



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PERUGIA
A.A. 2008-2009

I Transistors polimerici: la tecnologia del futuro



Figura 1: Toshiba Matsushita Display Technology Co. mostra un prototipo di display LCD per notebook costituito interamente da transistor organici a film sottile (OTFT) accoppiati ai cristalli liquidi; in basso a destra un circuito di fabbricato interamente con transistor organici a film sottile(OTFT).

Giuseppe Marco
RANDAZZO

Seminario Chimica dei Polimeri

Indice

1	Introduzione	2
2	I transistor	2
2.1	Funzione generale e Caratteristiche tecniche dei MOS-FET	3
3	I Conduttori e Semiconduttori inorganici	3
3.1	La conduzione elettrica spiegata dalla teoria Nearly Free Electron fino alla Teoria delle Bande	3
3.2	Il Transistor Inorganico modello MOS-FET	8
4	Conduttori e Semiconduttori Polimerici	9
4.1	La teoria della conduzione elettrica dei polimeri	9
4.2	Il Transistor Polimerico modello MOS-FET Bottom-Contact e Top-Contact	11
4.3	I Polimeri semiconduttori n/p: strutture e caratteristiche chimico-fisiche	11
4.4	Le tecniche di ottenimento degli OTFT's	14
4.5	Il transistor OTFT: assemblaggio e caratteristiche tecniche . . .	19
4.5.1	Sintesi della P(NDI2OD-T2) (poly[N,N'-bis(2-octyldodecyl)-naphtha-lene-1,4,5,8 bis(dicarboximide)-2,6-diyl]-alt-5,5'-(2,2'-bithiophene))	23
5	Conclusioni	23
6	Bibliografia	24

1 Introduzione

L'interesse per i transistor organici ad effetto di campo (OTFT's - "Organic Thin Film Transistor's") è cresciuto drasticamente negli ultimi anni, nei quali sono stati ampiamente studiati per molte applicazioni come display, sensori etc.. La ragione per la quale la ricerca si è spostata verso l'elettronica su plastica è dovuta al fatto che si ottengono device a basso costo, molto contenuti e miniaturizzati. Ciò ha dato origine ad una nuova tecnologia, rivoluzionaria, volta allo sviluppo di nuovi device non convenzionali in lamine di plastica, e probabilmente in futuro la realizzazione dei transistor sarà fatta per mezzo dei semiconduttori polimerici sotto forma di film organici sottili noti come OTFT. Ovviamente affinché questi sistemi OTFT possano avere un'alta conducibilità elettrica a temperatura ambiente simile a quella dei semiconduttori inorganici o anche migliore, devono essere soddisfatti determinati requisiti come:

- Stabilità chimica del polimero;
- Larga solubilità nei solventi comuni;
- Basso costo di produzione;
- Bassa temperatura di esercizio;

Sono inoltre necessari requisiti di tipo operativo/ingegneristico:

- I canali p (trasportatori di lacune) ed n (trasportatori di elettroni) devono essere molto vicini fra loro;
- I canali p ed n devono operare in maniera concertata;

Tuttavia oggi una delle preoccupazioni principali è la ricerca di un materiale adeguato non solo nel layer semiconduttore ma anche nei contatti, perché fino ad ora i contatti sono stati realizzati con metalli che però presentano alcuni problemi:

- sebbene per i contatti venga depositato un film metallico sottile, questo non è meccanicamente flessibile come i polimeri e ciò può limitare tutta la flessibilità del device e anche la sua robustezza;
- i semiconduttori organici offrono la possibilità di sviluppare tecniche a basso costo per l'assemblaggio dei device stessi, mentre per i semiconduttori inorganici richiedono tecniche dispendiose a livello economico;

2 I transistor

Il transistor, o transistorore, è un dispositivo a stato solido formato da semiconduttori. Il suo funzionamento è basato sulle proprietà fisiche della giunzione P-N, che è stata scoperta casualmente da Russell Ohl il 23 febbraio 1939, esaminando la differenza di conducibilità tra due lati di un cristallo di silicio semiconduttore con una crepa. I transistor vengono impiegati nei device elettronici come radio, computers, telefoni e principalmente vengono usati come amplificatori di segnali elettrici o come interruttori elettronici comandati da segnali elettrici ed hanno

sostituito praticamente quasi del tutto i tubi termoionici (valvole termoioniche). Le innumerevoli tipologie prodotte attualmente, permettono di trattare correnti di centinaia di ampere, migliaia di volt e operare a frequenze dell'ordine dei GHz, ovviamente un dispositivo progettato per lavorare ai valori estremi di una di queste grandezze, è necessariamente limitato sulle altre due. Oggi esistono diverse tipologie e forme di transistor:

- Transistor Bibolare (BJT): il primo transistor ideato;
- Transistor FET: molto comune e diffuso;
- Transistor MOS-FET: derivato dai FET anch'esso, molto diffuso e di uso comune nei device elettronici;
- Transistor IGBT;
- Transistor UJT;

2.1 Funzione generale e Caratteristiche tecniche dei MOS-FET

Una corrente o una differenza di potenziale applicata ad un paio di transistor terminali fa cambiare il flusso di corrente attraverso un'altra coppia di terminali. Poiché la corrente in uscita può essere abbastanza grande rispetto alla corrente in entrata, il transistor non fa altro che amplificare un piccolo segnale elettrico. Un transistor può essere visto anche come un interruttore digitale molto veloce e specializzato. E' costituito da 3 poli:

- Gain
- Source
- Drain

"Source" e "Drain" rappresentano i poli di passaggio della corrente nel circuito mentre il "gate" rappresenta il cancello di controllo che permette il passaggio della corrente da source a drain. Ciò è reso possibile grazie alle proprietà elettroniche del semiconduttore.

3 I Conduttori e Semiconduttori inorganici

3.1 La conduzione elettrica spiegata dalla teoria Nearly Free Electron fino alla Teoria delle Bande

Agli inizi del 1900 Drude considerò un metallo come un reticolo con elettroni che si muovono al suo interno nello stesso modo in cui le molecole di un gas sono libere di muoversi nel recipiente che le contiene. L'idea venne perfezionata da Lorentz nel 1923, il quale descrisse i metalli come costituiti da un reticolo di sfere rigide (ioni positivi) immersi in un gas di elettroni di valenza, liberi di muoversi negli interstizi del reticolo. Questo modello spiega il libero movimento degli elettroni e la coesione deriva dall'attrazione elettrostatica tra gli ioni positivi e la nube elettronica. Tale teoria è nota come Nearly Free Electron o teoria del mare

di elettroni, attualmente in uso e spiegata attraverso l'equazione di Schrödinger, ma l'Hamiltoniano non tiene conto delle interazioni elettrone-elettrone. Successivamente a questa teoria, venne sviluppata da Pauling la teoria del legame di valenza che riusciva a spiegare il fenomeno della conduzione elettrica da parte di un metallo grazie alla presenza di ioni nel reticolo cristallino in grado di trasportare cariche elettroniche. Tuttavia questa teoria non riusciva a spiegare la conduzione di calore dei solidi o la lucentezza, o le proprietà metalliche allo stato liquido ed in soluzione. La teoria successiva al legame di valenza e attualmente in uso è la teoria degli orbitali molecolari detta anche teoria delle bande. Tale teoria fa uso della LCAO (Linear Combination of Atomic Orbital), cioè la combinazione lineare degli orbitali atomici per ottenere gli orbitali molecolari e quindi schematizzare il legame fra più atomi. Ad esempio dalla combinazione di 3 orbitali atomici del litio si ottengono 3 orbitali molecolari: uno legante, uno non-legante, uno anti-legante; dalla combinazione di 4 orbitali atomici di litio si ottengono 4 orbitali molecolari etc... e generalizzando da n orbitali atomici si ottengono n orbitali molecolari (vedi Figura 2). Tra orbitali leganti, anti-leganti c'è un certo gap cioè una spaziatura fra questi orbitali e, mano a mano che il numero di elettroni aumenta perché aumentano gli atomi che si combinano linearmente tale spaziatura diminuisce. Quando c'è un gran numero di atomi i livelli di energia degli orbitali sono così vicini l'uno all'altro che formano quasi un continuo come mostrato in Figura 2:

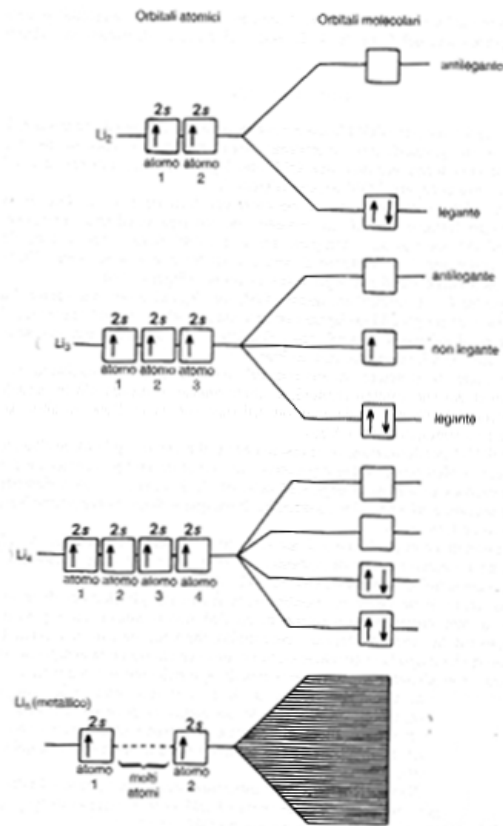


Figura 2: Sviluppo di orbitali molecolari in bande nei metalli

Gli orbitali molecolari si estendono in tre dimensioni attorno a tutti gli atomi del cristallo, così gli elettroni hanno un elevato grado di mobilità. Gli elettroni mobili sono responsabili della elevata conducibilità termica ed elettrica dei metalli. La conduzione elettrica viene spiegata attraverso la “banda di valenza” e la “banda di conduzione”: fornendo così una piccola quantità di energia al sistema si promuove un elettrone da un orbitale molecolare legante presente nella banda di valenza verso un orbitale molecolare vuoto di tipo antilegante presente nella banda di conduzione fino a giungere all’ultimo orbitale molecolare noto come “livello di fermi” per poi passare all’infinito. Se ad una estremità del metallo viene collegato un elettrodo positivo, ed all’altra estremità un elettrodo negativo, allora gli elettroni si muoveranno verso l’anodo (elettrodo positivo) molto più rapidamente che nella direzione opposta e si avrà quindi un flusso di corrente. La conduzione di calore viene spiegata sempre facendo uso della “banda di valenza” e della “banda di conduzione”: se una estremità di un pezzo di metallo viene riscaldata, gli elettroni di quella estremità acquistano energia e si spostano in un orbitale molecolare vuoto, dove possono muoversi rapidamente verso un’altra parte del metallo che a sua volta diventa calda. Ricordiamo che la conduzione elettrica in ogni sistema metallico avviene perché fra orbitali molecolari leganti e antileganti non c’è un gap energetico. Nei conduttori elettrici la banda di valenza può essere solo parzialmente piena oppure se è totalmente

piena allora la banda di valenza (orbitali molecolari leganti) si sovrappone alla banda di conduzione (orbitali molecolari antileganti) (vedi Figura 3).

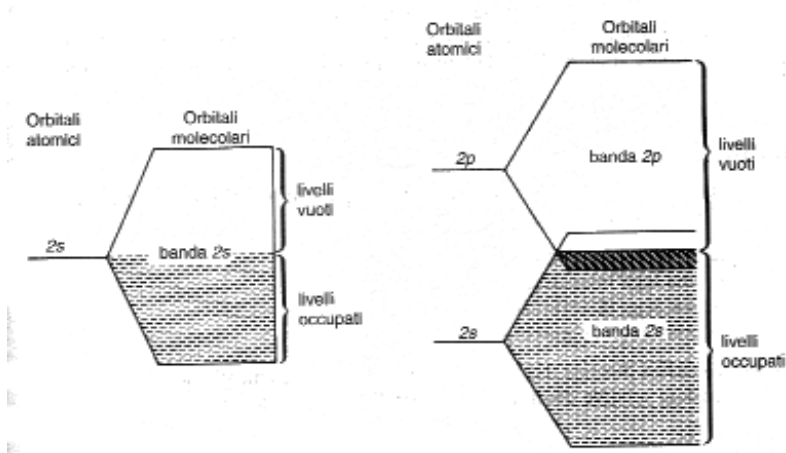


Figura 3: I due metodi mediante i quali può avvenire la conduzione: a sinistra dell'osservatore una banda riempita a metà dovuta al riempimento degli orbitali molecolari dei metalli alcalini del primo gruppo (Na, K, Li etc.); sulla destra invece si presentano gli orbitali molecolari leganti totalmente riempiti e gli orbitali molecolari anti-leganti vuoti che si sovrappongono, comportamento tipico di tutti i sistemi atomici metallici conduttori esclusi i metalli alcalini.

Nei semiconduttori tra la banda di valenza e la banda di conduzione è presente un gap energetico. Negli isolanti (non-metalli), la banda di valenza è piena e quindi il moto degli elettroni all'interno della banda è impossibile e c'è una sensibile differenza di energia tra la banda di valenza e la banda di conduzione vuota e tale differenza di energia è proprio chiamata "gap". I semiconduttori intrinseci sono di natura degli isolanti, in cui la differenza di energia tra le bande adiacenti è sufficientemente piccola perché l'energia termica sia in grado di promuovere un piccolo numero di elettroni dalla banda di valenza piena alla banda di conduzione vuota. Sia gli elettroni trasferiti nella banda di conduzione che gli elettroni spaiati lasciati nella banda di valenza possono condurre l'elettricità. La conducibilità dei semiconduttori aumenta con la temperatura perché il numero di elettroni promossi nella banda di conduzione aumenta all'aumentare della temperatura. Sia i semiconduttori di tipo p che quelli di tipo n vengono ottenuti drogando un'isolante con una opportuna impurezza. La banda prodotta dall'impurezza si pone negli isolanti in mezzo tra la banda di valenza e quella di conduzione ed agisce da ponte, così che gli elettroni possono essere eccitati dalla banda dell'isolante alla banda dell'impurezza, o viceversa (vedi Figura 4).

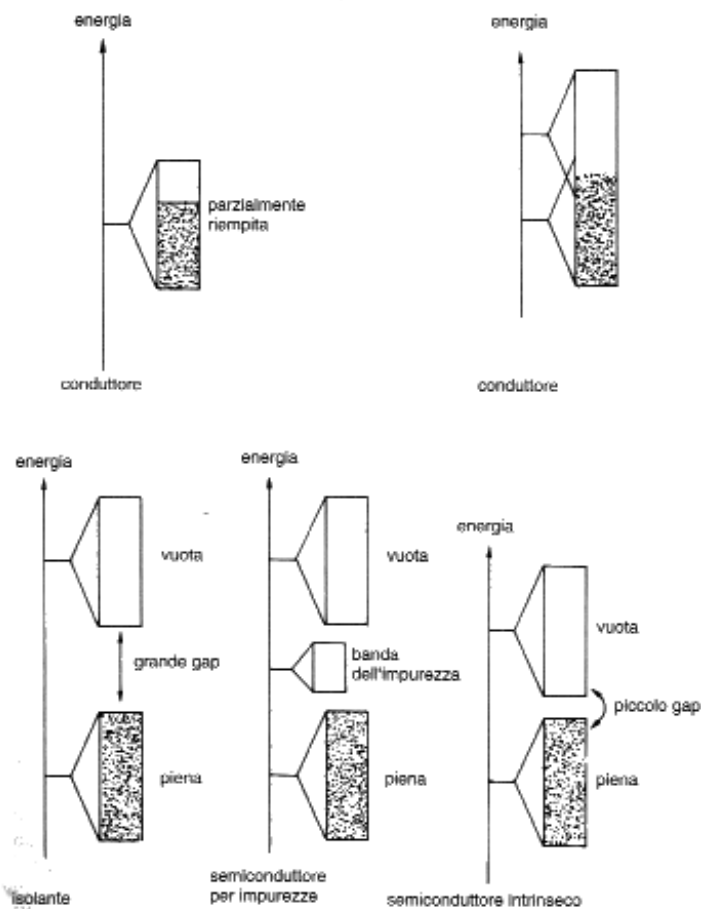


Figura 4: Conduttori, isolanti, semiconduttori per impurezze e semiconduttori intrinseci

Il semiconduttore oggi usato è il silicio che viene drogato p o n:

- Semiconduttore p: si utilizza il boro come drogante perché questo è un atomo elettrone-deficiente e ci dà delle vacanze elettroniche e quindi cariche positive nel reticolo cristallino
- Semiconduttore n: si utilizza il fosforo come drogante perché questo essendo del 5° gruppo porta con se 5 elettroni e quindi ci dà delle cariche negative nel reticolo cristallino.

Il gap energetico fra banda di valenza e banda di conduzione nel silicio è di 106 kJ mol^{-1} mentre nel germanio è di soli 68 kJ mol^{-1} quindi il germanio è un semiconduttore migliore rispetto al silicio per questo lo sviluppo della nuova tecnologia SiGe. Dopo questi chiarimenti sulla conduzione elettrica e sui materiali semiconduttori passiamo ad analizzare il funzionamento di un transistor inorganico di tipo MOS-FET (transistor ad effetto di campo) in quanto questo modello sarà utilizzato per la costruzione di un transistor polimerico, oggetto del nostro studio.

3.2 Il Transistor Inorganico modello MOS-FET

Per transistor MOS-FET si intende un transistor metallo-ossido-semiconduttore a effetto di campo. Tali transistor vengono usati principalmente nei dispositivi digitali grazie al basso consumo di potenza dovuto alla ridotta dispersione di calore. Il MOSFET (Vedi Figura 5) è composto da:

- un substrato di materiale semiconduttore di tipo n o di tipo p
- tre poli: gate, source, e drain
- un dielettrico che isoli il gate dal materiale semiconduttore e dal source e drain

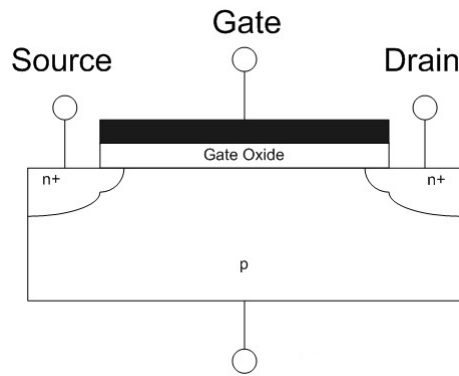


Figura 5: Schema Transistor MOS-FET generico: il semiconduttore è drogato di tipo p, mentre le due giunzioni sono drogate n (n+ sta a indicare che sono ben drogate); il gate è isolato dal semiconduttore e dal source e dal drain tramite uno strato di ossido.

Solitamente il semiconduttore scelto è il silicio, ma alcuni produttori di circuiti elettronici, in particolare IBM, hanno cominciato a usare una miscela di silicio e germanio (SiGe) nei canali MOSFET. Sfortunatamente, molti semiconduttori con migliori proprietà elettroniche rispetto al silicio, come l'arseniuro di gallio (GaAs), non formano buoni ossidi sul gate e quindi non sono adatti per i MOSFET. Il terminale di gate è uno strato di polisilicio (silicio policristallino) perché ad alto drogaggio è un accettabile conduttore ma non un'ottimo conduttore e soffre di deficienze tecniche tra le quali il fatto di avere un numero limitato di portatori di carica. Questo terminale viene posto sopra il semiconduttore, ma separato da esso tramite un sottile strato isolante di biossido di silicio (SiO₂) che funge da dielettrico. Applicando nel gate una tensione superiore alla tensione di soglia, cioè quella tensione alla quale si polarizza il semiconduttore drogato n o p, si crea inizialmente un canale neutro che poi evolve in un percorso conduttivo tra source e drain e quindi facendo fluire elettroni. Variando la tensione tra il gate e il substrato semiconduttore si modifica di conseguenza la conduttività di questo strato e ciò rende possibile il controllo del flusso di corrente tra source e drain. Tale fenomeno è noto come *“effetto di campo”*.

4 Conduttori e Semiconduttori Polimerici

4.1 La teoria della conduzione elettrica dei polimeri

I polimeri conduttori sono generalmente chiamati “*metalli sintetici*” perché possiedono le proprietà elettriche, magnetiche ed ottiche di metalli e di semiconduttori. Sono polimeri coniugati e gli elettroni dei doppi legami coniugati possono essere facilmente rimossi o addizionati per formare una specie polimerica ionica. L'ossidazione-riduzione della catena polimerica è effettuata da agenti di trasferimento di carica (accettori/donatori di carica), che convertono il polimero da isolante a conduttore o semiconduttore. Questi agenti vengono chiamati “*droganti*”, in analogia con il drogaggio dei semiconduttori, però vengono aggiunti in quantità molto superiori: la massa del drogante può arrivare fino al 50% della massa totale del composto. Nei semiconduttori inorganici, abbiamo visto che la conducibilità può essere modulata introducendo, degli atomi estranei (droganti) nella matrice del solido così da permettere la generazione di portatori di carica (elettroni e lacune). La conducibilità elettrica dei polimeri è spiegata in base al modello a bande sviluppato per i conduttori e semiconduttori nel campo inorganico. I livelli elettronici occupati di più bassa energia costituiscono la banda di valenza (VB) e i livelli elettronici vuoti di più alta energia, la banda di conduzione (CB). Questi sono separati da un intervallo di energia proibita chiamata band-gap, la cui ampiezza determina le proprietà elettriche intrinseche del materiale. Nel caso del poliacetilene una ossidazione rimuove elettroni dalla sommità della banda di valenza e una riduzione aggiunge elettroni nella banda di conduzione. In questo modo si formano delle bande semioccupate, come nel caso dei metalli (vedi Figura 6).

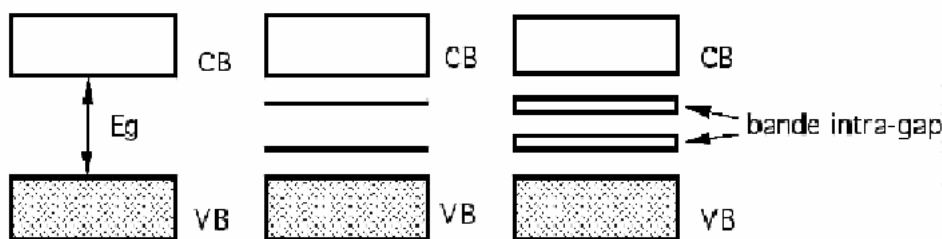


Figura 6: Struttura a bande degli orbitali molecolari per i polimeri

Tuttavia questo modello non spiega il fatto che la conducibilità sta associata a portatori di carica di spin zero e non a elettroni delocalizzati. Nello stesso modo come in qualsiasi solido, in un polimero il processo di ionizzazione risulta dalla creazione di un livello non occupato nella banda di valenza. In questo caso si possono fare tre osservazioni:

- 1) Per definizione nel processo di drogaggio nessun rilassamento geometrico (distorsione del reticolo) avviene nella catena polimerica;
- 2) la carica positiva generata rimane delocalizzata sopra tutta la catena polimerica;

- 3) la presenza della lacuna (livello non occupato) nella sommità della banda di valenza conferisce un carattere metallico al materiale.

Ciò nonostante, in solidi unidimensionali dei quali i polimeri conduttori fanno parte, può essere energeticamente più favorevole localizzare la carica che compare sulla catena (creando un difetto) e avere intorno a questa carica una distorsione locale del reticolo (rilassamento). Questo processo provoca la comparsa di stati elettronici localizzati all'interno del band-gap. Considerando il caso della ossidazione, cioè la rimozione di un elettrone lungo la catena, si ha la formazione di un radicale catione (chiamato anche polarone in fisica dei solidi). Questa può essere interpretata come una redistribuzione di elettroni, che polarizza la catena polimerica soltanto localmente, producendo una modifica a corto raggio nella distribuzione spaziale degli atomi. In termini chimici, un polarone corrisponde ad un radicale ione con carica unitaria a spin $\frac{1}{2}$ (spin semintero) a cui è associata una distorsione del reticolo in presenza di stati localizzati nel band-gap. Nel processo di formazione del polarone la banda di valenza rimane piena e la banda di conduzione vuota e non si ha la comparsa del carattere metallico in quanto il livello parzialmente occupato è localizzato nel band-gap. Quando un secondo elettrone viene rimosso dalla catena, si possono avere due situazioni: l'elettrone è rimosso dalla catena polimerica generando un secondo stato polaronico oppure è rimosso dal polarone stesso con la formazione di un bipolarone, che è definito come un dicatione con spin zero, associato ad una forte distorsione del reticolo. La formazione di un bipolarone è favorita rispetto alla formazione di due polaroni, in quanto il guadagno energetico risultante dalla interazione tra due cariche con il reticolo è maggiore della repulsione elettrostatica tra le cariche dello stesso segno. Ma ciò non spiega la conducibilità elettrica dei polimeri. Un polimero per condurre deve essere drogato, così come nei semiconduttori inorganici. In seguito al drogaggio quello che era un "solitone neutro" diviene un "solitone carico" che si può spostare con la stessa facilità di quello neutro, ma ora esso trasporta una carica e quindi il polimero diventa conduttore. Quindi, differentemente dai semiconduttori i portatori di carica nei polimeri conduttori non sono elettroni o lacune localizzate all'interno di bande, ma sono difetti di cariche cioè i polaroni e i bipolaroni localizzati lungo la catena polimerica. Questa particolarità va ad influenzare direttamente il meccanismo di trasporto all'interno della catena polimerica. Infatti una catena polimerica non attraversa tutto il manufatto che rimane conduttore, quindi i portatori di carica, passano da una estremità all'altra delle macromolecole presenti nel manufatto. Nella maggior parte dei polimeri conduttori il processo di drogaggio avviene simultaneamente alla ossidazione della catena. Degli elettroni vengono estratti dalla catena durante l'ossidazione e si ha l'introduzione di controioni (droganti) per bilanciare la carica. I più conosciuti accettori e donatori di elettroni, sono: AsF_5 , I_2 , Br_2 , BF_3 , HF, Li, Na, K, rispettivamente. Per alcuni polimeri il drogaggio può essere fatto appunto da acidi perché vanno a protonare lonepairs e quindi si va a creare una carica nella struttura polimerica che può spostarsi. Il processo di drogaggio può essere realizzato sia attraverso metodi chimici che attraverso l'esposizione dei polimeri conduttori ai vapori degli agenti di trasferimento di carica (ossidanti e riducenti). Il polimero conduttore viene sintetizzato con vari metodi:

- un metodo detto "copulazione": si effettua con catalizzatore Pd/Ar in

soluzione;

- un metodo elettrochimico: il polimero si deposita sull'elettrodo in una cella elettrochimica costituita da 3 elettrodi: anodo, catodo ed elettrodo di lavoro dove si deposita il film polimerico. In genere lo spessore del film può essere regolato in funzione della carica che passa e dalla differenza di potenziale;
- un metodo fotoelettrochimico.

4.2 Il Transistor Polimerico modello MOS-FET Bottom-Contact e Top-Contact

Il transistor polimerico MOS-FET ha la stessa architettura di un transistor inorganico. Quello che cambia sono i materiali con cui sono costituiti il semiconduttore in questo caso un polimero anziché il silicio, e il dielettrico che anche in questo caso è un polimero. Le architetture analizzate sono di due tipi in funzione della posizione del semiconduttore: la bottom-contact (posizione del semiconduttore in basso ai contatti) e la top-contact (posizione del semiconduttore sopra i contatti) (vedi Figura 7)

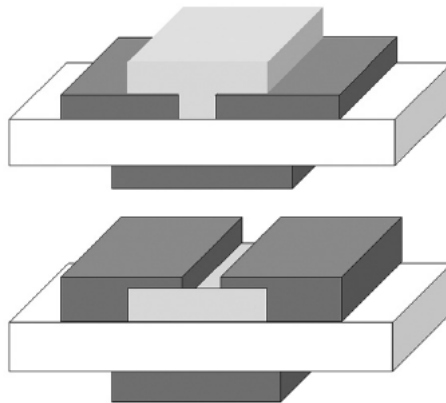


Figura 7: Struttura del device: in alto il bottom-contact, sotto il top-contact

Dalla figura precedente in nero vengono evidenziati i contatti gate, source e drain, mentre in bianco viene evidenziato lo strato del dielettrico e in grigio il polimero semiconduttore.

4.3 I Polimeri semiconduttori n/p: strutture e caratteristiche chimico-fisiche

I materiali polimerici che vengono utilizzati come semiconduttori possono essere di tipo n o p a seconda della struttura elettronica del polimero stesso e tali materiali sono accomunati solo dal fatto che presentano basse masse molecolari proprio perché questi devono essere assemblati facilmente in delle superfici. I polimeri semiconduttori di tipo p sono derivati dell'alchil-politiofene drogati con BF_4^- (vedi Figura 8):

P-channel (hole-transporting) polymers

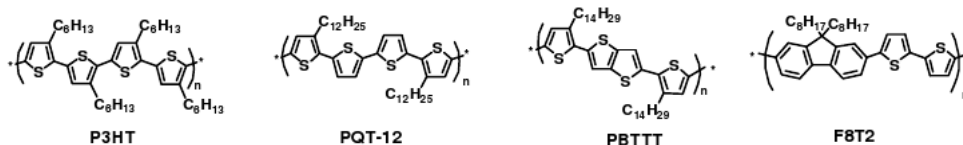


Figura 8: Polimeri usati come semiconduttori di tipo p “trasportatori di buche positive”

Secondo calcoli DFT la struttura elettronica degli alchil-politiofene da soli e degli alchil-politiofene drogati con tetrafluoruro di boro presentano un gap HOMO-LUMO molto piccolo quando questi sono sottoposti a campi elettrostatici maggiore di 1 V/\AA (vedi Figura 9).

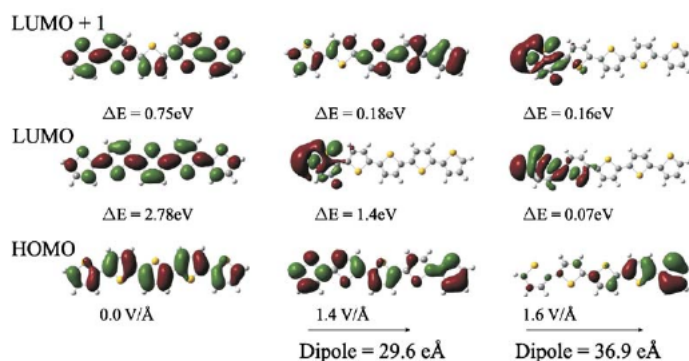


Figura 9: Densità di carica π per l’HOMO e i due LUMO a bassa energia calcolati a vari potenziali elettrostatici applicati. Da notare le differenze di energia fra i calcoli svolti in assenza di campo elettrostatico e quelli svolti in un campo elettrostatico a differenti costanti dielettriche.

Dalla figura precedente si evince chiaramente che sotto un campo elettrostatico di 1.6 V il gap HOMO-LUMO(1) è di circa 0.07 eV , abbastanza piccolo da dire che sia l’orbitale HOMO che il LUMO siano sovrapposti e conferiscono al polimero la capacità di conduttività elettrica. Inoltre, da un’analisi di massa tramite la tecnica “scanning atom probe” per evaporazione è stato osservato che il frammento dominante presenta una doppia carica positiva SC_4H_n con $n=0,1,2,3$ più altri frammenti minori con carica positiva (vedi spettro Figura 10) e ciò ne evidenzia le caratteristiche di polimero semiconduttore di tipo p.

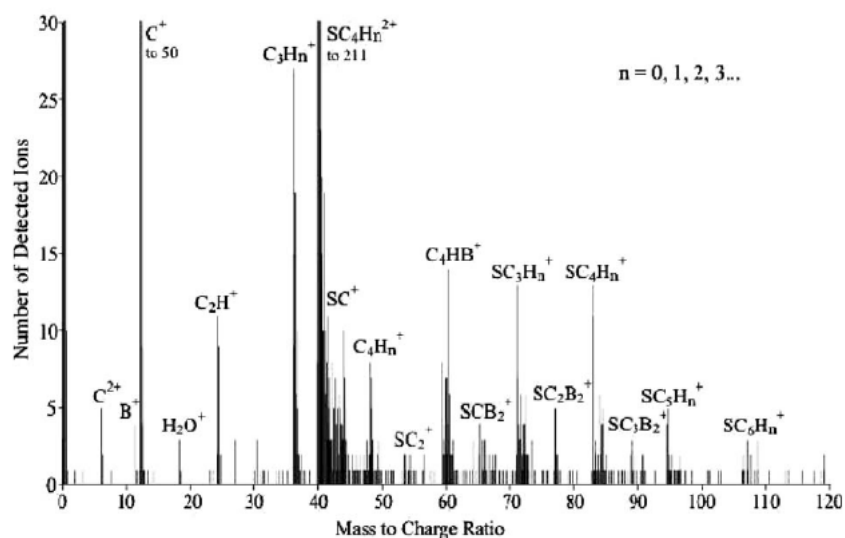


Figura 10: Spettro di massa del politiofene ottenuto con la tecnica scanning atom probe

I polimeri semiconduttori di tipo n invece sono strutturalmente variegati come è possibile vedere di seguito (Figura 11):

N-channel (electron-transporting) polymers

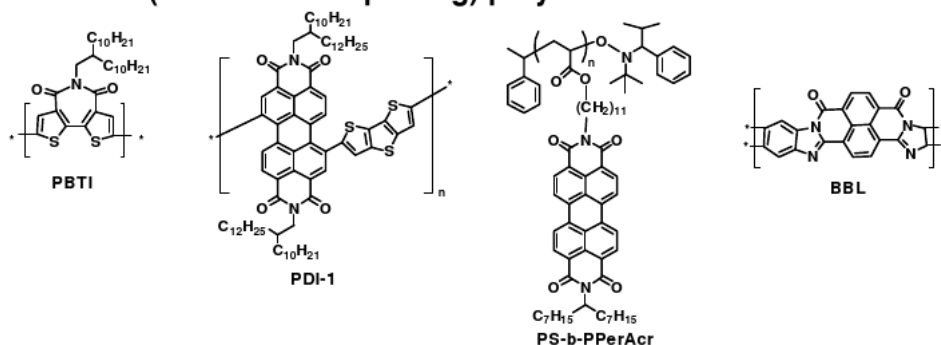


Figura 11: Polimeri usati come semiconduttori di tipo n (trasportatori di elettroni)

Queste tipologie di strutture polimeriche sono tutte accomunate dal fatto che sono molto coniugate e i monomeri sono molto ricchi di densità elettronica, e proprio per questo motivo fungono da semiconduttori di tipo n. Dal punto di vista delle rese di conducibilità elettrica, dati sperimentali evidenziano che i polimeri semiconduttori di tipo n presentano performance maggiori rispetto ai polimeri semiconduttori di tipo p. Infatti TFT (Thin Film Transistor) basati su semiconduttori polimerici di tipo p come il P3HT mostrano una mobilità delle buche p compresa fra $0.01-1\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ mentre TFT basati su semiconduttori polimerici di tipo n mostrano mobilità elettriche comprese fra $0.001-0.01\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Essendo la mobilità elettrica o mobilità delle buche μ dall'equazione:

$$V_d = \mu e \quad (1)$$

dove:

- V_d è la velocità media delle particella
- e è il campo elettrico che fa muovere la particella con velocità V_d

possiamo dire che con i TFT costituiti da semiconduttori polimerici di tipo n la resa globale è maggiore rispetto ai TFT che fanno uso di semiconduttori polimerici di tipo p in quanto i circuiti sono molto veloci e dissipano poca corrente. Oggi si stanno sviluppando persino nuovi device che fanno uso sia di semiconduttori polimerici di tipo n che p in combinata, dando risultati ancora più eccellenti in termini di dissipazione di corrente e di mobilità elettronica. L'unico problema oggi è trovare un buon materiale polimerico altamente conduttivo per sviluppare i contatti gate, source e drain, per i motivi precedentemente citati. Ad oggi infatti si usano come contatti metalli quale l'oro (Au).

4.4 Le tecniche di ottenimento degli OTFT's

Al giorno d'oggi esistono molte tecniche che permettono la realizzazione degli OTFT in maniera semplice ed economica. Tra queste tecniche ne ricordiamo alcune:

- * **Inkjet Printing:** una stampante inietta su una superficie il polimero conduttore (vedi Figura 12); tale tecnica è facile e veloce ma soffre di alcuni limiti importanti: la risoluzione spaziale e la compatibilità di adesione fra il polimero e il supporto solido.

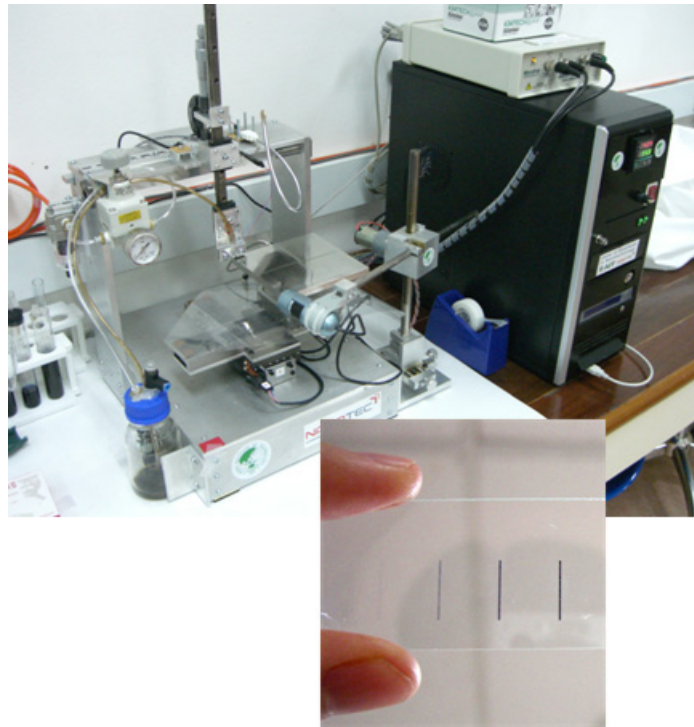


Figura 12: Sistema computerizzato accoppiato ad una stampante per inkjet printing

- * **Spin Coating:** su di un disco si posiziona una soluzione di polimero conduttore; in seguito ad una rotazione del disco ad alta velocità, il polimero si sparge sulla superficie per effetto della forza centrifuga separandosi dal solvente che evapora e così si creano dei film sottili al di sotto dei 10nm (vedi Figura 13).

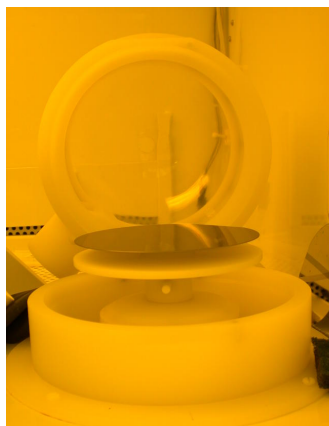


Figura 13: Uno spin coater (modello Laurell Technologies) usato per applicare un fotoresist ad una superficie di waffer di silicio.

- * **Soft lithography:** sono una serie di tecniche sviluppate dal 1995 fino ai

giorni nostri. Fa uso di supporti elastomeri come la PDMS sulla quale vengono fatte assorbire le macromolecole polimeriche per poi trasferirle sulla superficie di interesse elettronico (vedi Figura 14). Tale tecnica gode di molti vantaggi quali: basso costo, ampio campo di applicabilità (elettronica su plastica, biotecnologie, etc...), diverse tecniche di trasferimento con diversi disegni e quindi diversi pattern, risoluzioni spaziali fino a 6nm.

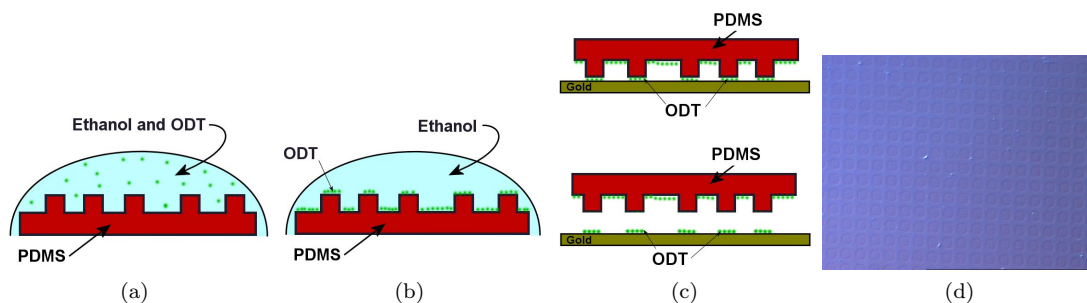


Figura 14: Schema cartoonistico del funzionamento della litografia soft. a) transizione delle particelle da una situazione di disordine verso una di ordine (ODT: order-disorder transition); b) il polimero si auto organizza e si assembla nello stampo di PDMS; c) Trasferimento del polimero adsorbito nello stampo di PDMS nella superficie di Au in questo caso, ma può essere anche un'altra superficie; d) Immagine all'AFM di una superficie su cui è stato depositato la streptavidin tramite la soft lithography con uno stampo di PDMS

* **Laser patterning:** questa tecnica fa uso di un laser e della sua “forza ottica” in grado di trasportare un sistema particolato dalla sorgente fino ad una superficie sulla quale vengono depositate queste particelle (vedi Figura 15).

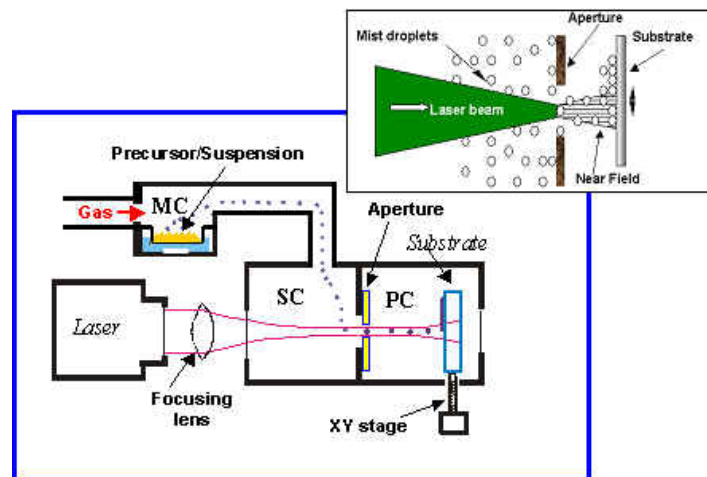


Figura 15: Schematizzazione e funzionamento dello strumento Laser Patterning: il polimero in soluzione viene nebulizzato attraverso un flusso di gas inerte (Ar); il polimero nebulizzato viene portato fino alla sorgente laser che con la sua potenza irradiante lo trasporta su una superficie facendolo depositare. La precisione e la risoluzione spaziale viene controllata attraverso una fenditura.

Sfruttando la pressione della radiazione elettromagnetica e le forze di assorbimento polimero-superficie, il laser è in grado di spostare le particelle assialmente nella superficie (vedi Figura 16). Questa tecnica presenta un'alta risoluzione.

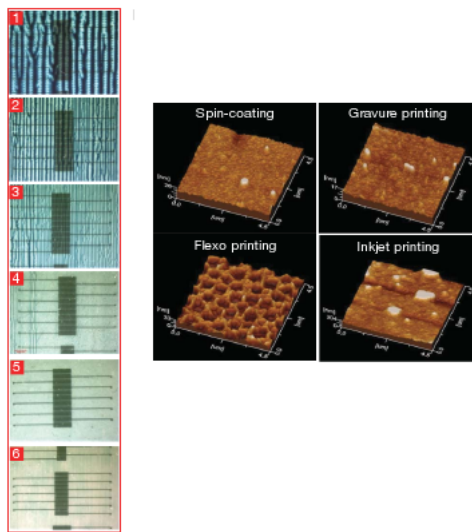


Figura 17: Immagini di superficie effettuate con microscopia ottica alla sinistra dell'osservatore e con AFM alla destra dell'osservatore. Tali immagini permettono di far vedere le differenti morfologie di deposizione che si ottengono con le varie tecniche.

4.5 Il transistor OTFT: assemblaggio e caratteristiche tecniche

I due transistor analizzati qui di seguito presentano la stessa architettura ma si differenziano soltanto dal tipo di polimero semiconduttore utilizzato. Il primo transistor che trattiamo è costituito da un polimero semiconduttore di tipo n noto come P(NDI2OD-T2) (poly[N,N9-bis(2-octyldodecyl)-naphthalene-1,4,5,8-bis(dicarboximide)-2,6-diyl]-alt-5,59-(2,29-bithiophene)) che presenta la seguente struttura chimica:

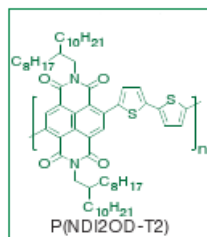


Figura 18: Struttura chimica del P(NDI2OD-T2) utilizzato per la costruzione di un transistor top-gate bottom contact (TGBC)

L'architettura di assemblaggio del transistor scelta è stata la top-gate bottom-contact (TGBC) che è costituita da (vedi Figura 18):

- ▷ un substrato di vetro o di PET (in blu)
- ▷ i contatti source, drain e gate in oro (in arancione)
- ▷ il dielettrico (isolante) di tipo polimerico (in grigio)

▷ il polimero semiconduttore di tipo n (in verde)

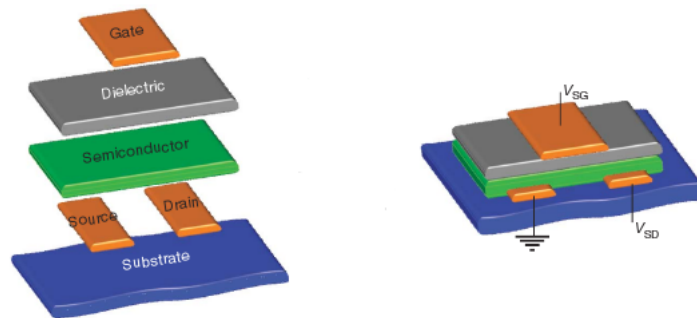


Figura 19: Schematizzazione dell'Architettura Top-Gate Bottom-Contact

Tale architettura ha permesso una maggiore precisione nello sviluppo del gate, una maggiore miniaturizzazione del canale fra source e drain e quindi una maggiore frequenza di apertura e chiusura del canale stesso (I_{on}/I_{off}). Il polimero semiconduttore P(NDI2OD-T2) è stato depositato a temperatura ambiente con varie tecniche: la spin coating, inkjet printing, etc... I contatti in oro sono stati depositati con la tecnica della CVD (Chemical Vapor Deposition). Secondo questa strategia sono stati prodotti diversi transistor con differenti dielettrici polimerici e diversi spessori, e di questi sono state misurate le performance in termini di mobilità elettronica μ , apertura e chiusura del circuito transistor I_{on}/I_{off} , Voltaggio soglia V_T e Voltaggio minimo di apertura del canale V_{on} . La tabella seguente raccoglie le misure effettuate:

Entry	Substrate	Dielectric† (d, nm)	k	P(NDI2OD-T2) Deposition (solvent)‡	μ_{eff} ($cm^2 V^{-1} s^{-1}$)	I_{on}/I_{off} ¶ (\log_{10})	V_{on} (V)	V_T (V)
1	Glass	CYTOP (450-600)	2.0	Spin-coating (DCB)	0.1-0.25	6-7	5-10	15-20
2	Glass	PTBS (600-800)	2.4	Spin-coating (DCB)	0.1-0.4	6-7	5-10	15-20
3	Glass	PS (500-700)	2.5	Spin-coating (DCB)	0.1-0.3	7-8	0-10	10-15
4	Glass	D2200 (350-500)	3.2	Spin-coating (DCB)	0.2-0.85	6-7	0-5	5-10
5	Glass	PMMA (600-900)	3.6	Spin-coating (DCB)	0.1-0.25	6-7	0-5	5-10
6	Glass	PMMA (600-900)	3.6	Spin-coating (Xylene)	0.2-0.45	6-7	-5 to 0	5-10
7	PET	CYTOP (450-600)	2.0	Spin-coating (DCB)	0.1-0.2	6-7	10-15	20-25
8	PET	PTBS (600-800)	2.4	Spin-coating (DCB)	0.1-0.5	5-6	10-20	25-35
9	PET	PS (500-700)	2.5	Spin-coating (DCB)	0.1-0.3	6-7	5-10	15-25
10	PET	D2200 (350-500)	3.2	Spin-coating (DCB)	0.2-0.5	6-7	0-5	5-10
11	PET	PMMA (600-900)	3.6	Spin-coating (DCB)	0.1-0.25	6-8	0-5	10-20
12	PET	D2200 (1,000-1,200)	3.2	Gravure (DCB-CHCl ₃)	0.1-0.4	6-7	0-5	5-10
13	PET	PMMA (600-900)	3.6	Gravure (xylene)	0.1-0.2	5-6	0-5	10-15
14	PET	D2200 (1,000-1,200)	3.2	Flexo (DCB)	0.1-0.3	5-6	10-20	25-35
15*	PET#	D2200 (1000-1200)	3.2	Inkjet (DCB)	~0.1	~5	~10	~40
16	PET	Gravure D2200 (1,000-1,200)	3.2	Gravure (DCB-CHCl ₃)	0.1-0.65	5-7	5-10	30-35
17	PET☆	Gravure PMMA (700-1,200)	3.6	Gravure (xylene)	0.1-0.2	4-6	0-5	10-15

Figura 20: Parametri di performance misurate a temperatura ambiente per transistor con architettura TGBC con semiconduttore P(NDI2OD-T2).

Dalla precedente tabella si nota che i transistor che hanno esibito una migliore performance sono quelli costituiti da dielettrici come CYTOP (poliperfluoroalchenilvinil etere), PS (polistirene), PTBS (poli t-butilstirene), D2200 (poliolefina-poliacrilato) e PMMA (polimetil metacrilato), quindi dielettrici con una costante dielettrica molto alta e tali device hanno un rapporto fra l'apertura del canale di passaggio degli elettroni fra source e drain e la chiusura di 10^6 , quindi un valore molto alto. L'unico collo di bottiglia risultano essere i contatti in oro che presentano una resistenza compresa fra i 10-100 $k\Omega cm$ ma questa può essere ridotta trattando i contatti in oro con alchiltioli.

Il secondo transistor trattato è costituito da un'altro polimero semiconduttore di tipo p, il PTAA (politriarilamina) e segue la medesima architettura, la top-gate bottom-contact (TGBC). Dai test che si effettuano si evince chiaramente che la mobilità diminuisce di 20 volte quando la costante dielettrica passa da 2.0 a 3.6. Questo suggerisce che la mobilità elettronica o delle buche è strettamente correlata alle proprietà chimico-fisiche del dielettrico. Una recente teoria spiega in maniera quantitativa e comprensiva come la costante dielettrica influenzi l'ampiamiento della densità semiconduttiva del polimero e quindi delle energie dei polaroni; tale teoria incorpora le energie in un modello di mobilità che è in accordo con i risultati sperimentali. Secondo questo modello μ diminuisce all'aumentare di k e diminuisce anche all'aumentare della distanza fra il sito

dove avviene il trasporto di carica e la superficie del dielettrico. E' noto che il trasporto di carica negli OTFT's avviene a circa 1 nm dalla superficie del dielettrico. A valori inferiori di 1 nm quello che si pensa possa accadere è un disaccoppiamento nel semiconduttore a causa del dipolo momentaneo che si instaura nel dielettrico in seguito alla polarizzazione tramite il gate e ciò influenza la mobilità elettronica. Infatti il polimero si dispone in superficie in maniera randomica e secondo calcoli quantomeccanici semiempirici (AM1) è stato possibile stimare la distanza minima e la distanza massima polimero-dielettrico (vedi Figura 19):

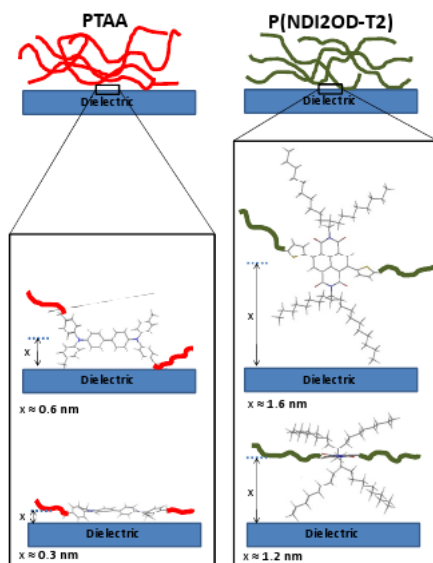


Figura 21: Schematizzazione delle due orientazioni estreme possibili del polimero nella superficie del dielettrico secondo calcoli semiempirici AM1.

Quello che si evince è che nel polimero P(NDI2OD-T2) la distanza minima e la distanza massima sono comprese nel range di 1 nm grazie alle lunghe catene alchiliche sostituenti 2-octildodecil, mentre nel caso della PTAA non rientrano nel range minimo di 1 nm.

Oltre a queste differenti performance elettriche nel caso dei due transistor vi sono anche differenti performance di stabilità chimica. E' stato appurato che la durata massima di un transistor con semiconduttore P(NDI2OD-T2) è di 16 settimane mentre la durata massima di un transistor con semiconduttore PTAA è di soli 1,5 settimane; è stata inoltre vista la stabilità chimica per transistor con dielettrico PMMA in varie condizioni di umidità:

- con un 70% di umidità relativa non si notano grosse erosioni del transistor;
- con un 98% di umidità relativa si notano cambiamenti delle mobilità elettroniche con un aumento di 2 o 3 volte e ciò è consistente col fatto che cambiano le proprietà del dielettrico a causa della presenza dell'ossigeno.

4.5.1 Sintesi della P(NDI2OD-T2) (poly[N,N'-bis(2-octyldodecyl)-naphtha-lene-1,4,5,8 bis(dicarboximide)-2,6-diyl]-alt-5,59-(2,2'-bithiophene))

La (poly[N,N9-bis(2-octyldodecyl)-naphtha-lene-1,4,5,8 bis(dicarboximide)-2,6-diyl]-alt-5,59-(2,29-bithiophene)) è stata sintetizzata per reazione della N,N'-dialkyl-2,6-dibromonaphthalene-1,4,5,8-bis(dicarboximide) con la h 5,5'-bis(trimethylstannyl)-2,2'-dithiophene in presenza di catalizzatore Pd(PPh3)2Cl2 con la metodologia sintetica di tipo chimica di cross-coupling. La catalisi è stata di tipo omogenea in solvente toluene.

Il peso molecolare medio risulta essere basso proprio per l'applicazione che il polimero deve soddisfare (280 kDa) e presenta una polidispersità di (PD)di 5.5 (misure alla GPC). Tale basso peso molecolare ha permesso di poter purificare il polimero tramite estrazione con Soxhlet e ulteriori ricristallizzazioni in miscela di solvente al fine di avere un polimero quanto più puro possibile. Successivamente il polimero è stato caratterizzato tramite spettroscopia NMR e sono state utilizzate altre tecniche come UV, voltammetria ciclica, DSC etc... per valutarne le effettive capacità di conducibilità elettrica e di stabilità chimico-fisica.

5 Conclusioni

I device polimerici nello scorso decennio hanno riscosso e continuano a riscuotere grande successo direzionando la ricerca verso il continuo sviluppo di questo campo. Tuttavia i materiali devono essere ottimizzati e comparabili in termini di performance con i device attuali a base di silicio. L'elettronica su polimeri si differenzia sostanzialmente da quella sul silicio per il fatto che permette di ottenere gli stessi device a basso costo, ma i device realizzati con questa tecnologia soffrono di limitazioni quali lo scarso tempo di vita dei device stessi, la stabilità chimica dei materiali etc... Per risolvere questi problemi tuttavia occorre conoscere meglio come avviene la mobilità elettronica e la mobilità delle cariche nei semiconduttori polimerici e quindi come la si può migliorare al fine di ottenere device tecnologici sempre più spinti.

6 Bibliografia

- ✓ He Yan, Zhihua Chen, Yang Zheng; *A high-mobility electron-transporting polymer for printed transistors*; Nature, Vol. 475, 679-686 (**2009**)
- ✓ P. Cosseddu, A. Bonfiglio; *A comparison between bottom contact and top contact all organic field effect transistors assembled by soft lithography*; Thin Solid Films Vol. 515, 7551 – 7555 (**2007**)
- ✓ *Polythiophene in strong electrostatic fields*; Organic Electronics Volume 7, Issue 2, April 2006, Pages 99-106
- ✓ L.R.C. Wang, H.J. Kreuzer; *Poluthiophene in strong electrostatic fields*; Organic Electronics Vol.7, 99–106 (**2006**)
- ✓ Jones B. A., Facchetti A.; *Tuning orbital energetics in arylene diimide semiconductors. Materials design for ambient stability of n-type charge transport*; J. Am. Chem. Soc. Vol. 129, 15259-15278 (**2009**)
- ✓ Hulea I. N. et al.; *Tunable Froehlich polarons in organic single-crystal transistors*; Nature Mater. Vol. 5, 982-986 (**2006**)
- ✓ Gamota D. R., Brazis P. Printed Organic and Molecular Electronics, Kluwer Academic Publishers
- ✓ J. M. G. Cowie Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials, CRC Press, 2nd Edition