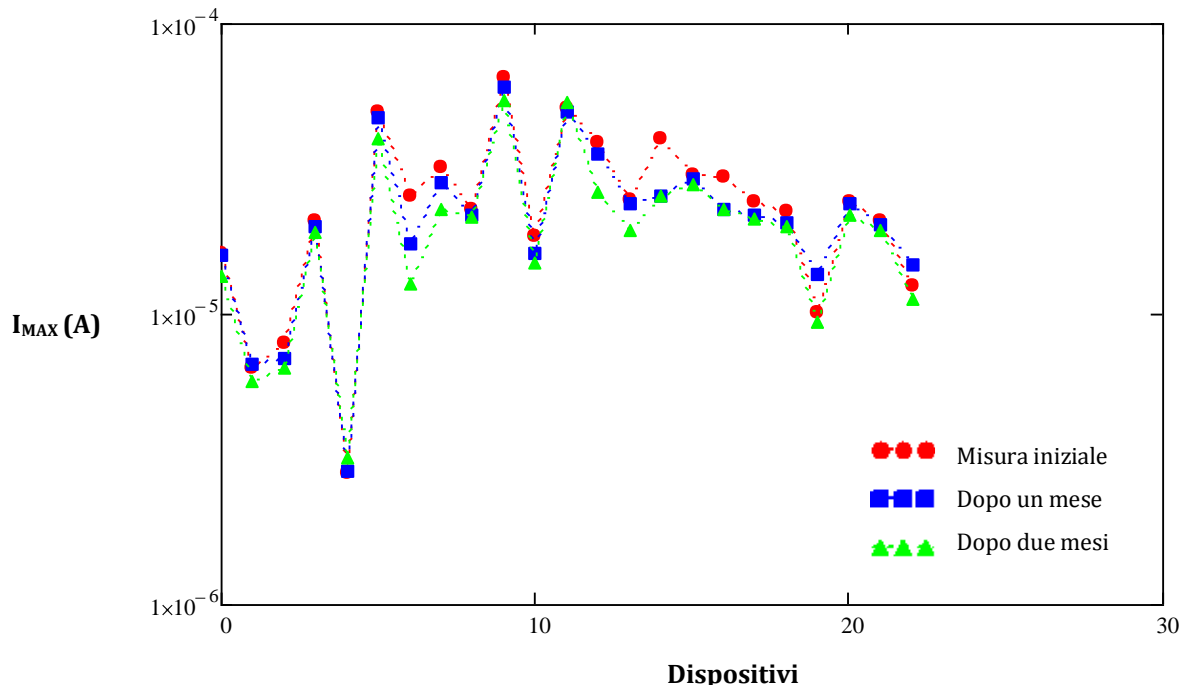


Fig. 4.5 : I_{MAX} di dispositivi "good" all'inizio, dopo un mese e dopo due mesi

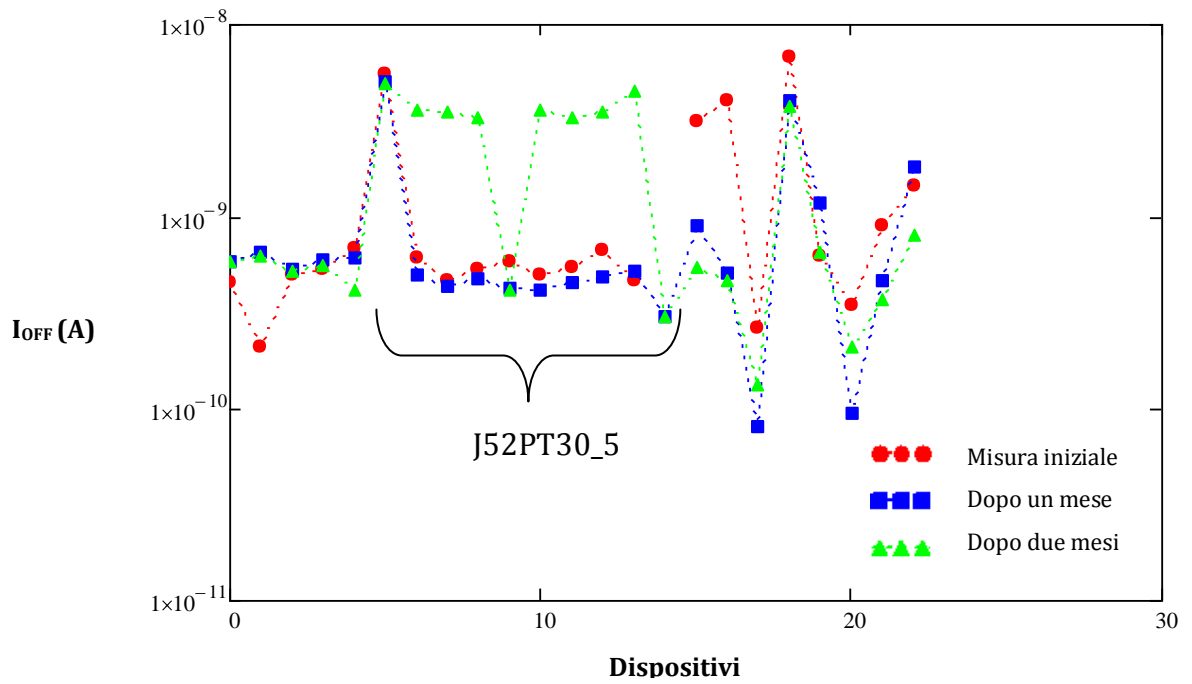


Fig. 4.6 : I_{OFF} di dispositivi "good" all'inizio, dopo un mese e dopo due mesi

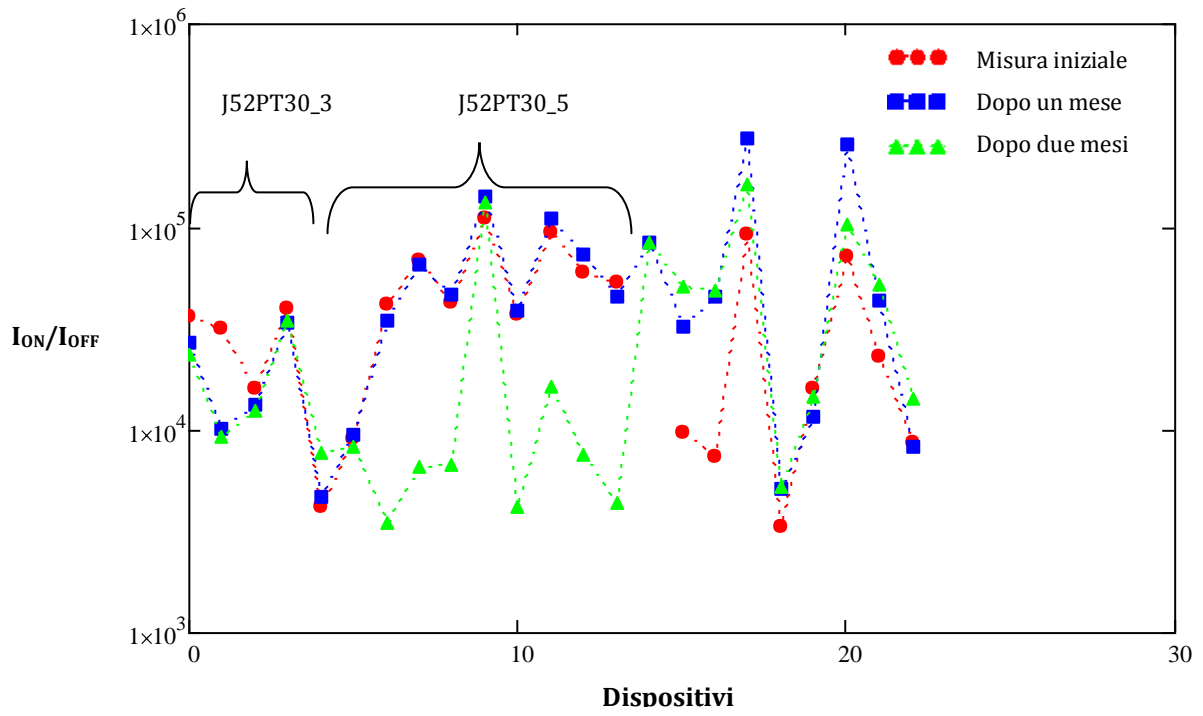


Fig. 4.7 : I_{ON}/I_{OFF} di dispositivi "good" all'inizio, dopo un mese e dopo due mesi

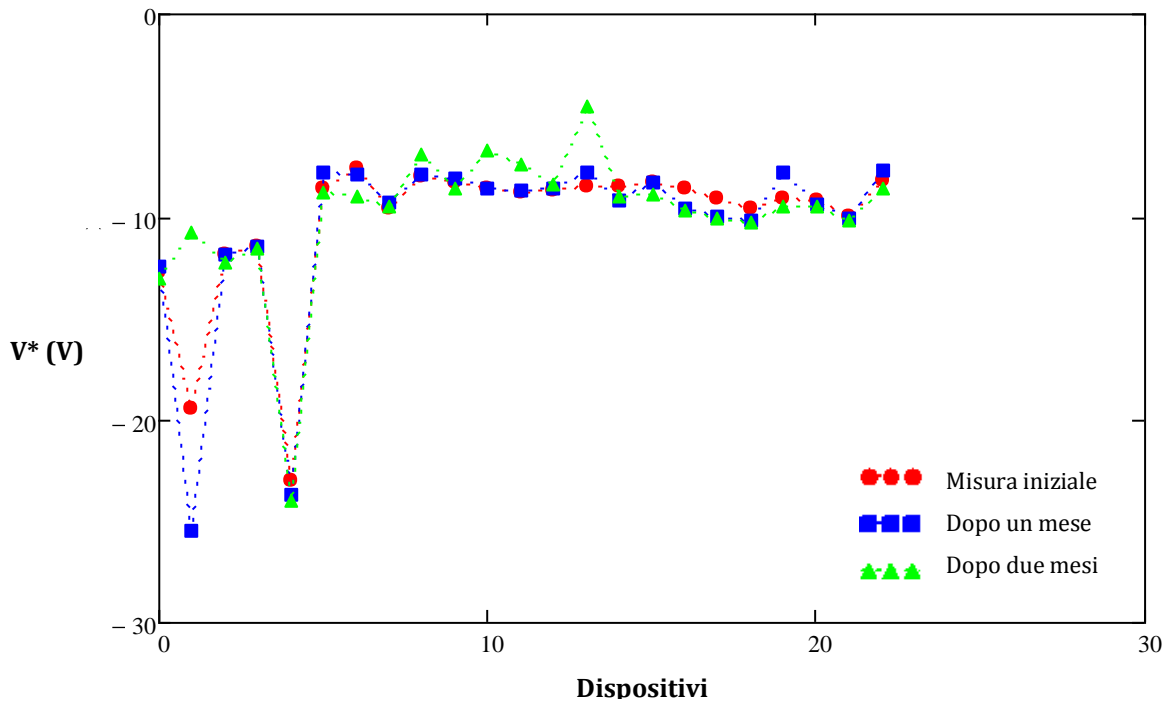


Fig. 4.8 : V^* di dispositivi "good" all'inizio, dopo un mese e dopo due mesi

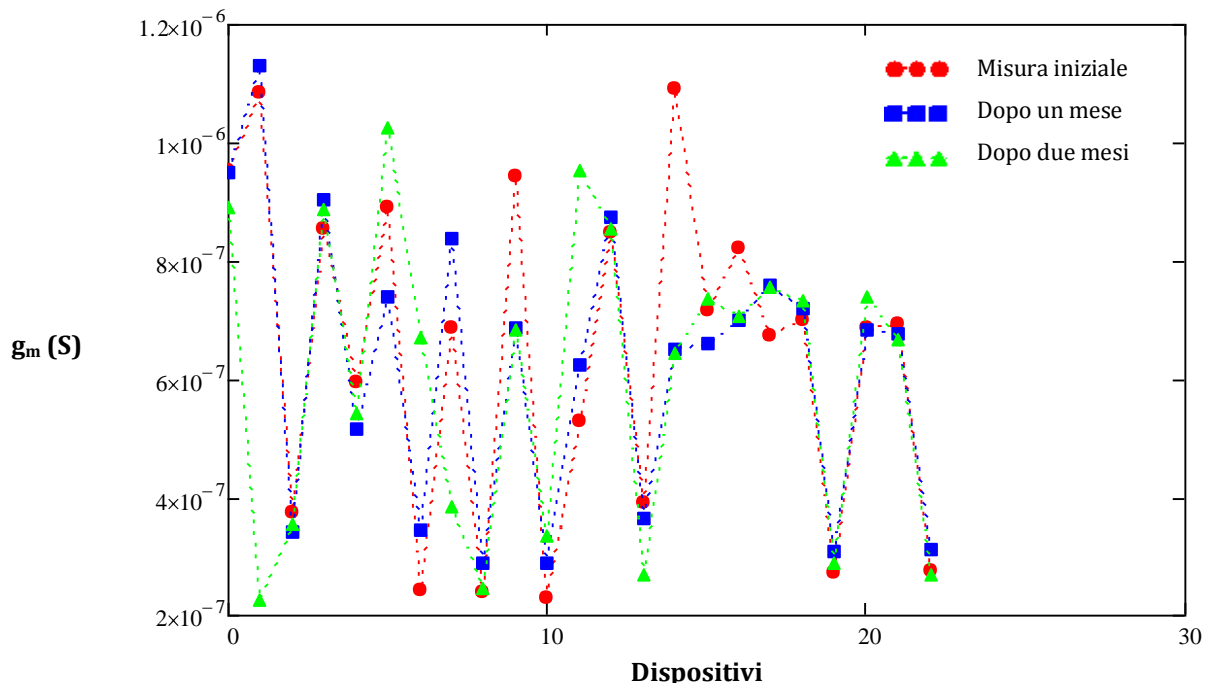


Fig. 4.9 : g_m di dispositivi "good" all'inizio, dopo un mese e dopo due mesi

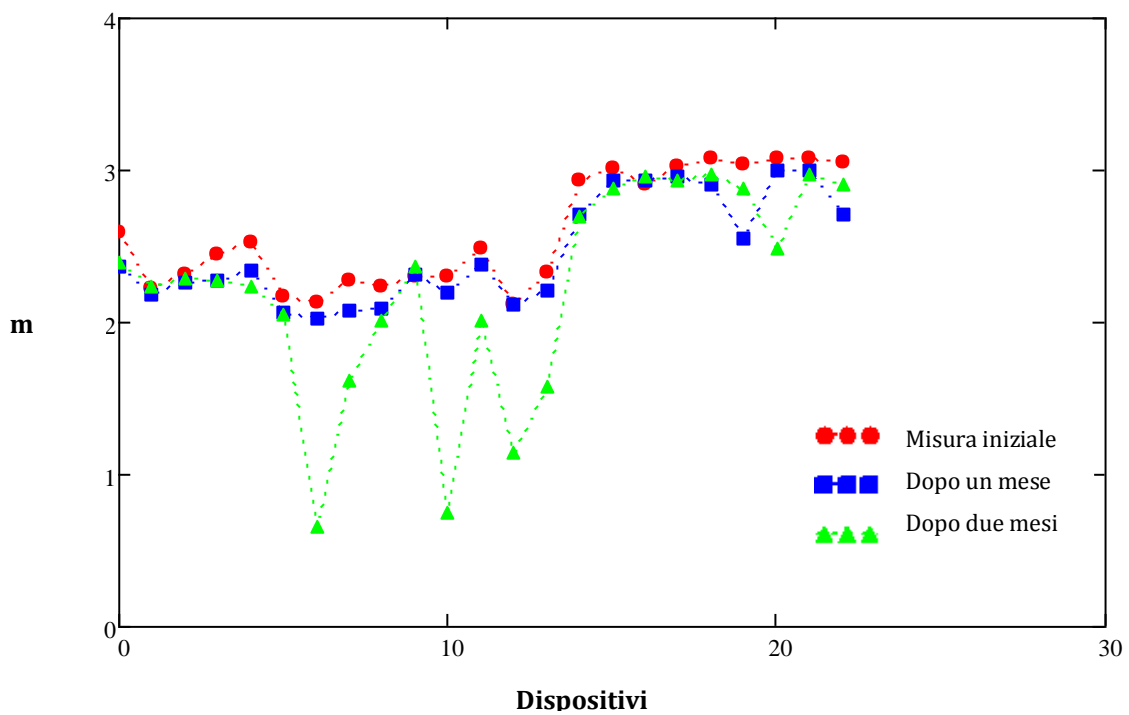


Fig. 4.10 : m di dispositivi "good" all'inizio, dopo un mese e dopo due mesi

Infine nella tabella 4.1 sono riassunti i valori *medi* ricavati per ciascuna grandezza all'inizio, dopo uno e due mesi in modo da avere una stima dell'evoluzione.

La corrente di picco perde in media quasi il 18% rispetto al valore iniziale. La corrente di spegnimento ha in medi a un comportamento che oscilla tra 1.7nA e 0.9nA. La V^* come detto precedentemente non subisce variazioni di rilievo mentre per g_m si registra una perdita del 7% rispetto al valore iniziale.

	I_{MAX} (A)	I_{OFF} (A)	I_{ON}/I_{OFF}	V^* (V)	g_m (S)	m
Caratt.iniziale	$2.61 \cdot 10^{-5}$	$1.30 \cdot 10^{-9}$	$4.00 \cdot 10^4$	-10.2	$6.43 \cdot 10^{-7}$	2.59
Dopo un mese	$2.38 \cdot 10^{-5}$	$9.22 \cdot 10^{-10}$	$6.10 \cdot 10^4$	-10.5	$6.24 \cdot 10^{-7}$	2.46
Dopo due mesi	$2.15 \cdot 10^{-5}$	$1.76 \cdot 10^{-9}$	$3.53 \cdot 10^4$	-9.8	$6.03 \cdot 10^{-7}$	2.23

Tab. 4.1 : Sono indicati i valori medi delle grandezze considerate, misurati a intervalli di tempo di un mese

4.3 Influenza dei trattamenti con acetone e alcol isopropilico sulle caratteristiche I_D-V_{GS}

Come descritto al capitolo 3, in alcuni pad i dispositivi sono stati mascherati con uno strato di *photoresist*. Tale materiale è ampiamente usato nell'elettronica tradizionale per la creazione di maschere durante la deposizione dei vari strati costituenti un dispositivo o meglio un circuito integrato, per la possibilità di coprire solo determinate zone con il materiale da deporre. Una volta completato il deposito il photoresist viene rimosso. È proprio su tale fase del processo che si è posta l'attenzione: la necessità di rimuovere il photoresist deve conciliarsi con l'evidente limitazione dei danni al dispositivo.

Nel presente lavoro si è testata l'efficacia dell'acetone su dispositivi del pad J53PT30_15. Dopo aver misurato le caratteristiche I_D-V_{GS} di ciascun dispositivo, il primo approccio è stato compiuto, il giorno successivo, immergendo il pad nell'acetone acetone (trattamento 1); i risultati sono stati non del tutto soddisfacenti: solo parte del film di photoresist è stato

asportato, ma i dispositivi non sembravano aver subito danni, almeno visivamente. È stata eseguita su ciascun dispositivo una misura della caratteristica I_D - V_{GS} per valutarne effettivamente le conseguenze.

A distanza di un giorno si è deciso di provare a rimuovere il photoresist residuo spruzzando l'acetone sopra il pad: tale operazione ha creato dei danni irreversibili su alcuni dispositivi, sui quali non è stato rimosso solo lo strato di photoresist; infatti ha provocato l'asporto di tutta o buona parte della superficie di contatto di drain e source.

Si è provato a cambiare solvente, utilizzando l'alcol isopropilico e immergendovi il pad (trattamento 2). Si è notato che anche questa operazione causa dei danni irreversibili, se il pad resta immerso più di qualche minuto, in quanto il pentacene tende a entrare in soluzione con l'alcol.

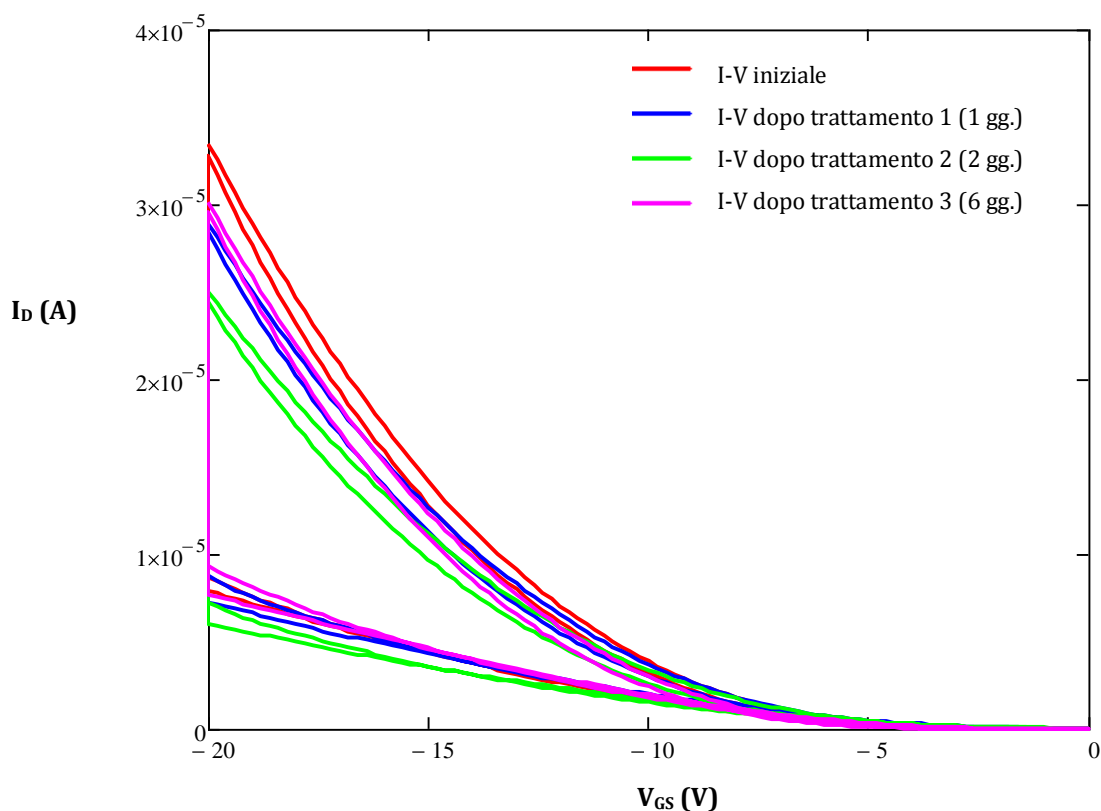


Fig. 4.12 : gli andamenti I-V all'inizio e dopo i vari trattamenti attuati per rimuovere il photoresist. Le I_D sono espresse su scala lineare per evidenziare il degrado della corrente di picco.

Pur non essendo i dispositivi completamente privati del photoresist si è deciso di interrompere gli attacchi al pad. È stata eseguita un'ulteriore misura della caratteristica I-V.

Dopo 6 giorni dalla prima misura il pad è stato immerso nuovamente in acetone per l'ultima volta, e a ciò ha fatto seguito la solita misura di I-V (trattamento 3).

In figura 4.11 è presentato il grafico degli andamenti I-V dopo ciascuna misura. Per la verità l'andamento non è univoco per tutti i dispositivi, in generale sembra che il degrado massimo si raggiunga dopo il trattamento con l'acetone, salvo poi notare una sorta di recupero.

Si può quindi affermare che i trattamenti per rimuovere il photoresist contribuiscono alla degenerazione delle prestazioni dei dispositivi insieme con gli altri fattori di degrado, quali l'esposizione all'aria e alla luce.

Capitolo 5: effetti di stress ottici su TFT organici

I TFT organici sono candidati a rimpiazzare dispositivi in silicio amorfo per applicazioni low-cost: si pensi ad esempio ai display a cristalli liquidi o a quelli AMOLED. I vantaggi nello sfruttare questa tipologia di dispositivi, oltre che nel contenimento dei costi di produzione come spiegato nei capitoli 1 e 2, sono da ricercarsi nella compatibilità con le materie plastiche, più leggere e robuste e meno dispendiose del vetro.

Si capisce quindi come l'attività di ricerca sugli OTFT sia fervente, e quanto sia necessario capire i meccanismi che provocano degradazione in quanto a prestazioni.

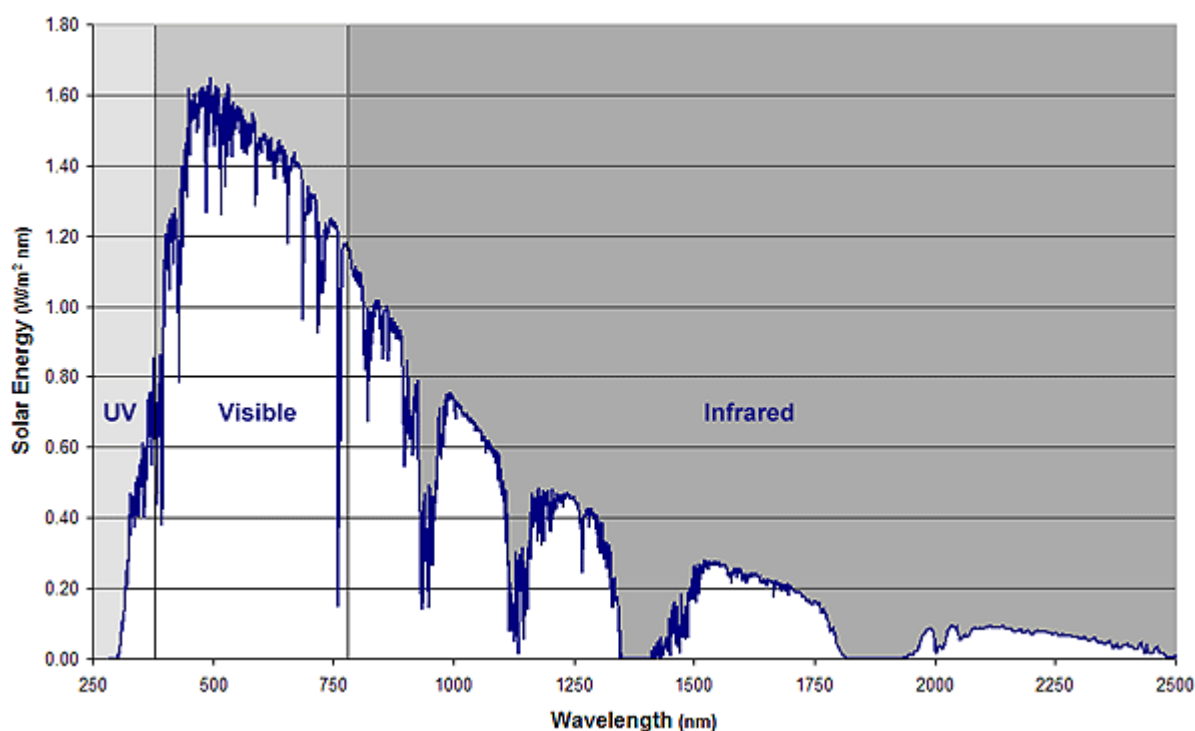


Fig. 5.1 : lo spettro del sole: al di sotto dei 250nm l'energia è praticamente nulla

In molti paper è discussa l'influenza dei raggi UV lontani (DUV): è pur vero che tali radiazioni possono colpire il dispositivo durante i processi di realizzazione, tuttavia come evidenzia il grafico in figura 5.1, l'energia con cui il sole giunge a terra è principalmente concentrata nel visibile e vicino ultravioletto, mentre è quasi nulla nella regione DUV.

In questo contesto si inserisce il lavoro di stress ottici effettuato: valutare la reazione all'irraggiamento visibile e vicino UV a cui possono essere soggetti dispositivi non schermati. Si pensi ad esempio ai sopracitati AMOLED o ai display LCD TFT: essi sono disposti su substrati trasparenti che in linea di principio non forniscono un'adeguata schermatura alle radiazioni considerate.

5.1 OTFT analizzati e setup dell'esperimento

Il lavoro di stress si è sviluppato in una prima fase di esperimenti che ha coinvolto un numero limitato di dispositivi (per quanto riguarda la tipologia), irraggiati con diverse lunghezze d'onda. Dall'analisi dei risultati ottenuti nella prima fase si è passati a fare una cernita delle lunghezze d'onda maggiormente influenti per estendere lo stress ad ulteriori tipologie di dispositivi. Nelle successive sezioni saranno descritte in dettaglio tipologie e frequenze.

5.1.1 Fase I: stress di dispositivi dei pad J43PT30_2 e J43PT30_7

Per la prima fase di test si sono scelti dispositivi appartenenti ai pad J43PT30_7 e J43PT30_2, introdotti nel paragrafo 3.1. Si ricorda che i primi hanno substrato trattato con HMDS, sui secondi sopra l'HMDS è stato depositato uno strato di 5nm di SiNP.

Il setup è stato sviluppato in tre passi successivi (fig. 5.2):

- 1) P1: dopo una caratterizzazione iniziale realizzata con una misura I_D-V_{GS} nel buio, con $V_{DS}=-8V$ e V_{GS} che variava tra -12 e $-4V$, sono stati eseguiti **11 cicli di irraggiamento-caratterizzazione**. Le condizioni di bias sopra esposte per la caratterizzazione sono state scelte empiricamente in modo da avere una sufficiente corrente di drain e allo stesso tempo da minimizzare le perturbazioni indotte dalla misura stessa sulla caratteristica I-V. L'irraggiamento è stato eseguito mediante led, con i terminali del dispositivo cortocircuitati a massa per una durata $T_{irr}=4s$. Alla

fine di ogni ciclo T_{irr} è stato raddoppiato; l'intensità dell'irraggiamento è stata settata a $\sim 9\text{mW}/\text{cm}^2$. L'irraggiamento è stato effettuato a diverse frequenze - di picco - (890nm, 626nm, 525nm, 470nm, 420nm, 400nm e 385nm), e anche al "buio". Nell'ultimo caso durante T_{irr} i terminali erano semplicemente tenuti a massa. Caratterizzazione e irraggiamento sono stati eseguiti in aria all'interno di un box che limitasse le interferenze esterne

- 2) P2: nel secondo passo i dispositivi sono stati **conservati** sotto vuoto e periodicamente **misurati** attraverso una caratterizzazione I_D-V_{GS} come nel P1 per valutare se la degradazione indotta dall'irraggiamento subisse una sorta di recupero piuttosto che un peggioramento.
- 3) P3: nel terzo passo si è eseguito un **nuovo irraggiamento** come nel P1, sullo stesso dispositivo alla medesima frequenza.

La scelta di effettuare un irraggiamento al "buio", in cui cioè nessuna radiazione colpisce direttamente il dispositivo durante T_{irr} , è stata compiuta per poter valutare meglio se le degradazioni dipendessero dall'aria o dalla misura, o se invece effettivamente la responsabilità fosse delle radiazioni.

5.1.2 Fase II: stress di dispositivi dei pad J52PT30_2, J52PT30_3, J52PT30_5, J53PT30_15 e J53PT30_18

I pad successivi sono stati stressati nello stesso modo descritto per la fase I solo alle frequenze di picco di 385nm, 470nm, oltre che al buio. Tale scelta risulterà più chiara nelle prossime sezioni, quando verranno analizzati i risultati relativi alla prima serie di misure.

Ricordiamo le caratteristiche dei dispositivi appartenenti i pad considerati:

- J52PT30_2: il substrato dei dispositivi ha uno spessore di 40nm, trattato con HMDS, uguale al pad J43PT30_7 della fase I.
- J52PT30_3: i dispositivi hanno la stessa struttura di quelli del punto precedente, ma sono incapsulati con uno strato di parylene.
- J52PT30_5: i dispositivi hanno la stessa struttura dei dispositivi del pad J43PT30_2 utilizzati nella fase I, ma sono incapsulati con uno strato di parylene.

- J53PT30_15 e J53PT30_18: i dispositivi hanno la stessa struttura di quelli appartenenti al pad J52PT30_3, ma lo spessore dell'ossido è di 110nm anziché 40nm.

Si è scelto di stressare dispositivi di due pad uguali perché il J53PT30_15 era stato trattato con acetone per rimuovere il photoresist, e l'intento era di verificarne eventuali conseguenze.

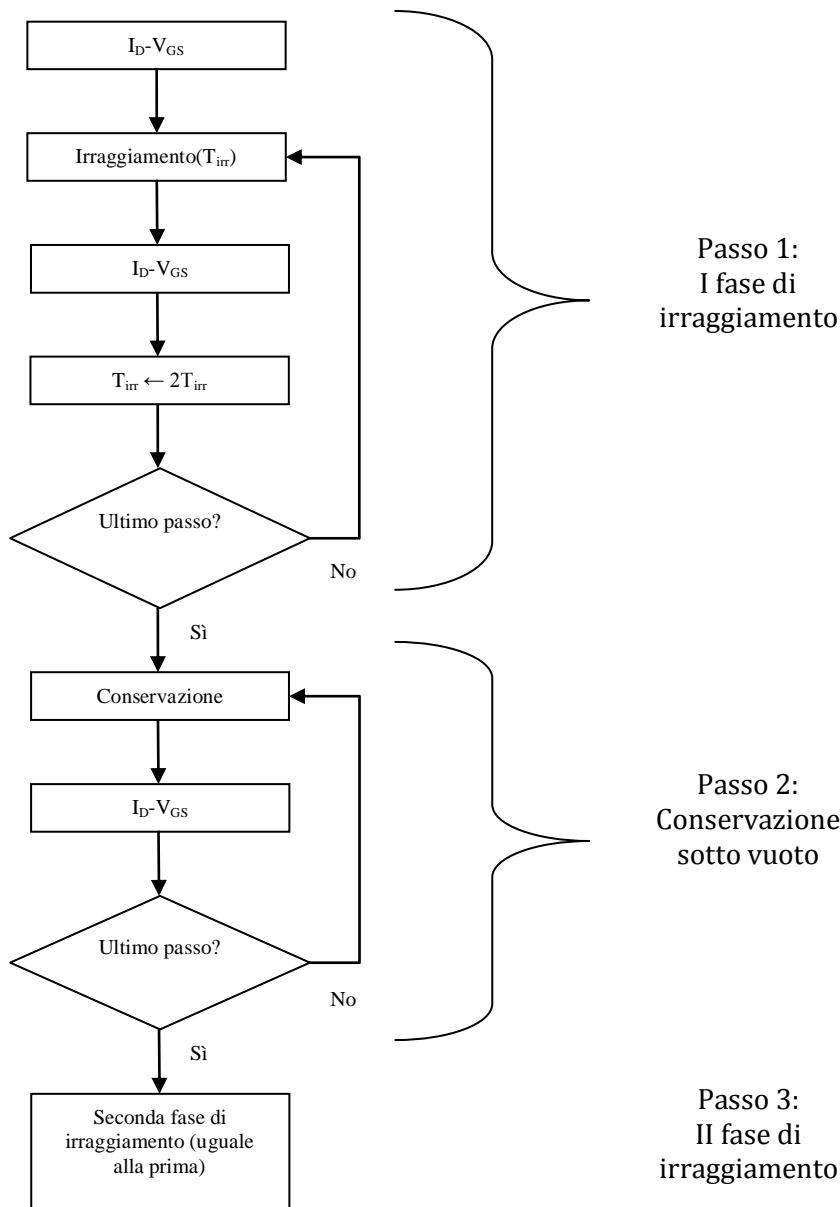


Fig. 5.2 : diagramma di flusso del setup usato per le misure

5.1.3 Parametri presi in considerazione

Per discutere gli effetti degli irraggiamenti, sono stati definiti ed estrapolati dalle caratteristiche I-V i seguenti parametri:

- La variazione di V^* (ΔV^*) in cui V^* è definita come la tensione V_{GS} richiesta per avere un valore fissato del prodotto corrente di drain per lunghezza di canale ($I_D \cdot L$) (i valori scelti per i dispositivi di ciascun pad sono elencati nella tabella 5.1).
- La corrente di drain ($I_D^{(M)}$) per $V_{DS} = -8V$ e $V_{GS} = -12V$.
- La transconduttanza (g_m) a $I_D \cdot L$ fissato per ciascun pad come sopra.

Pad di appartenenza	$I_D \cdot L$ ($\mu A \cdot \mu m$)
J43PT30_2	225
J43PT30_7	50
J52PT30_2	60
J52PT30_3	50
J52PT30_5	60
J53PT30_15	60
J53PT30_18	60

Tab 5.1 : prodotto $I_D \cdot L$ per ciascun pad

5.2 Analisi dei risultati relativi alla prima fase di stress

5.2.1 Effetti degli irraggiamenti su dispositivi nuovi (passo 1)

Le figure 5.3 e 5.4 mostrano le I_D-V_{GS} prese dopo ciascun ciclo di irraggiamento su dispositivi appartenenti rispettivamente ai pad differenti J43PT30_7 e J43PT30_2, in condizioni differenti di radiazione incidente (buio, UV, e visibile). Per maggior chiarezza sono state inserite solo le curve al buio dopo irraggiamento UV per il pad J43PT30_2 (fig. 5.4) mentre il J43PT30_7 sono state presentate su grafico anche le curve dopo irraggiamento nel visibile (fig. 5.3). Gli effetti sono molto differenti e dipendono sia dalla lunghezza d'onda del fascio incidente sia dalla struttura del dispositivo. Infatti il raffronto con le misure effettuate al buio testimonia che l'irraggiamento varia le caratteristiche in entrambi i tipi di dispositivi.

La risposta all'irraggiamento UV nella prima fase è molto differente (si osservino le curve tratteggiate delle figure 5.3 e 5.4). Anche al buio le curve subiscono una degradazione (indotta dalla misura stessa e/o dalla degradazione intrinseca dovuta all'esposizione all'aria), ma vengono alterate in maniera più incisiva dagli irraggiamenti. I dispositivi privi di SiNP (curve tratteggiate in fig. 5.3) reagiscono all'UV con una riduzione della corrente massima (considerata in valore assoluto) oltre che con uno shift verso sinistra e un "rilassamento" delle curve I-V.

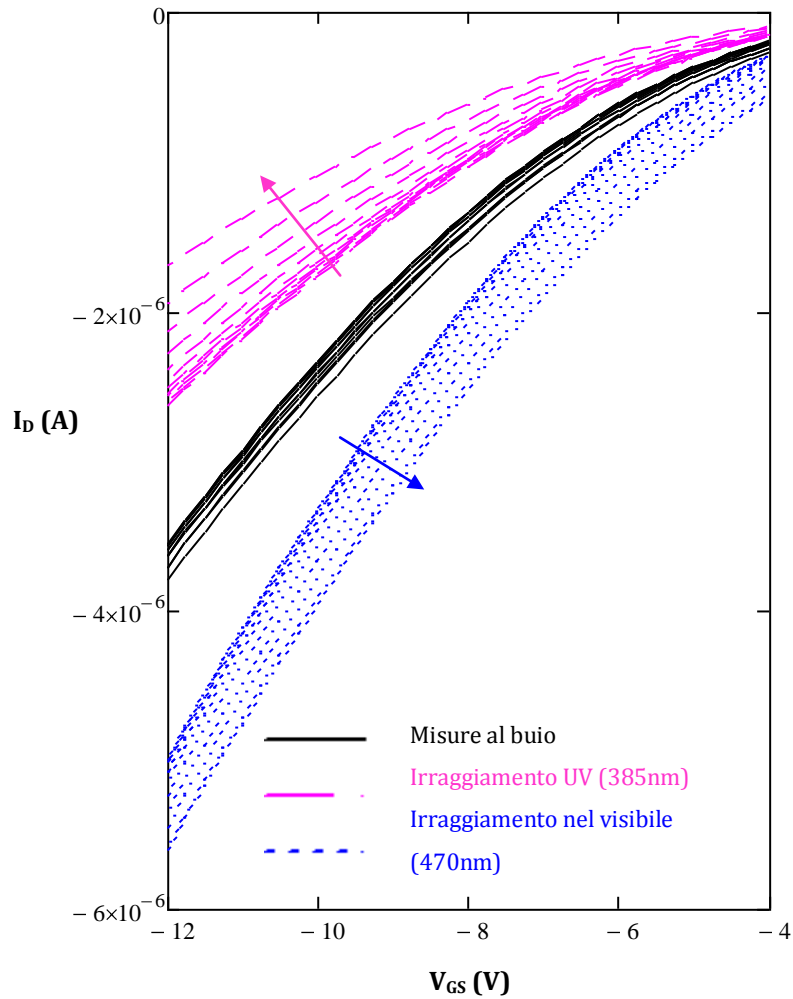


Fig. 5.3: Le curve I_D - V_{GS} del dispositivo appartenente al pad J43PT30_7 relative al passo 1, effettuate al buio (linee continue) e dopo l'irraggiamento UV e nel visibile (linee tratteggiate). La freccia indica la successione delle caratteristiche

L'irraggiamento effettuato su dispositivi con SiNP provoca anche in questo caso un "allungamento" delle caratteristiche I-V, ma le curve risultano shiftate verso destra. Inoltre si riscontra un aumento della corrente di drain massima (curve tratteggiate in fig 5.4). Le stesse conseguenze si trovano in dispositivi HMDS irraggiando nel visibile (curve blu in fig. 5.3) mentre per device SiNP il comportamento è indipendente dalla lunghezza d'onda nel range 385-525nm.

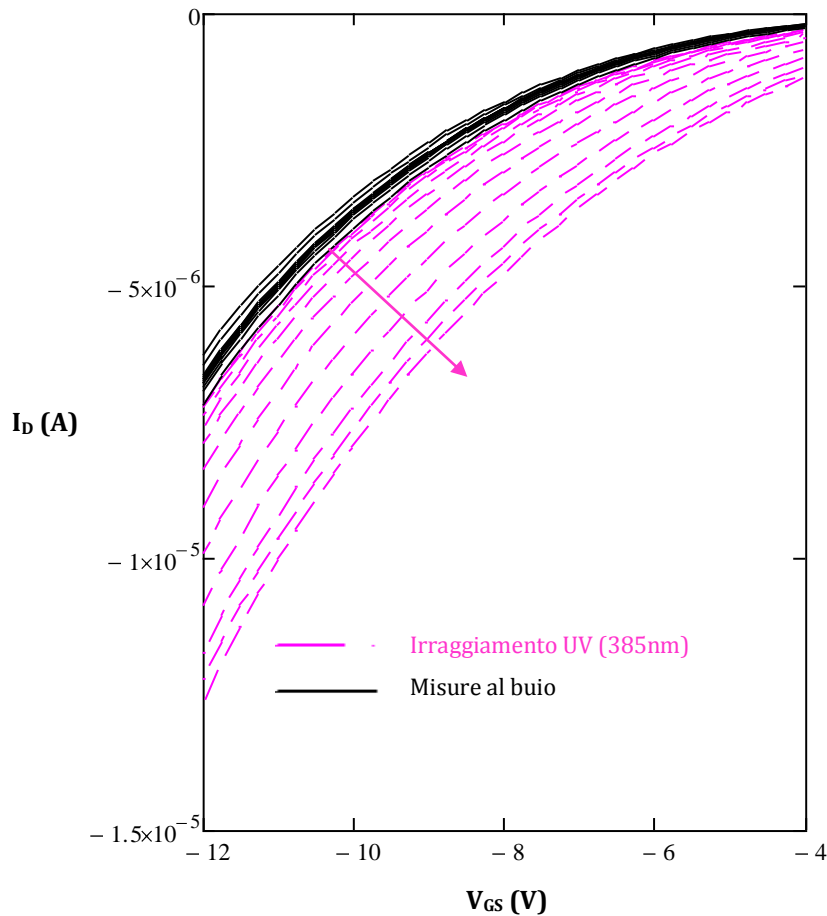


Fig. 5.4 : Le curve I_D - V_{GS} del dispositivo appartenente al pad J43PT30_2 relative al passo 1, effettuate al buio (linee continue) e dopo l'irraggiamento UV (linee tratteggiate). La freccia indica la successione delle caratteristiche

Le figure 5.5-5.10 mostrano le evoluzioni di ΔV^* , $I_D^{(M)}$ e g_m ricavate dalle I-V misurate in P1, P2 e P3 in condizioni differenti di irraggiamento (buio, 890nm, 626nm, 525nm, 470nm, 420nm, 400nm, 385nm) per entrambi i tipi di dispositivi. $I_D^{(M)}$ e g_m sono state presentate su grafico secondo i loro valori normalizzati al primo valore, di modo da valutarne meglio l'evoluzione.

Per quanto riguarda ΔV^* (figure 5.5 per l'HMDS e 5.6 per il SiNP), si nota che durante il passo P1 l'incidenza è maggiore man mano che si sale in frequenza: a una variazione trascurabile per la misura in buio o a 890nm corrisponde una variazione sempre più marcata avvicinandosi agli UV.

Tuttavia nello specifico vi sono alcune differenze tra le misure dei due dispositivi:

- La variazione è sempre positiva per il SiNP, mentre nell'HMDS diventa negativa nella regione UV.
- La radiazione a 626nm ha conseguenze minime sul dispositivo HMDS, mentre incide in maniera significativa nei dispositivi con SiNP.
- A parità di radiazione i dispositivi con SiNP subiscono una variazione maggiore (più di 2.5V contro 1.7V).

L'evoluzione di $I_D^{(M)}$ (figure 5.7 e 5.8) segue l'andamento di ΔV^* : assumendo che la variazione di transconduttanza abbia un impatto minimo, si può concludere che a uno shift verso destra delle curve I-V (ΔV^* positiva) corrisponde un aumento di $I_D^{(M)}$. Viceversa, uno shift verso sinistra (ΔV^* negativa) corrisponde a una diminuzione di $I_D^{(M)}$.

La transconduttanza quando varia, subisce sempre un decremento, a prescindere dal tipo di dispositivo (fig. 5.9 e 5.10). Tuttavia le frequenze che hanno effetto sulla g_m sono:

- Visibile e UV su dispositivi HMDS.
- UV e visibile fino a 525nm su dispositivi SiNP.

A frequenze maggiori l'influenza è trascurabile come del resto per il buio.

5.2.2 Stabilità delle modifiche indotte dagli irraggiamenti

Per valutare la stabilità dei danni indotti dagli irraggiamenti si sono conservati sotto vuoto i dispositivi e sono state periodicamente misurate le relative I-V (P2). Si sono trascurati i dispositivi irraggiati con frequenze che non avessero indotto variazioni significative. Le evoluzioni di ΔV^* , $I_D^{(M)}$ e g_m sono mostrate nelle figure 5.5-5.10.

I risultati indicano che le perturbazioni indotte su dispositivi con SiNP sono instabili, e i valori tendono a recuperare dopo un certo tempo (fig 5.6, 5.8 e 5.10), fino a quando non interviene la degradazione intrinseca.

I dispositivi del pad J43PT30_7 invece seguono un trend differente a seconda della lunghezza d'onda: gli irraggiamenti a lunghezze d'onda maggiori inducono variazioni reversibili, mentre al di sotto dei 420nm (400nm e 385nm nel nostro caso) la degradazione è permanente per tutti i parametri considerati. Anche in questo caso la degradazione intrinseca diventa più influente con il passare del tempo (soprattutto per quanto riguarda g_m).

5.2.3 Effetti di stress ottici su dispositivi già irraggiati

Per valutare se e come un irraggiamento precedente influisce e per valutare la ripetibilità del setup, i dispositivi irraggiati al passo P1 sono stati sottoposti a un nuovo passo di stress (P3). Il nuovo irraggiamento ha coinvolto solo le lunghezze d'onda tra l'UV e il visibile (385nm, 400nm, 420nm e 470nm). Le figure 5.5-5.10 mostrano le evoluzioni di ΔV^* , $I_D^{(M)}$ e g_m anche per questa passo. Si nota che gli andamenti seguono quelli relativi al primo irraggiamento e non si osserva una sorta di saturazione.

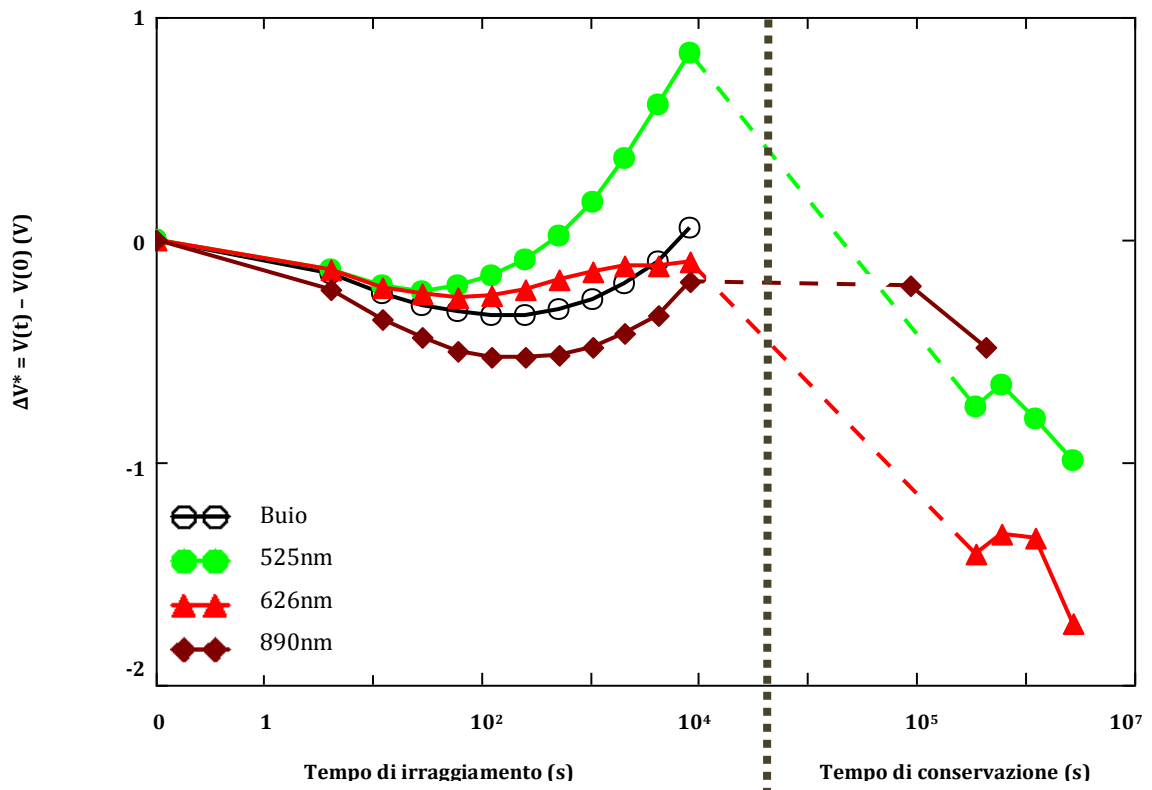
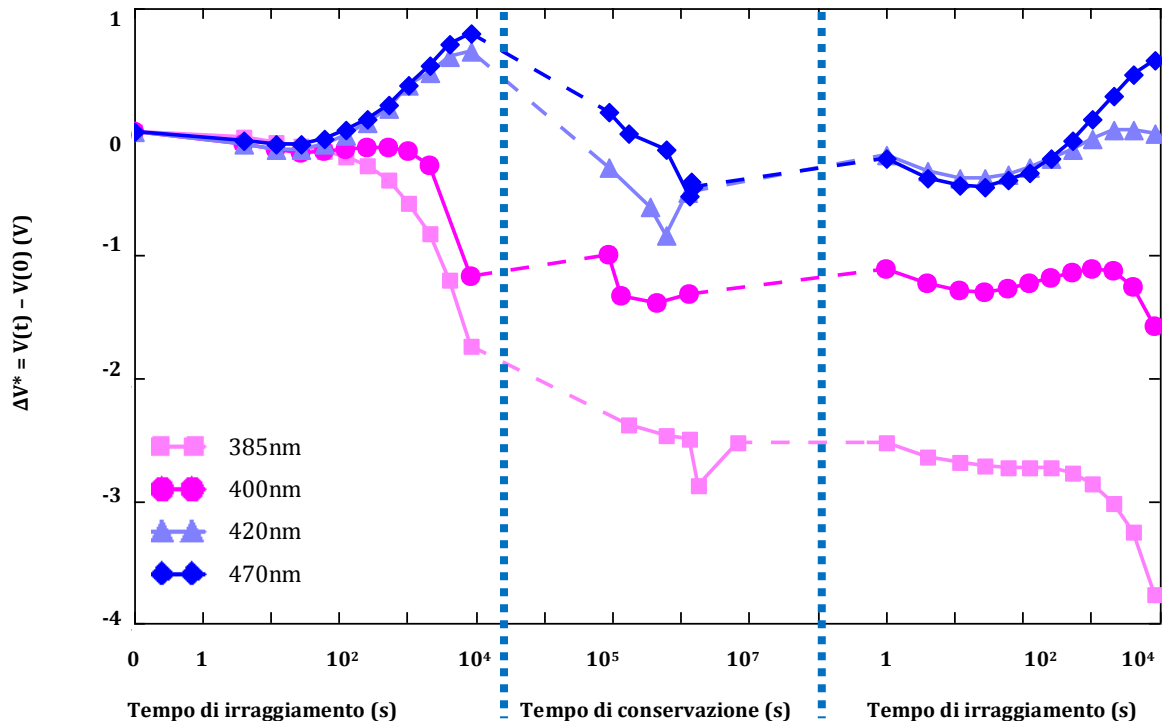


Fig 5.5: evoluzione di ΔV^* per dispositivi del pad J43PT30_7 a seconda delle diverse condizioni di irraggiamento

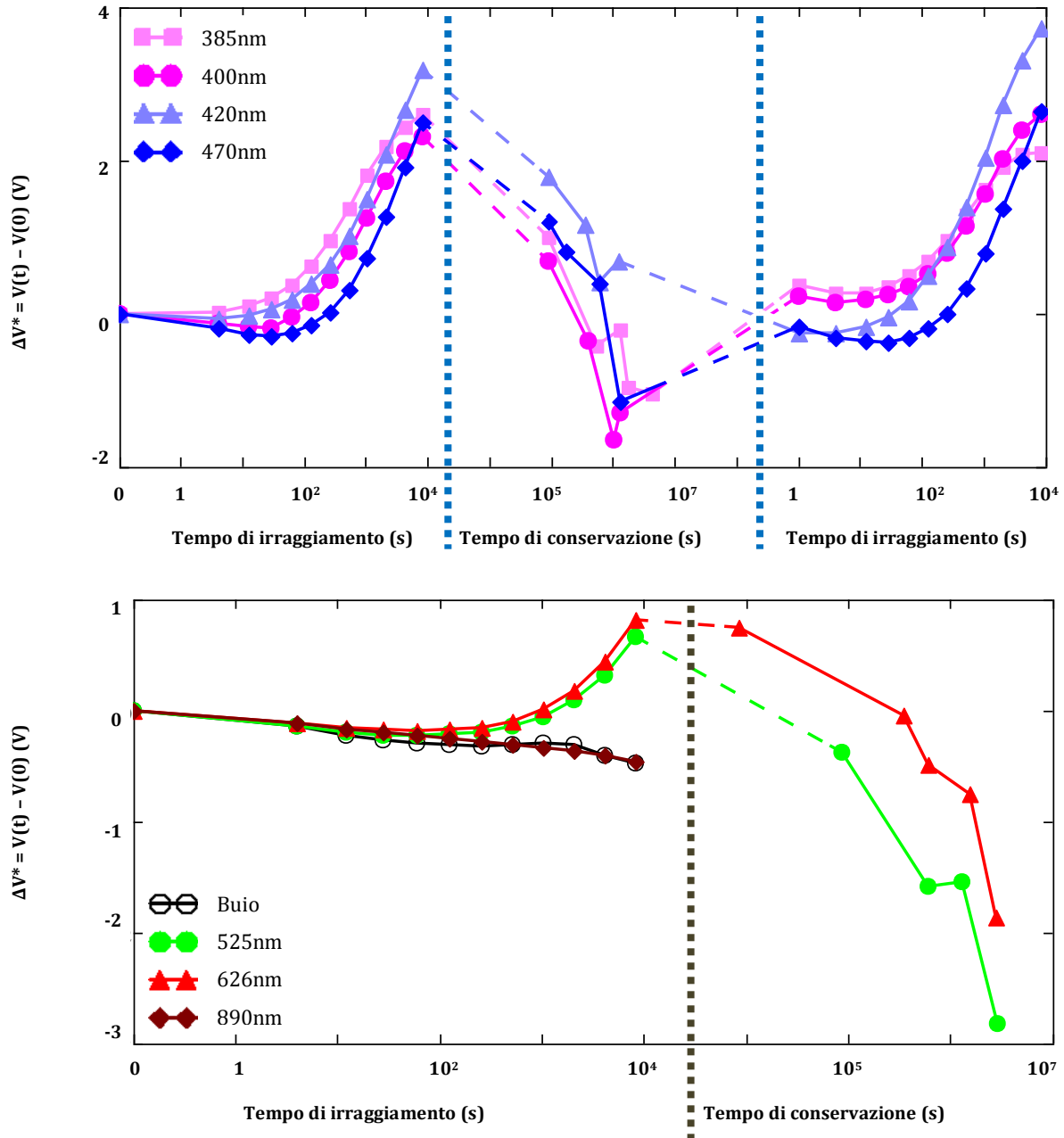


Fig 5.6: evoluzione di ΔV^* per dispositivi del pad J43PT30_2 a seconda delle diverse condizioni di irraggiamento

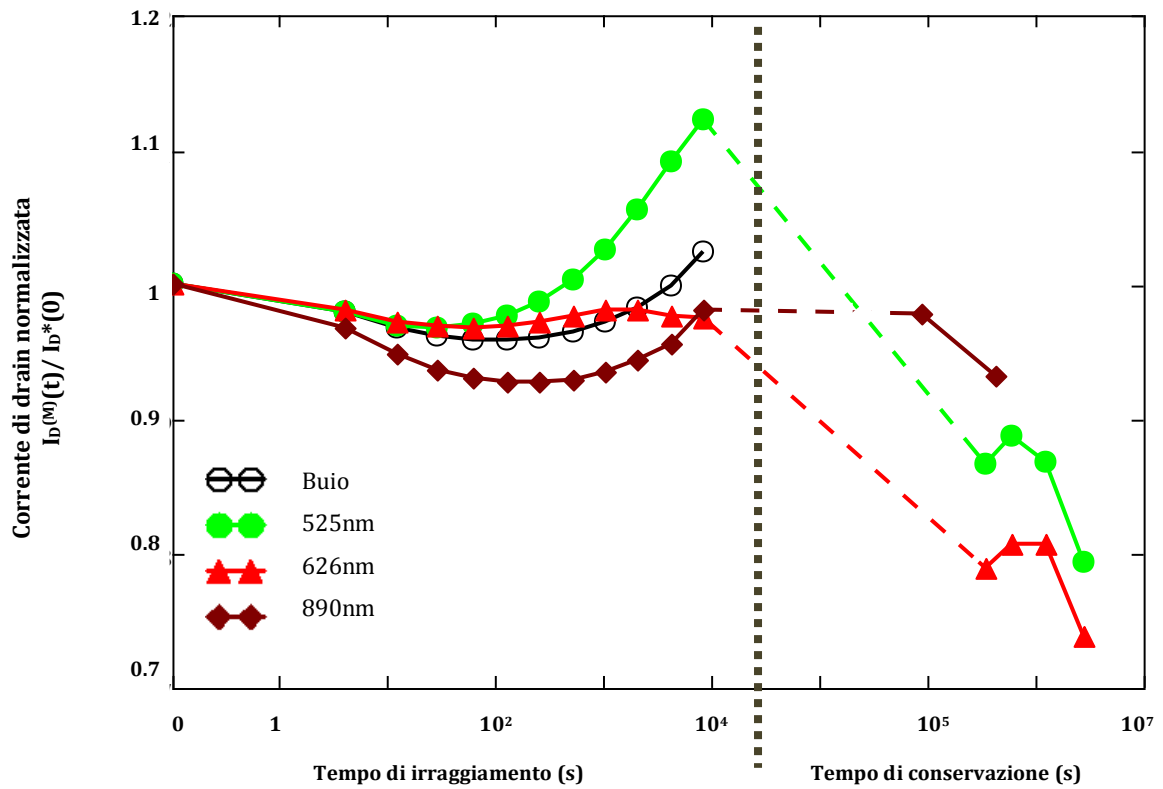
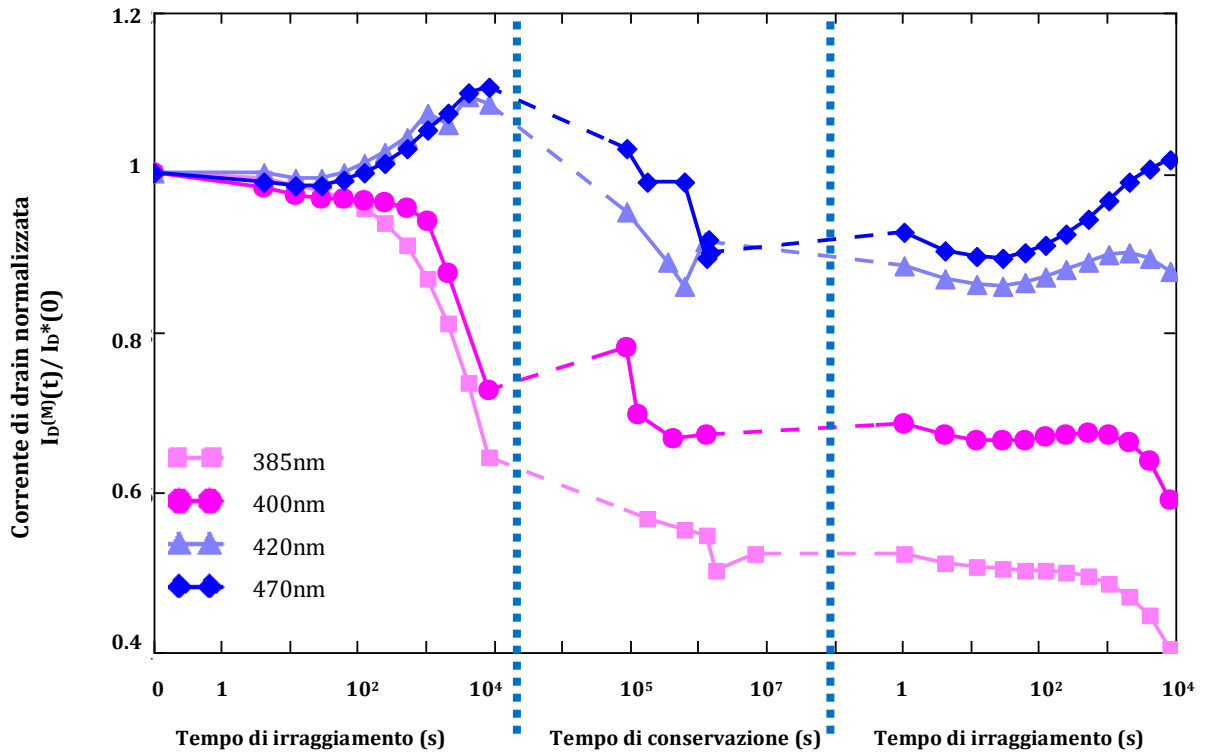


Fig 5.7: evoluzione di $I_D^{(M)}$ per dispositivi del pad J43PT30_7 a seconda delle diverse condizioni di irradiazione

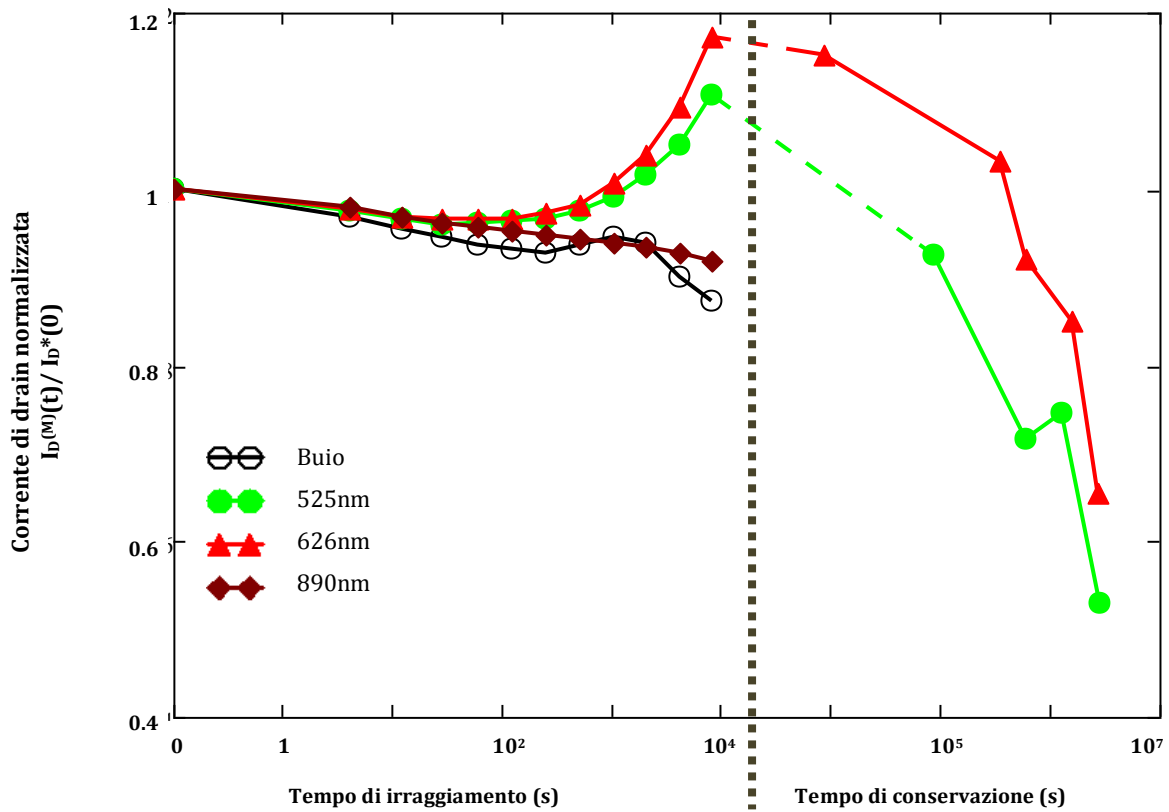
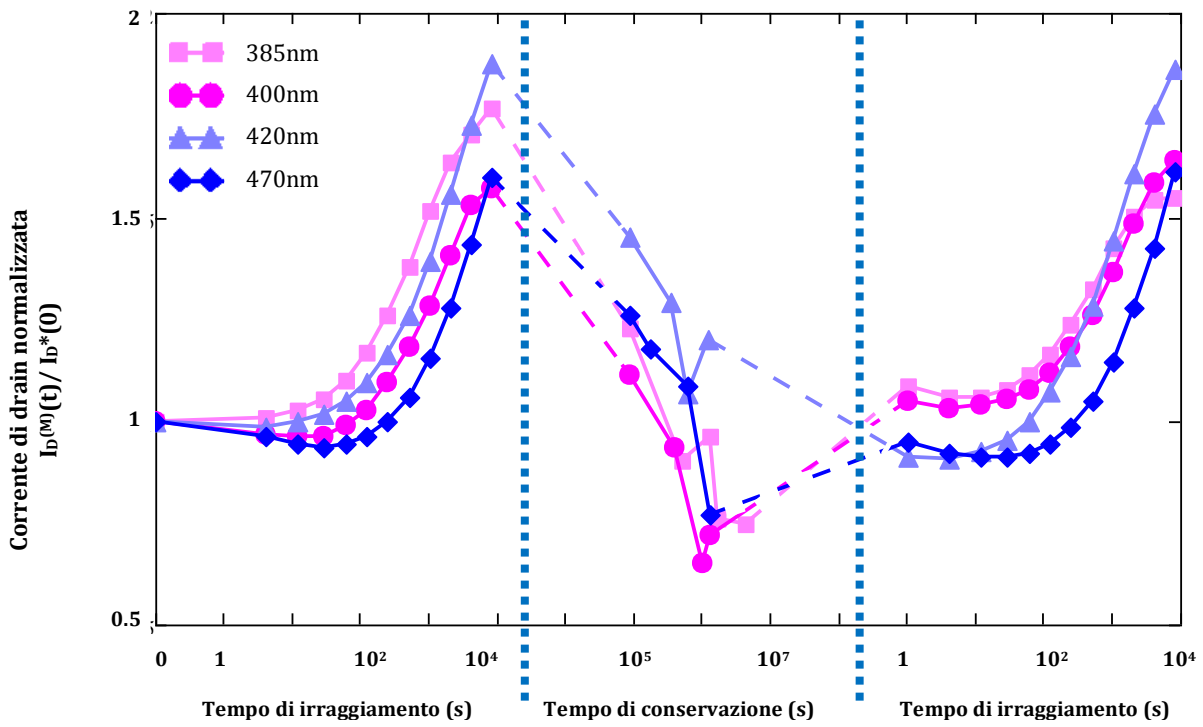


Fig 5.8: evoluzione di $I_D^{(M)}$ per dispositivi del pad J43PT30_2 a seconda delle diverse condizioni di irraggiamento

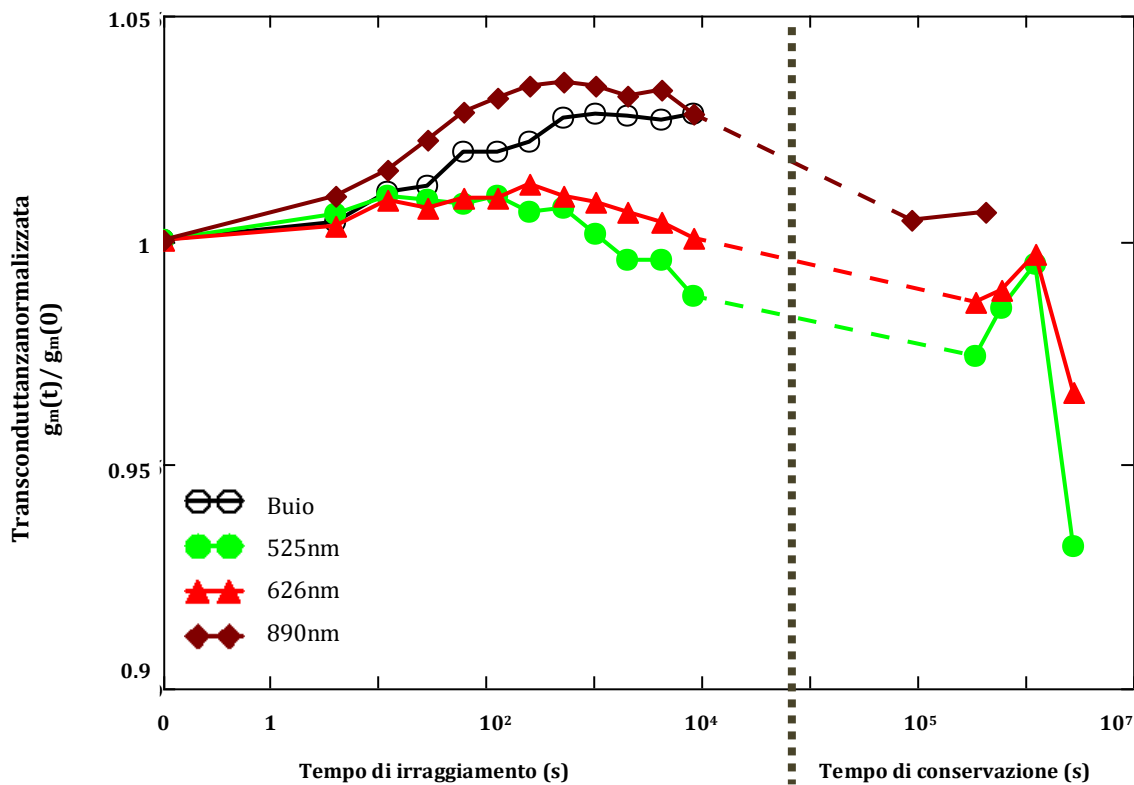
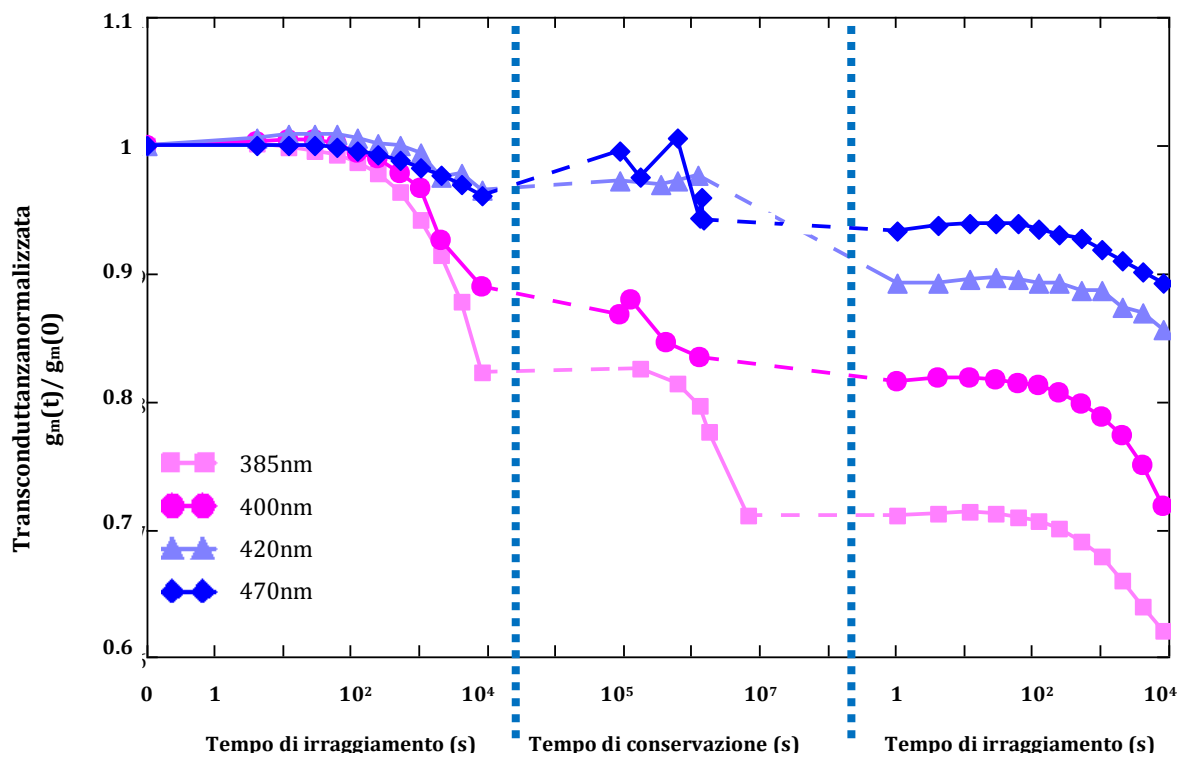


Fig5.9: evoluzione di g_m per dispositivi del pad J43PT30_7 a seconda delle diverse condizioni di irraggiamento

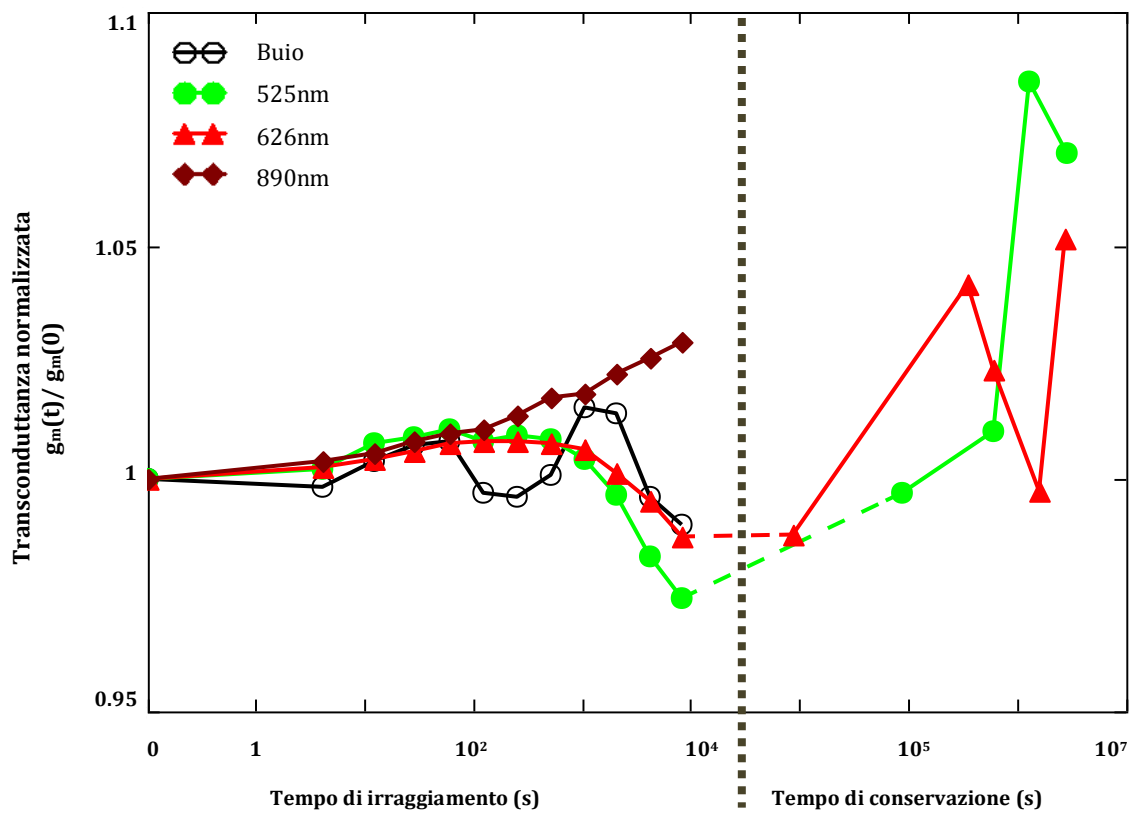
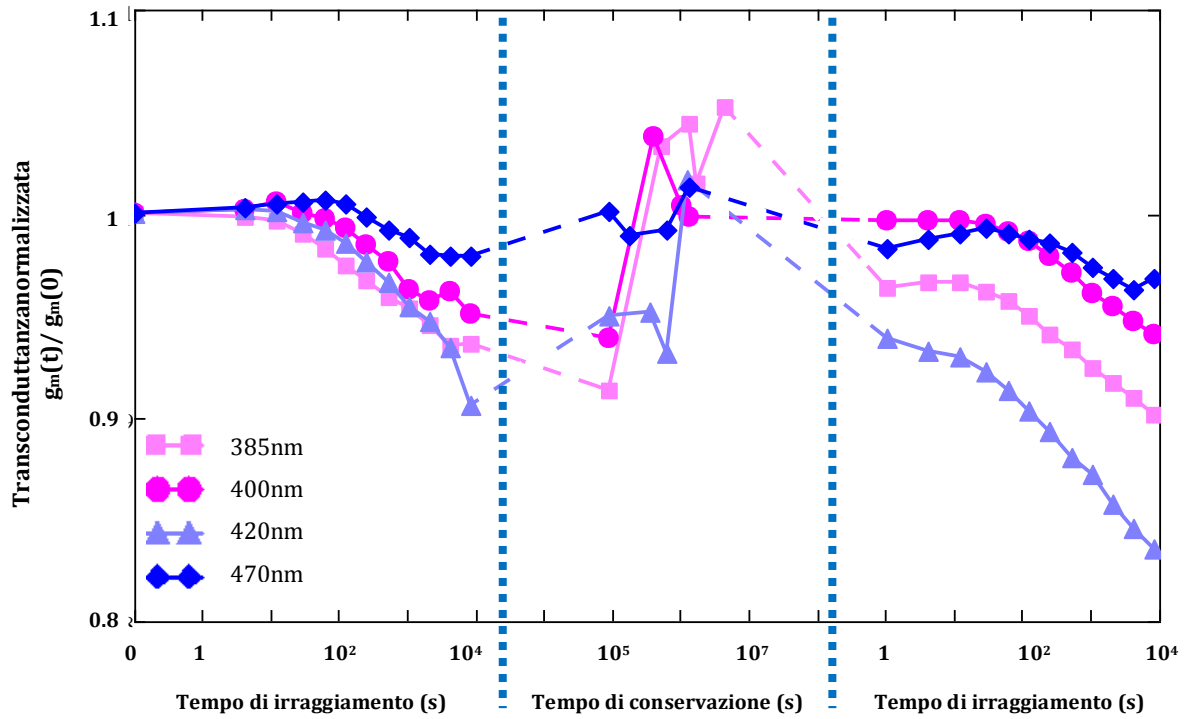


Fig5.10: evoluzione di g_m per dispositivi del pad J43PT30_2 a seconda delle diverse condizioni di irradiazione

5.2.4 Analisi della degradazione in funzione dell'energia della radiazione

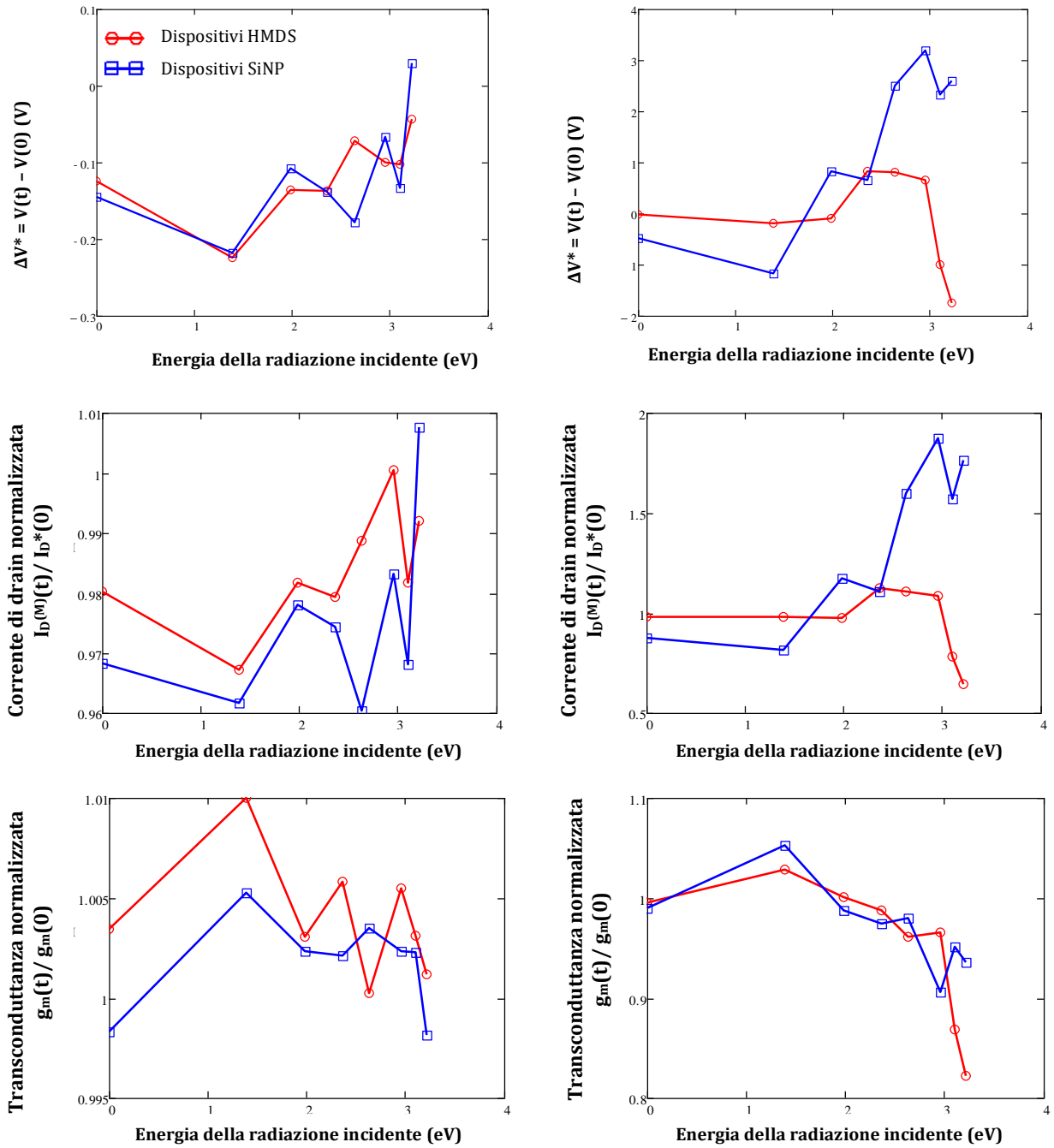


Fig 5.11 : variazione di V^* dopo 4s (a) e 8188s (b) , $I_{D(M)}$ dopo 4s (c) e 8188s (d) e g_m dopo 4s (e) e 8188s (f) in funzione dell'energia della radiazione incidente (il buio è stato considerato 0eV)

Le figure 5.11 illustrano i valori di ΔV^* , $I_D^{(M)}$ e g_m misurati dopo 4s (colonna di sinistra) e dopo 8188s (colonna di destra) in funzione dell'energia della radiazione incidente (espressa in eV).

Innanzitutto è stata valutata l'energia corrispondente a ogni lunghezza d'onda considerata: la frequenza è data da

$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

dove c è la velocità della luce e λ la lunghezza d'onda.

Possiamo a questo punto calcolare l'energia in Joule con

$$E(J) = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$$

Con h costante di Planck ($h = 6.626 \cdot 10^{-34} J \cdot s$)

È più comodo esprimere energie così ridotte in eV; essendo $1eV = 1.602 \cdot 10^{-19} J$

$$E(eV) = \frac{E(J)}{1.6 \cdot 10^{-19}} \approx \frac{1.24 \cdot 10^{-6}}{\lambda}$$

Il buio è stato considerato con energia pari a 0eV.

λ (nm)	E(eV)
Buio	0
890	1.39
626	1.98
525	2.36
470	2.64
420	2.95
400	3.10
385	3.22

Tab. 5.2: energie calcolate per ciascuna lunghezza d'onda

Come si nota dalla figura 5.11 esiste una correlazione tra energia della radiazione e variazione indotta: più è energetica la radiazione incidente e più varia la grandezza considerata. Il fenomeno si intravede appena dopo 4s mentre diventa apprezzabile dopo un tempo maggiore (8188s nel caso di fig. 5.11). Ciò accade sia su dispositivi con HMDS, sia su quelli aventi anche le nanoparticelle di silicio (SiNP), incidendo in modo maggiore su dispositivi SiNP per quanto riguarda ΔV^* e $I_D^{(M)}$; le variazioni per g_m sono più incisive su dispositivi con HMDS.

5.3 Analisi dei risultati relativi alla seconda fase di stress

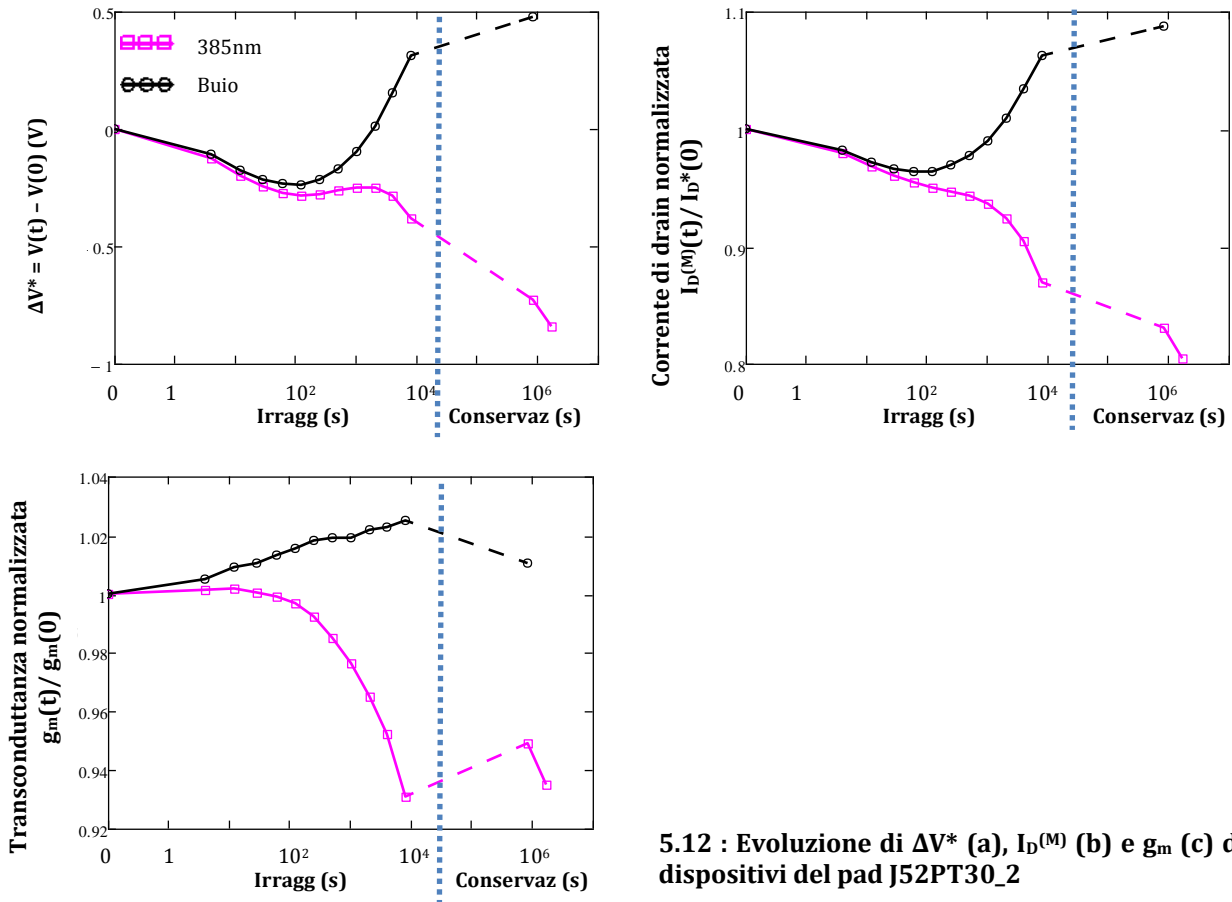
Nella seconda fase sono state introdotte nuove strutture (per quanto riguarda la tecnologia degli OTFT), mentre si è ridotto il numero di misure, concentrando l'attenzione sugli effetti prodotti dalle lunghezze d'onda di 385nm e 470nm (vicino UV e visibile -blu-rispettivamente), avendo esperienza che energie maggiori producono tendenzialmente variazioni maggiori (si veda paragrafo 5.2.4).

Rispetto alla prima analisi non è stato effettuato il P3, il nuovo irraggiamento, limitandosi ad analizzare l'irraggiamento iniziale e il successivo periodo di storage.

5.3.1 J52PT30_2

In figura 5.12 sono rappresentate le evoluzioni di ΔV^* , $I_D^{(M)}$ e g_m dopo l'irraggiamento con picco a 385nm. Tali grandezze sono confrontate con le misure effettuate al buio.

Il dispositivo per struttura è uguale al J43PT30_7 (fig. 5.5, 5.7 e 5.9) pertanto è logico aspettarsi lo stesso comportamento. Effettivamente anche se quantitativamente sul dispositivo analizzato durante la prima fase l'effetto era più marcato, anche in questo caso si nota una sorta di degenerazione irreversibile per tutte e tre le grandezze considerate.



5.12 : Evoluzione di ΔV^* (a), $I_D^{(M)}$ (b) e g_m (c) dei dispositivi del pad J52PT30_2

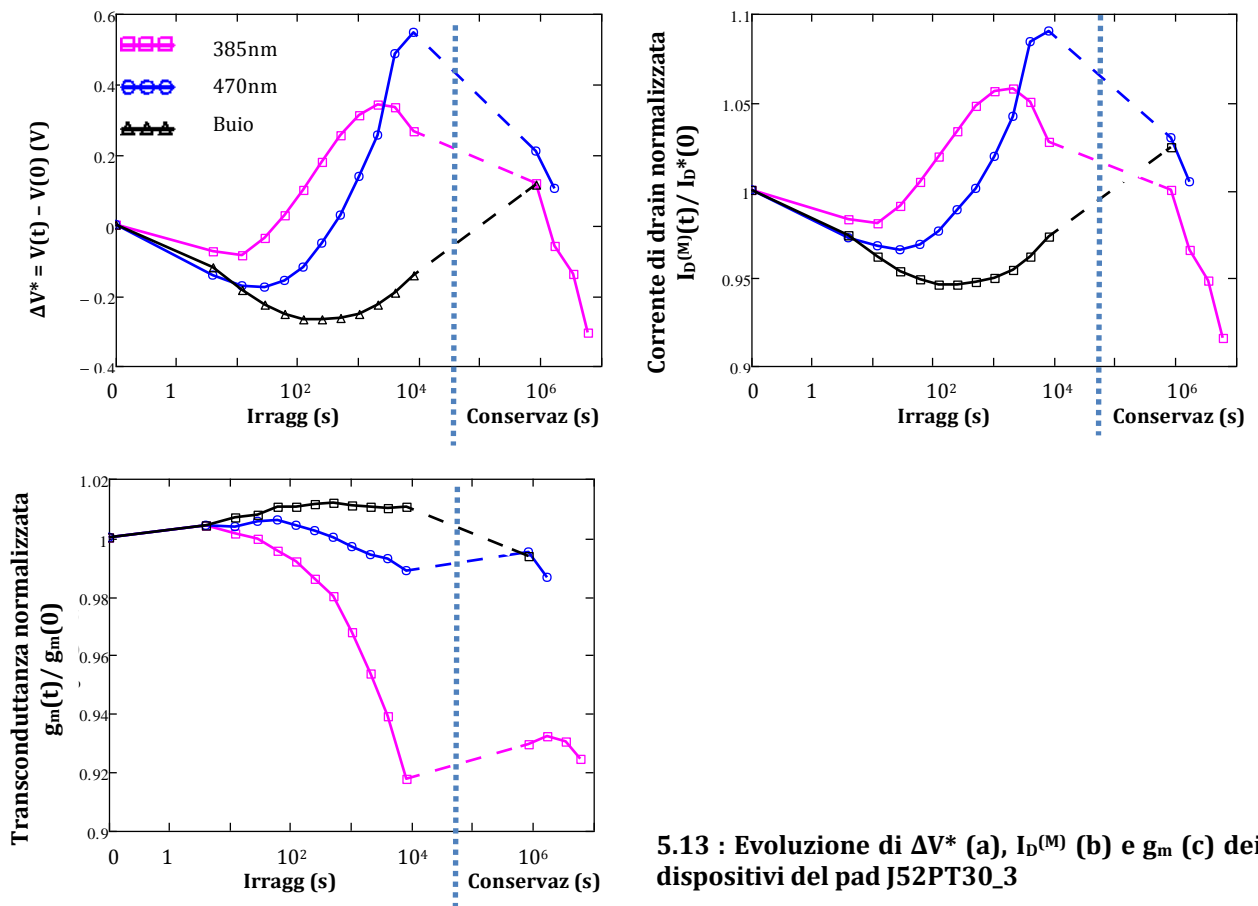
5.3.2 J52PT30_3

In figura 5.13 sono presentate su grafico le misure relative all'irraggiamento a 385nm, a 470nm e al buio di device del pad J52PT30_3. I dispositivi sono come quelli discussi nella sezione precedente, ma sono incapsulati con parylene.

L'introduzione di questa guaina di protezione effettivamente limita l'effetto della degradazione indotta dalla misura stessa e/o dall'aria: se si presta attenzione alle misure in buio si nota che seguono il trend di quelle in buio di figura 5.12 (e di conseguenza delle fig. 5.5, 5.7 e 5.9 relative al buio) ma ne risentono in maniera inferiore.

Per quanto riguarda la misura a 385nm, l'andamento resta uguale solo per g_m (e i valori sono molto simili) mentre variano sia ΔV^* sia $I_D^{(M)}$. I dispositivi non incapsulati hanno un decremento mentre su quelli con parylene si nota prima un decremento al quale segue un aumento di tali grandezze: le caratteristiche ora hanno qualitativamente lo stesso andamento di quelle riscontrate nel visibile (470nm), cosa che invece non accadeva su

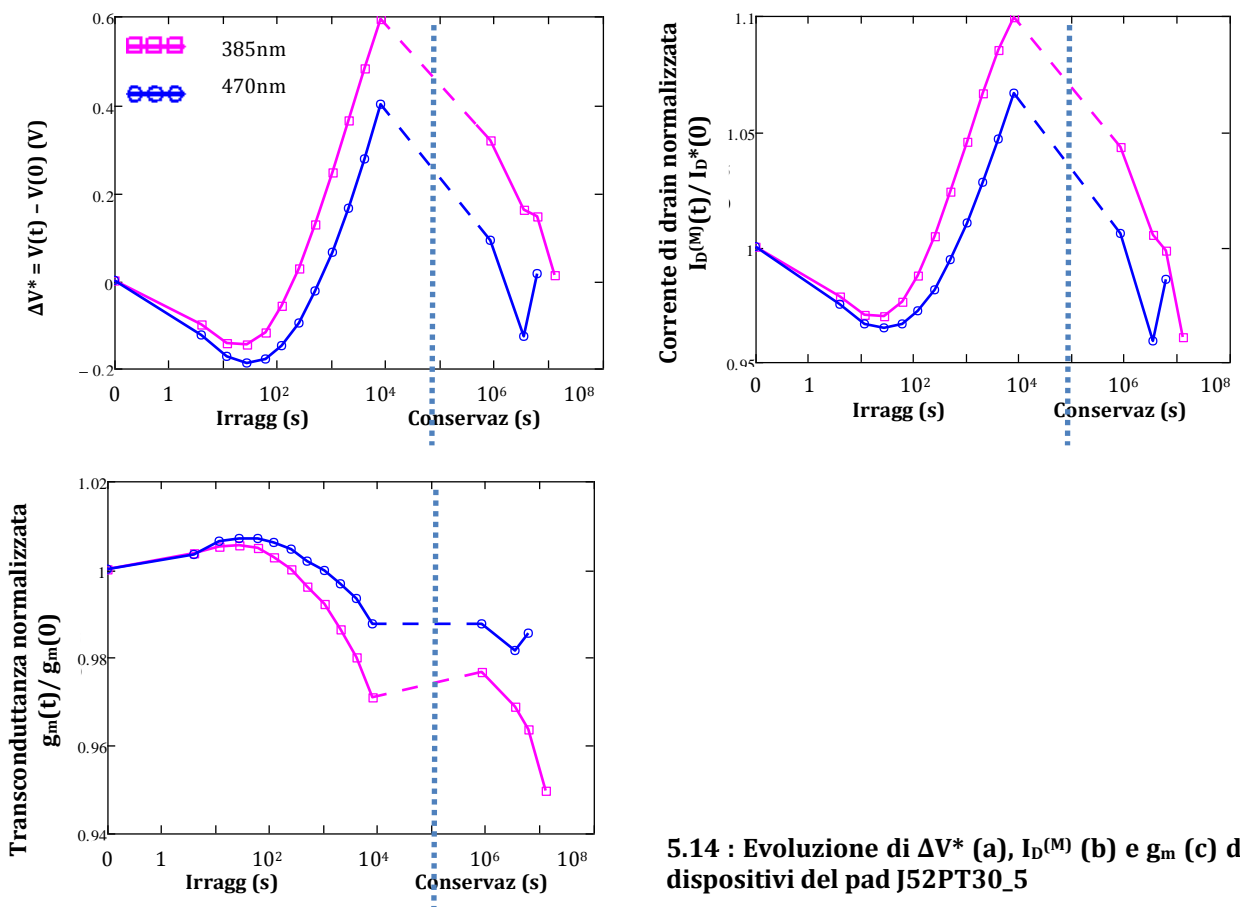
dispositivi non incapsulati. La g_m invece subisce ancora un danno permanente, anche se limitato rispetto al caso senza incapsulamento.



5.13 : Evoluzione di ΔV^* (a), $I_D^{(M)}$ (b) e g_m (c) dei dispositivi del pad J52PT30_3

5.3.3 J52PT30_5

In figura 5.14 vi sono i grafici relativi a ΔV^* , $I_D^{(M)}$ e g_m del pad J52PT30_5, per struttura uguale al J43PT30_2 (SiNP) ma con i dispositivi incapsulati con il parylene (fig. 5.6, 5.8, 5.10). Gli andamenti sono molto simili. Si osserva tuttavia un miglioramento, come è logico aspettarsi: le variazioni sono molto più contenute per quanto riguarda V^* e conseguentemente $I_D^{(M)}$. Cambia invece la dinamica di g_m , che sembra risentire di un degradazione permanente, che non recupera durante lo storage.



5.14 : Evoluzione di ΔV^* (a), $I_D^{(M)}$ (b) e g_m (c) dei dispositivi del pad J52PT30_5

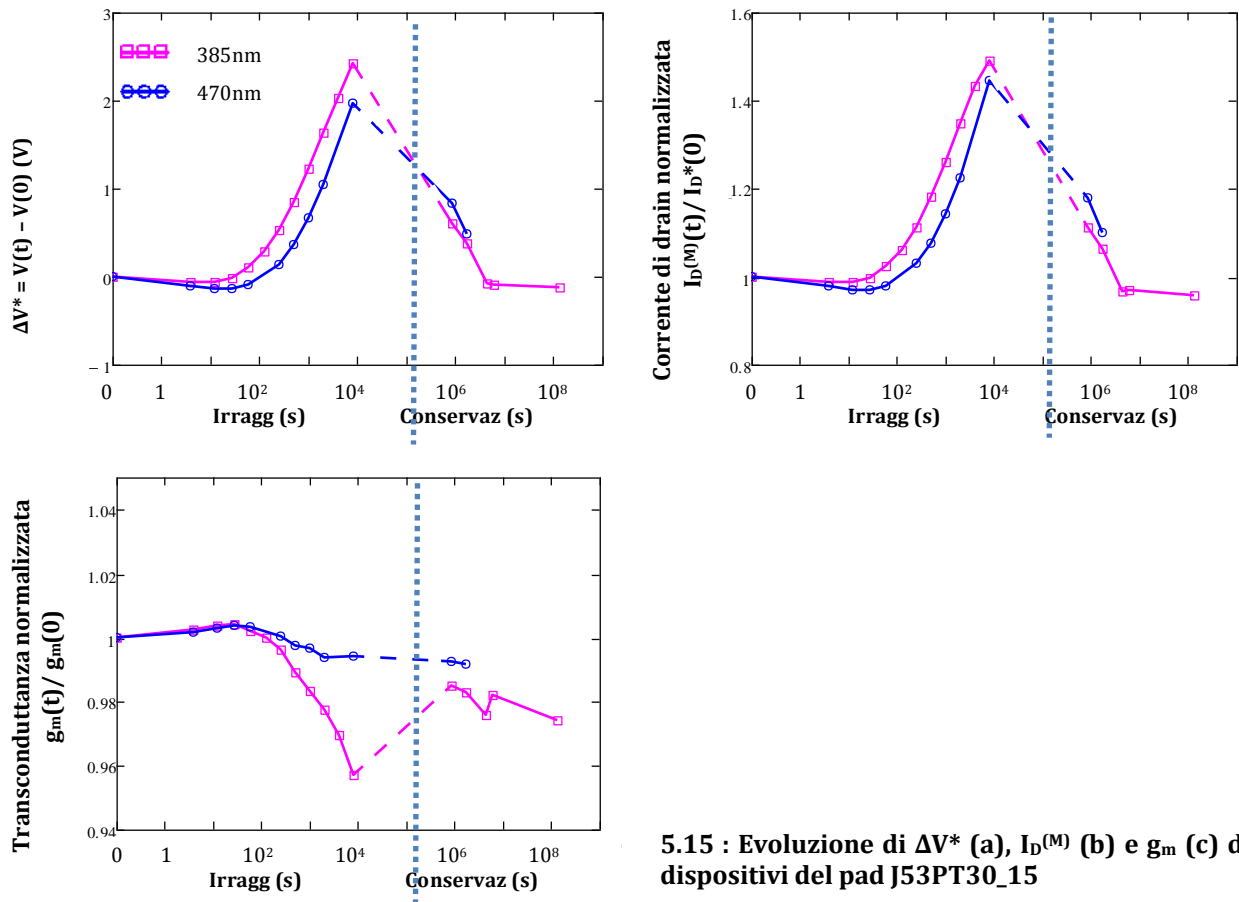
5.3.4 J53PT30_15 e J53PT30_18

Le figure 5.15 e 5.16 si riferiscono ai pad “gemelli” J53PT30_15 e J53PT30_18. Tuttavia il pad J53PT30_15 è stato trattato con acetone per rimuovere la maschera di photoresist.

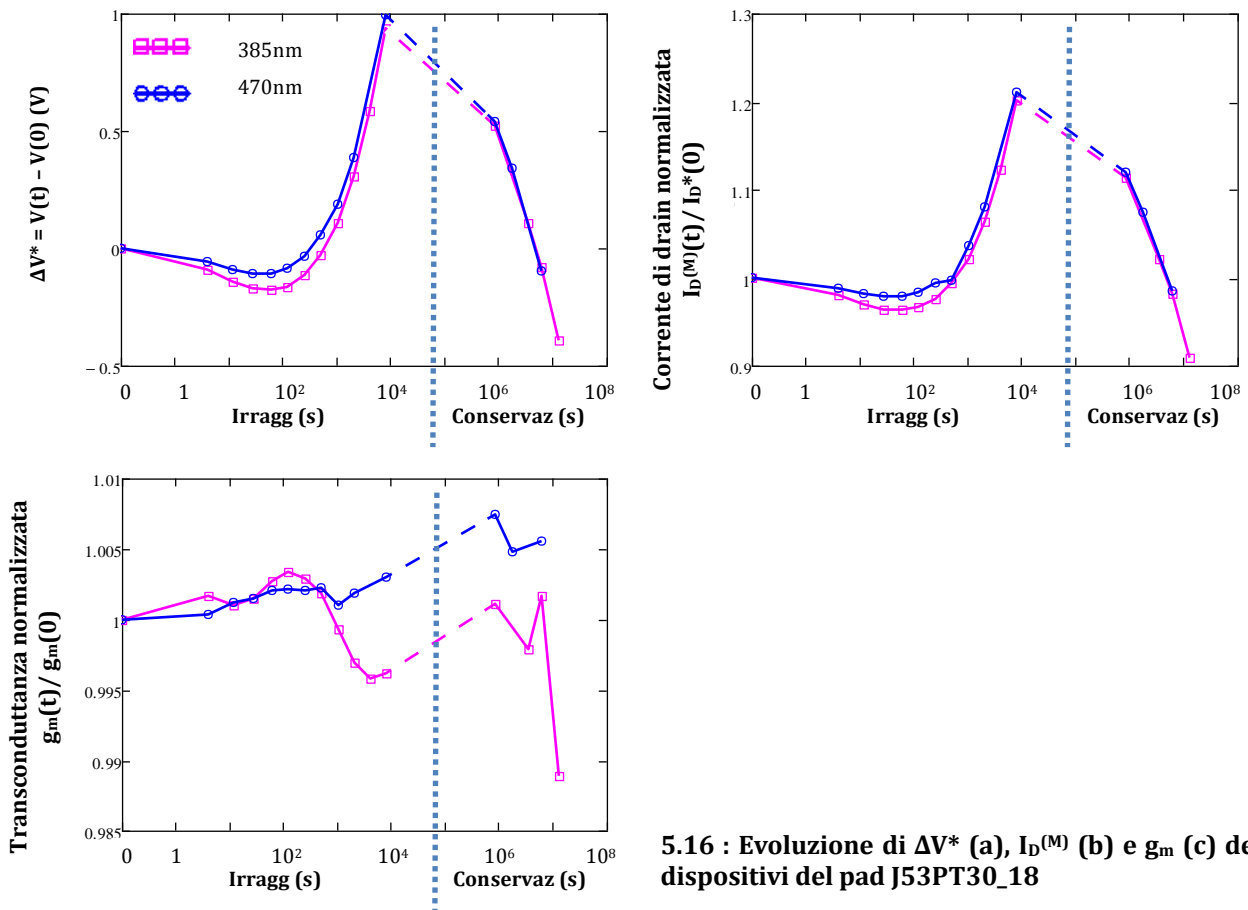
Pertanto si è scelto di sottoporli entrambi a stress ottici per valutare l'eventuale influenza del trattamento.

Si osserva che le evoluzioni qualitativamente hanno lo stesso andamento, ma il trattamento con acetone deve aver influito sulla qualità della schermatura, perché le grandezze risultano variare in maniera più incisiva sul pad J53PT30_15: ΔV^* varia di oltre 2V contro 1V nel J53PT30_18, per entrambi gli irraggiamenti; $I_D^{(M)}$ cresce di oltre il 40% contro il 20% riscontrato sul secondo pad; g_m varia del 4% durante l'irraggiamento a 385nm nel primo tipo di dispositivo, mentre nel secondo la variazione è trascurabile (<1%).

In entrambi comunque si nota la reversibilità delle variazioni durante il periodo di storage.



5.15 : Evoluzione di ΔV^* (a), $I_D^{(M)}$ (b) e g_m (c) dei dispositivi del pad J53PT30_15



5.16 : Evoluzione di ΔV^* (a), $I_D^{(M)}$ (b) e g_m (c) dei dispositivi del pad J53PT30_18

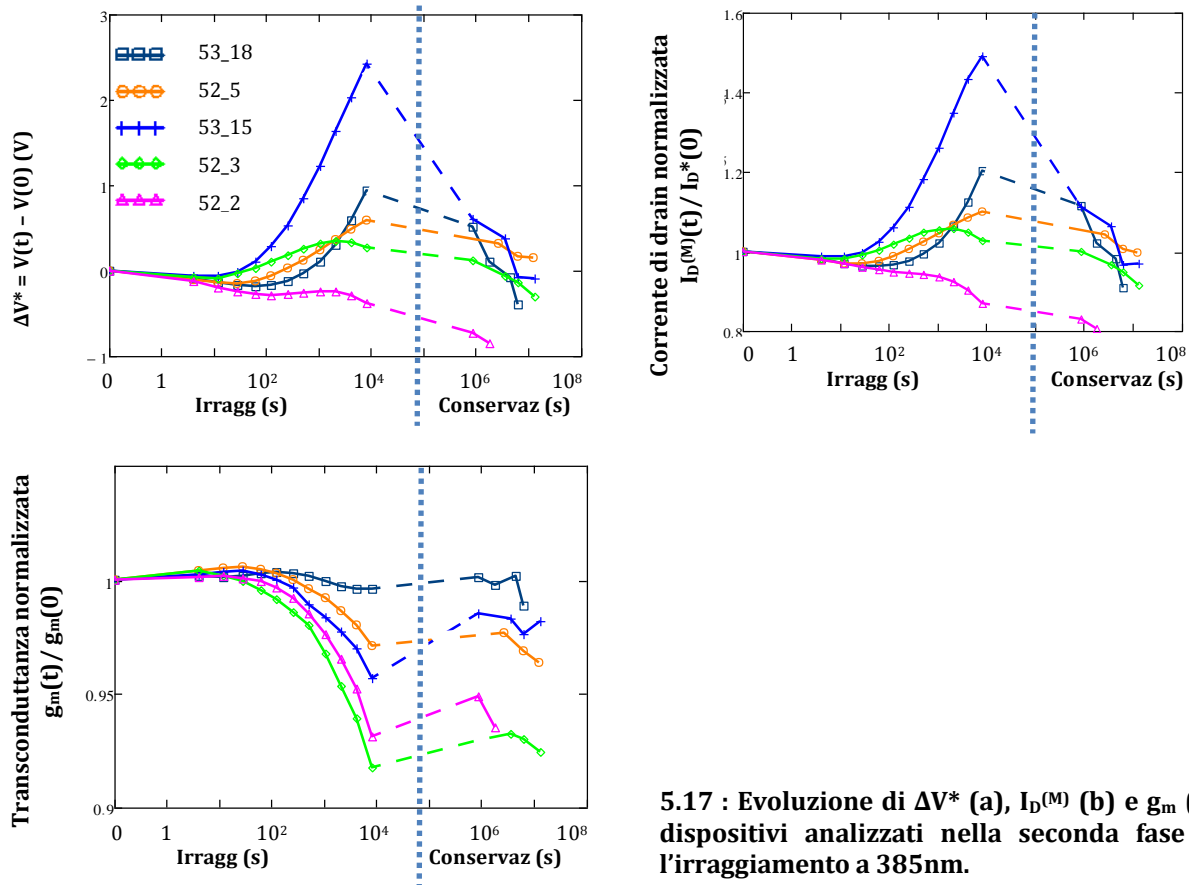
5.3.5 Influenza della tecnologia sugli effetti dell'irraggiamento

Le figure 5.17 e 5.18 comparano gli effetti degli irraggiamenti rispettivamente a 385nm e 470nm sui dispositivi con tecnologie diverse.

Per quanto riguarda la variazione di ΔV^* e $I_D^{(M)}$, si osserva che entrambi gli irraggiamenti influiscono di più sui dispositivi della serie J53, anche se a risentirne di più è quello trattato con acetone.

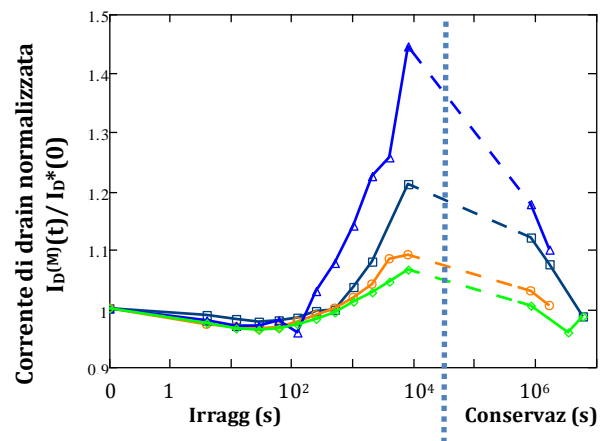
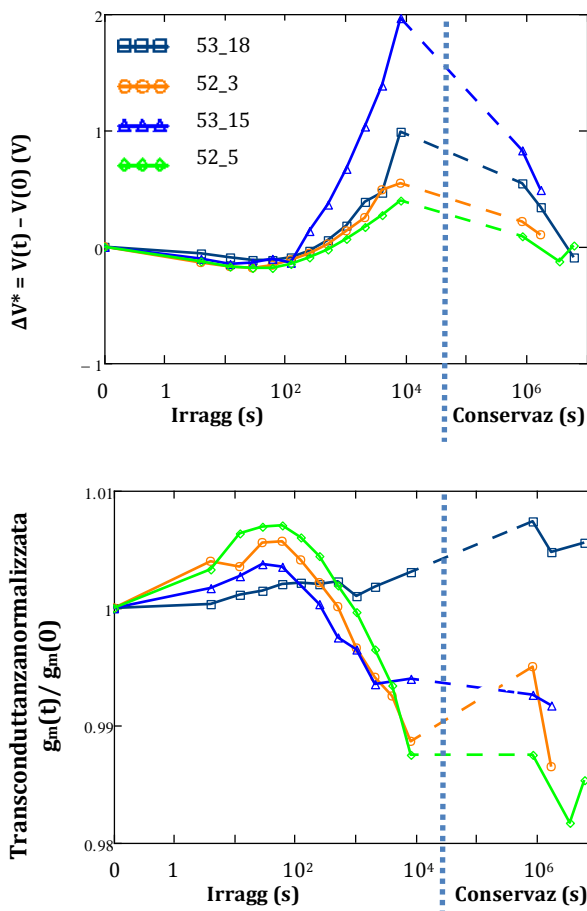
Per entrambe le grandezze le variazioni registrate durante l'irraggiamento hanno un recovery durante la fase di conservazione, eccezion fatta per il dispositivo appartenente al pad J52PT30_2 che a 385nm subisce un degrado irreversibile (peraltro lo si era già notato durante l'analisi sul dispositivo del pad J43PT30_7, con uguale tecnologia di realizzazione, paragrafo 5.2). Inoltre lo stesso dispositivo è l'unico in cui le grandezze decrescono (sia

durante l'irraggiamento sia durante la conservazione), mentre negli altri considerati a un aumento nella prima fase corrisponde un decremento durante lo storage.



5.17 : Evoluzione di ΔV^* (a), $I_D^{(M)}$ (b) e g_m (c) dei dispositivi analizzati nella seconda fase dopo l'irraggiamento a 385nm.

Le variazioni su g_m sono apprezzabili solo con irraggiamento a 385nm; degradano in maniera irreversibile i dispositivi con HMDS (e 40nm di ossido) anche se incapsulati con variazioni tra il 5 e il 10%. Il dispositivo con SiNP incapsulato risente di meno dell'irraggiamento, ma sembra non recuperare durante lo storage, cosa che invece accadeva nei dispositivi privi di incapsulante. Il dispositivo con 110nm di ossido HMDS non risente dell'irraggiamento per quanto riguarda g_m (J53PT30_18). Il "gemello" trattato con acetone subisce una variazione negativa, alla quale però segue un recupero durante il periodo di conservazione.



5.18 : Evoluzione di ΔV^* (a), $I_D^{(M)}$ (b) e g_m (c) dei dispositivi analizzati nella seconda fase dopo l'irraggiamento a 470nm.

5.4 Discussione dei risultati

Le figure delle sezioni 5.2 e 5.3 mostrano che l'irraggiamento provoca diverse modifiche ai parametri caratteristici di un dispositivo OTFT, a seconda della struttura del dispositivo stesso e della natura della radiazione incidente:

1. Uno shift temporaneo o permanente sulle caratteristiche I_D-V_{GS} , che influirà sulle variazioni di ΔV^* e conseguentemente su $I_D^{(M)}$.
2. Un allungamento temporaneo o permanente di I-V che determinerà il variare di g_m e, in misura minore, di ΔV^* e $I_D^{(M)}$.

La responsabilità dello shift sulle caratteristiche I_D-V_{GS} è da imputarsi al **charge trapping**: quando carica positiva o negativa è intrappolata le caratteristiche subiscono uno shift a sinistra o a destra rispettivamente.

Oltre allo shift, il fenomeno del charge trapping induce ovviamente anche l'allungamento temporaneo o permanente delle I-V. Tale allungamento si presenta per due diversi contributi dati dall'intrappolamento di carica:

1. I difetti caricati presenti all'interfaccia semiconduttore- dielettrico di gate agiscono come centri di scattering, e ciò comporta una degradazione della mobilità. Quando la carica è neutralizzata la mobilità recupera, almeno parzialmente.
2. La neutralizzazione della carica intrappolata durante la misura I-V. Infatti se durante tale misura un po' di carica è neutralizzata, la tensione di flatband (e conseguentemente quella di soglia) varia durante la misura stessa, provocando lo stretch-out delle curve I_D-V_{GS} . In particolare nel nostro caso, essendo che V_{GS} varia in direzione positiva (lo sweep di andata è da -12V a -4V), se la carica intrappolata è positiva, la sua (parziale) neutralizzazione durante la misura I-V comporterà una riduzione di g_m , perchè la tensione di soglia si sarà spostata a valori più positivi. Questa apparente riduzione è solo temporanea: quando tutta la carica è stata neutralizzata, la tensione di soglia non può più variare durante la misura I-V, cosicchè si registra un ripristino di g_m ; la transconduttanza sarà maggiore di quella osservata nelle misure relative agli irraggiamenti precedenti.

Oltre che per i motivi sopra esposti, l'allungamento delle curve I_D-V_{GS} può dipendere anche dalla degradazione dello strato di semiconduttore o dell'interfaccia semiconduttore-dielettrico di gate, con effetti ovvi sulla mobilità dei portatori: l'irraggiamento può, in linea di principio, indurre reazioni fotochimiche nello strato di pentacene o all'interfaccia pentacene-dielettrico di gate. I prodotti della reazione fotochimica possono avere una mobilità di lacune inferiore al pentacene, possono indurre alla formazione di nuove trappole o fungerne essi stessi, portando a una degradazione della mobilità nel semiconduttore.

5.4.1 Dispositivi con nanoparticelle di silicio (SiNP)

Le figure 5.6, 5.8 e 5.10 mostrano che i dispositivi con SiNP subiscono variazioni solo temporanee di tutti i parametri analizzati: ciò corrisponde a un temporaneo shift e a un temporaneo allungamento delle caratteristiche I-V, conseguenza del temporaneo intrappolamento di carica. Quando è intrappolata carica negativa avviene un aumento in della tensione di soglia alla quale segue un aumento I_D , essendo gli OTFT analizzati PMOS-like.

5.4.2 Dispositivi HMDS irraggiati nel visibile

I dispositivi HMDS si comportano alla stessa maniera se irraggiati nel visibile. L'allungamento delle I-V (e la conseguente riduzione di g_m) si può spiegare con l'impatto temporaneo sulla mobilità dei difetti carichi che agiscono come centri di scattering, già discusso precedentemente, mentre non dipende dalla neutralizzazione della carica durante la misura I-V. Infatti il segno della carica intrappolata è negativo, dovuto alla crescita di corrente di drain (per la variazione positiva di ΔV^*): la neutralizzazione durante I_D - V_{GS} di "andata" dovrebbe comportare un aumento della pendenza I-V, con il conseguente aumento di g_m . Infatti con V_{GS} che cresce da -12V a -4V la neutralizzazione di carica negativa intrappolata dovrebbe diminuire la tensione di flatband con conseguente diminuzione della corrente rispetto al caso neutro.

La carica negativa intrappolata è originata dalla fotogenerazione, che avviene quando un semiconduttore è illuminato da una sorgente luminosa con fotoni di energia superiore all'energy gap. In particolare, il pentacene ha un gap compreso tra 1.8eV e 2.2eV [41]-[42]. Come si nota dai valori calcolati in tabella 5.2, i fotoni a 890nm (IR) hanno energia inferiore e quelli a 626nm (visibile ROSSO), con 1.98eV sono a cavallo tra le due grandezze, mentre per tutte le altre lunghezze d'onda l'energia corrispondente è superiore al gap. Va detto che le coppie elettrone-lacuna ricombinano velocemente; tuttavia alcune di esse, che "sopravvivono" alla ricombinazione, possono essere separate dal campo elettrico (che ha luogo perché la tensione di flatband è diversa da zero), o semplicemente possono essere diffuse. Sappiamo che la mobilità delle lacune è maggiore rispetto a quella degli elettroni nel pentacene, come mostrato in [43]. Pertanto gli elettroni possono essere intrappolati più facilmente nelle trappole del pentacene o anche all'interfaccia semiconduttore-dielettrico

di gate, mentre le lacune possono attraversare lo strato di pentacene senza essere intrappolate, almeno a tensione di bias nulla. Le trappole hanno un ampio range di energie [33]-[44], e ciò implica che il tempo di rilascio delle cariche possa variare di diversi ordini di grandezza, anche se tutta la carica intrappolata è neutralizzata dopo 15 giorni ($\sim 1,3 \cdot 10^7$ s) (fig 5.5). Dal confronto tra il periodo di irraggiamento (P1) e quello di conservazione (P2) di figura 5.5, si stima che più di metà della carica intrappolata è neutralizzata durante il primo giorno, perché V^* recupera più di metà della sua variazione.

5.4.3 Dispositivi HMDS irraggiati nel vicino UV

Quando un dispositivo HMDS è irraggiato con luce UV (nel nostro caso 420nm, 400nm e 385nm) si osserva un'evoluzione completamente diverso rispetto all'irraggiamento nel visibile. Le differenze principali rispetto al caso discusso al 5.4.2 sono:

1. Le variazioni di ΔV^* e $I_D^{(M)}$. In particolare, come si rileva dalle figure 5.5 e 5.7, entrambe decrescono.
2. L'irreversibilità delle modifiche durante il periodo di conservazione. Non c'è alcuna sorta di recupero della condizione iniziale, cosa che invece si riscontra se i dispositivi sono irraggiati con luce visibile, che provoca variazioni temporanee.

L'irreversibilità delle variazioni indotte dalla radiazione UV fa pensare che intervengano fenomeni di degradazione su dispositivi HMDS che invece non si verificano su quelli SiNP (o sugli stessi HMDS colpiti da luce visibile). Si noti che le due tecnologie di realizzazione differiscono solo per la presenza su dispositivi SiNP dell'ulteriore strato di 5nm di nanoparticelle di silicio, deposto sopra l'ossido trattato con HMDS.

E' chiaro che lo strato di SiNP è il responsabile della migliore tolleranza dei dispositivi analizzati alla radiazione UV. Quali meccanismi stanno alla base di tale miglioria? Si è già discusso riguardo le reazioni fotochimiche indotte dai raggi UV, che potrebbero avvenire nello strato di pentacene o all'interfaccia pentacene-dielettrico di gate. La spiegazione più ovvia è che *fotoni con energia maggiore (corrispondenti alla regione dell'UV) possano indurre qualche reazione solo tra il pentacene e l'ossido trattato con HMDS, mentre nei dispositivi con SiNP, tale strato impedisca il verificarsi delle suddette reazioni.*

Non è da escludere comunque che altri fenomeni entrino in gioco. Infatti in [45] è stato osservato che la decomposizione del pentacene in vuoto causata da radiazione UV avviene con bassa probabilità senza la presenza di altri reagenti, e con fotoni dalle energie superiori a 25eV. Tuttavia nello stesso lavoro e in [45] [46] è stato mostrato come la presenza di ossigeno favorisca la reazione degli UV col pentacene. Lo strato di SiNP probabilmente aiuta a contenere la diffusione dell'ossigeno all'interno del semiconduttore organico. Infatti la morfologia del pentacene risente pesantemente della combinazione UV+ossigeno e la struttura cristallina del film di pentacene è impedita proprio dalla diffusione dell'ossigeno (si veda [46] e la relativa bibliografia). La qualità della struttura cristallina del pentacene migliora con la presenza dello strato di SiNP, come confermato dai dati di AFM sulla stessa tecnologia [38], e con essa migliora anche la mobilità. Abbiamo calcolato che la mobilità delle lacune per un dispositivo con SiNP è almeno 3 volte maggiore rispetto a quella di un dispositivo HMDS.

Ci si aspetta anche che nei dispositivi SiNP, la degradazione all'interfaccia SiO₂ (trattato con HMDS) e SiNP giochi un ruolo minore sulla mobilità delle lacune. Quindi la conduzione avviene all'interfaccia tra SiNP e pentacene, che sta almeno 5nm sopra l'interfaccia ossido-SiNP.

Ci si potrebbe chiedere se le variazioni (in particolare di V^* e $I_D^{(M)}$) siano da imputarsi all'intrappolamento di carica positiva. Tuttavia sussistono delle evidenze che permettono di escludere questa ipotesi:

- Le variazioni sono permanenti. In particolare g_m non recupera, evidenziando che non c'è neutralizzazione della carica (o avviene in maniera trascurabile) durante le misure I-V. Le cariche intrappolate vicino all'interfaccia potrebbero ancora fungere da centri di scattering ma ci si aspetta che si neutralizzino in breve tempo, mentre si è sperimentato che ciò non accade perché ad esempio ΔV^* non recupera neanche dopo 15 giorni.
- Il segno della variazione di ΔV^* è compatibile con un intrappolamento di carica positiva. Essa potrebbe essere intrappolata nell'ossido. Tuttavia, anche alla lunghezza d'onda più corta considerata (385nm, che corrisponde a un'energia del fotone di 3.5eV) la fotogenerazione di coppie elettroni-lacune nel SiO₂ non può accadere perché l'ossido di silicio ha un energy gap di oltre 9eV. La carica positiva potrebbe essere fotogenerata nel pentacene ma non può essere iniettata nello strato di SiO₂ perché l'altezza di barriera supera di oltre 2eV energia massima del fotone.

Ancora, la carica positiva potrebbe essere intrappolata sotto lo strato di pentacene, stando ad alcune condizioni, come confermato da altri lavori [21], [25] e [26]. Comunque lo stesso potrebbe accadere in dispositivi con SiNP alle stesse condizioni, pertanto dovremmo notare le stesse variazioni anche in quei tipi di dispositivi. La carica allora potrebbe essere intrappolata all'interfaccia tra SiO₂ trattato con HMDS e il pentacene: come precedentemente discusso ci si aspetta che tale carica sia neutralizzata in un tempo molto inferiore rispetto a quello considerato nella fase di conservazione, dove non si nota alcuna sorta di recovery almeno nelle prime due settimane.

5.4.4 Dispositivi incapsulati

L'incapsulamento dei dispositivi induce reazioni diverse agli irraggiamenti, rispetto a quelle osservate per dispositivi non schermati.

La cosa più evidente è che l'incapsulamento dei dispositivi HMDS con parylene trasforma la reazione all'irraggiamento nella regione UV. Infatti mentre nei dispositivi privi di protezione si registrano variazioni irreversibili in tutte le grandezze considerate, la presenza del parylene fa sì che il comportamento sia uniforme per le lunghezze d'onda considerate, senza distinzione tra visibile e UV (fig. 5.17 e 5.18). Tali comportamenti hanno una duplice origine:

- La presenza del parylene funge da schermo e sul dispositivo sottoposto a irraggiamento arriva una quantità inferiore di energia. Il fenomeno che prevale è quindi l'intrappolamento di carica, non la fotogenerazione.
- Il parylene isola il dispositivo dall'aria. Ciò limita l'effetto dell'ossigeno, che reagendo con l'UV è una delle probabili cause delle reazioni irreversibili valutate precedentemente.

I dispositivi con SiNP incapsulati godono di un miglioramento nelle prestazioni rispetto ai dispositivi SiNP non incapsulati, per quanto riguarda V^* e conseguentemente $I_D^{(M)}$. Tuttavia, si riscontra un peggioramento sulla dinamica di g_m , che nella regione UV si degrada permanentemente, mentre senza incapsulamento si osservava il recovery durante lo storage, prima che prevalesse la degradazione intrinseca.

5.4.5 Altre considerazioni

Il confronto tra le cinetiche di dispositivi HMDS irraggiati con radiazione di picco di 420nm e 400nm mostra che esiste una differenza netta nel comportamento alle due lunghezze d'onda, alle quali corrisponde una variazione di energia tra i fotoni veramente irrisoria, tra 2.95eV e 3.10eV. Pertanto possiamo assumere che esista una soglia intermedia tra questi due valori. Al di sotto di tale energia la degradazione è trascurabile e la fotogenerazione e il conseguente intrappolamento di carica negativa hanno il predominio. Diversamente, se l'energia del fotone supera il valore della soglia, domina la degradazione permanente. Ciò ci porta a considerare che anche i dispositivi con SiNP potrebbero avere un comportamento simile, se fosse impiegata una lunghezza d'onda d'irraggiamento sufficientemente corta. Si è osservata inoltre una degradazione (soprattutto su g_m) alla fine del periodo di storage in tutti i tipi di dispositivi. Ciò è da imputarsi alla degradazione intrinseca del pentacene con il tempo, a causa dell'esposizione all'aria durante le misure.

Conclusioni

Il presente lavoro si inserisce all'interno della fervente ricerca riguardo i dispositivi organici, le cui applicazioni sono destinate a modificare gli usi dell'elettronica com'è concepita oggi.

Avendo a disposizione TFT organici realizzati con diverse tecnologie, si è deciso di concentrare l'attenzione su tre aspetti:

- 1. Caratterizzazione**
- 2. Valutazione dell'affidabilità**
- 3. Risposta a stress ottico**

La *caratterizzazione* ha coinvolto due fasi:

- La prima ha permesso di ricavare attraverso le caratteristiche I_D - V_{GS} alcuni parametri scelti, con l'intento di valutare il grado di "bontà" di un dispositivo in generale, in particolare di un TFT organico. I parametri studiati sono stati: V^* , $I_D^{(M)}$, g_m e m .
- La seconda fase è stata incentrata sulla valutazione delle caratteristiche C-V, e sulla successiva elaborazione dei dati raccolti al fine di ricavare l'*EOT* per ciascuna tecnologia.

I parametri ricavati sono in linea con quelli menzionati in letteratura per esperimenti simili; si nota che l'utilizzo di un *incapsulante* come il parylene limita la presenza di correnti di leakage al gate, oltre che una certa stabilizzazione delle prestazioni.

Gli stessi dispositivi sono stati testati in quanto a *affidabilità*, valutando le variazioni delle I-V e dei parametri sopra elencati dopo uno e due mesi dalla prima valutazione.

Si può concludere che anche in questo caso l'incapsulante dia qualche beneficio, sicuramente per il fatto che limita l'azione di ossigeno e luce, tra i fattori di degrado principali. Va detto che il **charge trapping** indotto dalla misura stessa altera in maniera sensibile i valori che si ricavano, evidentemente perchè la variazione di carica indotta è confrontabile con quella che varia per la degradazione, rendendo in alcuni casi difficoltosa l'interpretazione dei dati raccolti. Potrebbe essere oggetto di studi successivi l'adozione di un setup che limiti ulteriormente l'influenza del rumore indotto dai test di misura.

Si è inoltre agito con agenti chimici per testare la fattibilità di rimozione di maschere di photoresist dai dispositivi: si è provata l'azione combinata di acetone e alcol isopropilico, senza tuttavia trovare un sistema ottimale, che rimuovesse la maschera senza distruggere i dispositivi. Nonostante ciò gli agenti testati non alterano sensibilmente le caratteristiche tensione-corrente dei dispositivi, e quindi si può dire che la strada intrapresa sia quella giusta, ulteriori test porteranno a identificare la strategia di azione più corretta.

La parte principale del lavoro ha riguardato la valutazione degli effetti di radiazione luminosa, in particolare nel vicino UV, indotti su TFT organici. Gli irraggiamenti sono stati effettuati a energie relativamente basse, confrontabili con quelle del sole che giungono a terra.

I dispositivi presi in considerazione sono TFT organici in cui il SiO_2 è trattato con HMDS. Una parte ha un ulteriore strato di nanoparticelle di silicio. Inoltre per ciascuno delle due categorie appena descritte, alcuni presentano l'incapsulamento con parylene.

I TFT organici con nanoparticelle di silicio presentano all'interfaccia pentacene-ossido di gate un importante, ma tuttavia *temporaneo intrappolamento di carica*, che poco dipende dalla lunghezza d'onda di irraggiamento. Al contrario i dispositivi senza le nanoparticelle di silicio mostrano che le modifiche alle caratteristiche elettriche dipendono fortemente dalla lunghezza d'onda della radiazione incidente: se l'energia dei fotoni è inferiore alla soglia dei 3eV, prevale la degradazione da charge trapping *temporaneo*. Con energie più elevate invece si riscontra una degradazione *permanente*.

L'adozione di un incapsulamento (nel caso particolare in parylene), limita fortemente la dipendenza degli effetti dalla lunghezza d'onda per dispositivi privi di SiNP, rendendo le evoluzioni delle caratteristiche elettriche simili a quelle per dispositivi con SiNP. Lo stesso incapsulamento adottato su TFT con lo strato di SiNP comporta vantaggi significativi, in quanto si verifica ancora charge trapping certo temporaneo, ma che limita la variazione di V^* (e conseguentemente g_m) rispetto al caso senza incapsulamento. L'effetto sulla

transconduttanza invece non è così benefico, poichè sembra annullarsi il recovery che invece si notava durante la fase di storage, prima che prevalesse la degradazione intrinseca. Si può concludere che se il pentacene è cresciuto direttamente su ossido di silicio trattato con HMDS i dispositivi soffrono di poca stabilità a causa della sensibilità alle radiazioni UV. L'aggiunta di un ulteriore strato di SiNP tra ossido e film organico aiuta a ridurre gli effetti permanenti della luce UV sulla mobilità delle lacune, ma peggiorano le caratteristiche I-V con un'isteresi più pronunciata. L'adozione di una capsula in parylene sopra il dispositivo limita gli effetti degenerativi sui dispositivi sia HMDS sia SiNP. Si osserva tuttavia un peggioramento della g_m relativa ai TFT SiNP, in cui prevale da subito la degenerazione intrinseca durante lo storage. Sembra quindi essere necessaria l'adozione di uno "scudo" più efficiente. Questo potrebbe essere un importante passo avanti soprattutto per quelle applicazioni in cui i dispositivi vanno cresciuti su substrati trasparenti, come i display, esposti direttamente allo spettro visibile e UV.

Bibliografia

- (1) E. H. Nicollian, J.R. Brews, "MOS (metal oxide semiconductor) Physics and Technologies"s.l. : *Wiley Interscience*, p. 11, 1982.
- (2) K-D. Jung, S. H. Jin, C. B. Park, H. Shin, B. G. Park, J. D. Lee, "Effects of Peripheral Pentacene Region on C-V Characteristics of Metal-Oxide-Pentacene Capacitor Structure", *IMID 2005*,
- (3) K-D. Jung, B-J Kim, C. A. Lee, D-W Park, B-G Park, H. Shin, J. D. Lee "Considerations on the C-V Characteristics of Pentacene Metal-Insulator-Semiconductors Capacitors", *ICSE 2006*, June 2006
- (4) R. Mertens, G. Borghs, "Small-molecule organic thin-film transistors: growth, charge transport and some applications", Katholieke Universiteit Leuven Faculteit Toegepaste Wetenschappen Department Elektrotechniek Afdeling Esat – Divisie Insys Kasteelpark Arenberg, Leuven, Belgium, page 38, September 2004
- (5) U. Zschieschang, T. Yamamoto, K. Takimiya, H. Kuwabara, M. Ikeda, T. Sekitani, T. Someya, H. Klauk, "Low-voltage, high-mobility organic thin-film transistors with improved stability," *Device Research Conference (DRC) 2010*, pp.177-178, 21-23 June 2010.
- (6) Y.Y. Lin, D.J. Gundlach, S.F. Nelson, T.N. Jackson, "High-mobility pentacene-based organic thin film transistors," *5th Device Research Conference Digest, 1997*, pp.60-61, 23-25 Jun 1997.
- (7) B. Stadlober, M. Zirkl, M. Beutl, G. Leising, S. Bauer-Gogonea, S. Bauer, "High-mobility pentacene organic field-effect transistors with a high-dielectric-constant fluorinated polymer film gate dielectric," *Applied Physics Letters*, vol.86, no.24, pp.242902-242902-3, Jun 2005.
- (8) C.-Y. Wei, S.-H. Kuo, Y.-M. Hung, W.-C. Huang, F. Adriyanto, Y.-H. Wang, "High-Mobility Pentacene-Based Thin-Film Transistors With a Solution-Processed Barium Titanate Insulator," *IEEE Electron Device Letters*, vol.32, no.1, pp.90-92, Jan. 2011.
- (9) D.K. Hwang, K. Lee, J.H. Kim, S. Im, C.S. Kim, H.K. Baik, J. Park, H. Ji, E. Kim, "Low-voltage high-mobility pentacene thin-film transistors with polymer/high-k oxide double gate dielectrics," *Applied Physics Letters*, vol.88, no.24, pp.243513-243513-3, Jun 2006.

- (10) K. P. Sung, K. Chung-Chen, J.E. Anthony, T.N. Jackson, "High mobility solution-processed OTFTs," IEEE International Electron Devices Meeting, 2005. pp.4 pp.-108, 5-5 Dec. 2005.
- (11) S.E. Molesa, S.K. Volkman, D.R Redinger, Ad.F Vornbrock, V. Subramanian, "A high-performance all-inkjetted organic transistor technology," IEEE International Electron Devices Meeting, 2004, pp. 1072- 1074, 13-15 Dec. 2004.
- (12) V. Subramanian, P.C. Chang, J.B. Lee, S.E. Molesa, S.K. Volkman, S.K., "Printed organic transistors for ultra-low-cost RFID applications," IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies, vol.28, no.4, pp. 742- 747, Dec. 2005.
- (13) T. Trigaud, I. El Jazairi, S.Y. Kwon, V. Bernical, J.P. Moliton, "Transparent all organic TFT fabrication by low cost process without clean room," IEEE IECON 2006 - 32nd Annual Conference on Industrial Electronics, pp.4876-4881, 6-10 Nov. 2006.
- (14) Yun Shuai, A. Banerjee, D. Klotzkin, I. Papautsky, "On-chip fluorescence detection with organic thin film devices for disposable lab-on-a-chip sensors," 2008 IEEE Sensors, pp.122-125, 26-29 Oct. 2008.
- (15) I. Manunza, E. Orgiu, A. Caboni, M. Barbaro, A. Bonfiglio, "Producing Smart Sensing Films by Means of Organic Field Effect Transistors," EMBS '06, 28th Annual International Conference of the IEEE Engineering in Medicine and Biology Society, 2006, pp.4344-4346, Aug. 30 2006-Sept. 3 2006.
- (16) P. van Lieshout, E. van Veenendaal, L. Schrijnemakers, G. Gelinck, F. Touwslager, E. Huitema, "A flexible 240x320-pixel display with integrated row drivers manufactured in organic electronics," ISSCC. 2005 IEEE International Solid-State Circuits Conference, pp.578-618 Vol. 1, 10-10 Feb. 2005.
- (17) M. Takamiya, T. Sekitani, Y. Kato, H. Kawaguchi, T. Someya, T. Sakurai, "An Organic FET SRAM With Back Gate to Increase Static Noise Margin and Its Application to Braille Sheet Display," IEEE Journal of Solid-State Circuits, vol.42, no.1, pp.93-100, Jan. 2007.
- (18) K. Diallo, M. Erouel, J. Tardy, E. Andre, J.-L. Garden, "Stability of pentacene top gated thin film transistors," Applied Physics Letters, vol.91, no.18, pp.183508-183508-3, Oct 2007.
- (19) S. J. Zilker, C. Detcheverry, E. Cantatore, D.M. de Leeuw, "Bias stress in organic thin-film transistors and logic gates," Applied Physics Letters, vol.79, no.8, pp.1124-1126, Aug 2001.
- (20) Ching-Lin Fan, Tsung-Hsien Yang, Chin-Yuan Chiang, "Performance Degradation of Pentacene-Based Organic Thin-Film Transistors Under Positive Drain Bias Stress in the Atmosphere," Electron Device Letters, IEEE , vol.31, no.8, pp.887-889, Aug. 2010.
- (21) K.K. Ryu, I. Nausieda, D.D. He, A.I. Akinwande, V. Bulovic, C.G. Sodini, "Bias-Stress Effect in Pentacene Organic Thin-Film Transistors," Electron Devices, IEEE Transactions on , vol.57, no.5, pp.1003-1008, May 2010.
- (22) Tse Nga Ng, M.L. Chabinyk, R.A. Street, A. Salleo, "Bias Stress Effects in Organic Thin Film Transistors," 45th Annual IEEE International Reliability Physics Symposium, 2007, pp.243-247, 15-19 April 2007.

- (23) Y. Qiu, Yuanchuan Hu, Guifang Dong, Liduo Wang, Junfeng Xie, and Yaning Ma, "H₂O effect on the stability of organic thin-film field-effect transistors," *Appl. Phys. Letters*, (83), 8,2003, pp. 1644-1646.
- (24) C. Pannemann, T. Diekmann, and U. Hilleringmann, "On the degradation of organic field-effect transistors," *Microelectronics*, 2004. ICM 2004.
- (25) M. Debucquoy, S. Verlaak, S. Steudel, K. Myny, J. Genoe, and P. Heremans, "Correlation between bias stress instability and phototransistor operation of pentacene thin-film transistors," *Appl. Phys. Lett.* 91, 103508 (2007).
- (26) N. Wrachien, A. Cester, N. Bellaio, A. Pinato, M. Meneghini, A. Tazzoli, G. Meneghesso, K. Myny, S. Smout, J. Genoe, "Light, Bias, And Temperature Effects On Organic TFTs", *IEEE International Reliability Physics Symposium 2010*, May 2-6, 2010.
- (27) Jeong-M. Choi, D. K. Hwang, Jung Min Hwang, Jae Hoon Kim, and Seongil Im, "Ultraviolet-enhanced device properties in pentacene-based thin-film transistors", *Appl. Phys. Lett.* 90, 113515 (2007).
- (28) Jae Bon Koo, Seong Yeol Kang, In Kyu You, and Kyung Soo Suh "Hysteresis Effect Induced by UV/ozone Treatment in Pentacene Organic Thin Film Transistor", 213th ECS Meeting. Phoenix, Arizona, May 18-22, 2008.
- (29) Woo Jin Kim, Won Hoe Koo, Sung Jin Jo, Chang Su Kim, Hong Koo Baik, D. K. Hwang, Kimoon Lee, Jae Hoon Kim, and Seongil Im, "Ultraviolet-Enduring Performance of Flexible Pentacene TFTs with SnO₂ Encapsulation Films" *Electrochem. Solid-State Lett.* 9, G251 (2006).
- (30) A. V. Parisi and J. Turner, "Variations in the short wavelength cut-off of the solar UV spectra", *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2006, 5, 331–335.
- (31) "Standard Tables for Reference Solar Spectral Irradiances: Direct Normal and Hemispherical on 37° Tilted Surface", *ASTM G173-03* 2008.
- (32) Sang Chu Lim, Seong Hyun Kim, Jung Hun Lee, Mi Kyung Kim, Do Jin Kim, Taehyoung Zyung, "Surface-treatment effects on organic thin-film transistors", *Synthetic Metals*, Vol, 148, 3 January 2005, Pages 75-79.
- (33) Jae Bon Koo, Seong Hyun Kim, Jung Hun Lee, Chan Hoe Ku, Sang Chul Lim, Taehyoung Zyung, "The effects of surface treatment on device performance in pentacene-based thin film transistor," *Synthetic Metals*, Volume 156, 1 February 2006, Pages 99-103.
- (34) Yong-Hoon Kim, Jae-Hoon Lee, Min-Koo Han and Jeong-In Han, "The Improvement of Electrical Characteristic of Solution Processed Organic Thin-Film Transistors with 6,13-bis (triisopropylsilylethynyl) Pentacene Films Employing HMDS Treatment," *ECS 210th Meeting*, Cancun, Mexico, October 29-November 3, 2006.
- (35) Y. Wang, R. Kumashiro, R. Nouchi, N. Komatsu, K. Tanigaki, "Influence of interface modifications on carrier mobilities in rubrene single crystal ambipolar field-effect transistors," *Journal of Applied Physics* , vol.105, no.12, pp.124912-124912-5, Jun 2009.
- (36) Jeong, Yeon Taek, Dodabalapur, Ananth, "Pentacene-based low voltage organic field-effect transistors with anodized Ta₂O₅ gate dielectric," *Applied Physics Letters* , vol.91, no.19, pp.193509-193509-3, Nov 2007.

- (37) Martin Weis, Jack Lin, Takaaki Manaka, and Mitsumasa Iwamoto, "Trapping centers engineering by including of nanoparticles into organic semiconductors," *Journal Of Applied Physics* 104, 114502, 2008.
- (38) J.Jakabovic, J. Kovac, R. Sranek, M. Weis, M. Sokolsky, A. Hinderhofer, K. Broch, F. Schreiber, D. Donoval, and J. Cirak, "Pentacene-gate dielectric interface modification with silicon nanoparticles for OTFTs", IVC-18, Beijing, 25-27 August, 2010.
- (39) J. Kovac, J. Jakabovic, R. Sranek, J. Kovac jr, D. Donoval, N. Wrachien, A. Cester, G. Meneghesso, "Growth morphologies and electrical properties of pentacene organic TFT with SiO₂/parylene dielectric layer", WOCSDICE 2009, 17-20 May 2009.
- (40) N. Wrachien, A. Cester, A. Pinato, M. Meneghini, A. Tazzoli, G. Meneghesso J. Kovac, J. Jakabovic, D. Donoval, "Organic TFT with SiO₂-Parylene Gate Dielectric Stack and Optimized Pentacene Growth Temperature," 39th European Solid-State device research Conference, ESSDERC 2009, 14 - 18 September 2009, Athens.
- (41) S.S. Kim, S.P. Park, J.H. Kim, and S. Im, "Photoelectric and optical properties of pentacene films deposited on n-Si by thermal evaporation", *Thin Solid Films* 420–421 (2002) 19–22.
- (42) Li T., Balk J. W., Ruden P. P., Campbell I. H. and Smith D. L., 2002, *J. Appl. Phys.* 91 4312.
- (43) Satoko Takebayashi, Shigeomi Abe, Koichiro Saiki, and Keiji Ueno "Origin of the ambipolar operation of a pentacene field-effect transistor fabricated on a polyvinylalcohol-coated Ta₂O₅ gate dielectric with Au source/drain electrodes," *Applied Physics Letters* 94, 083305, 2009.
- (44) A. R. Volkel, R. A. Street, and D. Knipp, "Carrier transport and density of state distributions in pentacene transistors," *Physical Review B*, 66, 195336, 2002.
- (45) A. Vollmer et al., *Surface Science* 600 (2006), 4004–4007.
- (46) Ashok Maliakal et al., *Chem. Mater.* 2004, 16, 4980-4986.
- (47) J.E. Northrup, Murilo et al., "Surface energetics and growth of pentacene", *Physical Review B*, 66, 121404, 2002.
- (48) T. Siegrist, C. Kloc, J.H. Shon, B. Batlogg, R.C. Haddon, S. Berg, G.A. Thomas, "Enhanced physical properties in a pentacene polymorph" *Angew. Chem. Int. Ed.* 40 (2001) 1732

*R*ingraziamenti...

...a mamma e papà,
che mi hanno sempre sostenuto, spronato e a cui voglio un gran bene

...a Laura,
a cui ho fatto guadagnare con largo anticipo la Santità

...a Francesca,
diventata presenza fondamentale della mia vita

...a nonna e zia,
dalla generosità inesauribile

...a Miccoli,
compagno di una vita di studi, amico vero

...a Naso,
amico dei discorsi seri alle 3 di notte, delle cazzate in tutto il resto della giornata

...a Betta,
instancabile socia che supplisce alle mie lacune

...a Francesco,
per le vittorie e le sconfitte che condividiamo

...agli altri amici,
per tutte quelle passate insieme, e per tutte quelle che passeremo