

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**OPTİK LİTOGRAFI İLE ORGANİK ALAN ETKİLİ TRANSİSTÖRLERİN
KANAL ARALIĞININ HASSAS ŞEKİLDE OLUŞTURULMASI VE ELDE
EDİLEN CİHAZLARIN ELEKTRİKSEL KARAKTERİZASYONU**

DOKTORA TEZİ

Ahmet DEMİR

Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Sadık BAĞCI

Temmuz 2015

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

OPTİK LİTOGRAFI İLE ORGANİK ALAN ETKİLİ TRANSİSTÖRLERİN
KANAL ARALIĞININ HASSAS ŞEKİLDE OLUŞTURULMASI VE ELDE
EDİLEN CİHAZLARIN ELEKTRİKSEL KARAKTERİZASYONU

DOKTORA TEZİ

Ahmet DEMİR

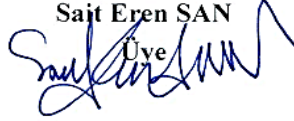
Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK

Bu tez 13 /07/2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.




Doç.Dr
Sadık BAĞCI
Jüri Başkanı

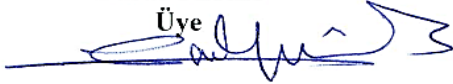
Prof.Dr.
Sait Eren SAN
Üye




Prof.Dr.
İbrahim OKUR
Üye



Prof.Dr.
Yusuf YERLİ
Üye



Doç.Dr.
Erdoğan SENTÜRK
Üye



BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Ahmet DEMİR

29.05.2015

TEŞEKKÜR

Öncelikle bu tez çalışması sürecinde kendilerini ihmal ettiğim, iyi günümde, kötü günümde, sıkıntılı anlarımda, maddi ve manevi destekleriyle her zaman yanımda olan eşime, anneme, babama ve tüm aile fertlerime; şükranlarımı sunarım.

Akademi hayatının en önemli kısmı olan doktora eğitimim süresince hem akademik hem de sivil hayata bakışlarıyla, deneyim, tecrübe, bilgi ve birikimlerini şahsımla paylaşan danışman hocam sayın Doç. Dr. Sadık BAĞCI'ya, tez izleme kurulunda yapıcı ve geliştirici katkılar sağlayan ve doktora süresince büyük bir sabır, ilgi ve sevgi ile yardım ve desteğini gördüğüm sevgili hocam sayın Prof. Dr. Sait Eren SAN'a ve sayın Prof. Dr. İbrahim OKUR'a, deneysel imkanlarını kullandığım Fatih Üniversitesi Biyo Nano Teknoloji Araştırma Merkezi'ne (BİNATAM), her türlü deneysel imkanı sağlayan, tüm bilgi ve becerisi ile özverili yardımlarından dolayı sayın Yrd. Doç. Dr. Yakup BAKIŞ'a, her türlü kimyasal alt yapı ve özgün sentezlediği maddelerle tezime büyük katkıda bulunan sayın Yrd. Doç. Dr. Alparslan ATAHAN'a katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Bu tez çalışması Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü (BAPK) (Proje No: SBDTEZ 2013 50 02 005 ve Proje No: BAP 2013 02 02 009) tarafından desteklenmiştir. Desteğinden dolayı BAPK yönetici ve çalışanlarına teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca bu tez, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TUBİTAK) tarafından 114F194 no'lu proje kapsamında sağlanan ödenek yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Sağlamış olduğu destekten ötürü TUBİTAK'a teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	viii
TABLOLAR LİSTESİ.....	xii
ÖZET	xiii
SUMMARY	xiv

BÖLÜM 1.

GİRİŞ	1
1.1. Transistörlerin ve Devrelerin Tarihçesi.....	4
1.1.1. İnorganik elektronik cihazlar	4
1.1.2. Organik elektronik cihazlar	5

BÖLÜM 2.

ORGANİK ALAN ETKİLİ TRANSİSTÖRLER	9
2.1. Organik Elektronik Malzemeler	9
2.2. Organik Yarıiletkenlerde Yük Taşınması	14
2.2.1. Yük geçişi ve atlamasına genel bakış	14
2.2.2. Yük enjeksiyonu ve taşıma özellikleri.....	16
2.2.3. Yük taşıyıcı geçişi: mobilite	20
2.2.4. Yük mobilitesini etkileyen faktörler	25
2.2.4.1. Yük taşıyıcı geçişi: tuzaklar	26
2.3. Organik İnce Film Transistör (OTFT)	27
2.3.1. Yük taşımının OFET karakteristikleri üzerine etkisi	30
2.3.2. OFET'lerin çalışma prensibi ve geometrisi.....	33

2.4. OFET'ler İçin Organik Elektronik Malzemeler.....	41
2.4.1. Yarıiletkenler.....	42
2.4.1.1. Pentasen	43
2.4.1.2. Aynı düzenli sıralı poli(3-hekziltiyofen) (rr-P3HT)	45
2.4.1.3. Oksadiazol ve trifenilen bileşikleri	47
2.4.1.4. Poli(Triarilamin) (PTAA).....	49
2.4.2. İletken maddeler	50
2.4.3. Yalıtkanlar.....	53
2.4.3.1. Poli (metil-metakrilat) (PMMA).....	59

BÖLÜM 3.

OFET ÜRETİMİ.....	61
3.1. Vakum Buhar Kaplama Ünitesi	63
3.2. Döndürmeli Kaplama Ünitesi	65
3.3. Fotolitografi	66
3.3.1. Gri pikseli fotolitografi.....	68
3.3.2. Değişken geçiş.....	69
3.3.3. Pozlanma kinetiği	70
3.3.4. Maske kalibrasyonu ve dizaynı	71
3.3.5. Fotolitografi işlemi	72
3.3.5.1. Lift off süreci.....	72
3.3.5.2. Fotorezist seçimi	75
3.3.5.3. Pozlama süresi.....	75
3.3.5.4. Geliştirme zamanı	76
3.3.5.5. Aşındırma işlemi	77
3.3.5.6. Seçicilik.....	78

BÖLÜM 4.

DENEYSEL YÖNTEM.....	80
4.1. Benzo[b]trifenilen-9,14-dikarbonitril (3) Sentezi.....	80
4.2. Benzo[b]trifenilen-9-(2H-tetrazol-5-il)-14-karbonitril (4) Sentezi....	80
4.3. Benzo[b]trifenilen-9-(5-fenil-1,3,4-oksadiazol-2-il)-14-karbonitril (6) Sentezi.....	81

4.4. Benzo[b]trifenilen-9-(5-fenil-1,3,4-oksadiazol-2-il)-14-karbonitril (6)	
İçeren OFET Üretimi	82
4.5. Fotolitografi Yöntemi Kullanılarak P3HT İçeren OFET Üretimi.....	84
4.5.1. Fotolitografi yönteminin uygulanması	84
4.5.2. P3HT içeren OFET üretimi	89
BÖLÜM 5.	
SONUÇLAR VE TARTIŞMA	91
5.1. Benzo[b]trifenilen-9-(5-fenil-1,3,4-oksadiazol-2-il)-14-karbonitril (6)	
İçeren OFET Karakterizasyonu.....	91
5.1.1. Kimyasal analiz	91
5.1.2. Fiziksel analiz	92
5.1.2.1. Benzo[b]trifenilen-9-(5-fenil-1,3,4-oksadiazol-2-il)-14-	
karbonitril'in alan etkili transistör özellikleri.....	92
5.2. P3HT'nin Fotolitografi ile Elde Edilen Alan Etkili Transistör	
Özellikleri.....	97
5.3. Fotolitografi ile Kontrol Edilen Kanal Aralıklarının P3HT İçeren	
OFET'de Transistör Karakteristiklerine Etkileri.....	102
5.4. Öneriler	107
KAYNAKLAR	111
ÖZGEÇMİŞ	134

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

a SiH	:Hidrojen Bağlı Amorf Silisyum
ALCVD	:Atomik Katmanlı Kimyasal Buhar Kaplama
Al_2O_3	:Alüminyum Üç Oksit
AFM	:Atomik Kuvvet Mikroskoku
AMD	: Aktif Matris Ekranlar
BC	:Alt Kontak
BCB	:Benzosiklobüten
BGBC	:Alt Kapı/Alt Kontak
BGTC	:Alt Kapı/Üst Kontak
Ca	:Kalsiyum
$C_2H_2N_2O$:Oxadiazole
C_i	:Birim Alan Başına Düşen Kapasitans
($COOH$)	:Karboksil
CVD	:Kimyasal Buhar Kaplama
d_i	:Yalıtkanın Kalınlığı
d_s	:Yarıiletkenin Kalınlığı
DOS	:Durum Yoğunluğu
D_{max}	:Maksimum Yerdeğiştirme Vektörü
ϵ_0	:Boşluğun Dielektrik Geçirgenliği
ϵ	:Maddenin Dielektrik Geçirgenliği
$\Delta\epsilon = \epsilon_j - \epsilon_i$:Atlama Seviyeleri Arasındaki Enerji Farkı
E_B	:Elektrik Azalma Alanı
E_g	:Enerji Aralığı
FET	:Alan Etkili Transistör
FeFET	:Ferroelektrik Alan Etkili Transistör
g_d	:Kanal İletkenliği

Gd_2O_3	:Gadolinium Üç Oksit
g_m	:Geçiş İletkenliği
GPO	:Gaz Fazlı Oksit
HfO_2	:Hafniyum İki Oksit
HOMO	:En Yüksek İşgal Edilmiş Moleküler Orbital
IC	:Entegre devre
I_{Leak}	:Kaçak Akım
I_{ON}	:Açma Akımı
I_{OFF}	.Kapama Akımı
I_{ON}/I_{OFF}	:Açma Kapama Oranı
I_{SD}	:Kaynak Savak Akımı
ITO	:İndiyum Kalay Oksit
(J)	:Deşik veya Elektron Akım Yoğunluğu
L	:Transistör Kanal Aralığı
LC	:Sıvı Kristal
LUMO	:En Düşük İşgal Edilmemiş Moleküler Orbital
k_B	:Boltzmann Sabiti
μ	:Yük Taşıma Mobilitesi
MEMs	:Mikro Elektromekanik Sistem
MESFET	:Metal Yarıiletken Alan Etkili Transistör
MOS	:Metal Oksit Yarıiletken
MOSFET	:Metal Oksit Yarıiletken Alan Etkili Transistör
MS	:Metal Yarıiletken
M_w	:Moleküler Ağırlık
Na	:Katkılama Yoğunluğu
NTCDI	:Naftalin Tetra Karboksilik Diimid
OFET	:Organik Alan Etkili Transistör
(OH)	:Hidroksil
OLED	:Organik Işık Yayan Diyot
OTFT	:Organik İnce Film Transistör
OTS n	:Oktadesiltriklorosilan
OVPD	:Organik Buhar Fazlı Kaplama
PEDOT/PSS	:Poli(3,4-Etilenedioxythiophene)-Polistiren-Sülfonat

PI	:Poliimid
PMMA	:Poli(metil-metakrilat)
PVD	:Fiziksel Buhar Kaplama
PVA	:Poli(vinilalkol)
PPV	:Poli(p-fenilen-vinilen)
PVP	:Poli(vinil-fenol)
PTAA	:Poli(triarilamin)
RFID	:Radyo Frekans Tanımlama
rr P3HT	:Aynı Düzenli Sıralı Poli(3-hekziltiyofen)
S	:Alteşik Salınımı
SAM	:Kendiliğinden Oluşan Tek Katman
SCLC	:Sınırlı Serbest Yük Akımı
SiO ₂	:Silisyum İki Oksit
σ	:İletkenlik
T	:Sıcaklık
Ta ₂ O ₅	:Talyum Beş Oksit
TFT	:İnce Film Transistör
TGBC	:Üst Kapı/Alt Kontak
TGTC	:Üst Kapı/Üst Kontak
TOF	:Uçuş Süresi
V _D	:Savak Voltajı
V _G	:Kapı Voltajı
V _S	:Kaynak Voltajı
V _{pinch}	:Doyuma Başlama Voltajı
V _{Th}	:Eşik Voltajı
VRH	:Değişebilir Aralıklı Atlama
W	:Transistör Kanal Genişliği

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. İlk çalışılan Metal oksit yarıiletken tabanlı transistör.....	5
Şekil 1.2. (a) Sony tarafından üretilen tam renkli aktif matris OLED ekran prototipinin fotoğrafı. (b) esnek altlık üzerine kompleks organik elektronik devrelerin fotoğrafı.....	8
Şekil 2.1. Bazı konjuge oligomer ve polimerlerin kimyasal yapısı.....	9
Şekil 2.2. Karbon atomlarının hibrid konfigürasyonu.....	10
Şekil 2.3. Etan yapısı ve orbitallerinin sp^3 hibritleşmesi (C_2H_6).....	11
Şekil 2.4. Etilen yapısı ve orbitallerinin sp^2 hibritleşmesi (C_2H_4).....	11
Şekil 2.5. Asetilen yapısı ve orbitallerinin sp^1 hibritleşmesi (C_2H_2).....	12
Şekil 2.6. Poli(sitren-sülfonik-asid) ve $Na_2S_2O_8$ varlığında sulu ortamda EDOT'dan PEDOT'un sentezi.....	13
Şekil 2.7. (a) Moleküller arası tünellemeye neden olan termal saçılmanın basit şeması. (b) genişletilmiş Gaussian DOS ve fonon yardımcı atlama geçişini gösteren şematik grafik.....	15
Şekil 2.8. Bir organik yarıiletkenin enerji seviyesi diyagramları ve kaynak ve Savak elektrotlarının ideal iş fonksiyonları. Transistörde Savaktan enjeksiyonun olmadığı durum.....	18
Şekil 2.9. Bir organik yarıiletkenin enerji seviyesi diyagramları ve kaynak ve Savak elektrotlarının gerçek iş fonksiyonları. Transistörde Savaktan enjeksiyonun olduğu durum.....	18
Şekil 2.10. (a) Düzensiz bir yarıiletkenin durum yoğunluğu (DOS) diyagramı, (b) atlama tipi geçiş mekanizmasının şeması.....	22
Şekil 2.11. Bir politiyofen zinciri ve türevlenmiş polaronu (kimyasal yapıdaki değişiklik).....	23
Şekil 2.12. Polaronlar (P) ve Bipolaronlar için enerji band diyagramları.....	23
Şekil 2.13. Weimer ve arkadaşları tarafından incelenen Üst Kapı TFT.....	28

Şekil 2.14. (a) Farklı organik p ve n tipi yarıiletkenler için yıla karşı OFET'ler için rapor edilen alan etkili mobilitelerin yarılogaritmik grafiği, (b) pentasen ve uç fonksiyonlu dihekzilhekzatiyofen (α , ω -DH ₆ T) için rapor edilen en yüksek alan etkili mobilitelerin, inorganik silisyum tabanlı TFT'lere kıyasla yarılogaritmik grafiği	29
Şekil 2.15. Metal organik yarıiletken ara yüzeylerde deşik enjeksiyon bariyerinin şeması	31
Şekil 2.16. (a) Üst ve (b) alt kontaklı OFET'lerin şeması	33
Şekil 2.17. Organik alan etkili transistörün çalışma prensibi. (a) lineer rejimde bir OFET'in taşıyıcı konsantrasyonu profili, (b) $ V_D \approx V_G - V_T $ olduğunda "Doyuma Başlama"nın oluşumu, (c) doyum rejiminde bir OFET'in taşıyıcı konsantrasyonu profili	34
Şekil 2.18. Bir pentasen OFET'in çıkış karakteristiği	36
Şekil 2.19. Şekil 2.18'de gösterilen cihazın doyum rejimindeki transfer karakteristiği	37
Şekil 2.20. $V_G = V_D$ 'ye karşı $I_{DS}^{1/2}$ grafiği	38
Şekil 2.21. OFET'ler için öne çıkan p ve n tipi organik yarıiletken malzemeler	42
Şekil 2.22. Pentasen'in moleküler yapısı	44
Şekil 2.23. X-Işını kırınımı, yapısal düzenin şematik gösterimi ve Si/SiO ₂ alttaş üzerine pentasen ince filmin üç farklı faz için alan etkilili mobiliteler karşılaştırmaları	44
Şekil 2.24. Poli(3-hekziltiyofen)'in molekül yapısı	45
Şekil 2.25. Alkiltiyofen'lerdeki aynı düzenli sıralı izomerler (H H: baştan başa, H T: baştan kuyruğa)	46
Şekil 2.26. Si/SiO ₂ OFET alttaşı üzerine rr P3HT'nin iki farklı yönlenimi: (a) aynı düzenli sıralılık %91, (b) aynı düzenli sıralılık %81	46
Şekil 2.27. Oksadiazole için dört farklı izomerin molekül yapıları	48
Şekil 2.28. Trifenilen ve benzo[b]trifenilenin molekül yapıları	49
Şekil 2.29. Poli(triarilamin)'in molekül yapısı	50
Şekil 2.30. Farklı iletkenlerin iletkenlik değerlerinin karşılaştırması	51
Şekil 2.31. (a) Kötü, (b) iyi kontaklı bir OFET'in çıkış karakteristiği	52
Şekil 2.32. OFET'lerde kapı yalıtkanı olarak kullanılan organik polimerler	55

Şekil 2.33. (a) n-oktadesiltri-klorosilan (OTS)'nin kimyasal yapısı, (b) SiO ₂ üzerine oluşturulan bir SAM yapısı, (c) OTS'nin bulk veya yüzeyi için kimyasal reaksiyon.....	59
Şekil 2.34. PMMA'nın molekül yapısı.....	60
Şekil 3.1. (a) Alt kapı/alt kontak (BGBC), (b) alt kapı/üst kontak (BGTC), (c) üst kapı/alt kontak (TGBC) ve (d) üst kapı/üst kontak (TGTC).....	63
Şekil 3.2. Vakum buhar kaplama ünitesinin şeması.....	64
Şekil 3.3. Döndürmeli kaplama sisteminin şeması.....	66
Şekil 3.4. Pozitif ve negatif tonlu fotorezist için litografik sürecin şeması.....	67
Şekil 3.5. Pikseli gri tonlu maskenin yukarıdan aşağıya şeması.....	69
Şekil 3.6. Piksel boyuna göre fotorezist yüksekliği ve geçiş yoğunluğu arasındaki ilişkinin kavramsal olarak gösterimi.....	70
Şekil 3.7. İdeal bir yapının ve pikseli fotolitografi kullanılarak oluşturulan bir yapının profili.....	72
Şekil 3.8. Lift off sürecinin genel şeması.....	73
Şekil 3.9. Toluen banyosu yöntemi ile gerçekleştirilen lift off süreci.....	73
Şekil 3.10. Rezisti negatif duruma dönüştürme yoluyla gerçekleştirilen lift off süreci.....	74
Şekil 3.11. Çift katmanlı metod kullanılarak gerçekleştirilen lift off süreci.....	74
Şekil 3.12. Aynı yapıda farklı pozlama sürelerinin kullanımını gösteren şema (a) aşırı pozlama (b) az pozlama (c) ideal pozlama.....	76
Şekil 3.13. Aşındırma seçiciliğinin etkisi (a) düşük seçicilik (b) yüksek seçicilik (c) ideal seçicilik.....	78
Şekil 4.1. Feniloksadiazol içeren benzo[b]trifenilene 14 karbonitril (6) bileşiğinin sentez adımları ve molekül geometrisi.....	82
Şekil 4.2. Alt kapı alt kontak (BGBC) geometrisinin kullanıldığı benzo[b]trifenilen 9 (5 fenil 1,3,4 oksadiazol 2 il) 14 karbonitril (6) içeren OFET'in şematik kesit görüntüsü.....	83
Şekil 4.3. OFET üretiminde kullanılan maskenin görüntüsü.....	83
Şekil 4.4. RF/DC saçtırma sistemi.....	85
Şekil 4.5. RF/DC saçtırma sisteminin bilgisayar kontrol görüntüsü.....	85
Şekil 4.6. 1,5 mikronluk kanal aralığı için elde edilen AFM görüntüsü.....	87
Şekil 4.7. 2 mikronluk kanal için elde edilen AFM görüntüsü.....	87
Şekil 4.8. 3 mikronluk kanal için elde edilen AFM görüntüsü.....	88

Şekil 4.9. Litografi ile elde edilen bazı kanalların SEM görüntüsü (a) L=1.5 mikron, (b) L=2 mikron, (c) L=5 mikron (d) L=10 mikron.....	88
Şekil 4.10. Elde edilen litografi deseninin tamamının SEM ile çekilen resmi.....	89
Şekil 5.1. 6'nın HOMO LUMO enerji diyagramları.....	92
Şekil 5.2. Benzo[b]trifenilen-9-(5-fenil-1,3,4-oksadiazol-2-il)-14-karbonitril ince filminin (a) üç boyutlu ve (b) iki boyutlu AFM görüntüleri.....	93
Şekil 5.3. 0'dan -20V'a kadar farklı kapı adımlarında benzo[b]trifenilen-9-(5-fenil-1,3,4-oksadiazol-2-il)-14-karbonitril içeren OFET'in çıkış karakteristiği.....	94
Şekil 5.4. $V_{DS} = -5 V$ 'da 0 V'dan -14 V'a kadar süpürülen kapı voltajında benzo[b]trifenilen-9-(5-fenil-1,3,4-oksadiazol-2-il)-14-karbonitril içeren OFET'in transfer karakteristiği.....	95
Şekil 5.5. Benzo[b]trifenilen-9-(5-fenil-1,3,4-oksadiazol-2-il)-14-karbonitril içeren OFET'in $(I_{DS})^{1/2} V_{GS}$ transfer karakteristiği.....	95
Şekil 5.6. SiO ₂ yalıtkan katmanın frekansa bağlı kapasitans değişim grafiği.....	97
Şekil 5.7. (a) L= 6, L= 7 ve L= 10 µm, (b) L=15, L=20 ve L= 25 µm, (c) L= 30, L= 35 ve L= 40 µm ve (d) L= 50, L= 60 ve L= 70 µm ve W= 250 µm için 0'dan -60 V'a kadar farklı kapı adımlarında P3HT içeren OFET'in farklı kanal aralıklarında elde edilen çıkış karakteristiği.....	98
Şekil 5.8. W= 250 µm'de L= 6 µm'den L=70 µm'ye kadar farklı kanal aralıklarında $V_{DS} = -15V$ 'da 20 V'dan -110 V'a kadar süpürülen V_{GS} kapı voltajında P3HT içeren OFET'in transfer karakteristiği.....	99
Şekil 5.9. W= 250 µm'de L= 6 µm'den L=70 µm'ye kadar farklı kanal aralıklarında $V_{DS} = -15V$ 'da 20 V'dan -110 V'a kadar süpürülen V_{GS} kapı voltajında P3HT içeren OFET'in $(I_{DS})^{1/2} V_{GS}$ transfer karakteristiği.....	100
Şekil 5.10. PMMA yalıtkan katmanın frekansa bağlı kapasitans değişim grafiği.....	101
Şekil 5.11. Farklı kanal aralıklarına karşı değişen maksimum çıkış Savak akımı.....	103
Şekil 5.12. Farklı kanal aralıklarına karşı değişen akım açma kapama oranı.....	104
Şekil 5.13. Eşik voltajının kanal aralığına bağlı değişimi.....	105
Şekil 5.14. P3HT içeren OFET'in kanal aralığına bağlı mobilite değişim grafiği.....	106

TABLULAR LİSTESİ

Tablo 2.1. OFET’lerde kapı yalıtkanı olarak en yaygın şekilde kullanılan organik ve inorganik dielektrik malzemeler.....	56
Tablo 5.1. P3HT/PMMA-OFET parametrelerinin kanal aralığına bağlı değişim tablosu.....	106

ÖZET

Anahtar kelimeler: OFET, Litografi, N tipi ve P tipi Organik Yarıiletkenler, mobilite, OFET karakteristikleri.

Organik alan etkili transistör (OFET), üretim kolaylığı, düşük bütçeli yatırım ve esnek yüzeye uygulanabilmesi gibi avantajlarından dolayı, bilinen silisyum temelli transistörlerin pek çok uygulama alanında yerini almaya aday bir elektronik devre elemanıdır. OFET; bir alt tabaka üzerine önce iki iletken kontak (kaynak ve Savak) sonra üzerine yarıiletken polimer, bunun üzerine yalıtkan polimer ve en üste de kapı kontağı kaplanarak üretilir. Bu üretim sıralaması; kapının altta olması veya yarıiletken malzemenin kaynak ve Savak arasında olması gibi 4 farklı geometride de oluşturulabilmektedir. Elde edilen OFET'lerde Kaynak kapı arasına uygulanan gerilim ile kaynak Savak arasından geçen akım kontrol edilmektedir.

Tez kapsamında öncelikle literatürde yer alan P tipi P3HT polimeri ile litografi yöntemi kullanılarak transistörler üretilmiş ve literatürde bulunan sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Ticari bir polimer olan P3HT ile elde edilen transistörlerin karakteristik davranışları literatürde bulunan karakteristik davranışlarla son derece uyumlu çıkmıştır. Daha sonra özgün sentez bileşikler kullanılmıştır. Bu tezde, özgün malzemeler kullanılarak kapı/yalıtkan/kaynak Savak/yarıiletken yapılı yüksek performanslı OFET üretimi gerçekleştirilmiş ve sentezin özgün olmasının yanısıra performansın yüksek olması ile de literatüre büyük katkı sağlanmıştır. Yapılan çalışmada P3HT polimeri ile üretilen OFET'in kanal aralığına bağlı olarak eşik voltajı (V_{Th}), açma kapama akım oranı (I_{ON}/I_{OFF}), maksimum çıkış Savak akımı ($I_{DS})_{max}$ ve alan etkili mobilitesi μ_{FET} gibi transistör parametreleri incelenmiştir. Eşik voltajı küçük ve büyük kanal aralıklarında sapma gösterirken genelde -7 V civarında elde edilmiştir. I_{ON}/I_{OFF} değeri, 6 μm için $1,01 \times 10^3$ olarak bulunurken 70 μm için $0,18 \times 10^3$ olarak elde edilmiş ve kanal aralığının artmasıyla azaldığı gözlenmiştir. $(I_{DS})_{max}$ değeri yine 6 μm için 4,24 μA bulunurken 70 μm için 0,34 μA olarak elde edilmiştir. Buradan kanal aralığının artmasıyla $(I_{DS})_{max}$ değerinin azaldığı anlaşılmaktadır. μ_{FET} değeri ise 6 μm için $2,1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/Vs$ olarak bulunurken 70 μm için $6,3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/Vs$ olarak elde edilmiş ve kanal aralığıyla birlikte lineer olmayan bir artış gözlenmiştir. Yeni sentez malzeme ile üretilen OFET'in V_{Th} , I_{ON}/I_{OFF} , μ_{FET} ve geçiş iletkenliği (g_m) değeri, sırasıyla 1,37 V, $0,7 \times 10^3$, 5,02 cm^2/Vs ve 5,64 $\mu S/mm$ olarak elde edilmiştir.

PRECISE IMPLEMENTATION OF CHANNEL LENGTH FOR ORGANIC FIELD EFFECT TRANSISTORS VIA OPTICAL LITHOGRAPHY AND ELECTRICAL CHARACTERIZATION OF OBTAINED DEVICES

SUMMARY

Keywords: OFET, Lithography, N type and P type Organic Semiconductors, mobility, OFET characteristics

Because of the advantages such as ease of production, low budget investment and applicability on flexible surfaces; organic field effect transistors (OFET) are used as electronic circuit components that are candidate to take silicon based transistors' place in many applications. An OFET is fabricated by depositing two conducting contacts on substrate (source and drain) and then a semiconducting polymer on these contacts and later an insulating polymer on semiconducting polymer and lastly gate contact on insulating polymer. This fabrication order could be in four different geometry such as gate's being at the bottom or semiconductor materials being between source and drain. The voltage between source and gate, and the current passing through source and drain are controlled in fabricated OFET.

Within the scope of dissertation, firstly transistors were fabricated by using P type P3HT polymer that is encountered in literature via lithography method and the results were compared with those in the literature. The performance of transistors fabricated with P3HT, which is a commercial polymer, has been found considerably compatible with the results of literature. Afterwards, novel synthesized compounds were used. In this dissertation, high performance OFET of gate/insulator/source drain/semiconductor structure were fabricated and considerable contribution was made to the literature through novel synthesized compounds and obtained high performance. In the study conducted, depending on channel length of OFET fabricated by P3HT polymer, transistor parameters such as threshold voltage (V_{Th}), on off current ratio (I_{ON}/I_{OFF}), maximum output drain current $(I_{DS})_{max}$ and field effect mobility (μ_{FET}) are investigated. Threshold voltage values are generally at about -7 V though there are deviations for small and large channel gaps. The value of I_{ON}/I_{OFF} for 6 μm is $1,01 \times 10^3$ whereas it is $0,18 \times 10^3$ for 70 μm , and it has been observed that it decreases with increasing the channel length. Similarly, value of $(I_{DS})_{max}$ for 6 μm is 4,24 μA whereas it is 0,34 μA for 70 μm , and it has been concluded that it decreases with increasing the channel length. As to the value of μ_{FET} , it is $2,1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/Vs$ for 6 μm whereas it is $6,3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/Vs$ for 70 μm , and it exhibits non linear increase with increasing the channel length. V_{Th} , I_{ON}/I_{OFF} , μ_{FET} and transconductance (g_m) values of the OFET fabricated by newly synthesized compound are 1,37 V, $0,7 \times 10^3$, $5,02 \text{ cm}^2/Vs$ and 5,64 $\mu S/mm$, respectively.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Elektronik cihazları üretmek için kristal silisyum yaygın olarak kullanılmasına rağmen, silisyum kullanımının iyi bir tercih olmadığı bazı market uygulamaları, çok düşük fiyat, geniş alan ve esnek yapılar gerektirmektedir. Bu yüzden son on yıl içerisinde, bu tarz uygulamalar için uygun alternatif yarıiletken elde etmek için çeşitli malzemeler üzerine yoğun çalışmalar yapılmıştır. Organik yarıiletken malzemeler, önemli fiziksel özelliklerinden dolayı bu konuda umut vaat etmektedir.

Organik malzemelerin mekanik esnekliği, bükülebilir ekran ve giyilebilir elektronik cihazlar [1,2] gibi teknolojik uygulamalara uygun olması nedeniyle önemli bir özelliktir. Ayrıca, organik malzemelerin baskı ve kaplama gibi düşük maliyetli yatırım metotları, daha düşük maliyette ve daha geniş alanlarda (silisyum devre levhasından daha da geniş) elektronik üretimlerine olanak sağlar. Bu üretim metotları, organik elektronik cihazları, daha ucuz radyo frekans tanımlama (RFID) etiketleri (barkod etiketlerine alternatif olarak) ve daha ucuz geniş yüzeyli ekran üretimleri için iyi bir aday olma konumuna getirir. Gerçekte, geniş organik ekranlar ve organik RFID lerin 2007 yılında [3,4] ürün tanıtım tarihleri planlanmıştır. Organik malzemelerin kimyasal ve elektriksel ayarlanabilirliği, elektronik uçlar [5] ve organik ışık yayan diyotlar (OLED) [6] gibi çeşitli kimyasal sensörler ve optiksel cihazların tasarlanmasına olanak sağlar. Organik yarıiletkenlerin bu tarz ilginç özellikleri tüm dünyada dikkatleri üzerine çekmiştir. Organik elektronik sanayisinin son on yılda hızlı büyümesinin bir sonucu olarak [7], 2012'de 19,7 milyar dolar olan pazarlamasının yıllık % 70 artışla 2015'de 97,6 milyar dolar olması beklenmektedir. Organik elektronik cihazların geniş çapta adaptasyonunu önleyici bazı engeller vardır. Bunlardan en

önemlisi, daha düşük maliyetli metotlar kullanarak makul performans elde etmenin zor olmasıdır.

Herhangi bir elektrik devresinde blokları oluşturma anlamında transistörler, gelişen organik elektronik cihazların ana konusudur. İnce film transistör (TFT) yapısı, organik alan etkili transistörler (OFET) olarak bilinen organik transistörleri oluşturmada yoğun olarak kullanılır. Son zamanlarda OFET'lerin etkili prototip gösterimleri [8] üzerinde yapılan araştırma sonuçları başarılı olmasına rağmen, bunların çoğu tıpkı amorf silisyum teknolojisinde olduğu gibi pahalı metotlar kullanılarak üretilir.

Taşıyıcıların mobilitesi, açık ve kapalı durumlar arasındaki akım oranı ve çalışma voltajı aralığı, organik transistörlerde önemli parametrelerdir. Bu özelliklerin hepsi baskı metodu kullanımından olumsuz etkilenir. Mürekkep püskürtmeli baskı, ekran baskı, serigrafi veya mikrokontakt baskı gibi baskı metotlarını uygulamak için çözünür organik bir yarıiletkenin mürekkep olarak kullanılması gerekir. Spin kaplamalı çözünür organik malzemelerin mobilitelerinin $0,1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ kadar olduğu gösterilmiştir [9]. Spin kaplamadan ziyade baskı metotlarının uygulaması mobiliteleri $0,02 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ den daha az azaltır [10-12]. Ayrıca, baskı metodu ile üretilen OFET'lerdeki akım oranı genellikle diğer metotlarla üretilen OFET'lerdekinden daha düşüktür. Bunun sebebi, baskılı katmanların tipik olarak birkaç 100 nanometre kalınlığında olmasına rağmen çok ince yarıiletken katmanın ($<50 \text{ nm}$) yüksek akım oranı (10^5) gerektirmesidir. Bu 10^3 den daha az akım oranındaki sonucu verir [10,12,13].

Yarıiletkenin kalınlığı sadece kaplama yöntemi ile değil aynı zamanda yüzeyin pürüzlülüğü ile de sınırlandırılır. 50 nm 'den daha ince bir katman elde ederken, elektriksel olarak homojen film elde etmek için alt taş yüzeyi yeterince düzgün olmalıdır. Böyle bir sınırlandırma, düşük maliyetli esnek yüzeylerde ve kumaşlarda OFET'leri üretmeyi zorlaştırır.

Düşük güç tüketimi ve bataryalı kullanımın basitliğinden dolayı düşük voltajlı işlemin tercih edilmesine karşılık, OFET'leri [14] üretmek için yüksek voltaj kullanımı (V) çok yaygındır. Yarıiletken ve kapı elektrotu arasındaki yalıtım

katmanının voltaj alanını yaklaşık olarak 5 V azaltmak için kullanılan elektrotlar, çok ince (10 nm'den daha az) olmak zorundadır. Bu ise yine baskı metotlarına bir engel oluşturur. Verilen yalıtım katmanının kalınlığı için ihtiyaç duyulan voltajı azaltma adına, yalıtkan özelliği yüksek malzemelerin kullanımı tavsiye edilir. Fakat şimdiye kadar baskı teknikleri için bu tarz malzemelerin kaplanması etkili olmamıştır.

OFET'lerde iyi performans elde etmek için nispeten ihtiyaç duyulan ince katmanlar için buharlaştırma gibi nispeten pahalı kaplama metotlarının tercih edilmesi gerekir. Çünkü bunlar, kaplanmış katmanların kalitesi ve kalınlığı üzerine daha çok kontrolü gerektirir. Amorf silisyum transistörlerde benzer kaplama teknikleri kullanılır ve halen organik cihazlardan daha düşük fiyatlarda daha iyi performansa sahiptir. Bu yüzden, eğer organik malzemeler daha yaygın kullanımı amaçlanıyorsa baskı gibi daha düşük maliyetlerde üretim metotlarına yoğunlaşılması gerekir.

Bu tezde, küçük bir alana aynı anda birçok transistörün yerleştirilebildiği bir yöntem olan fotolitografi yöntemi ile üretilen ve iyi performans sergileyebilen organik alan etkili transistör (OFET) ve daha önce literatürde kimyasal olarak bulunmayan yeni sentezlenmiş tamamen özgün bir organik yarıiletken ile geleneksel yöntemle oluşturulmuş organik/inorganik arayüzeyle organik transistör olmak üzere iki tür transistör göz önüne alınacaktır. İlk yöntemde fotolitografi ile değiştirilen kanal aralıkları, performans üzerine beklendiği gibi her zaman lineer artan veya lineer azalan bir değişim vermez. Bunun sebebi OFET parametreleri analiz edilirken kanal aralığının mobilitiyi değiştirme özelliği vardır gibi görünmesidir. Oysaki kanal aralığı değiştikçe oluk'tan geçen akımın değeri, açma ve kapama oranı ve eşik voltajı gibi diğer parametrelerle de değişmektedir. Bu durum ise kanal aralığının lineer değişiminin mobilitiyi de lineer değiştireceği anlamı taşımadığını gösterir. Bir OFET'teki yarıiletken ile kapı elektrotu arasındaki doğrudan ilişki nispeten düşük voltaj tarafından kontrol altına alınan tüketim bölgesi meydana getirir. İkinci yöntemle ise daha önce literatürde rastlanmamış bir organik tek kristal yarıiletken maddenin aktif katman olarak organik transistörde kullanılması ile literatüre katkı sağlanmıştır. Bu tezin amacı,

fotolitografi ile kontrol edilen transistör kanal aralıklarının OFET performansı üzerine etkilerinin incelenmesidir.

1.1. Transistörlerin ve Devrelerin Tarihçesi

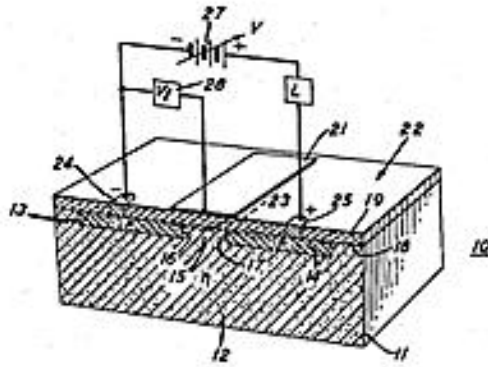
Aşağıdaki kısımlarda transistör devrelerinde bugüne kadar kullanılan inorganik ve organik malzemeler ile ilgili kısa tarihçe yer almaktadır. Günümüze kadar birçok şekilde gelişmiş olan inorganik elektronik cihazlar ile yeni geliştirilen organik elektronik cihazlar neredeyse yarışabilir hale gelmiştir.

1.1.1. İnorganik elektronik cihazlar

Yarıiletken cihazların tarihi 1833 yılında Michael Faraday'ın gümüş sülfatın elektriksel iletkenliğinin sıcaklığın artmasıyla birlikte arttığını keşfetmesiyle başlamıştır [15]. Bu yarıiletkenlerin tipik bir özelliği olup metallerin iletkenliğinin sıcaklığın artmasıyla azalmasının tam zıttı bir durumdur. İlk transistör fikri, 1926 yılında Julius Lilienfeld'in elektrik akımını kontrol eden cihaz üzerine patent başvurusu yapması üzerine ortaya çıkmıştır [16]. J. Lilienfeld, bu patentinde 3 elektrotlu kuvvetlendirilmiş yarıiletken cihazı tanımlamıştır [17]. Fakat Lilienfeld'in gerçek çalışan prototipler yaptığının bir kanıtı yoktur. İlk transistör üretimi İkinci Dünya Savaşı sonrası olmuştur. 1948 yılında, John Bardeen ve Walter Brattain Bell Laboratuvarlarında nokta kontak transistörü icat etmiştir. Onlar bu önemli keşiflerinden dolayı 1956 yılında William Shockley ile birlikte Nobel fizik ödülünü kazanmışlardır [18]. Bir sonraki başarılı buluş 1960 yılında Bell Laboratuvarlarında yapılan bir metal oksit yarıiletken (MOS) FET gösterimi olarak kabul edilebilir [19]. MOS tasarımında, Şekil 1.1'de gösterildiği gibi çıkış elektriksel olarak yarıiletkenden izole edilmiştir. Günümüzde üretilen transistörlerin çoğu Metal Oksit Yarıiletken Alan Etkili Transistör (MOSFET)'tir ve ayrıca bu tezde kullanılan organik transistörler MOS kavramına dayanır.

MOSFET'in mucitlerinden biri olan Dawon Kahng, onun üretimdeki potansiyel kolaylığının ve entegre devrelerdeki (ICs) uygulama olasılığının farkına vardı. Daha sonra transistörlerden IC'lerin oluşturulması ve diğer kısımların elde edilmesi önemli bir adım olmuştur. Bu konuda kilit bir araştırmacı, 2000 yılında,

Texas instruments'de IC'ler üzerine yaptığı çalışma ile Nobel fizik ödülünü kazanan Jack Kilby'dir. IC'lerin ilk üretimi 1950'li yıllarda olmuştur ve ilk uygulaması orduda ve havacılık sisteminde yapılmıştır. Fiyatıyla, performansıya, güvenilirliğiyle ve boyutuyla transistörlerin muhteşem bir vakum tüpü olması ve kolay bir şekilde entegre edilebilmesi, transistörlerin birçok uygulamalarından bazılarıdır. Bu yüzden IC'lerin ayrı parçalardan monte edilen ayrık devrelerden daha geniş avantajları vardır. Çünkü 1960'larda, IC'lerin üretiminde sürekli işlemler kullanılırdı. Bir IC'nin yoğunluğu artırılarak daha küçük transistör yapılarının elde edilmesi temel odak noktası olarak alınırdı. Bu sayede, örneğin tek bir IC'nin işlem gücü veya hafızası muazzam bir şekilde artırılabilir. Bu minyatür fikrini elde etmek adına, klasik boyuttaki elemanı değiştirerek bir vakum tüpünün birkaç cm büyüklüğünde elde edilmesini düşünebiliriz. Modern yarıiletken üretim işlemi ile yapılan transistörün büyüklüğü yaklaşık 50'nm'dir. Bu ise 1 milyon kez küçültülmüş anlamına gelir [20]. Bir ticari dizüstü işlemcisinin özellikleri birkaç cm² boyutundaki bir milyar transistör tarafından belirlenmektedir. Aynı futbol sahası büyüklüğündeki transistörleri düşünürsek bu yere tam olarak 1 milyar tane futbol topu yerleştirilebilen 35x35 km büyüklüğünde bir alandır. Bu tip IC'lerin üretimindeki teknolojik gelişmeler 60 yılı aşkındır yapılan bilimsel çalışmaların ve büyük sanayi yatırımlarının bir sonucudur.



Şekil 1.1. İlk çalışılan Metal oksit yarıiletken tabanlı transistör [20].

1.1.2. Organik elektronik cihazlar

Geleneksel elektronik cihazlar germanyum ve silisyum gibi inorganik yarıiletkenlere bağlıdır. Plastik gibi organik malzemeler genelde elektriksel

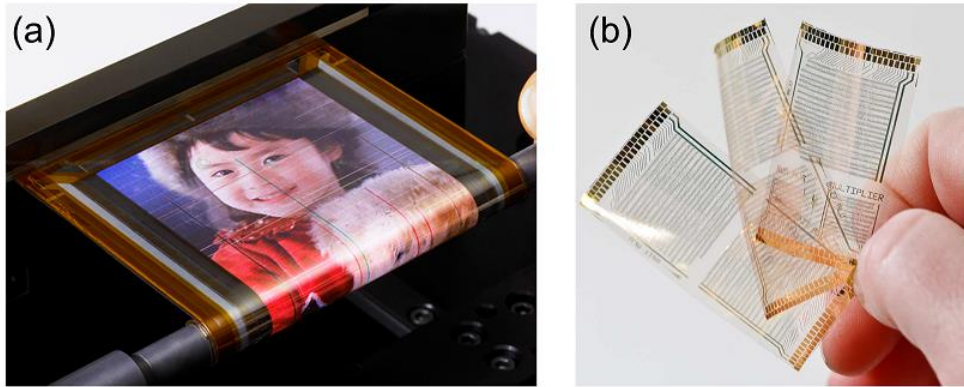
yalıtım ile ilgilidir. Örneğin plastikler elektrik bileşenleri arasındaki kısa devreyi engellemede veya yalıtkan güç kabloları sayesinde elektriksel şoklardan kaçınmak için kullanılır. Neyseki, 1950 lerde bazı organik malzemelerin bir elektrik akımını taşıyabileceği keşfedilmiştir [21-23]. Organik iletken malzemeler fotokopi uygulamalarında kullanılmak üzere geliştirilmiştir [24]. Önemli bir keşif, 1977 yılında Alan Herger, Alan MacDiarmid ve Hideki Shirakawa'nın polimer bir yarıiletkenin elektriksel iletkenliğinin 7 derecenin üzerinde bir büyüklükte ayarlanabileceğini bulmasıyla gerçekleşmiştir. Bu keşif, sonraları Nobel kimya ödülüyle ödüllendirilmişlerdir [25] ve organik elektronik cihazların başlangıcı olarak kabul edilir. 1980'lerde, polimer bir yarıiletkene bağlı ilk alan etkili transistörler üretilmiştir [26-28]. Ayrıca, poli(p-fenilen-vinilen) (PPV) gibi organik malzemelerle, elektrolüminesans üzerine çalışmalar yapılmıştır [29,30] ve bu organik ışık yayan diyotlar (OLED) üzerinde yapılan temel çalışmaların şekillenmesinde önemli rol oynamıştır [31,32]. Birkaç yıl sonra, organik yarıiletkenler başarılı bir şekilde organik güneş pillerine (OPV) uygulanmıştır [33,34].

Polimerlerin, optoelektronik uygulamalarında aktif malzeme olarak kullanılabilmesinin farkedilmesi, bilim camiasında yeni malzemelerin keşfi adına önemli eforların sarfedilmesine vesile olmuştur. Polimer yarıiletken veya genel anlamda malzemelerin özellikleri, onların kimyasal bileşimlerinin değiştirilerek yeni düzenlemeler yapılabilmesine olanak sağlamasıdır. Optoelektronik özelliklerinde olduğu gibi mekanik özelliklerinin de ayarlanabilir olması, yeni malzemelerin oluşturulması için çok miktarda olasılıkları meydana getirir. Polimerler kuvvetli, esnek ve hafif yapılabilir ve toplu üretilebilirler. Polimerlerle 150°nin altındaki düşük sıcaklıklarda bile işlem yapılabilir olması cam yüzeyler yerine plastik yüzeylerin kullanımı için fırsat meydana getirir. Birçok polimerin, organik çözücülerde çözünebilir olması elektriksel olarak aktif mürekkeplerin oluşturulabilmesine olanak sağlar [35]. Mürekkep püskürtme [36] veya spin kaplama gibi geleneksel çözelti işleme teknikleri, organik elektronik devre üretimi için kullanılabilir. Ayrıca mikro baskı [37, 38] veya otomatik montaj [39-42] gibi daha ilginç metotlar [43] keşfedilebilir. Daha geniş alanlardaki çözelti işlemlerinin, malzemelerin ayarlanabilirliği ve düşük sıcaklıklarda işlem yapılabilmesi gibi avantajları nedeniyle, organik elektronik cihazlar esnek

elektronik cihazlar için önemli bir aday konumundadırlar. Ek olarak, geniş ölçekte üretilen malzemeler ve kullanılan büyük çaptaki üretim teknikleri sayesinde maliyet problemi de başarılı bir şekilde halledilebilir.

Son hedef, çok maliyetli esnek elektronik cihazlar üretmek için rulo halinde çözelti tabanlı işlemi gerçekleştirmektir. Birçok ilginç fikrin prensip olarak ispatının yapılmış olması, görünürdeki ticari uygulamaları beraberinde getirir. Esnek elektronik tabanlı yenilikçi yeni üretim örneklerinden bazıları, kontaklı radyo frekansı tanımlama (RFID) etiketi, sensörler [44] ve esnek ekranlardır [45-48]. Tamamen renkli esnek OLED ekran, Şekil 1.2a da gösterilmiştir. Son zamanlarda, esnek organik bir mikro işlemci yapımı Şekil 1.2b de gösterildiği gibi 3000 den fazla transistör kullanılarak gerçekleştirilmiştir [49]. Şimdilerde RFID'ler, gelişmiş lojistiklerde kişisel zamanı kaydetmek için, depolarda izleme paleti olarak tanımlama uygulamalarında kullanılmaktadır. Büyük bir market, ürün seviyesini tanımlamak için elektronik barkod olarak isimlendirilen son derece düşük maliyetli basılı organik RFID etiketlerini kullanır. Etiketlerin ticari uygulamalarının depolamaya ve yaklaşık 100 bit miktarındaki bir tek veriyi göndermeye ihtiyacı vardır. Güç üreten ve ürün seviye tanımlama [50-53] için 13,56 MHz frekansında okuyabilen, esnek ve organik çok bitli RFID “uydu alıcı verici”ler de üretilmektedir. Bu ürünlerde dijital kod bir kablolu bellekte depolanmıştır [53,54]. Bu tarz bir bellek tekrar programlanamaz ve bu yüzden depolanmış bilgileri ayarlayabilen, yani yedekleme kapasitesi gerektiren uygulamalar için uygun bir tercih değildir. Gerçek yaşam uygulamaları için bozulmayan ve tekrar yazılabilir hafıza teknolojilerinin olması beklenir. Çünkü bu tarz teknolojiler genelde daha çok tercih edilmektedir. Hafıza teknolojilerine dayanan çeşitli organik elektronik cihazlar araştırılmaktadır. Bu tarz teknolojiler metal bağlantılı metal organik yarıiletkenlere [55-57], transistörlerde şarj tutma etkisine [58] ve elektromekanik anahtarlara [59] bağlıdır. Özellikle ferroelektrik polimerler, ferroelektrik transistörler (FeFET) ve ferroelektrik yarıiletkenli çift kutuplu diyotlara bağlı belleklerde kullanılmaya başlamıştır [60-63]. Ferroelektrik bellekler; bozulmayan, tekrar yazılabilir ve tahribatsız bir şekilde okunabilen belleklerdir. Organik devre ve ferroelektrik bellek teknolojisi birleştirilerek, gelecekte organik RFID etiketli bir ticari ürün seviye tanımlama sistemi mümkün olabilir.

Organik yarıiletkenler kullanılarak yapılan ilk ticari üretimler marketlerde yerini almıştır. Ana uygulama, her pikseli 3 renkli OLED içeren OLED ekranları üzerinde yapılmıştır. Cep telefonları için çok sayıda küçük ekran üretilmiştir. Son birkaç yılda, ekran büyüklüğü belirgin bir şekilde artmıştır. 2008 yılında, 11 inç ekrana sahip [64] ilk aktif matris OLED televizyon marketlerdeki yerini almıştır. 2012 yılında ise 55 inç ekrana sahip OLED televizyonlar üretilmiştir [64]. Günümüze kadar yapılan tüm ticari uygulamalar, mekanik olarak bükülmeyen ekranlar ve piksel devrelerinde inorganik transistörler üzerine gerçekleştirilmiştir. Tamamıyla esnek ekranlar elde etmek için, transistörleri içeren ekranların tüm parçalarının esnek olması gerekir. Organik transistörlerle bu ekranları yapmak mümkündür. Fakat organik aktif matris ekranların reklam tanıtımı, organik yarıiletkenlerin kararsız yapıda olmaları ve düşük mobiliteleri yüzünden hala aksamaktadır.

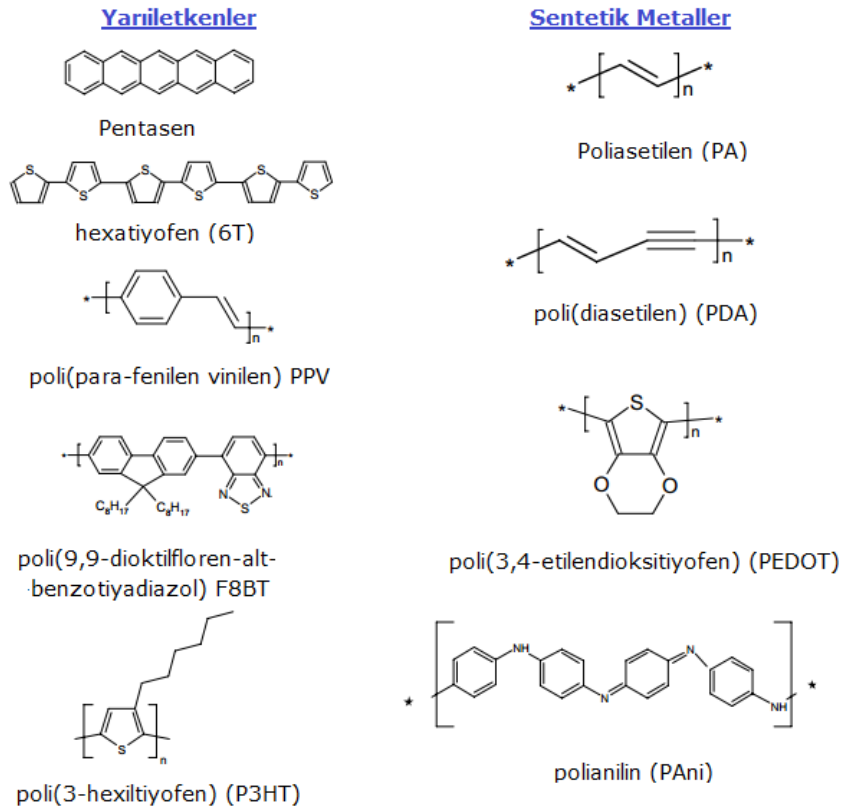


Şekil 1.2. (a) Sony tarafından üretilen tam renkli aktif matris OLED ekran prototipinin fotoğrafı [64]. (b) esnek altlık üzerine kompleks organik elektronik devrelerin fotoğrafı [49].

BÖLÜM 2. ORGANİK ALAN ETKİLİ TRANSİSTÖRLER

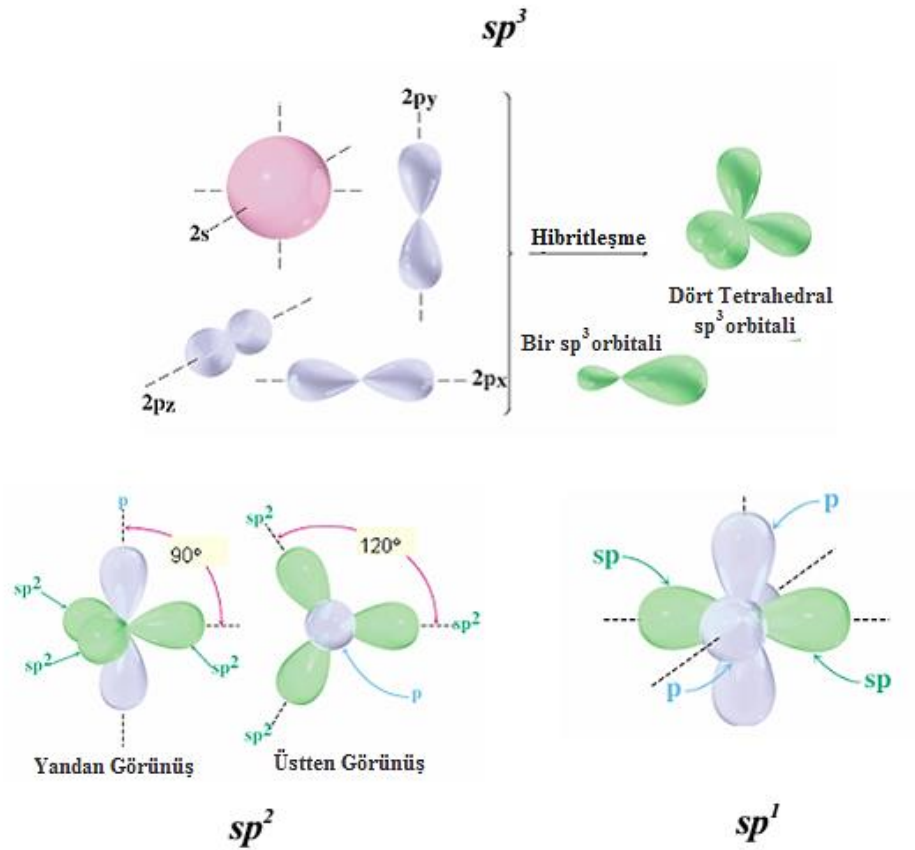
2.1. Organik Elektronik Malzemeler

1970'lere kadar, polimerlerin çoğu, yalıtkan malzemeler olarak sınıflandırılır ve o şekilde kullanılırdı. 1973 yılında doğal olarak metalik iletkenliğe sahip politiyazil $(SN)_x$, sentetik polimerik malzemenin keşfi yapılmış [65] ve benzer özellik gösteren malzemeler üzerine yoğun çalışmalar başlamıştır [66]. Ne yazık ki, bu çalışmalar 1975 yılında doymamış polimerlerden elektronların alınabileceği veya akım akışına izin veren kimyasal katkılama ile doymamış polimerlere elektronların verilebileceği bulunana kadar başarı sağlayamamıştır [25]. Şekil 2.1 OFET'lerde kullanılan yarıiletken ve sentetik malzemeleri göstermektedir.



Şekil 2.1. Bazı konjuge oligomer ve polimerlerin kimyasal yapısı [64].

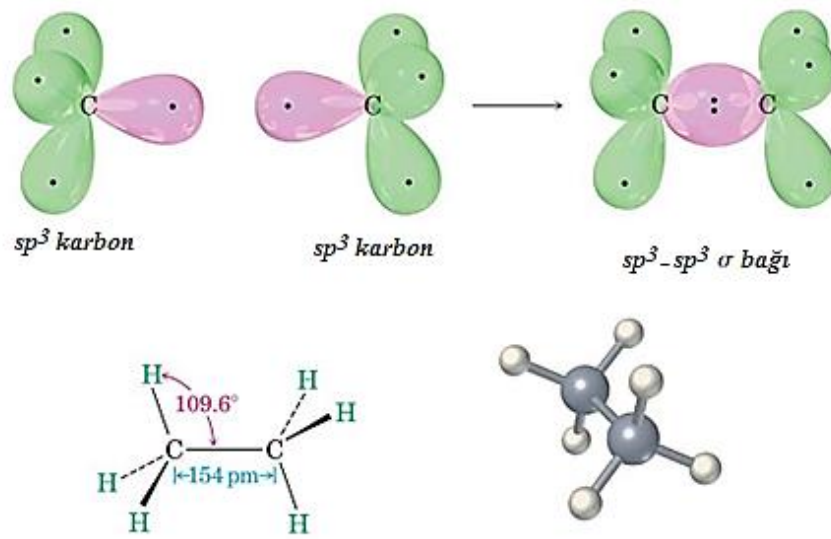
Daha sonra, 1977 yılında Shirakawa ve arkadaşları [67,68] iyot ile malzemenin katkılama yapılmasıyla elde edilen yarıiletken trans poliasetilen $(CH)_x$ örneği üzerinde iletkenlik artışının 10^3 S/cm kadar olduğunu başarılı bir şekilde göstermişlerdir. Günümüzde, $(SN)_x$ doğal olarak metalik iletkenlik gösteren tek sentetik malzeme olmasına rağmen katkılama, organik iletkenlerin elektriksel özelliklerini belirleme adına kullanılan standard bir süreçtir. Ancak, Shirakawa ve arkadaşlarının buluşu sayesinde uzun, geniş ve yüksek moleküler ağırlıklı polimerler kadar iyi olan, kısa, kompakt ve düşük moleküler ağırlıklı çok sayıda iletken ve konjuge yarıiletken organik malzemeler olan oligomerler de sentezlenmiştir. Şekil 2.2’de karbon atomunun hibritleşmesi şematik olarak gösterilmiştir.



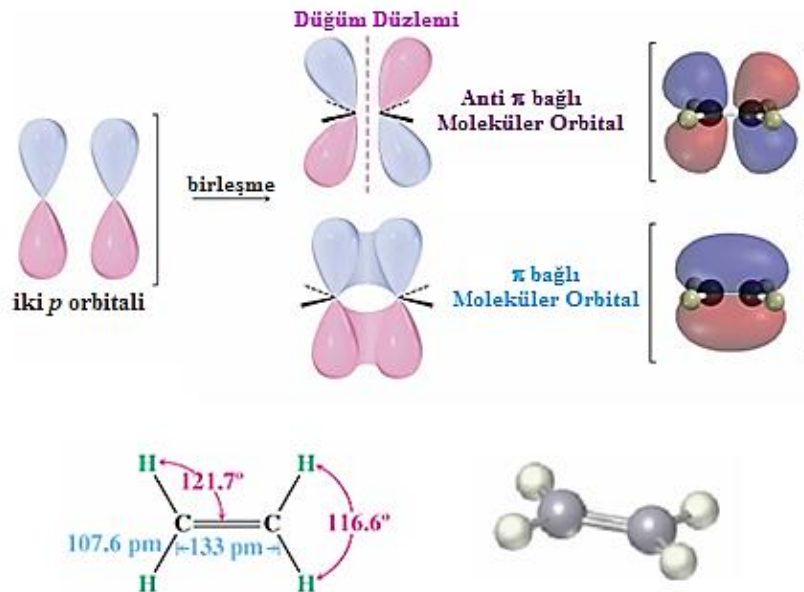
Şekil 2.2. Karbon atomlarının hibrid konfigürasyonu [70].

Bu moleküllerin birleşme mekanizmasını anlamak için karbon atomunun özelliklerine yakından bakmak yeterli olacaktır. En çok bulunan karbon izotopu olan ^{12}C 'nin çekirdeği 6 tane nötron 6 tane proton içerir. Atomik orbitallerin standart kimyasal terminoloji kullanılarak izole edilmiş bir C atomunun elektronik konfigürasyonu $1s^2 2s^2 2p^2$ şeklinde yazılabilir [69]. Diğer atomlarla etkileşimleri

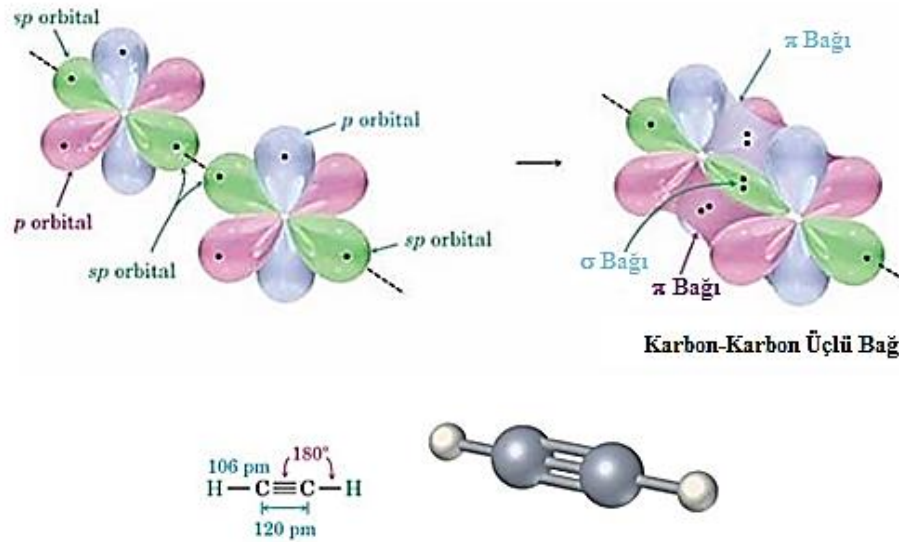
süresince, ikinci kabuk orbitalleri değişime uğrar ve $2p_{xyz}$ orbitallerinde yer alanlar ile 2s bir birleşim oluşturur. Bu işleme hibritleştirme denir. Bu hibritleştirme Şekil 2.2’de gösterildiği üzere yeni sp orbitalleri oluşturur. Bu durumda, tek bağlar oluşturulabilir ve onların simetri eksenleri boyunca sp^3 orbitalleri üst üste gelerek şekillenirler. Etan yapısı ve orbitallerinin sp^3 hibritleşmesi Şekil 2.3’te, etilene yapısı ve orbitallerinin sp^2 hibritleşmesi Şekil 2.4’de ve asetilene yapısı ve orbitallerinin sp hibritleşmesi Şekil 2.5’te verilmiştir.



Şekil 2.3. Etan yapısı ve orbitallerinin sp^3 hibritleşmesi (C_2H_6) [70].



Şekil 2.4. Etilene yapısı ve orbitallerinin sp^2 hibritleşmesi (C_2H_4) [70].

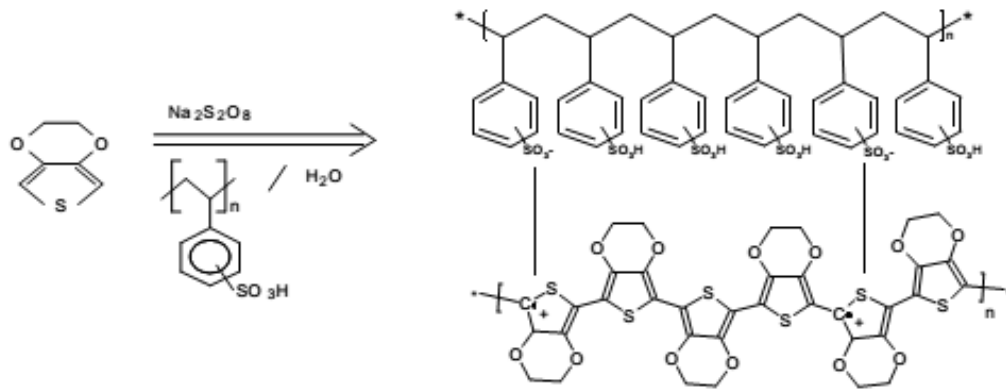


Şekil 2.5. Asetilene yapısı ve orbitallerinin sp^1 hibritleşmesi (C_2H_4) [70].

Elde edilen moleküler orbitaller, tamamen sp^3 orbitalleri tarafından kontrol edilen σ bağ orbitalleri ve boş olan anti σ^* bağ orbitalleridir. σ ve σ^* orbitalleri arasındaki enerji ayrımı genellikle daha yüksektir. Böylece, karbon atomlarının konfigürasyonundaki birçok polimerin iyonizasyon potansiyeli yalıtkanlardır. sp^2 ve sp^1 hibritleri, p orbitallerinden sırasıyla bir veya iki tanesinin s orbitali ile kaynaşması sonucu şekillenir. Yukarıda gösterildiği üzere sp^2 ve sp^1 hibritleşmeleri ikili veya üçlü bağların oluşmasını sağlar. p_z orbitalleri birbirlerine paralel olacak şekilde kendi eksenlerini koruyarak üst üste gelebilirken ve hibrit sp orbitallerinin π ve π^* bağlarını oluştururken üst üste gelmesi σ ve σ^* bağlarının oluşmasını sağlar. σ elektronları güçlü bir şekilde bağlı ve yerelleşmelerine karşın, orbitallerin üst üste gelmelerinden dolayı π elektronları molekülün içinde yerleşmemektedirler. Bu hibritleşme örnekleri yukarıda gösterilmiştir (Şekil 2.3, Şekil 2.4 ve Şekil 2.5). sp^1 orbital hibritleşmesi, asetilen yapısı ile gösterilirken, sp^3 orbital hibritleşmesinin tipik örneğini etan yapısı ve sp^2 orbital hibritleşmesinin tipik örneğini ise etilen yapısı gösterir.

Konjuge organik moleküller (oligomerler ve polimerler), bir π konjuge sisteminin oluşmasını sağlayan tekli çift veya tekli üçlü bağ alternatifleri tarafından karakterize edilir. Atomik orbitallerin birleşmesinden elde edilen π bağları, molekülün tamamına ait olan en yüksek işgal edilmiş moleküler orbital (High

Occupied Molecular Orbital-HOMO) ve en düşük işgal edilmemiş moleküler orbital (Low Unoccupied Molecular Orbital-LUMO) gibi moleküler orbitalleri meydana getirir. Organik konjuge moleküllerde HOMO ve LUMO arasındaki enerji boşluğu, yapısal bozukluk veya π sistemlerinin tutarlılık uzunluğu gibi etkili konjuge uzunluk faktörlerinin kısıtlayıcılığı yüzünden normal olarak 1,4 ve 4 eV arasındadır. Peierls ve arkadaşları [70], tek boyutlu metallerin varlığını göz önüne alarak, bu olay için bir açıklama ileri sürmüşlerdir. Bunun için, bir boyutlu bir metalin, bir metal yarıiletken (MS) geçişe karşı kararsız olduğunu ve atomların, eşit aralıklı kalmasından ziyade diğer ikiliden daha geniş mesafede ayrılarak ikiyeşerli olarak birbirlerine en yakın şekilde hareket etmek zorunda olduğunu gösterdiler (Peierls distorsiyonu). Bu duruma göre, karbon tabanlı moleküllerin σ ve π bağları farklı uzunluklara sahiptir ve birbirine çift bağ ile bağlı iki C atomu arasındaki uzaklık 1,33 Å iken birbirine tek bağ ile bağlı iki C atomu arasındaki uzaklık 1,54 Å dir. Bu yüzden, poliasetilen gibi bir polimer zincirinin periyodu, bir den ikiye tekrar eden CH birim elemanlarına ve işgal edilmiş π orbitallerinin tamamını hepsi boş olan π^* orbitallerinden ayıran boşluk aralıklarına bağlı olarak değişir. Bu yüzden organik konjuge moleküller, inorganik malzemelerdekine benzer olarak bant aralıklarının $E_g \leq 4 eV$ olmasından dolayı yarıiletkenler olarak sınıflandırılırlar. Bu nedenle, bu tür malzemelerdeki metalik özellikler, aktif yüksek redoks veya bir asit/baz maddesi gibi maddelerle kimyasal katkılama yaparak indüklenmek zorundadır. Şekil 2.6, poli(stiren sülfonik asit) (PSS) girişi ile yüksek iletken poli(3,4-etilen dioksitiyofen) (PEDOT) elde edilmesi için bir kimyasal yöntem gösterir.



Şekil 2.6. Poli(stiren-sülfonik-asit) ve $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ varlığında sulu ortamda EDOT'dan PEDOT'un sentezi [71].

Şekil 2.1 ve Şekil 2.6'da gösterilen kimyasal formüllerde, π elektronları çift bağlar olarak temsil edilmiştir ve her molekülün ana zinciri boyunca tek bağlar ile değiştirilmiştir.

Konjuge oligomerler ve polimerler, bağlar üzerinde yüksek iletkenlik kazanma yeteneğine sahiptir. Bu yüzden bu malzemeler, elektronik cihazlardaki elektrotlar/kontaklar veya aktif malzemeler olarak birçok farklı uygulamalarda araştırılabilir. Günümüzde, konjuge moleküllerin iletkenliğinin mükemmel kontrolü tamamen plastik elektronik cihazların üretimine olanak sağlamaktadır ve yakın gelecekte tasarımlarda tamamen yeni yaklaşımlar yapılacak ve elektronik cihazlarda kullanılacaktır.

2.2. Organik Yarıiletkenlerde Yük Taşınması

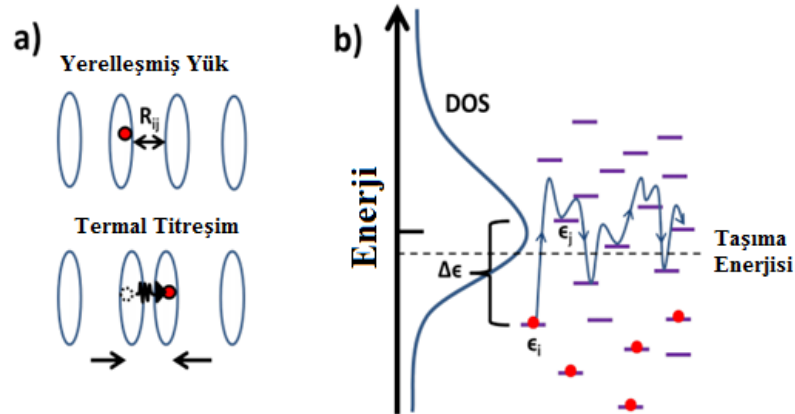
OFET üretiminde inorganik yarıiletkenler yerine organik yarıiletken malzemelerin kullanılmasındaki farklılık gibi, organik malzemelerdeki yük taşıma mekanizması da inorganik yarıiletkenlerde olduğundan esasen farklıdır. Bu durum, organik bileşiklerin farklı türdeki kimyasal bağlardan oluşan farklı enerjilerinden ve inorganik malzemelere göre çok daha düzensiz yapılara sahip olmasından kaynaklanır. Ancak, yük taşıma modellerini yoğun olarak araştırmak bu tezin ilgi alanı dışındadır. Bu kısımda, hem organik yarıiletkenlerdeki yük taşımaya temel bir bakış yapılacak hem de yük taşımının OFET karakterizasyonunu ve üretimine etkileri incelenecektir.

2.2.1. Yük geçişi ve atlamasına genel bakış

Kristal organik yarıiletkenlerin enerji bantları, bant taşınmasını sağlar. Bu bant taşımada yük taşıyıcılar esasen, nispeten uzun ortalama serbest bir yol ile yerleşmemiş serbest taşıyıcılar gibi davranabilirler. Bu durumda taşıma, fonon saçılmasından dolayı (termal olarak indüklenen latis titreşimleri çoğunlukla kısıtlanır. Böylece sıcaklık azaldıkça taşıyıcıların mobilitesi artar. Sıcaklığın azalmasıyla birlikte mobilitenin arttığı bu şekildeki bant benzeri taşıma, organik yarıiletkenlerde gözlemlenmesine rağmen, küçük moleküllü yarıiletkenlerin üretiminde ultra saf tek kristal cihazlarda sınırlı kalmıştır [72-76]. OFET'lerde,

bant benzeri taşıma, son birkaçı dışında yüksek mobilite gösteren cihazlarda gözlenirken [77], genel olarak çoğu cihazda henüz gözlemlenmemiştir [77,78]. Bunun nedeni, çoğu organik yarıiletkende düzensizlik etkisinin moleküler dizilişi bozacak kadar baskın olmasıdır.

Organik yarıiletkenlerdeki zayıf van der Waals bağları, kötü organize olma ve enerji dağılımı düzensizliğinin derecesinin büyük olmasına neden olur. Yükler, inorganik malzemelerin yerleşmemiş durumları yerine, tekli konjuge moleküllerde yerleşmiş durumlara sınırlandırılır. Yüklerin bu yerleşmesi, moleküller arası mesafe kadar büyük olan serbest yolun uzunluğunu yaklaşık olarak tahmin etmeye olanak sağlar [79,80], ve bu yüzden klasik bant benzeri taşıma meydana gelmez [73]. Taşıyıcıların fononlardaki enerjiyi soğurması sayesinde enerji bariyerlerini ve moleküller arası mesafeyi aşması yerleşmiş durumlar arasında yük atlamaları (termal destekli tünelleme) aracılığıyla yük geçişinin oluşmasına neden olur [81-83]. Ayrıca tekli moleküllerde yerleşmiş durumlar arasında her zaman bir yük tünelleme ihtimali vardır. Şekil 2.7, yük taşıma işlemini şematik olarak gösterir.



Şekil 2.7. (a) Moleküller arası tünellemeye neden olan termal saçılmanın basit şeması. (b) genişletilmiş Gaussian DOS ve fonon yardımlı atlama geçişini gösteren şematik grafik [84].

Artan sıcaklığın, moleküllerin termal dalgalanmasını büyütmesi, moleküller arası uzaklıkta (R_{ij}) varyasyonlara neden olur (Şekil 2.7(a)). Termal dalgalanma üzerinde, bir molekül yerleşmiş bir yük taşıyıcısı ile birlikte, diğer bir moleküle yeterince yaklaşır; öyle ki, onların elektronik dalga fonksiyonlarının yeterince üst üste gelip, yük taşıyıcıların tünellenmesi meydana gelebilir. Atlama tipi taşımanın bir şeması Şekil 2.7(b)'de gösterilmiştir. Derin yerleşmiş durumlarda var olan

yüklerin, bir fonondan enerjiyi soğurması, daha yüksek enerji seviyesine atlamasına olanak sağlar. Burada durum yoğunluğu (DOS) daha büyüktür ve taşımının meydana gelebildiği daha fazla yerleşmemiş durumlar vardır. Taşımaya katılan yeterli enerjiye sahip taşıyıcıların, “taşıma enerjisi” olarak kabul edilen özel bir enerji seviyesinde olduğu düşünülür. Bu ise en hızlı tipik atlama oranının meydana geldiği yerdir [84]. Taşıma durumdan duruma atlayarak devam eder, ancak enerjideki aşağıya doğru olan atlamalar enerji olarak olumlu iken, yukarıya doğru olan atlamalar, gerekli olan ilave enerjiyi vermek için fononların emilmesine gereksinim duyarlar. Taşıma, kullanılabilirliği sıcaklığa bağlı olan fononlar tarafından kısıtlanır.

Atlama oranları için temel model, Miller ve Abrahams tarafından aşağıdaki denklemde gösterildiği şekilde elde edilmiştir [84,85]:

$$W_{ij} = u_0 \exp(-2\alpha R_{ij}) \begin{cases} \exp\left(-\frac{\Delta\epsilon}{k_B T}\right) & : \text{if } \Delta\epsilon > 0 \\ 1 & : \text{if } \Delta\epsilon \leq 0 \end{cases} \quad (2.1)$$

Burada W_{ij} işgal edilen i konumundan işgal edilmeyen j konumuna olan uzayın R_{ij} uzunluğuna bağlı atlama oranı ve $\Delta\epsilon = \epsilon_j - \epsilon_i$ 'de iki konum arasındaki enerji farkını gösterir. Ayrıca buradaki u_0 ise sekme frekansıdır ve genellikle (10^{12} - 10^{13} s⁻¹) fonon frekansına yaklaştığı varsayılır ve α moleküller arası bağlantı katsayısı olarak adlandırılan, bitişik orbitallerin üst üste gelmesini ifade eden parametredir. Üst üste gelme terimini içeren üstel ifade, mesafe arttıkça azalan tünelleme ihtimalini verir. Diğer üstel terim ise fonon yoğunluğunun etkisini ifade eder ve bir fononun yüksek enerjiye atlaması için soğurulma ihtimalini verir. Bu ise atlamanın hem sıcaklığa hem de enerji farkına bağlı olduğunu gösterir. Eğer işgal edilmemiş konum işgal edilmiş konumdan an itibarıyla daha düşük enerjili ise, konumun işgal edilme ihtimali 1'e eşittir.

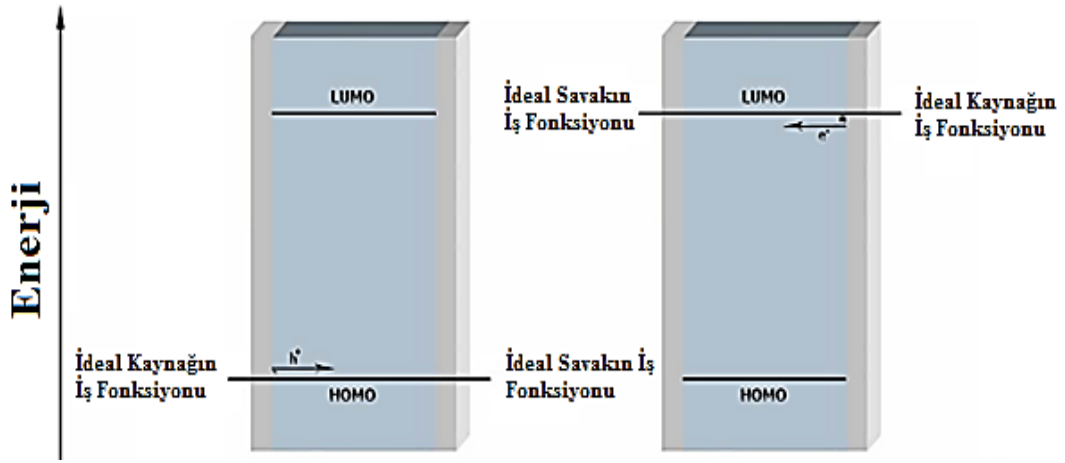
2.2.2. Yük enjeksiyonu ve taşıma özellikleri

Pratik olarak, metalik bir elektrottan bir yarıiletkenin içine yük enjeksiyonu çok önemli bir mevzudur. Bir elektron HOMO'dan uzaklaştırıldığı zaman veya bir molekülün LUMO'suna eklendiği zaman, moleküler orbitaller ve çekirdeklerin

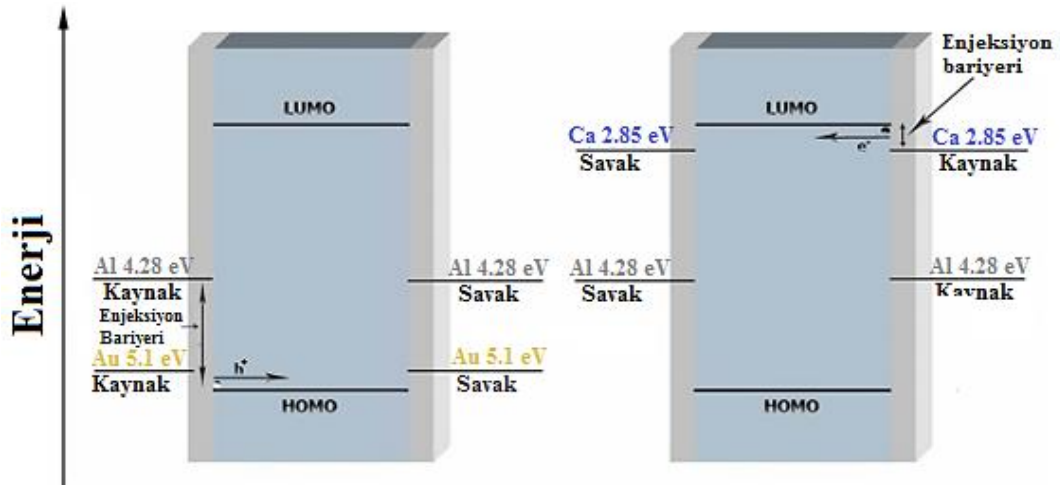
konumları gevşeyerek minimum enerjinin yeni konumuna geçiş yapacaktır. Yük taşıyıcı ve yerel latis gevşemesi arasındaki güçlü bağlantıdan dolayı, bir elektronu kaldırmak, HOMO'dan enerji açısından biraz daha az maliyetlidir ve bir elektronu moleküle katmak LUMO'dan daha çok enerji kazandırır. Bunun için gereken enerjiler, sırasıyla iyonizasyon potansiyeli I_p ve elektron birleşme eğilimi E_a olarak isimlendirilirler.

Tipik transistörler (OTFT) bir elektrottan bir tip enjeksiyon taşıyıcısını ve oldukça hızlı taşıyıcı mobilitesini gerektirir; ışık yayan diyotlar (OLED) farklı elektrotlardan her iki tip enjeksiyon taşıyıcısına gereksinim duyar ve fotovoltaik cihazlar ayrı eksitonlara ve elde edilen taşıyıcıların karşıt elektrotlara iletilmesine ihtiyaç duyar (Yani, ΔI_p ve E_a sırasıyla iyonizasyon potansiyelleri arasındaki fark ile iki elektronun birleşme eğilimidir ve deşik ve elektron iletim malzemeleri olmak üzere fotovoltaik cihazlar için $E_{eksiton} < \Delta I_p$ ve $E_{eksiton} < E_a$ iken OLED'ler için $E_{eksiton} > \Delta I_p$ ve $E_{eksiton} > E_a$ 'dır ve ek bir organik katmanın tanımlanması gerekir). Bir metal elektrottan bir yarıiletkenin (p tipi yarıiletken) içine enjeksiyon taşıyıcısının karakteristiği deşik enjeksiyonu için yarıiletkenin I_p 'sine ve elektron enjeksiyonu için (n tipi yarıiletken) yarıiletkenin E_a 'sına bağlı olan metalin Φ iş fonksiyonu tarafından kontrol edilir. Şekil 2.8 ve Şekil 2.9'da gösterildiği gibi basitleştirilmiş enerji seviye diyagramları, bir ince film transistördeki (OTFT) yarıiletkenin içinde elektron taşıyıcısının hareketini temsil eder. Her iki şekil, kaynak ve Savak iş fonksiyonlarına bağlı bir p tipinde (sol panel) ve n tipindeki (sağ panel) organik yarıiletkenin LUMO ve HOMO'sunun durumlarını gösterir. İdeal bir durumda, kontak kaynağın iş fonksiyonu sırasıyla p ve n tipinde organik yarıiletkenlerin enerjisi olan I_p veya E_a ile eşitlenir. Yük taşıyıcılar için enjeksiyon bariyeri yoktur ve eğer bir Savak gerilimi uygulanırsa, enjekte yükler Savak kontağında nispeten kolay bir şekilde toplanabilir. Savak kontağındaki yük taşıyıcılarını toplamak kaynak kontağındaki enjeksiyondan daha kolaydır (yani temelde, Savak kontağındaki yük taşıyıcılarını toplamak, yarıiletkenden Savak kontağının içine yük taşıyıcılarının enjeksiyonudur) ve hatta yarıiletken orbitallerden önemli bir derecede daha düşük iş fonksiyonu (örneğin Al) olan malzemeler kullanılabilir. Buna rağmen organik ışık yayan alan etkili transistörlerde (OLEFET) [86,87] genellikle her iki kontak da aynı metalden

yapılır. Fakat Şekil 2.9'daki gerçek yapılarda, elektrot iş fonksiyonları ile yarıiletken orbitaller arasındaki yanlış eşleşmelerden dolayı sıklıkla enjeksiyon bariyerleri oluşur. Elektronların (e^-) enjeksiyonu için düşük iş fonksiyonlu metallere (Ca, Mg) ihtiyaç duyulurken, deşiğin (h^+) enjeksiyon bariyerlerini minimize etmek için yüksek iş fonksiyonlu metalik kontaklara (Ag, PEDOT, Pt) ihtiyaç vardır. Şekil 2.9'da gösterildiği gibi, Al'den p tipi yarıiletkenine etkili deşik enjeksiyonu için Au'dan p tipi yarıiletkenine etkili yarıiletken enjeksiyonundan daha geniş bariyere ihtiyaç vardır. Aksine, n tipi bir malzemede Au veya Al'den yapılan elektron enjeksiyonu daha sınırlı iken Ca'dan çok verimli bir şekilde elektron enjekte edilebilir.



Şekil 2.8. Bir organik yarıiletkenin enerji seviyesi diyagramları ve kaynak ve Savak elektrotlarının ideal iş fonksiyonları. Transistörde Savaktan enjeksiyonun olmadığı durum [86,87].



Şekil 2.9. Bir organik yarıiletkenin enerji seviyesi diyagramları ve kaynak ve Savak elektrotlarının gerçek iş fonksiyonları. Transistörde Savaktan enjeksiyonun olduğu durum [86,87].

Bir iş fonksiyonunun yarıiletkenin akım yoğunluğu seviyesine ($\Delta V \rightarrow 0$) göre birleştirilmesi durumu enjeksiyondan ziyade filmin içinden taşıma yapan taşıyıcı tarafından sağlanacaktır ve bu durumda, metal yarıiletken (MS) kontağı omik olarak adlandırılır. Pratikte, her ne zaman taşıma işlemi yapan taşıyıcı akım yoğunluğu üzerinde taşıyıcı enjeksiyonundan daha çok kısıtlayıcı olursa bir kontak omik olarak düşünülebilir. Genellikle, omik kontaklar çok beğenilir.

Enjeksiyon bariyeri $\Delta V > 0,5 \text{ eV}$ olduğu zaman, bir cihazdaki akım yoğunluğu, cihazın (sınırlı kütle veya sınırlı serbest yük akımı (SCLC)) içinden taşıma yapan taşıyıcılardan ziyade bir bariyerin (sınırlı enjeksiyon akımı) içinden enjeksiyon yapan taşıyıcılar tarafından kontrol edilir [88].

Organik cihazlardaki enjeksiyon bariyeri problemi Bassler ve arkadaşları tarafından ele alınmıştır [89]. Genelde, kontak sınırlı cihazların üretiminden kaçınmak için mobilitenin artmasıyla birlikte ΔV 'nin azaltılması ($\Delta V \rightarrow 0$) tavsiye edilir. Yine de taşıyıcılar tünel açarak veya termoiyonik enjeksiyon yardımıyla enjeksiyon bariyerlerin üstesinden gelebilir. Uygulanan voltaja karşı tünel akım yoğunluğu j karakteristiği $j(V_{Bias})$ Fowler-Nordheim denklemi (F-N tünellemesi)

$$j_{F-N} = \frac{C}{\Delta V} \left(\frac{V_{Bias}}{d} \right)^2 \exp \left[-B \frac{d\Delta V^{3/2}}{V_{Bias}} \right] \quad (2.2)$$

ile ifade edilir. Burada $B = 8\pi\sqrt{(2m^*)}/(2.96eh)$ 'dir. j_{F-N} sadece V_{Bias}/d deki uygulanan V_{Bias} voltajına d film kalınlığına bağlıdır, yani j_{F-N} uygulanan E alanı ile ölçülür.

Termoiyonik enjeksiyon ise Richardson-Schottky denklemi ile ifade edilir (R-S enjeksiyonu).

$$j_{R-S} = AT^2 \exp[-(\Delta V - V_m(E))/kT] \quad (2.3)$$

Burada $A = 4\pi em k_b^2/h^3$ 'dir ve $V_m(E) = \sqrt{(eE/4\pi\epsilon\epsilon_0)}$ ifadesi, yansıma yüküne enjekte edilen taşıyıcının etkisi ile enjeksiyon bariyerinin alan bağımlı azalmasını tanımlar.

Pratik olarak, organik cihazlarda, nispeten daha geniş alanlar vardır ($E > 1 \text{ MV/m}$) ve enjeksiyon F-N tünellemesi ile sağlanacaktır. Buna karşın, küçük alanlarda ($E < 1 \text{ MV/m}$) etkili R-S enjeksiyonu herhangi önemli bir rol oynamayacaktır [99, 100].

Organik transistörlerdeki enjeksiyon bariyerlerinin varlığı, Bürgi ve arkadaşları tarafından, transistörlerin kanallarında yanal potansiyel dağılımları anlaşılır bir şekilde olduğu zaman doğrulanmıştır [90]. Bürgi ve arkadaşları, dıştan uygulanan Savak voltajının önemli bir parçasının, transistör kanallarından ziyade MS kontakların içerisinde azalabileceğini bulmuşlardır.

Enjeksiyon bariyerleri, kaynak elektrodun iş fonksiyonu (Φ), organik yarıiletkenin taşıma seviyesine tam olarak eşit olduğu ya da çok az eşleşmediği zamanlarda bile var olabilir. Kontaklardaki organik yarıiletkenlerin morfolojisinin [91,92], kontakların kalitesinin [93] ve arayüzey dipolünün [94] değişmesinin bir sonucu olarak Φ 'ler artar veya azalır. Bu yüzden, yaygın olarak yapılan çalışmalar, organik cihazlardaki kontakları geliştirmek için bir yol bulmaya adanmıştır.

Son zamanlarda, OLED'lerdeki ITO, düzenli bir şekilde PEDOT/PSS'nin ince bir katmanı ile kaplanmaktadır [95,96]. Yakın geçmişte, kontakların katkılanması, PEDOT'ların elektropolimerizasyonu [97] ve OTFT'lerde düşük iş fonksiyonlu metaller üzerinde Pt'nin elektro kaplaması keşfedilmiştir [98]. Yine de, Ca veya Mg gibi düşük iş fonksiyonlu malzemeler hala etkili elektron enjeksiyonu için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu malzemeler, kendilerini çevreleyen atmosferden korunmalıdır, aksi halde hızlı bir şekilde bozulmaya uğrarlar. Bu, enkapsilasyon veya Au gibi daha kararlı metaller ile kaplanarak sağlanabilir.

2.2.3. Yük taşıyıcı geçişi: mobilite

Enjeksiyondan sonra, bir yarıiletkendeki yük taşıyıcılar uygulanan alanın yönünde ortalamanın üzerinde hareket edecektir. Problem önemli ölçüde basitleştirilirse, yük taşıyıcılarının uygulanan bir alan altındaki yönlendirilmiş hareketi, sabit bir gücün altında (yer çekimi) yoğun ortamdaki katı kürenin bilinen hareketine benzer

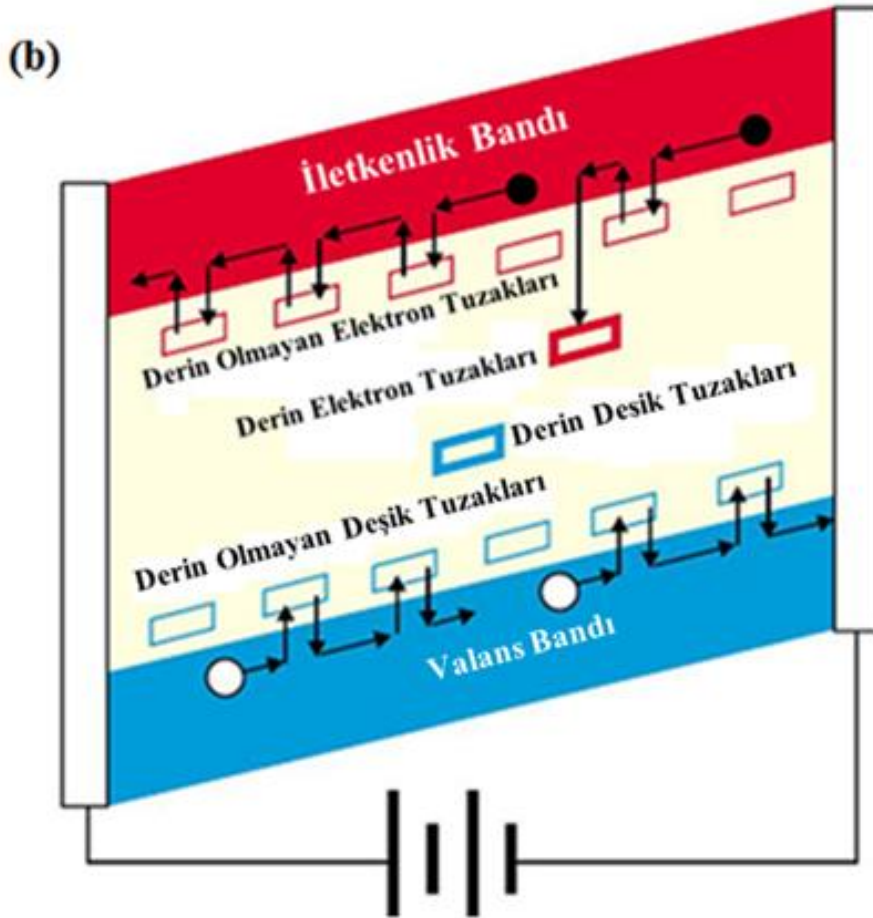
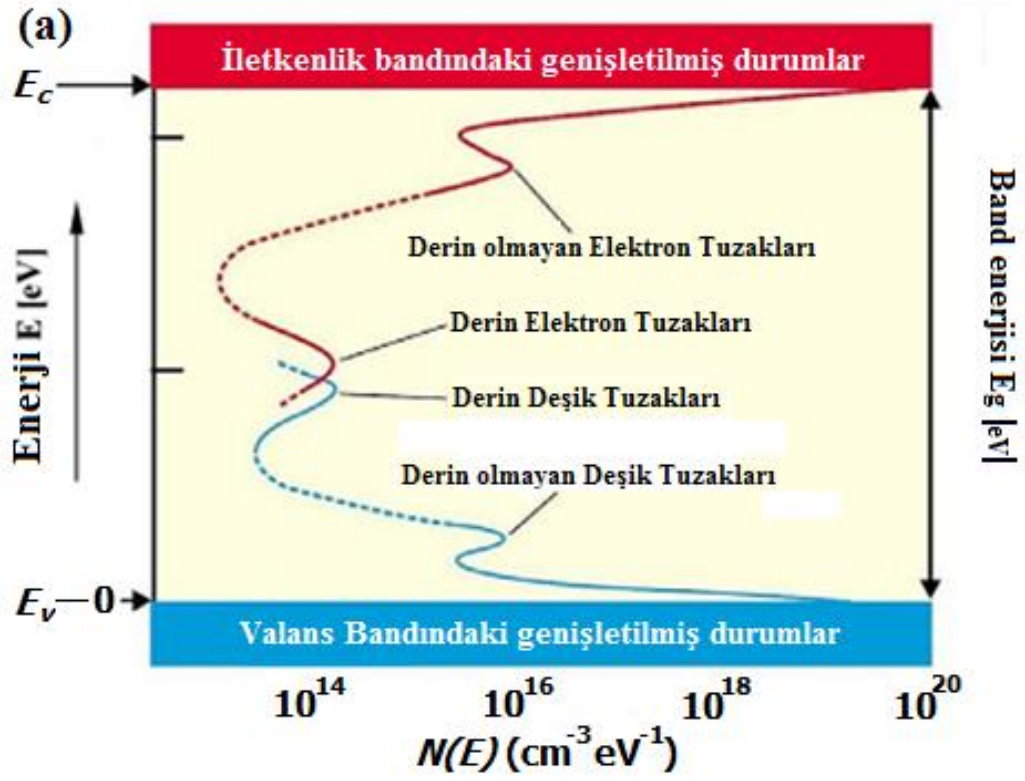
bir hareket olarak düşünülebilir. Küre (veya taşıyıcı), yerçekimine karşı uygulanan yoğun ortamdan kaynaklanan sürtünme hızı v 'yi yukarı doğru hızlandırır. Bu hız, $E = V_{bias}/d$ elektriksel alan ve μ ise cm^2/Vs de yük taşıyıcı mobilitesi olmak üzere

$$v = \mu E \quad (2.4)$$

denklemleri ile verilir.

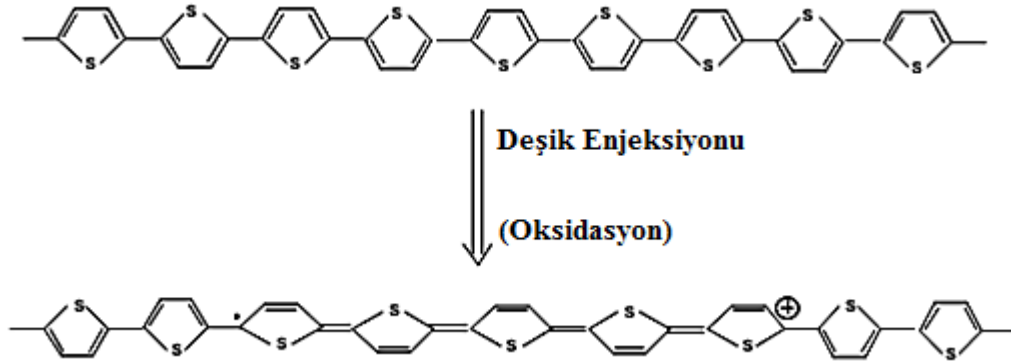
Dalga vektörü k tarafından ifade edilen tutarlı (bant benzeri) hareket ve tutarsız (Atlama tipi) hareket olmak üzere iki tip hareket vardır. Atlama benzeri taşıma sayesinde yerleşmiş yükler organik yarıiletken gibi düzensiz malzemelerde düşük mobiliteleri açıklarken, bant benzeri taşıma kovalent bağlı yarıiletkenlerde son derece iyi yüksek elektron ve deşik mobilitelerini tanımlar. Klasik bir çalışmada, Anderson ve arkadaşları katı bir maddedeki düzensizliğin yük taşıma ve durum yerleşmelerinde elde edilebilmesinin yerleşmiş durumlar arasında tünelleme yoluyla meydana geleceğini göstermişlerdir [99].

Şekil 2.10'daki durumlar, E_v ve E_c arasındaki yerleşmiş durumlardır. Yerleşmiş durumlarda, taşıyıcıların bir konumdan diğerine tünellenmesi fononlar tarafından desteklenir ve mobilite termal olarak (sıcaklığın artırılmasıyla) aktive edilir. İlginç bir şekilde, fonon aktive olmuş atlama, polaron olarak isimlendirilen öz yerleşmiş durumlarda güçlü elektron fonon etkileşimlerinin elde edildiği kristallerde bile meydana gelebilir.



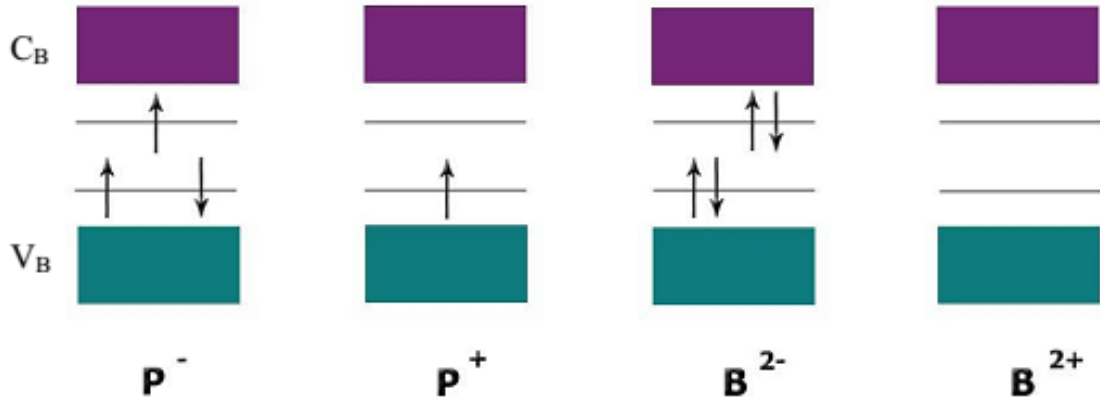
Şekil 2.10. (a) Düzensiz bir yarıiletkenin durum yoğunluğu (DOS) diyagramı, (b) atlama tipi geçiş mekanizmasının şeması [100].

İnorganik yarıiletkenlerin aksine, organik yarıiletkenlerde, ilave edilen enjekte edilmiş yük iletim bandına sıçramaz. Zayıf moleküler bağlardan dolayı, yük latis etkileşimleri daha geniştir ve monomer zinciri, elastik enerji ayarlanarak elektronik enerji boşlukları ile birlikte indüklenen yükler taşır. Elektron veya deşik (polaron) etrafındaki latislerin deformasyonu, bir fonon etrafında kümelenen yüklere benzerdir. Bu yüzden bir polaron, yük hareketleri altında konjuge zincirlerin deformasyonundan elde edilir. Bu durum Şekil 2.11’de gösterilmiştir.



Şekil 2.11. Bir politiyofen zinciri ve türevlenmiş polaronu (kimyasal yapıdaki değişiklik) [101].

Polimere daha fazla yük ilave edilmesi, yük birikimine ve sonuç olarak diğer polaronların oluşumuna neden olur. Yüklerin yoğunluğu yeterince yüksek olduğu zaman, yakın çevrede iki polaron var olabilir ve enerji olarak daha uygun yük latis etkileşimleri (bipolaron) oluşturulabilir. Polaron ve bipolaronlar için enerji bant diyagramları Şekil 2.12’de gösterilmiştir. Yüklü (P, P^+) polaronları ± 1 yüke sahiptirler ve tıpkı serbest elektronlar gibi $1/2$ spininde dönerler. B^{2-}, B^{2+} bipolaronları 0 yük ve 0 spin tarafından karakterize edilirler.



Şekil 2.12. . Polaronlar (P) ve Bipolaronlar (B) için enerji band diyagramları [102].

Termal olarak aktive etme işlemi için varsayılan model $\ln(\mu)$ ile $1/T$ arasındaki lineer (Arrhenius) ilişkiyi tahmin etmede kullanılan model Holstein modelidir [103]. Holstein, organik malzemelerdeki yük taşıma işini yapan taşıyıcıların, bir elektron ilaveli bir boyutlu kristalde küçük polaron atlaması tarafından meydana getirildiğini varsaymıştır. Yük taşıyıcıların mobilitesi

$$\mu \propto \mu_0 \exp\left(-\frac{E_b}{2k_B T}\right) \quad (2.5)$$

şeklindeki denklem ile tanımlanır. Burada T sıcaklık, k_B Boltzmann sabiti, μ_0 , $T \rightarrow \infty$ için mobilite ve E_b polaron bağlanma enerjisi olmak üzere $E_A = E_b/2$ olarak tanımlanır.

Bassler tarafından özellikle düzensiz yarıiletkenler için alternatif bir model tasarlanmıştır [104]. Bu modelde Bassler, hem HOMO ve LUMO seviyelerinin enerji olarak eşit olmadığını, hem de HOMO ve LUMO arasında ortalama bir Gauss dağılımı olduğunu gösterdi. Bu enerji dağılımı diyagonal düzensizlik olarak isimlendirilir ve σ^2 değişikliği veya boyutsuz $\hat{\sigma} = \sigma/k_B T$ ile karakterize edilir. Atlama oranı, aynı zamanda başka bir değişken Σ^2 ile ifade edilen konuma bağlı veya kapalı diyagonal düzensizliğe bağlı olarak da değişir: Bassler böylelikle aşağıdaki denklemi ifade etmiştir:

$$\mu(E, T) = \mu_0 \exp\left[-\left(\frac{2\hat{\sigma}}{3}\right)^2\right] \begin{cases} \exp[(\hat{\sigma}^2 - \Sigma^2)\sqrt{E}], & \Sigma < 1.5 \\ \exp[(\hat{\sigma}^2 - 2.25)\sqrt{E}], & \Sigma \geq 1.5 \end{cases} \quad (2.6)$$

Bassler'in modeli, σ taşıma durumunun varsayılan Gauss dağılımının standart sapması (enerjik düzensizlik seviyesi) ve μ_0 Arrhenius modelindeki aynı anlama sahip olmak üzere, $\ln(\mu)$ ile $1/T^2$ arasında lineer bir ilişki tahmininde bulunur.

Bassler modelinde μ mobilitesi E 'ye bağlıdır. Elektrik alan etkisi, 10^4 V/cm'yi aşan yüksek alanlarda ölçülebilir olmaktadır. Alan bağımlı mobilite problemi, E üzerinde μ 'nün bir Poole-Frenkel (P-F) tipi bağıllığı varsayılarak nümerik olarak çözülmüştür [105]:

$$\mu(E) = \mu_0 \exp(\beta\sqrt{E}) \quad (2.7)$$

P-F modeli, yüklü yerleşmiş bir seviyenin yakınındaki Coulomb potansiyelinin, konumlar arası transfer oranını artırma yoluyla uygulanan alan tarafından değiştirildiğini varsayar. Bassler modelinde, Σ (konuma bağlı düzensizlik seviyesi), düzensiz ortamda yer alan konumlar arası mesafenin yerel varyasyonunu hesaplar. Böylece, eğer sıcaklığı sabit alıp uygun bir β seçersek, Poole Frenkel denklemi $\mu(E)$ 'nin Bassler modeline denk olur.

Ayrıca, tuzaklama etkisini [106], bipolaron üretimi [107] ve atlama değişim aralığını [108,109] hesaplamak için birçok sayıda daha gelişmiş modeller vardır. Deneysel olarak, Bassler ve Holstein modellerinin 100K-300K [108,109] aralığındaki T 'ler için iyi $\mu(T)$ sonuçları verdikleri bulunmuştur. Taşıyıcının μ mobilitesi, organik bir yarıiletkenin en önemli karakteristiklerinden biridir ve atlama tipi taşıma sistemi [110] içinde 10^{-7} 'den $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ kadar büyük bir aralıkta değişebilirken, organik tek kristallerde [111] kararlı yapılar için, $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 'den daha yüksek mobiliteler elde edilebilir.

2.2.4. Yük mobilitelerini etkileyen faktörler

Genellikle, oldukça yüksek düzensiz polimerlerde kullanılan, Vissenberg ve Matters tarafından ispatlanan alternatif bir model; yerleşmiş durumlara, sızma teorisine [109] ve değişebilir aralıklı atlama (VRH) [112] teorisine bağlıdır. Bu model, atlamaların büyük bir enerji farklılığına sahip kısa bir mesafeden ziyade, düşük enerji farklılığına sahip konumlar arasında geniş mesafelerde meydana gelmesine neden olur. Yine de yük taşıyıcılar termal olarak aktive edilir ve yerleşmiş durumlar arasında tünel açılabilir. Ancak atlamaların mesafesi taşıyıcıların aktivasyon enerjisine bağlıdır. Eğer aktivasyon enerjisi küçük ise atlama mesafesi büyük, aktivasyon enerjisi büyük ise atlama mesafesi küçük olur. Bu parametrelerin kullanılması, mobilitenin,

$$\mu_p = \frac{\sigma_0}{e} \left[\frac{\left(\frac{T_0}{T}\right)^4 \sin\left(\frac{\pi T}{T_0}\right)}{(2\alpha)^3 B_C} \right]^{\frac{T_0}{T}} x p^{\frac{T_0}{T}-1} \quad (2.8)$$

şeklinde, yük taşıma yoğunluğu ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ifade edilmesini sağlar. Burada e temel yük, p yük taşıma yoğunluğu, σ_0 iletkenlik

çarpanı, α üst üste gelme parametresi ve T_0 durumların yoğunluğunda üstel olarak genişliği anlatan karakteristik bir parametredir. B_C değeri sızmanın başlangıcını tanımlamak için kullanılan kritik bir sayıdır ve atlamalar için ulaşılabilir enerji seviyelerinin ortalama sayısıdır [113]. Vissenberg ve Matters teorisi, yük taşıma yoğunluğu ile alan etkili mobilitenin lineer bir şekilde arttığını ifade eder. Alan etkili mobilite değerini düşürebilecek çok önemli durumlardan birisi de organik yarıiletken film içinde oluşacak tuzaklardır. Bu kısımda tuzakların mobilitayı nasıl etkilediği konusuna değineceğiz.

2.2.4.1. Yük taşıyıcı geçişi: tuzaklar

Taşıyıcı enjeksiyonu omik olduğu zaman bile, yine de birçok önemli sapma durumlarında transistörlerin I - V eğrilerinin beklenen şekilde (yani düşük çıkış gücü akımı, gecikme veya kayma karakteristiği gibi) olduğu görülmektedir. Bu, gerçek yarıiletkenlerde çok yaygın olan tuzakların varlığından kaynaklanır. Bir tuzak, kaba malzemenin (deşik tuzağı) iyonizasyon potansiyelinden daha düşük potansiyelli durum olarak veya (elektron tuzağı) kaba malzemedeki (Şekil 2.10) daha yüksek elektron birleşme eğilimli durum olarak tanımlanır. Taşıyıcı türlerinden (deşikler veya elektronlar) sadece bir tanesi olan çoğunluk taşıyıcıların, yük taşıyıcılardan kaynaklanan derin tuzakların sonucu olduğu düşünülebilir. Fakat taşıma yapılan taşıyıcı tipleri için bile tuzaklar olacaktır. Bir tuzakta, bir taşıyıcı sabitlenir ve uygulanan E_{Ext} (bir taşıyıcının bir serbest yüke katılacağı alan) alanı içinde saklanır. Burada yerel alan E_{Loc} olmak üzere $E_{Loc} < E_{Ext} = V_{Bias}/d$ şeklinde E_{Ext} ile ilişkilidir [104,105].

Organik transistörlerde tuzaklar yük taşıyıcılarının alan etkili mobilite etkisini azaltır ve bu cihazların çalışma voltaj kontrolünü sağlayan tüm transistör parametrelerinin olumsuz etkilenmesine sebep olur. Organik yarıiletkenlerin ince filmlerde tuzakların miktarları, taneciklerin şekline bağlı olarak veya yarıiletkenlerin (çözelti halinden kaplanan polimerler gibi) kendinden kaynaklanan kusurları yüzünden değişiklik gösterebilir. Genellikle, organik yarıiletkenlerin ince filmlerindeki tuzakların azalması oldukça zordur ve tamamen çözünmesi beklenir.

Özetlersek, yük taşınması molekül içinde nispeten kolaydır, fakat çoğu organik yarıiletkenin düzensiz moleküler yapısından dolayı moleküller arası yük taşıma daha zordur. Moleküller arası yapı ne kadar düzenli ise, moleküller arasındaki atlama o kadar kolay olacaktır. Bu durum moleküler yapısı iyi organize olmuş yarıiletkenlerde mobilitenin daha iyi olacağı anlamına gelir.

Sıvı kristaller (LC) dışında organik yarıiletkenler, zayıf London veya van der Waals moleküler arası bağlarından dolayı oldukça zayıf kendi kendine organize olma özelliğine sahiptirler. Organik yarıiletkenlerin süreç sonunda (yüzeyde oluşma) oluşacak son moleküler dizilimi, yarıiletken filmleri kaplamak için kullanılan metoda güçlü bir şekilde bağlıdır. Kendiliğinden oluşma (SAM), organik moleküllerin tipik özelliklerinden bir tanesi olmasına rağmen, moleküler dizilimi iyi filmleri ve çift monokristal filmleri yüksek vakumda veya diğer pahalı tekniklerle kaplamayla elde edilebilirken çözültiden oluşturma gibi pahalı olmayan yöntemler ile moleküler dizilimi iyi olmayan filmler elde edilmektedir. Morfoloji ve yük taşıma arasındaki ilişkinin daha değerli bir analizi, organik yarıiletkenlere (OTFT) bağlı ince film transistörlerinin karakteristikleri göz önüne alınarak elde edilebilir. OTFT çalışma modu sadece yük enjeksiyonunu ve taşınmasını kapsar. Bu iki işlem açıkça birbirinden ayırt edilebilir ve ayrı ayrı analiz edilebilir. Bu ise organik yarıiletkenlerin elektriksel özelliklerini daha kolay ve daha iyi anlamamıza olanak sağlar.

2.3. Organik İnce Film Transistör (OTFT)

Mantık devreleri, ekranlar veya hafıza cihazlarında kullanılan ince film transistörlerin (TFT) prensibi, ilk olarak 1930 yılında Lilienfeld tarafından ileri sürülmüş [17], fakat Weimer ve arkadaşlarının cam yüzeyler üzerinde TFT'lerin yapımına başlayana kadar [114] pratik bir uygulamada kullanılmamıştır. İlk cihazlarda, ilk olarak altın kaynak ve Savak kontaktları kaplanmıştır, sonra yarıiletkenler ve son olarak da bir kapı elektrotu kullanılmıştır. Ancak uygun transistör karakteristikleri, Şekil 2.13'deki gibi yarıiletken ve kapı elektrodu arasında bir yalıtkan oluşturulması düşünüleneye kadar elde edilememiştir. Bundan sonra, TFT'lerin gelişimi devam etmiş ve onların düşük performanslı malzemelerle özellikle hidrojenli amorf silisyum (a-Si:H) ile uyum durumları

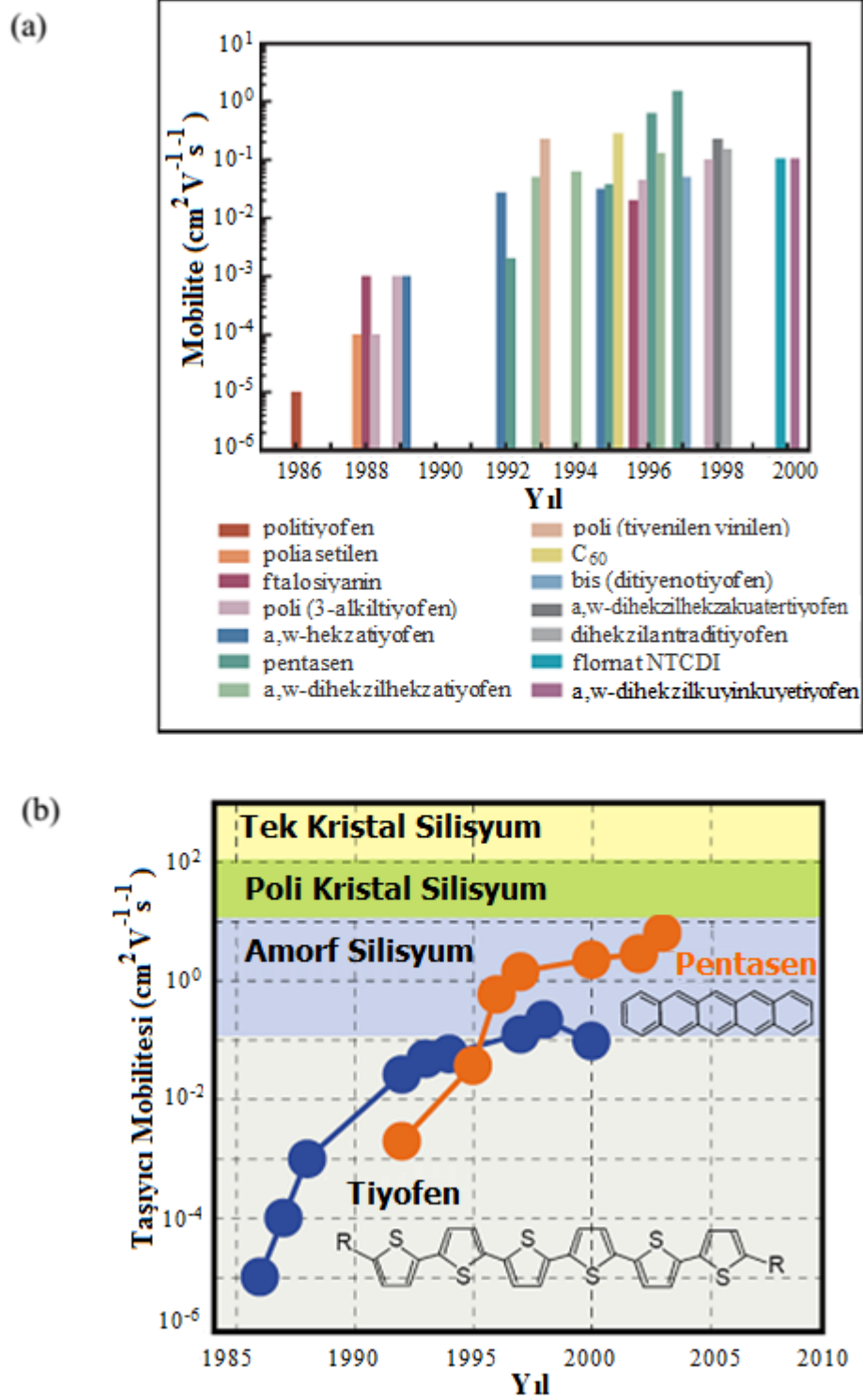
ispatlanmıştır. Günümüzde ise TFT'ler, hemen hemen her karmaşık ve gelişmiş düz panel ekranların çok önemli bir parçası haline gelmiştir.



Şekil 2.13. Weimer ve arkadaşları tarafından incelenen Üst Kapı TFT [114].

1970'lerin sonlarında, konjuge polimerlerin keşfi meydana gelmiş ve TFT yapısı bu malzemelerin özelliklerini test etmek için mükemmel bir araç olarak ortaya çıkmıştır. Günümüzde organik yarıiletkenlere bağlı TFT'ler, organik alan etkili transistörler (OFET) olarak tercih edilmektedir. Poliasetilene bağlı ilk çalışan OFET 1983 yılında yapılmıştır [26]. Fakat ilk cihazların çok kötü bir görüntüleme performansı vardı. Sadece dört yıl sonra, daha gelişmiş performansa sahip iyi çalışan politiyofen transistörün üretimi organik yarıiletkenlerin, OFET'lerde aktif katman olarak kullanılması yönünde büyük ilgi uyandırmaya başladı [115,116]. Bundan sonra, Şekil 2.14a'da görüldüğü gibi yeni yüksek performanslı organik malzemelerin geliştirilmesi yönünde birçok çalışmalar yapılmıştır.

Organik yarıiletkenlerin çoğunluğu n tipi (elektron taşınması) hareketten ziyade p tipi hareket sergilemektedir. OFET'lerin performansını neyin engellediğinin anlaşılması adına çok çalışmalar yapılmıştır. Kontakların kalitesi kadar, yalıtkanın da pürüzlülüğünün/pürüzsüzlüğünün oynadığı rol, ϵ dielektrik sabitinin etkisi ve film morfolojisinin mobilite üzerinde etkisi açıklanmıştır. Bu çalışmalar, organik cihazların çalışmasını genişletmiş ve bazı OFET'ler Şekil 2.14b'de görüldüğü gibi aktif katman olarak amorf silisyumun (a-Si:H-TFT) kullanıldığı TFT'ler ile yarışabilir duruma gelmiştir. OFET'ler üzerindeki çalışmalar hala devam etmektedir ve şu ana kadar elde edilen gelişmeler ucuz ve hızlı görüntüleme gerektiren, esnek ve tek kullanımlık plastik elektronik cihazların yapımı için umut vaat etmektedir.



Şekil 2.14. (a) Farklı organik p ve n tipi yarıiletkenler için yıla karşı OFET'ler için rapor edilen alan etkili mobilitelerin yarılogaritmik grafiği [110], (b) pentasen ve uç fonksiyonlu dihekzilhekzatiyofen (α , ω -DH₆T) için rapor edilen en yüksek alan etkili mobilitelerin, inorganik silisyum tabanlı TFT'lere kıyasla yarılogaritmik grafiği [117].

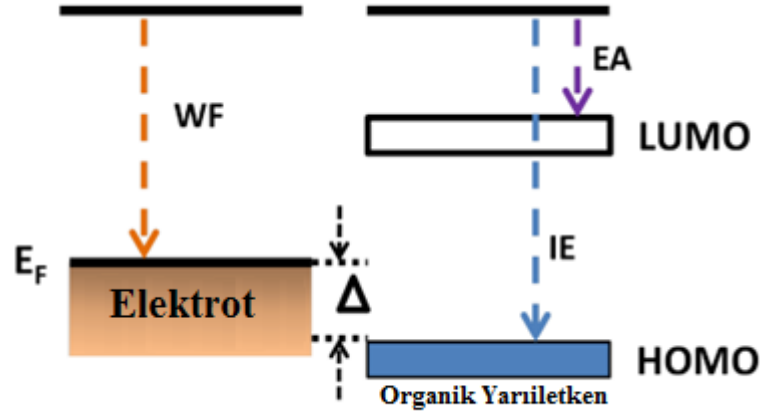
2.3.1. Yük taşımanın OFET karakteristikleri üzerine etkisi

Gelişmiş taşıma fiziği anlayışı ve malzemelerin gözlemlenen özelliklerinin yapıları arasındaki ilişki, gelişmiş üretim tekniklerine neden olur ve bu ilişkiler, yarıiletkenlerin moleküler olarak daha iyi uyum sağlamasını gerektirir. Daha iyi yük taşıma yapmak için geliştirilen teknikler, moleküller arası yük transferini artırmak ve bunun sonucunda da π - π bağının geliştirilmesinin gerekliliğini vurgular. Verilen bir kristalik organik yarıiletken için, yüzey morfolojisi ve moleküler dizilişlerin hepsi taşımayı etkiler ve bu yüzden tüm çabalar, üretimde bu parametreleri kontrol etmektir.

Tıpkı geleneksel MOSFET'ler gibi, OFET'ler de n veya p kanalları ile yapılabilir. Bazı organik yarıiletkenler, ambipolar taşıma göstermişlerdir [86]. İyi bilinen n tipi malzemelerin bir örneği C_{60} 'dır [118]. n tipi olarak kullanılan malzemeler, elektron enjeksiyonuna yardımcı olan ve onları çevresel olarak, özellikle oksijen formasyonuna veya su bazlı elektron tuzaklarına karşı daha kararlı hale getiren düşük seviyeli bir LUMO'ya sahiptir. Ancak, n tipi malzemelerin LUMO seviyesi, p tipi malzemelerin HOMO seviyesinden önemli ölçüde daha yüksek (2-3 eV) olduğundan, n ve p tipi malzemelerin içine yeterli taşıyıcı enjeksiyonu sağlamak için geniş aralıklı iş fonksiyonlarına sahip farklı elektrotlar kullanılmak zorundadır. Kalsiyum gibi düşük iş fonksiyonu elektrotları iyi elektron enjektörleridir fakat bunlar ne yazık ki çevredeki hava ile güçlü bir şekilde reaksiyona girerler. Bu yüzden özel cihaz işlemleri ile bozulmaya karşı güçlendirilmelidirler. n tipi malzemeler tipik olarak kolay bir şekilde oksitlenebilirler ve bu yüzden su veya oksijen ile reaksiyona girerek aşınmaya uğrarlar [119]. Ayrıca elektron ilgisini artırmak için n tipi malzemeler, güçlü elektron çekme grupları (F gibi) ile geliştirilebilirler [120]. Artan bir elektron ilgisi, hem daha yüksek iş fonksiyonlu metallere enjeksiyon sağlanmasından ve hem de oksijene karşı kararlılığın arttırmasından dolayı tercih edilir. Ancak, n tipi cihazların üretimindeki zorluk, p tipi cihazların sıklıkla çalışmasına neden olmuştur.

Organik yarıiletkenlerin p ve n tipi karşılaştırması sayesinde, OFET'lerde önemli bir yere sahip olan kontak malzemeleri doğru bir şekilde seçilebilir. Organik

yarıiletkenlere geniş bir şekilde uygulanabilen standart yarıiletken ara yüzey fiziği, organik filmin içine etkin yük enjeksiyonu yapmayı gerektirir. Elektrotların iş fonksiyonu, iyonizasyon enerjisine (deşik enjeksiyonu için) veya yarıiletkenin elektron ilgisine (elektron enjeksiyonu için) yaklaşmaya ihtiyaç duyar [121]. Deşik enjeksiyonu için, enerji seviyesi sıralaması Şekil 2.15’de gösterilmiştir.



Şekil 2.15. Metal organik yarıiletken ara yüzeylerdedeşik enjeksiyon bariyerinin şeması [121].

Yeterli enjeksiyon için, p tipi malzemenin iyonizasyon enerjisi, metalin iş fonksiyonuna yakın ya da daha küçük olması gerekir. Aksi takdirde, bir enjeksiyon bariyeri oluşur ve enjeksiyon kısıtlanır. Tipik p tipi cihazlar için bu durum, yüksek iş fonksiyonlu metallerin Fermi seviyesinin organik yarıiletkenin HOMO seviyesine (5 eV) yaklaşmasını ifade eder. Bunun için, küçük HOMOdeşik enjeksiyon bariyerini korumak için yüksek iş fonksiyonlu altın (5,1 eV) veya platin (5,65 eV) [122] kullanılır. Böyle koşullar sağlanmaz ise organik malzemenin taşıma seviyesinin içinde ve metal arasında oldukça büyük enjeksiyon bariyeri oluşabilir ve cihaz, çalışma süresi boyunca filmin içine enjekte edilen bir yükün yeterli enerjiye sahip olamamasından dolayı, çalışmayı engelleyen kontak rezistansı ile birlikte, kontak sınırlı hale gelebilir.

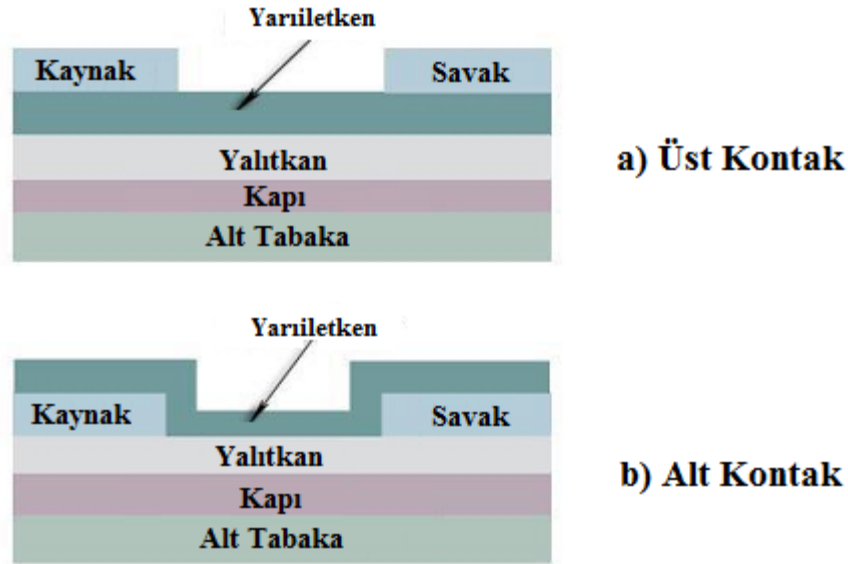
Organik yarıiletken malzemedeki bu yük taşınımı sırasında çevre şartlarından üretim sürecine ve malzeme seçiminden kontaklara kadar OFET karakteristiklerinde birçok sapma durumu gözlenebilir. Bu sapmalar, kirlilikten ve yapısal düzensizlikten dolayı tuzaklara katkıda bulunur ve üç genel durumla açıklanabilir. İlk olarak, sabit bir Savak voltajında kapı voltajının süpürülmesiyle

birlikte, cihaz “kapalı” durumdan “açık” duruma geçtiği zaman, akımın bu birden yükselmesiyle bazı malzemeler $I-V$ ölçümlerinde gecikme gösterebilir. Bu olay, tuzaklar tarafından engellenen taşımayı dağıtmaya dayanır [123]. İkinci olarak, doyum rejiminde, kapı voltajına göre Savak akımının karekökünün eğimi, kapı voltajının büyüklüğü ile artabilir. Böyle bir davranış polimerlerde görülmektedir [124,125], ve artan kapı voltajı ile birlikte kademeli olarak dolan yerelleşmiş durumlar düşük mobiliteli davranış gösterirler. Fermi seviyesi yerelleşmemiş durumlara yaklaştıkça, daha derin tuzaklar da dolacaktır, böylece taşıma işlemi, yüksek mobiliteli yerelleşmemiş durumlara genişleyecektir [122]. Son olarak, ikinci durumun aksine, kapı voltajına göre Savak akımının karekökünün doygunluğu, kapı voltajının artmasıyla birlikte azalmaktadır [126,127]. Yüksek saflığa sahip cihazların çalışmasından çıkarılan sonuçlar, düşük çıkış akımlarında, birikim katmanında, yüzeylere sıkıca tutunmama olasılığı, ince film içerisinde genişleyen taşımalara olanak sağlar [128]. Mobiliteler, düşük kapı voltajında çoğunlukla lineer rejimlerle en iyi şekilde elde edilmesine rağmen, birkaç voltluk düşük kapı bölgesinden kaçınılır. Tuzaklar ve moleküler dizilişteki düzensizlikler, iletken kanaldaki bozukluklara neden olacağından dolayı ideal karakteristiklerden sapmalar olacaktır. Taşımaların çoğu, dielektrik yüzeylerde meydana gelmektedir ve kapı dielektriği ile etkileşimden etkilenen yüzeydeki moleküler yapıdan dolayı yüzeyin kalitesi taşıma işlemi için oldukça önemlidir.

Eşik voltajı (V_{Th}), OFET performansını belirlemek için kullanılan ve dielektrik yüzeyden etkilenen bir parametredir. V_{Th} , organik yarıiletkenlerin düzensizliklerinden kaynaklanan tuzakların konumlarına bağlıdır. Kapı voltajının, yeterli yük yoğunluğunun birikmesiyle iletken bir kanalı indüklemek için yeterli hale geldiği noktada, eşik voltajı yüzeydeki yük tuzaklarına karşı oldukça hassas olur. Yeterli mobiliteye ulaşılmadan önce dolmaya ihtiyacı olan tuzaklardan veya tuzaklar aracılığıyla bir yük birikiminden veya dielektrik yüzeyde dipollerden dolayı, V_{Th} değiştirilebilir [129]. Ayrıca tuzaklar, tuzak konumları tarafından yakalanan ve daha sonra hareketli hale gelmek için termal olarak serbest bırakılan yük taşıyıcılardan dolayı V_{Th} 'ın kararsız olmasına neden olur. Cihaz karakteristiklerini kontrol etmek için, tuzaklar, yüzeyler ve katkılama işlemleri dikkatli bir şekilde kontrol edilmek zorundadır.

2.3.2. OFET'lerin Çalışma Prensipleri ve Geometrisi

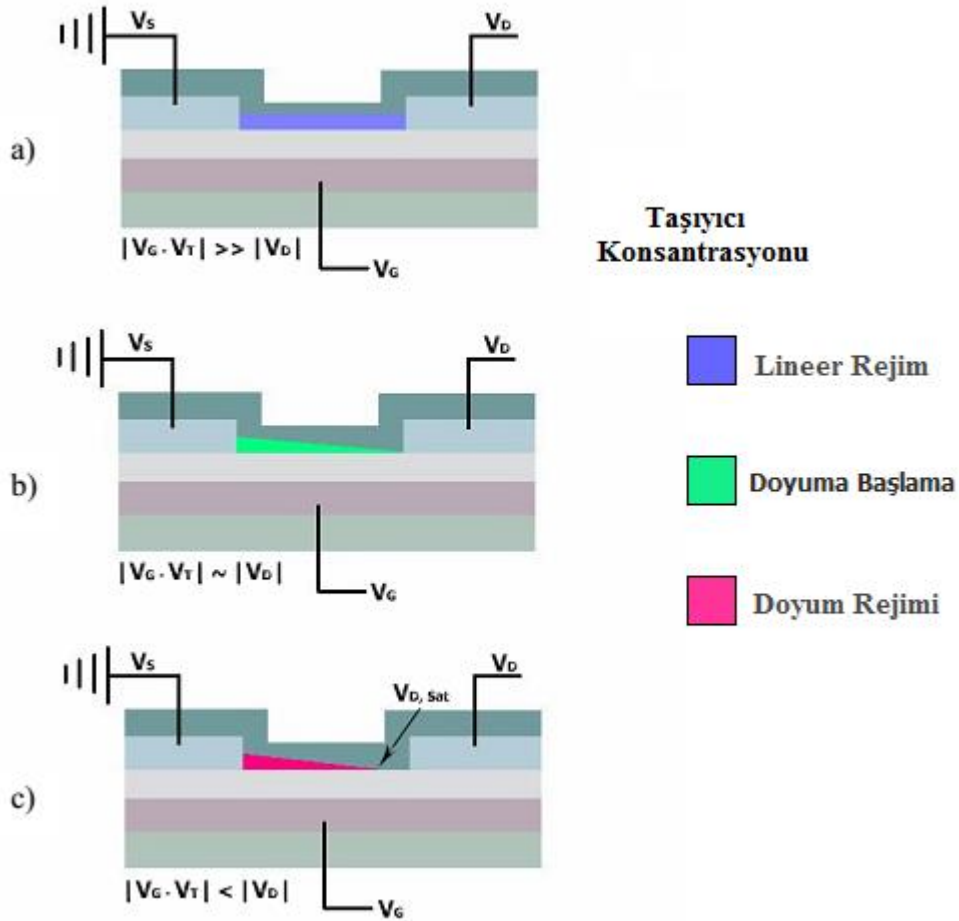
Üst ve alt kontak transistörlerin enine kesit geometrileri, Şekil 2.16'da gösterilen OFET'ler için yaygın olarak kullanılırlar.



Şekil 2.16. (a) Üst ve (b) alt kontaklı OFET'lerin şeması [117].

Her iki durumda da organik yarıiletken bir katman, bir kapı/yalıtkan yüzey üzerine kaplanır ve metalik kaynak ve Savak elektrotları ile temas sağlanır. Üst kontak durumunda ilk olarak yalıtkan ve sonra da organik yarıiletken film kaplanır, kontaklar ise aktif katmanın üst kısmında şekillenirler. Alt kontak durumunda bu kaplama işlemi tersine döner. Kapı/yalıtkan için yaygın olarak, bir metal grubu veya yalıtkan bir oksit ile kaplanan yüksek katkılı yarıiletken kullanılır. Alternatif olarak, polimerik yalıtkanlar da kullanılabilir ve bu polimerik yalıtkanlar esnek elektronik cihazlar için daha çok tercih edilir. Organik yarıiletken film buhar fazından veya çözülden kaplama ile oluşturulabilir. Metalik kaynak ve Savak kontakları genellikle, bir gölge maskesi sayesinde istenilen metalin buharlaştırılmasıyla şekillendirilir ve bu kontaklar, fotolitografi veya diğer teknikler kullanılarak üretilebilir. Bunun yanısıra elektrot olarak çözümlü işlemli iletken polimerler de kullanılmaktadır [37,130,131]. Cihazlar bazen, çevredeki oksijen ve nem ile etkileşimlerinden dolayı aktif katmanın bozulmasını önlemek için koruyucu bir katman ile örtülebilirler.

Aslında bir FET, Şekil 2.17'deki gibi kanallar arası iletim sağlayan bir plaka ve ideal olarak iki omik kontak, kaynak ve Savak elektrotlarına sahip bir kapasitör olarak tanımlanabilir. Kanaldaki yük taşıyıcıların yoğunluğu, kapasitörün ikinci plakasına uygulanan voltaj ve kapı elektrodu ile ayarlanabilir.



Şekil 2.17. Organik alan etkili transistörün çalışma prensibi. (a) lineer rejimde bir OFET'in taşıyıcı konsantrasyonu profili, (b) $|V_{SD}| \approx |V_{GS} - V_T|$ olduğunda "Doyuma Başlama"nın oluşumu, (c) doyum rejiminde bir OFET'in taşıyıcı konsantrasyonu profili [132].

Tipik olarak, bir OFET'in performansını tanımlamak için çıkış ve transfer karakteristiği olarak adlandırılan iki yaygın ölçüm kriteri uygulanır. Transfer karakteristikleri, sabit kaynak Savak voltajında (V_{SD}), kapı voltajının (V_{GS}) süpürülmesini sağlayarak elde edilirken, çıkış karakteristikleri, verilen bir miktar sabit kapı voltajında (V_{GS}), V_{SD} 'nin sıfırdan belirli bir voltaja süpürülmesiyle elde edilir. Genellikle bu durumlardan birincisinde $V_{SD} < V_{GS \max}$ 'dan çok daha düşük olurken, ikincisinde $V_{SD} \geq V_{GS \max}$ 'dır. Ekranda görüntüleme boyunca, kaynak ve Savak elektrotları arasında geçen akım kaydedilir. Bazı durumlarda, $V_{SD} = V_{GS}$

olan ilave ölçümler uygulanabilir. Bu modda, kapı yalıtkanı içinden geçen kaçak akım (I_{Leak}) en aza indirgenir (yani, I_{SD} genellikle Savakta, I_{Leak} ise kapıda ölçülür ve bu yüzden, sadece kaynak kapı arasındaki kaçak akım ölçülür) ve I_{SD} ölçümleri bu istenmeyen etkenler tarafından etkilenir. Transfer karakteristiklerinin, transistörün performansı hakkında çıkış karakteristiklerinden ve $V_{SD} = V_{GS}$ ekran görüntülemelerinden daha fazla bilgi verdiğini ifade etmek gerekir. Fakat çıkış karakteristikleri, transfer karakteristiklerinde göze çarpmayan enjeksiyon problemlerini daha iyi gösterebilir ve $V_{SD} = V_{GS}$ süpürmeleri eşik voltajının daha kesin değerlerini verir.

Kapı elektrodu, topraklanmış kaynak elektroduna göre negatif etki altında kaldığı zaman FET birikim modunda çalışır ve biriken yükler deşiklerdir. Düşük $|V_{SD}| \ll |V_{GS} - V_{Th}|$ (Şekil 2.17a) için I_{SD} , V_{SD} ile birlikte lineer olarak (lineer rejim) artar ve I_{SD} yaklaşık olarak aşağıdaki denklemden [132,133] elde edilir:

$$I_D = \frac{WC_i}{L} \mu \left[(V_G - V_{Th})V_{SD} - \frac{V_{SD}^2}{2} \right], |V_G| > |V_{Th}| \quad (2.9)$$

burada L kanal uzunluğu, W kanal genişliği, C_i yalıtkan katmanın birim alan başına düşen kapasitansı, V_{Th} eşik voltajı ve μ de alan etkili mobilitedir.

Şekil 2.18, bir pentasen OFET'in farklı V_{GS} 'leri için I_{SD} eğrilerinin (çıkış karakteristiği) tipik bir grafiğini gösterir. Siyah çubuklar, V_{SD} yayılımının yönünü gösterir. OFET karakteristiklerinin böyle bir ekran görüntülemesi, ya yalıtkan/yarıiletken yüzey ya da yarıiletken film içindeki tuzaklar hakkında bilgi verir. Fazla tuzak bulunduğu durumda $I-V$ eğrileri gecikme gösterir, hatasız malzemeler ve yüzeyler olduğu durumda ise I_{SD} akımında saptanabilir değişiklikler yoktur. Lineer rejimde, yararlı iki parametre olan kanal iletkenliği g_d ve geçiş iletkenliği g_m aşağıdaki denklemler ile verilir [132,133]:

$$g_d = \left(\frac{\partial I_{SD}}{\partial V_{SD}} \right)_{V_G=sabit} \quad (2.10)$$

ve

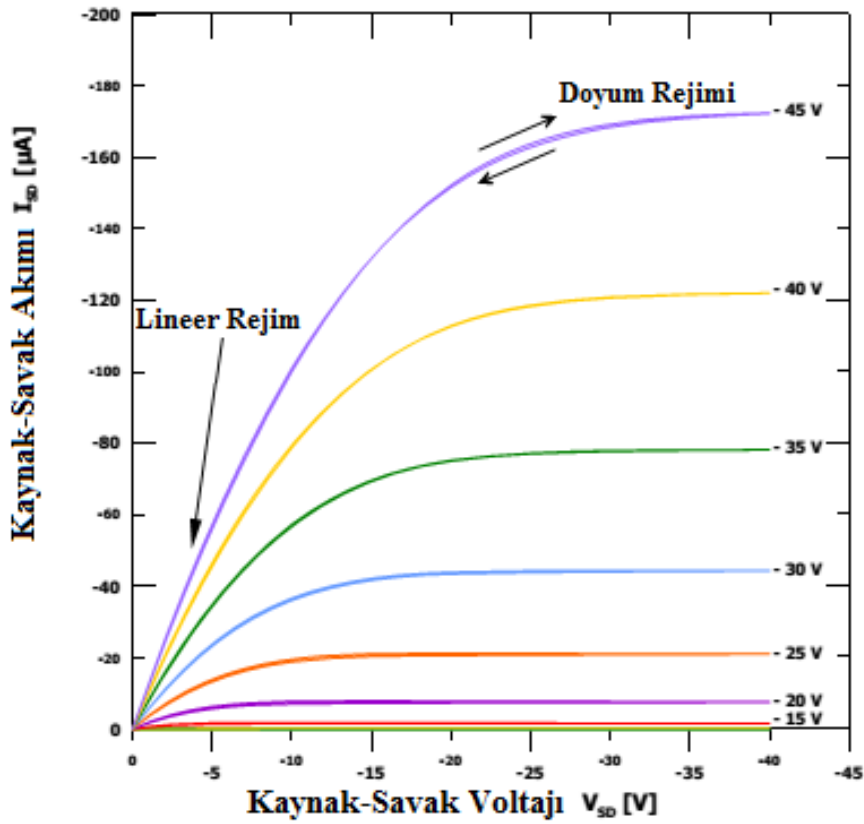
$$g_m = \left(\frac{\partial I_{SD}}{\partial V_G} \right)_{V_D=\text{sabit}} = \frac{WC_i}{L} \mu V_{SD} \quad (2.11)$$

Bu nedenle, lineer rejimde μ , düşük sabit V_{SD} 'de V_{GS} 'ye karşı I_{SD} 'nin grafiğinin çizilmesiyle ve bu grafiğin g_m ye göre denk eğim değeri saptanmasıyla, geçiş iletkenliğinden direk olarak hesaplanabilir.

$|V_{SD}| \geq |V_G - V_{Th}|$ için (Şekil 2.17b/c), I_{SD} , birikim katmanının (Şekil 2.17) bir kısmından dolayı doyum eğilimindedir (doyum rejimi) ve aşağıdaki denklem ile ifade edilir [132,133]:

$$I_{SD,sat} = \frac{mWC_i}{L} \mu (V_G - V_{Th})^2, |V_G| > |V_{Th}| \quad (2.12)$$

Burada m katkılama fonksiyonudur ve düşük katkılama seviyelerinde 1/2 değerine yaklaşır.

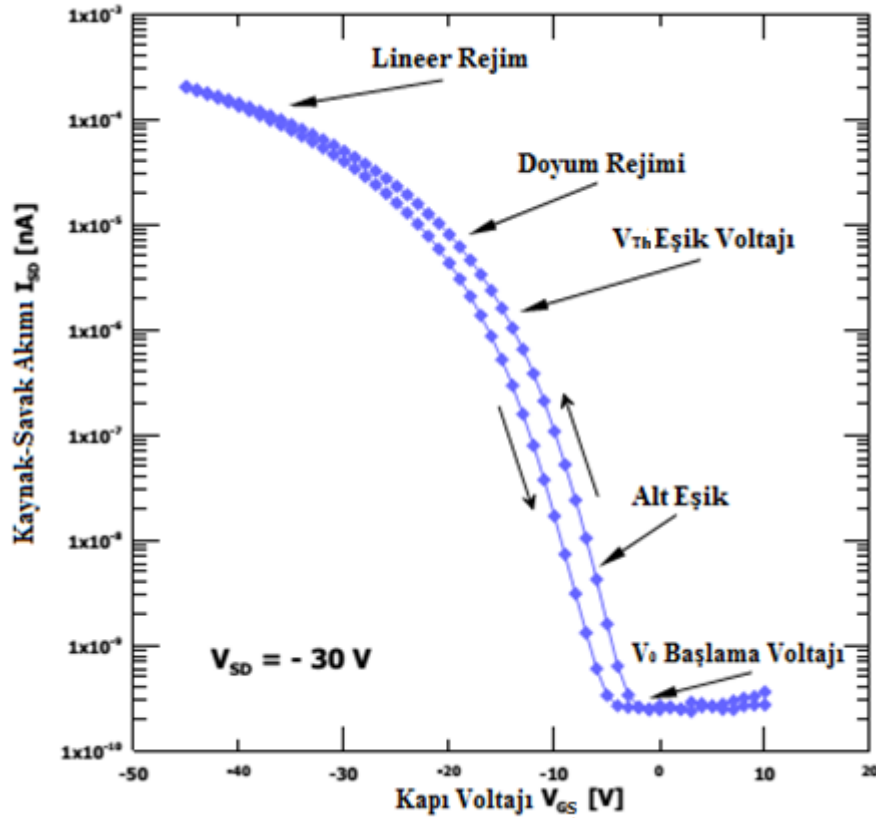


Şekil 2.18. Bir pentasen OFET'in çıkış karakteristiği [132].

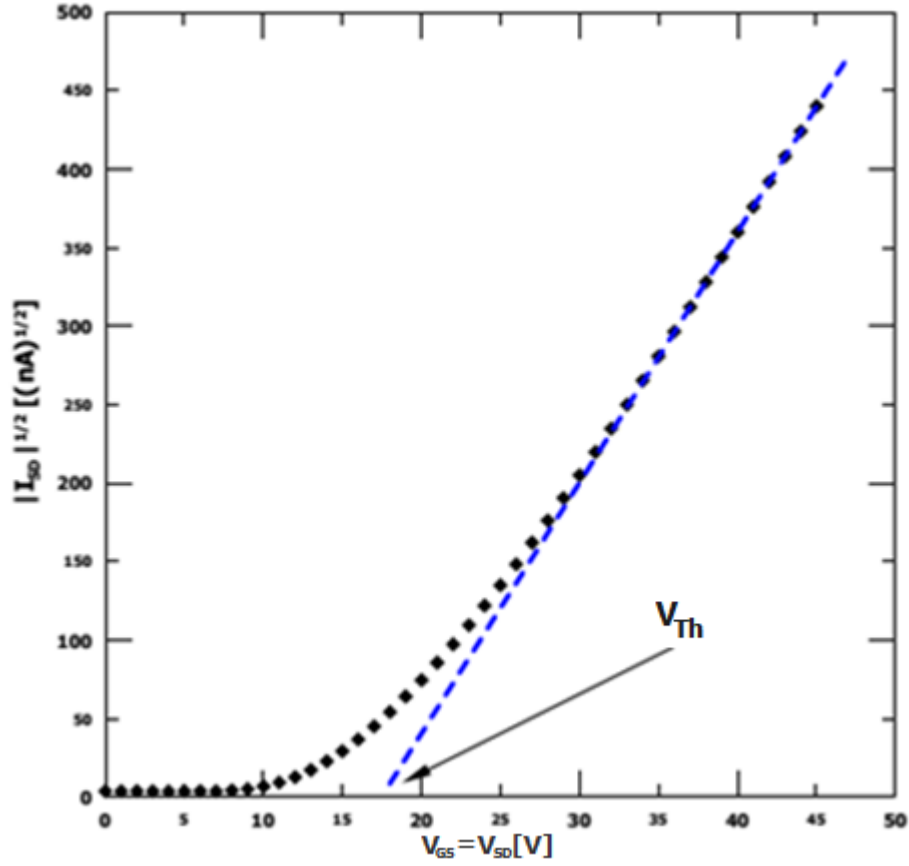
Doyum rejiminde, geçiş iletkenliği aşağıdaki denklem ile verilir [132,133]:

$$g_m = \frac{2mWC_i}{L} \mu (V_G - V_{Th}) \quad (2.13)$$

Fakat doyum rejiminin mobilitesi μ_{sat} genellikle, $|I_{SD}|^{1/2}$ 'nin V_{GS} 'ye göre grafiği göz önüne alınarak bulunabilir. Bunun yanısıra Şekil 2.19'daki transfer karakteristiklerinden ya da Şekil 2.20'deki gibi ($V_{GS} = V_{SD}$) olduğu zaman V_{GS} voltajına karşı çizdirilen $|I_{SD}|^{1/2}$ grafiğinden, incelenen cihazların mobiliteleri belirlenebilir. $|I_{SD}|^{1/2}$ 'nin ($V_{GS} = V_{SD}$)'ye göre grafiği daha anlamlı değerler vermesine rağmen, her iki grafik de V_{Th} 'yi çıkarmak için kullanılabilir. OFET'lerin sadece tüketim modunda çalışması "Doyuma Başlama" voltajının (V_{pinch}) FET'lerde birikim modundaki eşik voltajına eşit olmasını ifade eder ve burada OFET'lerin Metal Yarıiletken Alan Etkili Transistöre (MESFET) çalışma bakımından benzerlik gösterdiğini ifade etmek gerekir [134,135]. Bu durumda, deşiklerin taşıyıcı yoğunluğu katkı yoğunluğu ile aynı seviyede olur [136].



Şekil 2.19. Şekil 2.18'de gösterilen cihazın doyum rejimindeki transfer karakteristiği [134].



Şekil 2.20. $V_{GS}=V_D$ 'ye karşı $|I_{SD}|^{1/2}$ grafiği [135].

Bir FET'i karakterize ederken en önemli parametreleri, onun alan etkili mobilitesi μ , eşik voltajı V_{Th} , açık/kapalı akım oranı (I_{on}/I_{off}) ve S ters alteşik eğimidir (alteşik salınımı). Alan etkili mobilite, birim elektrik alan başına düşen yük taşıyıcının ortalama çalışma hızını ölçer ve tipik olarak cm^2/Vs birimindedir. Buna karşın, eşik voltajı, yalıtkan/yarıiletken yüzeyde mobil yükleri indüklemek için minimum kapı voltajıdır (iletken kanal oluşturmayı başlatan kapı voltajı) ve arayüzey düzensizliğinin (örneğin sabit yüklere, yapısal yüzey bozukluklarına ve bozulan bağlara neden olur) ve yarıiletkenin hacmindeki kusurların neden olduğu tuzakların miktarı ile belirlenir. Ayrıca V_{Th} sıklıkla kaynak/Savak kontaklarının kalitesine de bağlıdır. İlgi çekici bir şekilde, birçok OFET sadece birikim modunda çalıştığından dolayı, V_{Th} prensip olarak sıfır olmalıdır. OFET'lerdeki eşik voltajı problemi Horowitz ve arkadaşları tarafından ifade edilmiştir [129]. Organik transistörlerdeki V_{Th} 'in varlığı, yarıiletken içinde termal yükün

tanımlanması yoluyla açıklanır ve termal yük V_{Th} 'ye aşağıdaki denklemde ifade edildiği üzere ölçülebilir bir katkı sağlar [137]:

$$V_{Th} = \frac{qn_0d_s}{C_i} \quad (2.14)$$

Burada, q temel yük, n_0 tüm taşıyıcıların yoğunluğu, d_s yarıiletken filmin kalınlığı ve C_i 'de birim dielektrik alanı başına düşen kapasitansı simgelemektedir.

Düzensiz organik transistördeki eşik voltajının tanımlanmasındaki zorluk, başlangıç voltajı (V_0) veya açma voltajının tanımlanmasına yol açar. V_0 , yarıiletkende bant bükülmesinin olmadığı yerdeki kapı voltajı olarak karakterize edilir (yani bantın düz olduğu durum). V_0 'ın üzerinde V_{GS} 'li kanal akımı artarken, V_0 'ın altında V_{GS} 'li kanal akımının değişimi sıfırdır. İstenilmeyen katkılı yarıiletken bir katman için, V_0 sadece yalıtkan katmandaki veya yarıiletken/yalıtkan yüzeydeki sabit yükler tarafından belirlenir. Sabit yükler olmadığında, V_0 prensip olarak sıfır olması gerekir [138].

μ ve V_{Th} 'ye ek olarak, açma/kapama oranı, açık ve kapalı durumlar arasındaki kaynak Savak akım oranı (I_{ON}/I_{OFF}) olarak tanımlanır ve genellikle 10^x şeklinde verilir. Buna karşın, S alteşik salınımı, cihazın kapalı durumdan açık duruma nasıl bir hızda geçtiğinin bir ölçüsüdür ve genelde $V/decade$ olarak ifade edilir. Bir transistörün kapalı durumu (birikim modunda çalışırken) kapı ve kaynak elektrotları ($V_{GS} = 0$) arasında uygulanan hiçbir voltajın olmadığı durumdur. I_{SD} , kapalı durumda yarıiletken malzemeye yüksek bir şekilde katkılama yapılana kadar ($I_{SD} \approx 0$) genellikle çok düşüktür. Voltaj kapıya uygulandığında, yükler tıpkı bir kapasitörün yüklenmesi gibi yarıiletken katmanın içine indüklenebilir. Sonuç olarak, kaynak Savak akımı, yük taşıyıcılarının sayısının artmasından dolayı artış gösterir ve bu transistörün açık durumu olarak adlandırılır. Açık/kapalı oranı aşağıdaki denklemler kullanılarak tahmin edilebilir:

Yüksek katkılama seviyelerinde denklem 2.15 kullanılırken

$$\frac{I_{ON}}{I_{OFF}} = 1 + \frac{\mu C_i V_{SD}}{\sigma 2d_s} \quad (2.15)$$

düşük katkılama seviyelerinde 2.16 kullanılır.

$$\frac{I_{ON}}{I_{OFF}} = \frac{\mu C_i^2 V_{SD}^2}{\sigma q N_a d_s^2} \quad (2.16)$$

Burada μ mobilite, σ iletkenlik, d_s yarıiletkenin kalınlığı ve N_a katkılama merkezinin toplam yoğunluğudur. Açma/kapama oranının sadece mobilitenin iletkenliğe oranına bağlı olmadığı açıktır. Bu oran ayrıca, birim alan başına düşen yüksek kapasitansa sahip bir yalıtkan kullanılarak ve yarıiletken katman katkılanarak veya kalınlığı azaltılarak artırılabilir. Bugüne kadar kaydedilen en yüksek açma/kapama değerine pentasen OFET'ler ile ulaşılmış ve bu oran 10^6 'yı aşmıştır.

Bir OFET'in transfer karakteristiği incelenirse (Şekil 2.19), incelenen OFET'in eksponansiyel akım artışının olduğu bölgeden S 'nin, elde edilebileceğini görürüz.

I_{SD} aşağıdaki denklemle ifade edilirse [139]:

$$I_{SD} \sim \exp\left(\frac{q}{k_B T} (V_G - V_T)\right), |V_G| < |V_T| \quad (2.17)$$

bu bölgede, S

$$S = \frac{dV_G}{d(\log I_{SD})} \quad (2.18)$$

ile verilir [139]. Pratik olarak, V_{GS} 'ye karşı $\log(I_{SD})$ 'yi gösteren transfer karakteristikleri için S , V_0 ile V_{th} arasındaki bölgede (Şekil 2.19) uygun bir doğrudan elde edilir.

Ayrıca, bir OFET'in altesik salınımı denklem 2.19 ile de elde edilebilir [139].

$$S = \frac{k_B T}{q} \ln 10 \quad (2.19)$$

Son denklemdede, T sıcaklık, k_B Boltzmann sabiti ve q da temel yüküdür. Oda sıcaklığında, S aşağıdaki değeri alır.

$$S = \frac{k_B T}{q} \ln 10 \approx 58.17(T/300) \approx 57 \text{ mV/dec} \quad (2.20)$$

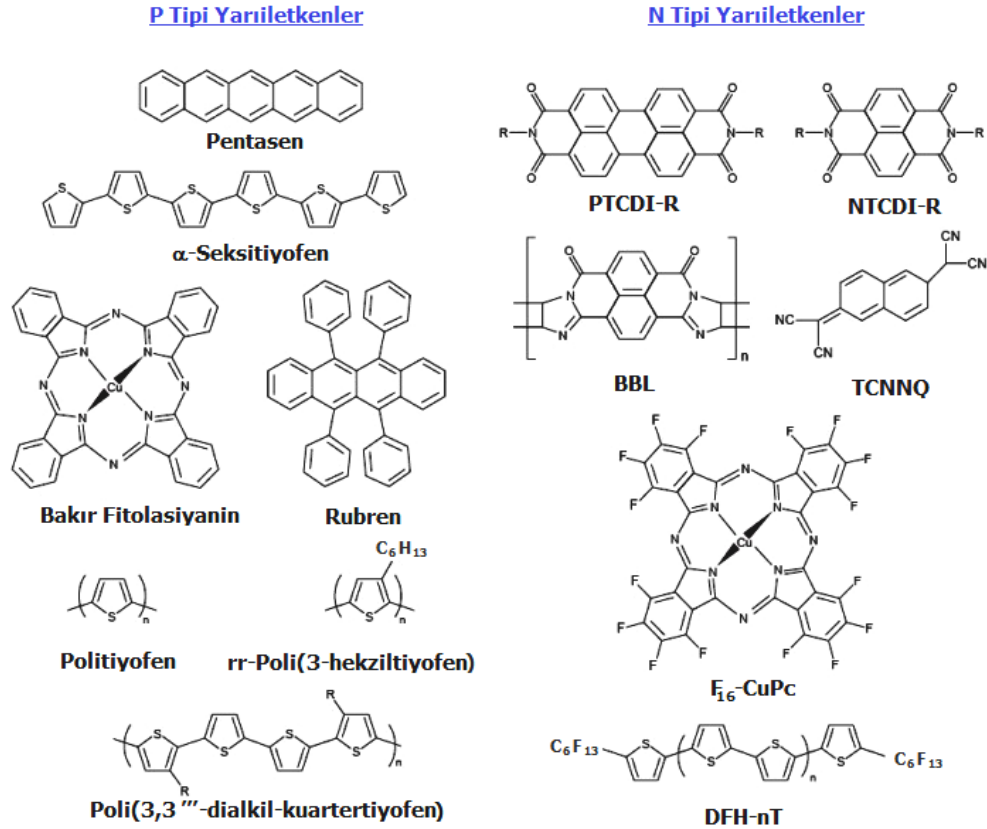
Böylece, oda sıcaklığında S nin teorik olarak en alt limiti 57 mV/dec 'dir. En iyi tek kristal silisyum cihazlar için 60 mV/dec olarak elde edilmiştir [140]. Bir a-Si:H'ye bağlı TFT'lerin S 'si genellikle $300\text{-}400 \text{ mV/dec}$ aralığında bulunurken, nanotüp transistörler $S < 70 \text{ mV/dec}$ özelliğini gösterir [141-143]. Yukarıda tüm bahsedilenler “şekiller-değerler” (μ , V_{Th} , açma/kapama oranı ve S), Şekil 2.19'da gösterilen (transfer karakteristikleri) sabit bir V_{SD} 'de V_G 'ye göre çizilen I_{SD} 'nin grafiğinden direk olarak çıkarılabilir. n kanal transistörler için, elektronlar yük taşıyıcıları iken, p kanal transistörleri için, deşikler yük taşıyıcılarıdır. Kapı elektrodu pozitif uygulandığı zaman p kanal bir FET tüketim modunda çalışır ve kanal bölgesi taşıyıcıları tüketir. Çok düşük bir kaynak Savak akımı vardır ve transistör kapalı kalır. p kanal OFET'ler için düşünülen tüm durumlar n kanal OFET'ler için de geçerlidir, fakat kapı elektrodu, topraklama kaynak elektroduna (birikim modu) göre pozitif yüklerin etkisi altında kalmak zorundadır ve biriktirilmiş yük taşıyıcıları elektronlardır. Kapı elektrodu negatif yüklerin etkisi altında kaldığı zaman, bir n kanal OFET tüketim modunda çalışır ve kapalı durumdadır.

2.4. OFET'ler İçin Organik Elektronik Malzemeler

Aktif organik elektronik cihazlar için iletkenler (elektrotlar), yarıiletkenler ve yalıtkanlar gibi değişen malzeme çeşitlerine ihtiyaç duyulur. Sonraki bölümler, bir OFET üretmek için en yaygın olarak kullanılan malzemeleri tanımlar. Fakat bu çalışmada, sadece birikim (artış) modunda (normal olarak “off” modu) çalışan OFET'ler üretilmiştir ve cihazların tükenme modundaki operasyonu detayları ile tanımlanmamıştır.

2.4.1. Yarıiletkenler

Organik bir transistörde, aktif katman, çok konjuge küçük moleküller veya polimerlerin ince bir filmi kullanarak elde edilebilir. Şekil 2.21’de, OFET’lerde en çok araştırılan *p* ve *n* tipi organik yarıiletken malzemeler gösterilmektedir.



Şekil 2.21. OFET’ler için öne çıkan *p* ve *n* tipi organik yarıiletken malzemeler [144].

Günümüz organik elektronik teknolojilerinin sınırlamaları, performans ve aktif katmanın işlenebilirliği ile belirlenir. Dikkatlerin yoğun bir şekilde malzeme tasarımına ayrılması, OFET’lerin istenen performansa (yüksek mobilite ve açma/kapama oranı, küçük V_{Th} ve S) ulaşacağını gösterir. Performans kriterleri için karşılaşılan kıyaslamalara ek olarak, aktif katman malzemelerinin son derece ucuz teknikler (döndürme veya damlatma, elektropolimerizasyon, baskı, Langmuir Blodget) kullanılarak çözeltiden elde edilmesi ve uzun ömürlü cihazlar için uzun vadeli istikrara sahip olması istenmektedir. Bu ise, başarı için sağlanması gereken dengeyi kurmanın zor olduğunu gösterir.

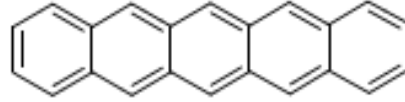
En iyi OFET karakteristiğine sahip organik yarıiletkenler, küçük moleküller pentasenler (p tipi) [145] ve naftalin tetra karboksilik diimid (NTCDI) türevleridir (n tipi) [146]. Fakat bu malzemeler çözünmezdir ve bu yüzden işleme metotları nispeten zor ve pahalıdır. Kaplama işleminin maliyetini en aza indirmek ve işlemi kolaylaştırmak için sarf edilen gayretler, yan zincirleri birleştirme (alkil zincirlerinin tiyofen halkalarına integrasyonu örnek olarak verilebilir) yoluyla malzemelerin modifikasyonu çözüm olarak düşünülebilir. Bu değişiklikler, bu malzemeleri çeşitli organik çözücülerde çözülebilir hale getirir. Polimerler arasında, günümüze kadar en iyi performansı, OFET'ler için işlenebilir çözelti olarak kullanılan poli (3-hekziltiyofen) (p tipi) [147] ve DFH-nT (n tipi)'nin [148] göstermiştir.

Organik yarıiletkenler için seçilen çözücünün yapısı ve işlem koşullarının organik filmlerin ambalaj yapısı üzerinde güçlü etkiye sahip olduğu bulunmuştur. Bununla birlikte organik yarıiletkenin tipinin, maddenin uzunluğunun, konumunun ve moleküler ağırlığının (M_w) da organik filmlerin ambalaj yapısı üzerinde güçlü etkiye sahip olduğu gösterilmiştir [149-151]. Bu etki, organik katmanların morfolojisinde farklı şekillerde ortaya çıkar ve OFET'lerin elektronik özelliklerini ciddi şekilde etkiler [152].

Organik yarıiletkenlerin işleme ve kaplama teknikleri kadar, yan grupların aynı düzenli sıralılığı ve tipi ve boyutunu en aza indirmek için yoğun çabaların sarfedilmesi, yüksek performans, işlenmiş çözelti ve hava dengeli malzemeleri elde etmenin mümkün olacağını gösterir. Bu kısımda, organik transistörlerde kullanılan pentasen, oksadiazol ve trifenilen bileşikleri, Poli(3-hekziltiyofen) (rr-P3HT) ve poli(triarilamin) (PTAA) gibi organik yarıiletken malzemelerden bahsedilecektir.

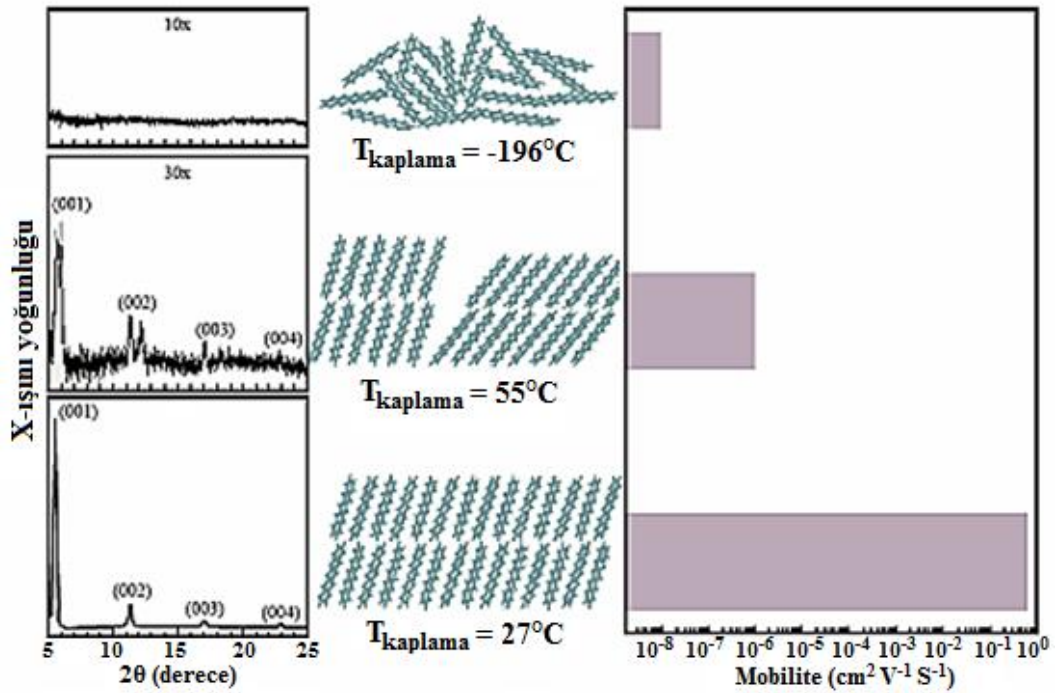
2.4.1.1. Pentasen

Pentasen asene ailesine aittir. Şekil 2.22'deki gibi hizalanmış, yoğunlaştırılmış 5 tane benzen halkası tarafından oluşturulur. Küçük moleküler ağırlık ve boyutlarından dolayı bir oligomer olarak sınıflandırılır.



Şekil 2.22. Pentasen'nin moleküler yapısı [145].

Pentasen, organik çözücülerde çözilemeyen küçük bir moleküldür ve böylece işlenmesi nispeten zordur. Pentasen için öncü bir yöntem bulmak adına bazı teşebbüsler olmasına rağmen [153], malzemelerin en ince filmleri, buharlaşma, organik buhar fazlı kaplama (OVPD) veya vakum altında moleküler ışın kaplama (MBD) ile elde edilir [91,154,155]. Genelde vakum kaplamalı filmler, polikristaldir ve kaplama şartlarına bağlıdır ve ayrıca bu filmler Şekil 2.23'de gösterildiği gibi amorf fazı, tek ve çift fazlar olmak üzere üç farklı faz gösterebilirler [156]. Amorf faz daha fazla düzensiz iken, çift ve ayrıca kısmi olarak da tek fazlar yüksek seviyeli sıralama ile karakterize edilir.



Şekil 2.23. X-Işını kırınımı, yapısal düzenin şematik gösterimi ve Si/SiO₂ alttaş üzerine pentasen ince filmin üç farklı faz için alan etkili mobilite karşılaştırmaları [156].

Pentasen transistörlerin, OFET'lerde en yüksek deşik mobilitelerini gösterdiğinin ifade edilmesi [157], buharlaştırılmış filmlerde deşikler için tuzak seviyelerinin azaltıldığının bir işaretidir. Bu transistörlerde son derece düşük V_{th} ve S 'ler kadar, yüksek açma/kapama oranı da mükemmel bir moleküller dizilişi

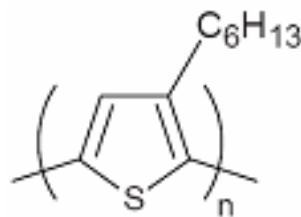
(morfoloji) destekler. En iyi pentasen polikristal katmanlarının deşik mobilitesi, en uygun kaplama şartlarında (malzeme arıtması, yüzeyin ısıtılması (Şekil 2.23), yalıtkan davranışı vs.) pratik olarak tek kristalinkine ($\mu \approx 8 \text{ cm}^2 / Vs$) benzer [158]. Genellikle, çeşitli yalıtkan davranışlarının incelenmesiyle $1 \text{ cm}^2 / Vs$ 'yi aşan mobilite değerleri elde edilmiştir.

Son zamanlarda pentasen, ambipolar özellikler (taşıma elektronları ve deşikler) gösteren bir malzeme olarak bildirilmiştir [159,160]. Elektronlar için çok sayıda tuzak oluşturan en iyi n kanal pentasen OFET'ler, $\approx 3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 / Vs$ mobiliteye sahiptir [161]. Yakın zamanda, pentasenin elektron mobilitesinin arttığı bulunmuştur [162]. $0,12 \text{ cm}^2 / Vs$ 'yi aşan yüksek elektron mobilitesi, ultra ince bir Ca katmanı (genellikle Ca yarıiletkeni katkılama yapma için kullanılır) üzerinde malzemeyi buharlaştırma yöntemi ile elde edilmiştir [162,163].

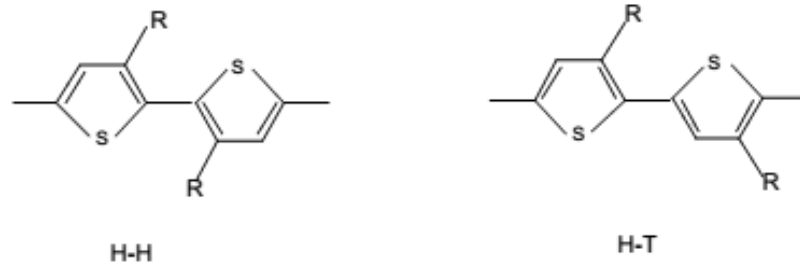
Pentasen ile elde edilen başarılar, ilginç yük taşıma özelliklerine sahip diğer kaynaşmış halkalı moleküller için araştırma yapılmasına teşvik etmiştir. Onlar arasında, tiyofenler en iyi sonuç veren p tipi malzemelerdir.

2.4.1.2. Aynı düzenli sıralı poli(3-hekziltiyofen) (rr-P3HT)

Tüm p tipi polimerler arasında, iyi sıralı durumdaki katı özelliği sayesinde, yüksek mobilite ve en iyi elektriksel özellik gösteren konjuge bir polimer olan poli(3-hekziltiyofen)'dir. Şekil 2.24 poli(3-hekziltiyofen)'in molekül yapısını göstermektedir Aynı düzenlisıralı anlamı, polimer zincirindeki her 3-hekziltiyofenin sadece kafa kuyruk yönlü yan zincirlere sahip olmasıdır. Şekil 2.25 alkiltiyofen'lerdeki aynı düzenli sıralı izomerleri göstermektedir.

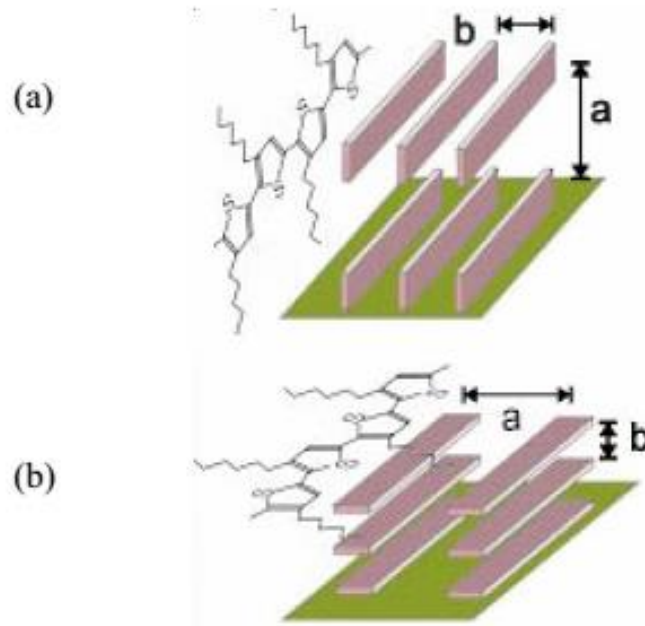


Şekil 2.24. Poli(3-hekziltiyofen)'in molekül yapısı [164].



Şekil 2.25. Alkiltiyofen'lerdeki aynı düzenli sıralı izomerler (H H: baştan başa, H T: baştan kuyruğa) [164].

Aynı düzenli P3HT, rasgele eşdeğerlerinden daha iyi sıralıdır. Çözeltiden kaplama yapıldığı zaman, yüksek bir şekilde aynı düzenli P3HT, yüzeyde tiyofen halkalarının bir kenar üzerinde yönlendirilmesine sahip iyi sıralı ince tabakalı yapının içinde kendi kendine yönelir (Şekil 2.26). Bu ise tamamen amorf olan rasgele P3HT'nin çözelti ile kaplanmış filmlerinin zıttıdır [165]. İyi sıralı π orbitallerinin (yüzeyin düzleminde π - π yükleme yönü) iyi bir şekilde üst üste gelmesinden dolayı, çözelti ile kaplanmış rr-P3HT filmleri, OFET'lerde $10^{-1} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ 'nin üzerinde çok yüksek bir mobilite gösterir.



Şekil 2.26. Si/SiO₂ OFET alttaşı üzerine rr-P3HT'nin iki farklı yönelimi: (a) Aynı düzenli sıralılık % 91, (b) Aynı düzenli sıralılık % 81 [166].

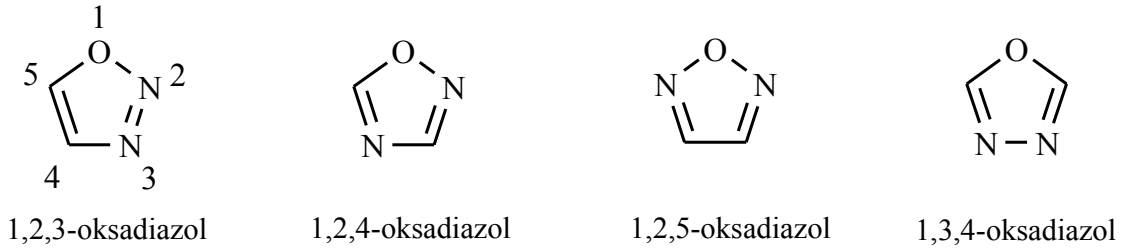
Literatüre göre rr-P3HT oksijene [167], neme [168] ve ışığa [169] karşı çok hassastır. OFET'ler, havada ve aydınlatma altında işlendiği zaman bu polimeri çok hızlı bir şekilde indirger. Bu yüzden en iyi cihazlar eldivenli kapalı deney odası içinde azot veya argon ortamında üretilir ve karanlıkta test edilir. Eğer çevre

şartları altında işlenirse, rr P3HT, oksijen tarafından hızlı bir şekilde tepkimeye girer. Bu ise malzemelerin iletkenliğini artırır ve cihazların performansını azaltır [170]. Fakat oksijenle etkileşmenin iyi bilinen etkileri tersine çevrilebilir ve yüksek, dinamik vakum altında transistörleri koruyarak OFET karakteristiklerini düzeltmek mümkündür. Tüm politiyofen ailesi için, oksijenle temas etkisi, nemin etkisi ve ışık duyarlılığı iyi bir şekilde kanıtlanmıştır. Birçok durumda, düzenli rr-P3HT filmlerinin kalitesini artırmak ve oluşturulan filmler için transistörün tüm performansını geliştirmek, tavlama ya da nötürleme [171,172] gibi imalat sonrası adımların konusudur.

Çok yakın zamanda, L. L. Chua ve arkadaşları [173], ayrıca rr P3HT nin, n kanal OFET'lerde aktif malzeme olarak kullanılabileceğini başarılı bir şekilde göstermişlerdir. Elektron mobilitelerinin $6 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ olduğu rapor edilmiştir. P3HT ambipolar yapısı, daha önce uçuş süresi (TOF) ölçümlerinde gözlenmesine rağmen, bu organik yarıiletkenin ne TOF da ne de OFET'lerde [174] anlamlı bir elektron mobilitesi elde edilememiştir. Birçok polimerik yarıiletkendeki şiddetli elektron tuzaklarının, SiO_2 yüzeyinde görülen hidroksil grupları ($-\text{OH}$) veya organik yarıiletkenlerin (poli (vinil-fenol)) (PVP) yüzeyinde görülen karboksil grupları ($-\text{COOH}$) ya da polimidlerin (PIs) vs. bir sonucu olduğu gösterilmiştir. Bu yüzden, yukarıda ifade edilen organik yarıiletkenlerin aktif katman olarak kullanıldığı OFET'lerde elektron mobilitelerini ölçmek için, onların yüzeyinde bu tuzak gruplarının (benzo siklo büten) (BCB) olmadığı dielektrikler kullanılmak zorundadır veya onlar etkisizleştirilmek zorundadır (yalıtkan ve organik yarıiletken arasındaki tampon katmanının uygulanmasıyla veya kendiliğinden oluşan tabakalar (SAM) aracılığıyla).

2.4.1.3. Oksadiazol ve trifenilen bileşikleri

Oksadiazoller organik bileşikler içerisinde heterosiklik aromatik bileşikler arasında yer alır ve $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2\text{O}$ genel formülüne sahiptir. Yapıdaki atomların birbirlerine farklı konumlarda bağlanabilmelerinden dolayı oksadiazoller dört farklı izomer olarak karşımıza çıkmaktadır.



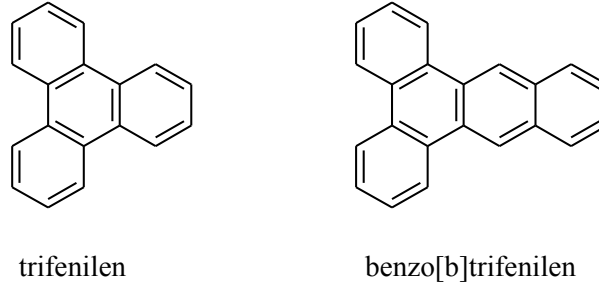
Şekil 2.27. Oksadiazole için dört farklı izomerin molekül yapıları [175,176].

Bu bileşikler genellikle yapıdaki karbon atomları üzerinden çeşitli organik gruplar ile türevlendirilebilmekte olup 1,2,3-oksadiazol izomeri normal şartlar altında kararsızdır ve başka bileşiklere dönüşebilmektedir [175]. Bu sebeple doğal ya da sentetik kaynaklı olarak ancak diğer üç izomer izole edilebilmektedir.

Doğal kaynaklı türevlere örnek olarak 1,2,4-oksadiazol grubu içeren bileşikler Carbone ve çalışma arkadaşları [176] tarafından deniz canlılarından elde edilmiştir. Aynı bileşikler daha sonra laboratuvar ortamında sentetik olarak da elde edilmiş olup [177,178] literatürde her bir izomer ve bu izomerlerin türevleri için çeşitli sentez yöntemleri geliştirilmiştir [179-181].

Literatür incelendiğinde oksadiazol grubu bileşiklerin sadece sentetik olarak önem taşımayıp ilginç fiziksel özelliklere sahip oldukları ve bu özelliklerinden faydalanılarak çeşitli alanlarda yaygın şekilde kullanıldıkları da görülmektedir. Örnek olarak özellikle 1,3,4-oksadiazol ve türevleri elektron ilgisi, yüksek fotoluminesans kuantum verimi, termal ve kimyasal kararlılığı gibi özelliklerinden dolayı OLED üretiminde kullanılan birkaç bileşik sınıfından birini oluşturmaktadır [182-186]. Ayrıca çeşitli uzun zincirli alkil grupları içeren oksadiazol türevlerinin diskotik sıvı kristal özelliğine sahip oldukları da literatürde rapor edilmiştir [187]. Özellikle son yıllardaki çalışmalarda oksadiazol içeren organik bileşikler OFET uygulamalarında yarıiletken olarak da etkin şekilde kullanılmaktadır. Chen ve grubu OFET cihazlarında ftalosiyanın içeren oksadiazol bileşiklerini kullanarak $1,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V.s}$ mobilite değerine ulaşmıştır. [188]. Bununla birlikte literatürde oksadiazol bazlı oligomer içeren bileşikler kullanılarak $2,44 \times 10^{-3}$ [189] ve $0,181$ [190] $\text{cm}^2/\text{V.s}$ mobilite değerlerinin yakalanabildiği çalışmalara da rastlanmaktadır. Çeşitli fiziksel ve elektriksel uygulamalarda kullanılan bir diğer bileşik ise trifenilen bileşiğidir ve bu bileşik

organik poliaromatik hidrokarbon bileşikleri içerisinde yer alan dört benzen halkasının birbirine kaynaşmış olduğu bir yapıya sahiptir. Ayrıca yapıda fazladan bir benzen halkasının bulunduğu türevleri ise benzo[b]trifenilen olarak adlandırılmaktadır.



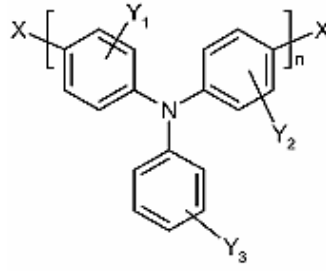
Şekil 2.28. Trifenilen ve benzo[b]trifenilenin molekül yapıları [191-193].

Literatürden trifenilen ile ilgili yapılmış olan çalışmalara bakıldığında bu tür bileşiklerin daha çok sıvı kristal [191], OLED [192], transistör [190] ve mikroelektronik [193] gibi alanlarda kullanıldığı görülmektedir. Benzer şekilde benzo[b]trifenilen bileşiğinin nitril türevleri fotoduyarlayıcı [194,195], poliaza türevleri ise elektrolüminesans özellik [196] göstermekte olup henüz herhangi bir transistör çalışması yapılmamıştır.

Bu çalışmada ise oldukça ilginç kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip oksadiazol ve benzo[b]trifenilen gruplarını aynı molekül üzerinde içeren bileşiklerin elde edilmesi ve yarıiletken olarak bu bileşiğin kullanıldığı OFET uygulamalarının gerçekleştirilmesi sağlanmıştır. Bu amaç için ilk olarak benzo[b]trifenilen-9-(5-fenil-1,3,4-oksadiazol-2-il)-14-karbonitril bileşiği üç kademeyle sentezlenmiş ve ardından ^1H NMR, ^{13}C NMR, FTIR ile elementel analiz yardımıyla yapısı aydınlatılmıştır.

2.4.1.4. Poli (triarilamin) (PTAA)

PTAA'lar, Manchester Avecia'da (şu an Merck UK'nin bir parçası) bir grup tarafından geliştirilen atmosferde kararlı sınıfa giren, amorf, *p* tipi yarıiletken polimerlerdir. Şekil 2.29, PTAA'nın moleküler yapısını gösterir.



Şekil 2.29. Poli(triarylamine)'in molekül yapısı [197].

Mobilite, iyonlaşma potansiyeli ve camsı geçiş gibi işlevselliklere olanak sağlayan yukarıdaki şekilde gösterilen PTAA'lar, pendant gruplarının yerini alan çok işe yarayan bileşiklerdir. Uçuş süresi ölçümlerinde (TOF), deşik mobilitesinin $10^{-2} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ olduğu gösterilmiştir [197].

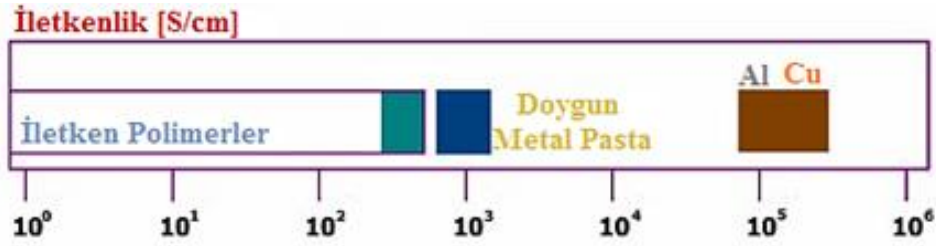
Avecia'daki grup, PTAA'lı OFET'in mobilitesinin, PTAA/kapı yalıtkanın arayüzeyinin polaritesine güçlü bir bağlılığının olduğunu bulmuştur ve bu mobilite, düşük polariteli yüzeylerde oldukça yüksektir [198]. Bu davranışın, amorf yarıiletkenlerde taşıma yapan Bassler taşıyıcı modelinde açıklanması, günümüzde polar yüzeylerde olduğu gibi yüksek seviyeli enerji düzensizliğe sahip malzemelerde mobilite azalmasını ifade eder. Amorf yarıiletkenler özellikle, cihaz performansında morfoloji etkilerinin izole edilmek zorunda olduğu durumlarda tercih edilir. Bu bakış açısından, PTAA'lar, OFET performansını engelleyen diğer faktörlerin belirlenmesinde mükemmel malzemelerdir.

2.4.2. İletken maddeler

Uygun iletken entegre devreleri üzerinde OFET'lerdeki üç kontağın (kaynak, Savak ve kapı) birbirleri arasındaki ilişkileri sağlamak önemlidir. İletken malzemeler, mekanik esneklik ve işlenebilirlik özelliklerinden dolayı en çok istenilen malzemelerdir.

Maalesef, Şekil 2.30'dan da görüldüğü gibi iletken polimerlerin geniş alanlar üzerindeki ara bağlantı çizgileri için hala istenen ($<10^3 \text{ S/cm}$) değerinden düşüktür. Bu yüzden, indiyum kalay oksit (ITO) veya metaller gibi inorganik

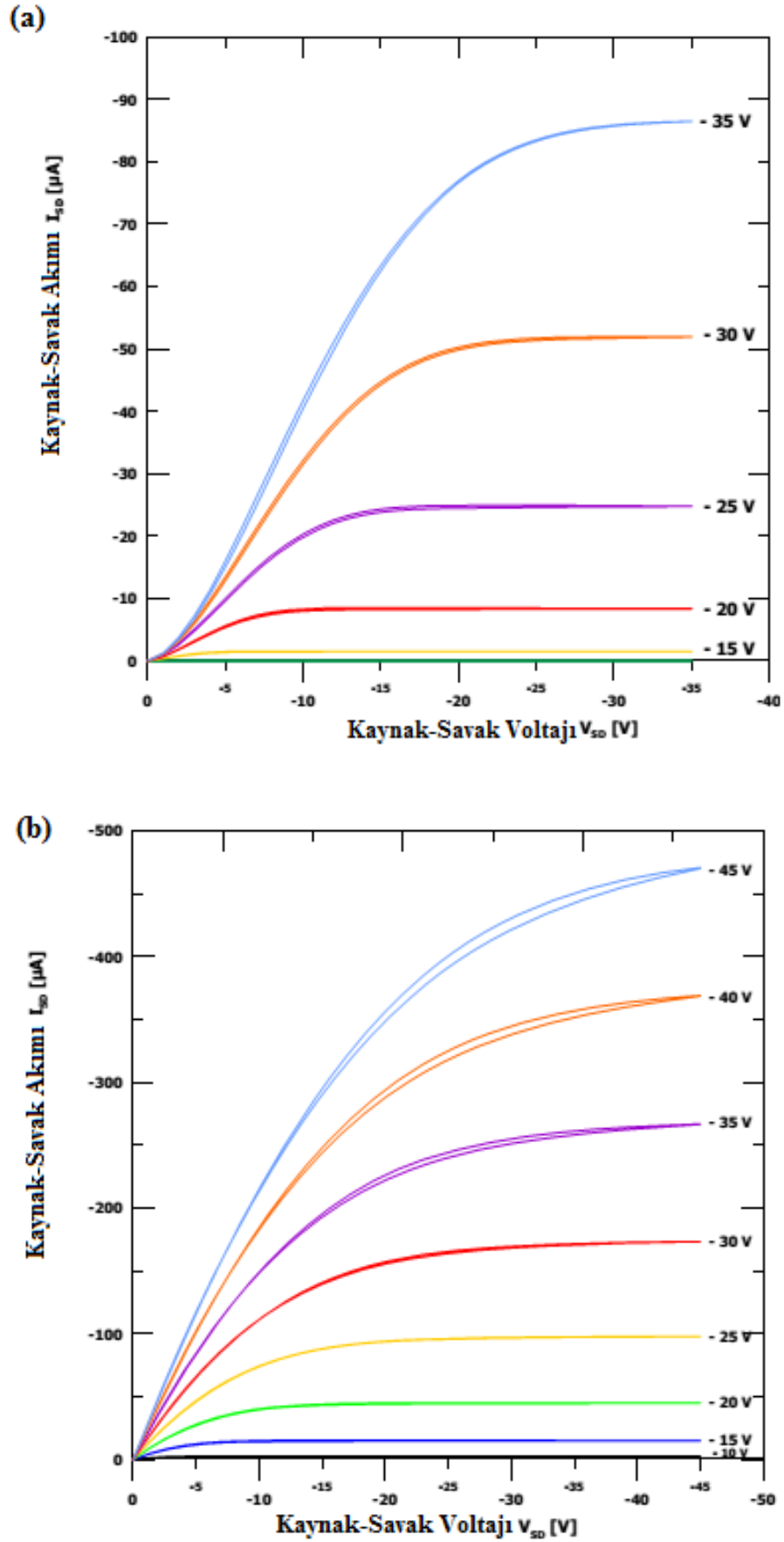
iletkenlerin, geniş alana sahip elektronik cihazlar için düşük maliyetli çözümün başlangıcı olacağı beklenmektedir.



Şekil 2.30. Farklı iletkenlerin iletkenlik değerlerinin karşılaştırması [77].

Aktif katman yapısı transistörün çalışma modunu (p veya n tipi kanal) tanımlar, bu nedenle kontaklar için uygun bir malzeme seçimi, yarıiletkenin tipi tarafından belirlenir. Daha önce organik TFT örneğinde açıklandığı gibi aktif katmanlı kontakların ideal olarak omik olması gerekir. Ancak, gerçek cihazlarda sıklıkla meydana geldiği gibi, farklı etkiler omik kontakların oluşmasını aksatabilir (metal arayüzey dipolü/yarıiletken yüzeyi, kontaklardaki yarıiletkenin farklı morfolojisi, elektrotların iş fonksiyonu vb. gibi faktörler). Bir örnek olarak, Şekil 2.31a/b de, kontak sınırlı bir OTFT'in ve "iyi" kontaklı bir OTFT'in çıkış karakteristikleri gösterilmiştir.

"Kötü" kontakların, cihazın performansı üzerine etkisi açıkça farkedilebilir. Bu cihazı iyi kantağa sahip cihazla karşılaştırmak için, cihazın çıkış akımları, önemli ölçüde düşürülebilir ve "iyi" kontakların olmadığı zamanda düşük voltajlı bölgede görünebilir bir eğrilik gözlenebilir. OFET'lerde çıkış akımının düşürülmesi, kaynağın enjeksiyon bariyerine bağlıdır (sırasıyla, p ve n tipi aktif katmanın HOMO (LUMO) ile kaynak iş fonksiyonu arasındaki uyumsuzluk [199,200]). Bu nedenle OFET'lerdeki omik "iyi" kontaklar, cihazın uygun çalışma şartları için hayati önem taşır.



Şekil 2.31. (a) Kötü, (b) iyi kontaklı bir OFET'in çıkış karakteristiği [199].

2.4.3. Yalıtkanlar

Son zamanlarda, birçok şirket ve farklı üniversitelerdeki birçok araştırma grubu, gelişmiş organik yarıiletkenlerin sentezi ve bu ürünlerin geliştirilmesi ve kontakların ayarlanmasına yönelik deneylere, OFET tasarımı ve üretim tekniklerine yoğunlaşmışlardır. Buna rağmen, yüksek performans, düşük maliyet ve esnek organik ince film transistörlere dayanan ticari uygulamalar, yüksek kaliteli dielektrik malzemelerin tanımlanması olmadan gerçekleştirilememiştir. OFET’lerde dielektrik katmanı için birçok potansiyel aday olmasına rağmen, onlardan çok azı ihtiyaç duyulan gereksinimleri karşılar.

Çok önemli yapılar, bir kapı yalıtkanının maksimum olası D_{Max} elektrik yerdeğiştirme vektörünü oluşturur. ϵ dielektrik sabiti, E_B elektrik azalma alanı ve d_i de yalıtkanın kalınlığı olmak üzere $C_i = \epsilon_0 \epsilon / d_i$ birim alan başına düşen kapasitans olmak üzere $D_{Max} = \epsilon_0 \epsilon E_B$ şeklinde ifade edilir. C_i sadece ϵ tarafından değil aynı zamanda, ince bir filmin elde edildiği minimum d_i kalınlığıyla da kontrol edilir ve böylece C_i malzeme özelliğini yansıttığı kadar kaplama sürecini de yansıtır.

Ek olarak, OFET kapı yalıtkanlarının organik elektronik cihazların özel taleplerini de karşılamak zorunda olması, son derece düşük maliyetlerde organik devre üretmek için duyulan gereksinimlerle yakından ilgilidir. OFET kapı yalıtkanlarının esnek (plastik) yüzeylerle tutarlı olması, üretimde maliyetli vakum adımlarından kaçınmak için çözümlenmeden kaplama yapmaya imkân sağlayacaktır. Fakat kullanılan çoğu organik yarıiletkenler, çözücülerde çözülerek kaplanması için uygun değildir.

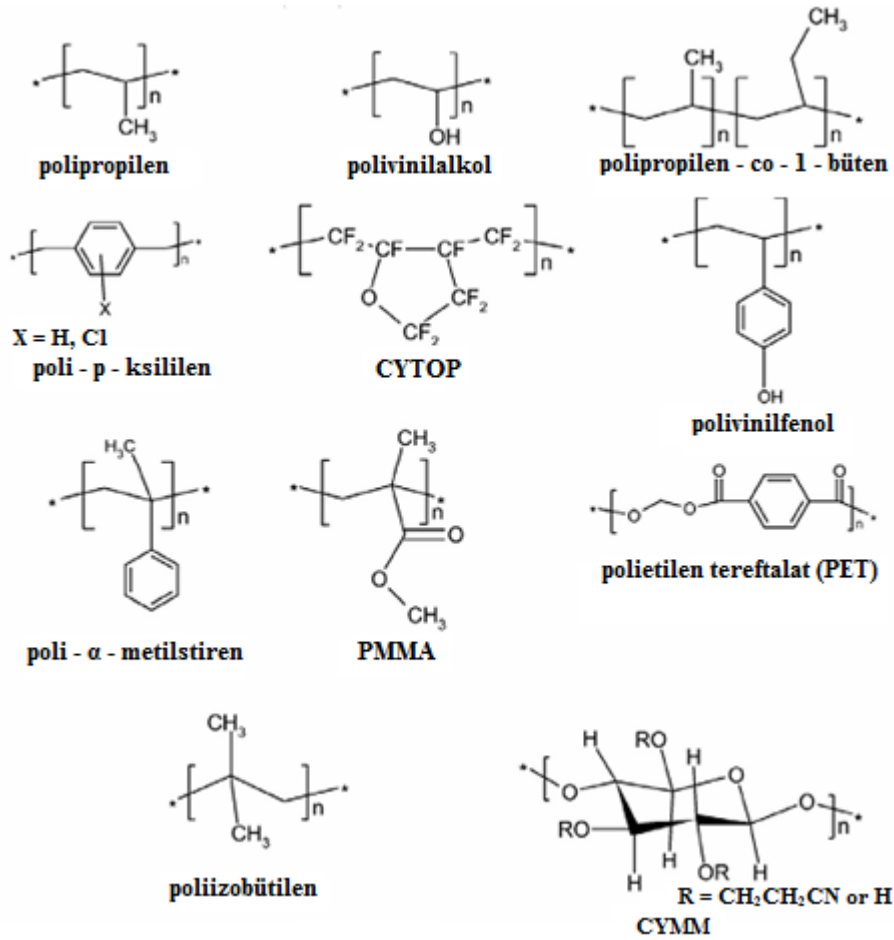
Ayrıca, dielektrik katman yüzeyinin özelliklerinin, OFET’lerin performansı üzerine derin bir etkiye sahip olduğu gösterilmiştir [201,202]. Amorf yarıiletkenler, yüksek polar (yüksek ϵ) yalıtkanlarla kaplandığı zaman enerji düzensizliği seviyesinin artmasından zarar görürken, (poli)kristal yarıiletkenler, yalıtkan

katmanın pürüzlülüğünden dolayı, aktif katmanın morfolojisinde olumsuz değişiklikler ortaya çıkartır [202]. Her iki durumda da, yapının tamamı etkilenir.

Bu yüzden, iyi çalışması istenen OFET için uygun bir yalıtkan seçimi kolay değildir. Genelde, yukarıda ifade edilen OFET'lerdeki kapı dielektrik katmanlarındaki problemler, düşürülmüş mobilite ve azaltılmış açma/kapama oranına sebep olduğu kadar son derece yüksek eşik voltajına ve altesik salınımına yol açar. Ayrıca, dielektrik katmanı, cihazların kararlılığını ve uzun ömürlü olmasını etkileyebilir.

İnorganik endüstrisinde en yaygın yalıtkan katman termal olarak büyütülebilen SiO_2 olup genellikle bir OFET yalıtkanı olarak da kullanılmaktadır [203]. Fakat SiO_2 'ler, esnek olmadığı için genelde performans ve ticari ulaşılabilirlik açısından tercih edilen bir yalıtkan türüdür. Yüksek işlem sıcaklıklarına ihtiyaç duyarlar, katmanların kalitesi sıklıkla işlem geçmişine bağlıdır. Ayrıca, kendi yüzeylerindeki sabit yükler ve hidroksil gruplarının ($-OH$) varlığından dolayı, organik yarıiletkenlerde tuzakları artırma özelliği gösterirler. Diğer bir problem ise, SiO_2 'nin nispeten düşük dielektrik sabitinden dolayı ($\epsilon = 3,9$), SiO_2 yalıtkanları, polimerlerden daha yüksek çıkış kapasitansı göstermezler.

SiO_2 dışında OFET'lerde, poli(vinil-fenol) (PVP) [204], poli(vinil-alkol) (PVA) [205], poli(metil-metakrilat) (PMMA) [206], benzen-siklo-büten BCB [173] ve Tablo 2.1'de kapı yalıtkanları olarak gösterilen diğer polimerler [207-209] gibi yalıtkanlar kolay işlenebilirlikleri, esnek olmaları ve dielektrik sabitinin kontrol edilebilirliği açısından sıklıkla tercih sebebidir. OFET'lerde SiO_2 gibi inorganik yalıtkanın yerine tercih edilen organik kapı yalıtkanları ve molekül yapıları Şekil 2.32'de gösterilmiştir.



Şekil 2.32. OFET’lerde kapı yalıtkanı olarak kullanılan organik polimerler [202].

Bu malzemeler su ve alkol gibi polar çözücülerde çözülebilir. Bu yüzden, sentetik bir metal (PEDOT/PSS veya Pani gibi) üzerine kolayca kaplama yapılabilir [11]. Fakat bu da çoğu organik yarıiletkenin polaritesi düşük çözücülerinde çözünmemesine neden olur. Bu durum, tamamen çözüldüğü işlenen tüm plastik elektronik devreler için gösterilmiştir [210,211]. Maalesef, çoğu polimer nispeten düşük dielektrik sabitine sahiptir ve oluşturulan filmin boşluklu olmaması açısından daha ince olmaya ihtiyacı vardır (tipik olarak $d_i > 100 \text{ nm}$). Yüksek kapı ve Savak voltajları uygulanmadıkça, C_i küçük ve Savak akımı düşük olacaktır. Son zamanlarda yüksek ϵ ’lu nano parçacıkları ile doldurulmuş polimerik yalıtkanların kullanımı gerçekleştirilmiş ve bu ise bazı gelişmelere öncülük yapmıştır [212].

Metal oksitler (Al_2O_3 [213], Gd_2O_3 [214], HfO_2 [215], Ta_2O_5 [216], vs), polimerlerden ve SiO_2 ’den daha yüksek ϵ değerlerine sahiptirler. Ancak,

buharlaştırma ve püskürtme gibi kaplama teknikleri çok pahalıdır ve sırasıyla vakumda veya saf gaz atmosferinde gerçekleştirilmeye ihtiyaçları vardır. Bu kaplama metotları, ucuz OFET üretimleriyle tutarlı değildir ve vakumda işlenmiş filmlerde, oluşturulan filmin boşluklu oluşmaması için daha kalın olmak zorundadırlar. Alternatif olarak, anodizasyon [217,218], sol jel [219], kimyasal buhar kaplama (CVD) [220], atomik katmanlı kimyasal buhar kaplama (ALCVD) [221], gaz fazlı oksit kaplama (GPO) [222] ve fiziksel buhar kaplama (PVD) ve diğer metotlar [223] aracılığıyla yüksek kaliteli metal oksit katmanları elde etmek için birçok girişim vardır. Bunlar arasında anodizasyonla elde edilmiş metal oksitler, düşük maliyetli plastik elektronik cihazlar için en uygun dielektrik katsayılarına sahiptir [224].

Tablo 2.1. OFET’lerde kapı yalıtkanı olarak en yaygın şekilde kullanılan organik ve inorganik dielektrik malzemeler [207-209].

	Dielektrik Madde	Kısaltması	Dielektrik Sabiti ϵ
Organik	Polipropilen	PP	1,5
	Perfloropolimer	CYTOP™	2,1
	Poliisobütilen	PIB	2,3
	poli(α metilstiren)	PAMS	2,5
	Benzosiklobüten	BCB	2,5
	Poli-p-ksilen	PPX	2,6
	Poliimid	PI	2,8
	polietilen tereftalat	PET	3
	Parilen-C	PC	3,2
	Poli(metilmetakrilat)	PMMA	3,5
	Poli(vinil fenol)	PVP	4,5
	Poli(vinil alkol)	PVA	5....8
	Siyanoetilpullulan	CYEPL	10....18
	İnorganik	Silisyum dioksit	SiO ₂
Alüminyum oksit		Al ₂ O ₃	9,9
Gadolinyum oksit		Gd ₂ O ₃	10
Hafniyum dioksit		HfO ₂	25
Zirkonyum dioksit		ZrO ₂	25
Tantalum oksit		Ta ₂ O ₅	26
Niobyum oksit		Nb ₂ O ₅	40
Tungsten oksit		WO ₃	42
Titanyum dioksit		TiO ₂	120

Pratik OFET cihazlarına doğru ilerlenen yolda arta kalan en büyük problem, günümüz cihazlarının çalışmak için daha yüksek voltaj gerektirmeleridir. Buna

karşın tipik bir düşük uç (low-end) uygulamasında mevcut voltaj çok düşük olacaktır. Bu nedenle, yüksek yoğunluklu entegre devrelerin (esnek aktif matris ekranlar (AMD) veya akıllı kart ve işaretler gibi) endüstriyel üretimi ve geliştirilmesi, “düşük voltajlı OFET” problemi çözülene kadar başlayamayabilir. Karşılaştırma için, son zamanlarda elde edilen OLED’lerin 5-10 V aralığında çalışması [225], buna karşın tipik OFET’lerin 30-50 V’yi aşması verilebilir [226].

OFET’lerin daha düşük çalışma voltajında çalışması için temel mesele, V_{th} eşik voltajının ve altesik S salınımının azaltılmasıdır. Her iki transistör parametresi yalıtkan/yarıiletken arayüzdeki tuzakların varlığı ve yarıiletken film oluşumu ile belirlenir. Bu, yüksek bir C_i kapasitansının tanımlanması veya özellikle dielektrik yüzeylerde aktif katmanın morfolojisinin geliştirilmesi sayesinde gerçekleştirilebilir. Yüksek C_i , daha düşük voltajlı tuzakların doldurulması ile yük taşıyıcıların aynı oranda artması anlamına gelir. Bununla birlikte yarıiletken filmin moleküler dizilişinin düzgün olması, arayüzey ve ayrıca malzemenin filmdeki tuzakların miktarının önemli ölçüde daha düşük olmasına olanak sağlar. Ek olarak, bir OFET’in çalışma voltajı V_0 ve çıkış akımı I_{SD} , C_i ile ilişkilidir. Böyle bir durumda, yüksek kapasitans olması beklenir:

$$V_{GS} \sim \frac{1}{C_i} \sim \frac{d_i}{\varepsilon} \quad (2.21)$$

ve

$$I_{SD} \sim C_i \mu \quad (2.22)$$

Burada, d_i yalıtkan kalınlığını, ε yalıtkanın dielektrik sabitini, C_i yalıtkan katmanın birim alan başına düşen kapasitansını ve μ de alan etkili mobilitayı gösterir.

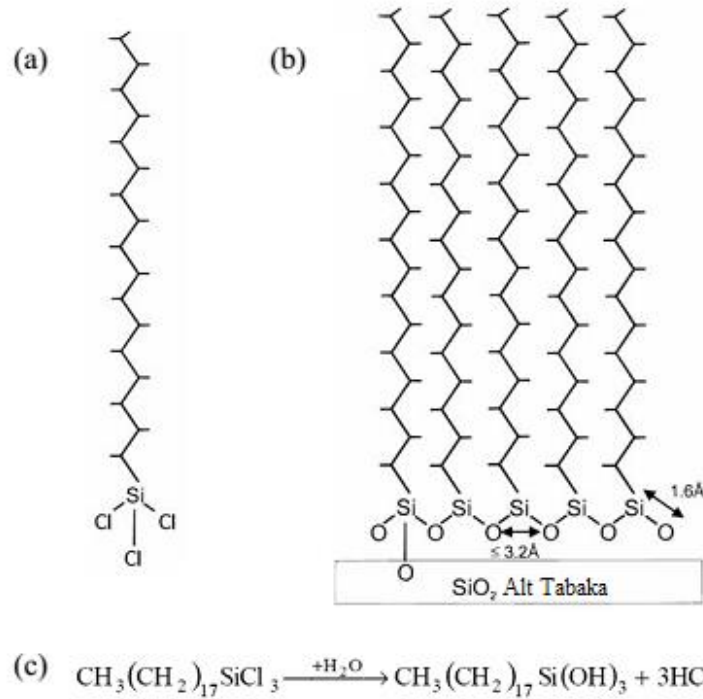
OFET’lerde yüksek kapasitansın avantajları, Dimitriakopoulos ve arkadaşları tarafından BZT bazlı pentasen cihazları örneği üzerinde gösterilmiştir [14]. IBM grubu, kendi cihazlarının nispeten düşük çıkış voltajı $V_{GS} < 5 V$ ’de, mobilitenin önemli bir ölçüde artışını gözlemlemişlerdir. Bu durumu yalıtkan/yarıiletken arayüzeyde taşıyıcı konsantrasyonunun daha yüksek olmasına atfetmişlerdir.

Fakat son derece geniş kapasitans bazen organik transistörlerin operasyonunu engelleyebilir. Völkek ve arkadaşları [227], yerleşmiş (tuzak) band içi durumların birleşmesiyle oluşmuş pentasen transistörlerde alan bağımlı mobilitayı araştırarak, bu ilginç etkiye bir açıklama getirmişlerdir. Çıkış voltajının, genişletilmiş durumlarda (bant benzeri) olduğu kadar yerleşmiş durumlarda da yükü indüklediğini ifade etmişlerdir. Sonuç olarak, yarıiletken/dielektrik arayüzeylerde etkili mobil yük konsantrasyonu azaltılmıştır ve bu bağlamda doygunluk akımı azalmıştır. Bu yüzden, eğer yüksek I_{SD} akımları elde edilmek isteniyorsa C_i ile μ arasındaki en uygun denge bulunmak zorundadır.

Yüksek kapasitans, ya bir yalıtkanın minimum kalınlığının ya da yüksek ϵ dielektrik sabitinin tanımlanması aracılığıyla elde edilebilir. Ancak, d_i 'yi azaltma ve ϵ artırma, bazı pratik problemleri beraberinde getirir: ince ve kırılğan bir dielektrik, yalıtkan katman içinden geçen kaçak akımlarının artmasına neden olur ve sonuç olarak güç tüketimi artar ve cihazın ömrü kısalmır. Buna karşın polar (yüksek ϵ) yalıtkanlar, genellikle tuzakların artmasına neden olur ve organik yarıiletken/yalıtkan arayüzeylerde istenmeyen etkiler göstererek, OFET'lerde yük taşıyıcılarının düşük alan etkili mobilitesine neden olduğu kadar, V_{th} eşik voltajı ve S ters alteşik eğiminin artmasına da sebep olurlar [202,228].

Bu yüzden, organik transistörlerin yüksek performansını korumak için, dielektrik ve aktif katmanlar arasındaki ilave tabakalar, düşük ϵ 'a sahip yalıtkanlar gibi tanımlanmışlardır [229,230]. Genelde, yalıtkanların yüzeyde büyütülmesi, kendiliğinden oluşan tek katmanların (SAMs) uygulamasını veya koruyucu katmanların birleşimini içerir [231,232]. n oktadesiltri-klorosilan (OTS) gibi silanların, kendiliğinden oluşan tek katman (SAM) oluşturmak için tüm metal oksitler ve SiO_2 yüzeylerinde, OH grupları ile reaksiyona girebildiği bulunmuştur [233-235]. Oksijen plazma işleminden sonra, OTS başarılı bir şekilde, polimer yüzeylerine uygulanmıştır [236]. Şekil 2.33, SiO_2 yüzeylerinde oluşan bir alkilsilan SAM yapısı örneğini ve OTS'nin yüzey hidrolizi veya filmi için kimyasal reaksiyonunu gösterir. Silanizasyon, daha az polar arayüzeylere uygulanması bakımından ve sırasıyla (poli)kristal ve amorf malzeme ile

kullanıldığında, daha düzenli dizilmiş olması ve enerji düzensizliğinden kısmi koruma sağlaması açısından, tüm OFET performanslarının artışına neden olur. Ayrıca, SAMs düzgün daha az pürüzlü yüzeyler olabilir ve çok ince yalıtkan katmanlar üzerinde, istenmeyen kaçak akımları azaltır [231].



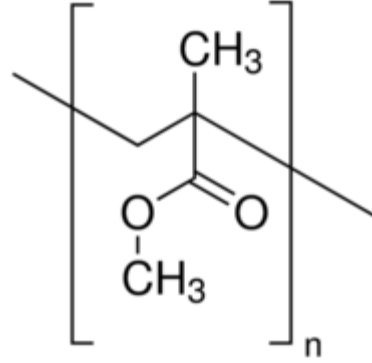
Şekil 2.33. (a) n oktadesilrklorosilan (OTS)'nin kimyasal yapısı, (b) SiO₂ üzerine oluşturulan bir SAM yapısı, (c) OTS'nin hacim veya yüzeyi için kimyasal reaksiyon [237].

Bu tez çalışmasında litografik yöntemle üretilen OFET cihazı için kapı yalıtkanı olarak organik bir polimer olan PMMA kullanılmıştır PMMA sigma aldrich'den ticari olarak alınmış ve molekül ağırlığı 120000 g/mol'dur. OFET'lerde genel olarak birçok polimerik yalıtkan kullanıldığı için bu kısmın devamında bu yalıtkan malzemelerden sadece PMMA ile ilgili bilgi verilecektir.

2.4.3.1. Poli (metil metakrilat) (PMMA)

OFET içeren birçok polimer elektronik cihaz, mekanik olarak esnek kapı dielektrik katmanlarına ihtiyaç duyarlar. Maalesef, inorganik dielektrik filmler yüksek kaplama sıcaklıklarından ve mekanik esneklik yoksunluğundan olumsuz etkilenirler. Polimer kapı dielektrik malzemeleri, döndürmeli kaplama, püskürtmeli kaplama veya vakumlu kaplama gibi kaplama teknikleri ile kolayca kaplanabilir ve çok iyi şekil alır. PMMA, çeşitli polimerizasyon mekanizmaları ile

sentezlenen sentetik bir reçinedir. Bu polimerizasyon mekanizmaları arasında en yaygın olanı, metil metakrilat (MMA) monomerinin serbest radikal polimerizasyonudur [238,239].



Şekil 3.34. PMMA'nın molekül yapısı [238].

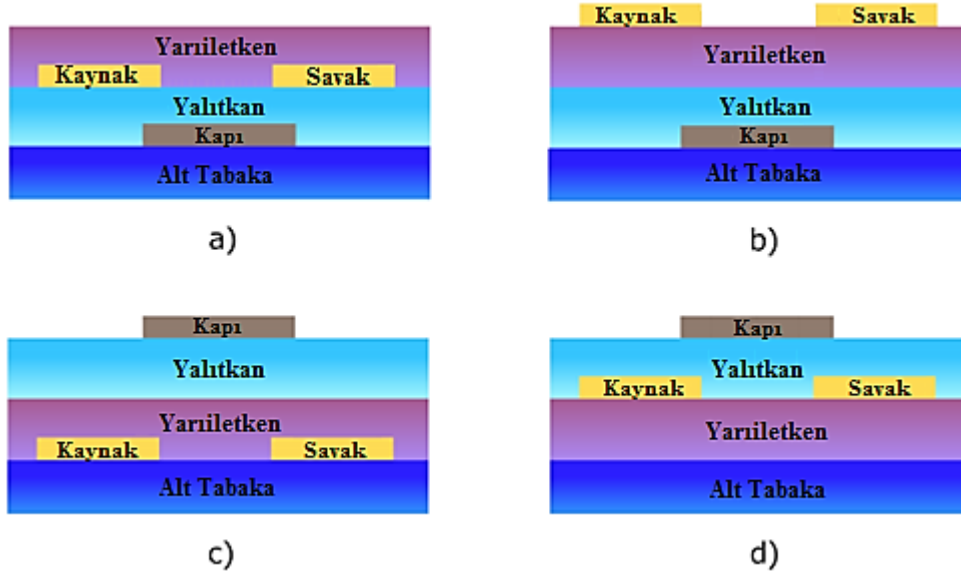
PMMA'nın, son derece yüksek elektriksel özdirenge ($> 2 \times 10^{15} \Omega cm$), iyi dielektrik özelliğe (10 kHz'de 3,6-5,1) [240] ve yüksek erime noktasına (230°C) sahip olduğu bildirilmiştir. Bu özellikler, onu polimer ailesinde en iyi dielektrik katsayısına sahip bir malzeme haline getirir. PMMA, inorganik asitlere ve alkalilere karşı yüksek direnç gösterir. Ayrıca, yeniden üretilebilme özelliğine sahiptir ve bozunmaya karşı kararlıdır. Bununla birlikte küçük kaçak akımı, yüksek parçalanma potansiyeli, termal ve mekanik kararlılık gösterir. Duruma bağlı olarak, PMMA çözeltisi hazırlamak için, anizol, klorobenzen ve etil asetat gibi çözücülerden uygun bir çözücü seçebiliriz [239]. Çözelti, döndürmeli kaplama gibi çeşitli kaplama metotları ile kaplanabilir ve sonrasında oluşan film içinde kalan çözücü uygun bir sıcaklıkta buharlaştırılmalıdır..

BÖLÜM 3. OFET ÜRETİMİ

OFET üretiminin, vakum kaplama ve çözelti tabanlı kaplama olmak üzere iki temel metodu vardır. Vakum kaplama ile üretiminde, ilk olarak, çok yüksek veya ultra yüksek bir vakum odasında azaltılan basınç altında organik yarıiletken bir malzemenin veya OFET’lerde kontak olarak kaplanan metalin ısıtılması gerekir. Küçük moleküllerin düşük ağırlıklarının onları kolay buharlaşabilir hale getirmesinden dolayı, bu teknik genellikle küçük moleküllere ve çözelti olarak hazırlanamayan metallere uygulanabilir. Ayrıca, organik malzemeleri vakumla buharlaştırma girişimleri, yüksek sıcaklıklarda parçalayarak organik malzemeleri ayrıştırmayı hedefler. Bu teknik, filmin saflığının ve kalınlığının kolay kontrolü açısından avantajlıdır. Yüzeyin sıcaklığının ve kaplama oranının tam kontrolü de oldukça düzenli filmler için bu teknik sayesinde mümkün olabilir [132]. Vakumlu kaplama sayesinde özellikle pentasen ile önemli başarılar gerçekleştirilmiştir. Bu yolla yapılan üretimlerde, ilk organik yarıiletkenin mobilitesi $0,1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ’den daha büyük bir değere ulaşmıştır [241] ve vakum buharlaştırma ile o yarıiletkenin, daha yüksek mobilite ve mükemmel kristalik özellik gösteren küçük molekül olarak kullanıldığı görülmüştür. [242,243]. Vakum buharlaştırmalı malzemeler ile böyle umut verici bir çalışma, $17,2 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ kadar yüksek mobilite gösteren günümüz çalışmalarına öncülük etmiştir [244]. Bu yüzden, çözelti tabanlı kaplama ile organik filmlerin oluşturulmasına yönelik çalışmalara yoğunlaşmıştır. Bu tezde kullanılan organik malzemeler, çözelti tabanlı kaplamanın bilinen avantajlarından dolayı çözülebilir organik yarıiletken malzemelerden seçilmiştir. Ancak yalıtkan katman olarak tek bir cihazda SiO_2 kullanılmıştır.

Çözelti tabanlı kaplama işlemi, organik yarıiletkenlerin en çok umut verdiği, esnek yüzeyleri ve geniş alanları kaplamayı sağlayan kolay yollardan biridir.

Cihazların üretiminin, spin kaplama, damla kaplama, baskı veya birçok sayıdaki kaplama teknikleri sayesinde gerçekleştirilmesi, kesme kaplama [245] ve hava dokuma [246] gibi tekniklerin gelişmesine yol açmıştır. Damla kaplama ve baskı teknikleri rulodan ruloya işleminin öncüsü iken, özellikle spin kaplama sayesinde çok homojen filmler elde edilebilir. Çözelti tabanlı kaplama işleminin organik yarıiletkenin çözülebilir olmasını gerektirmesi özellikle küçük moleküllere uygulamasını zorlaştırır. Ancak, moleküllere çözülemez bileşiklerin aksine çözülebilir grupların eklenmesiyle problemin üstesinden gelinebilir. Bu metot, pentasenin çözülebilir bir uzantısı olan TIPS pentasen gibi malzemeler ile bazı başarılar sağlamıştır [247]. Farklı üretim avantajlarından dolayı çözelti tabanlı kaplama işlemi ile üretilen OFET'in en yüksek mobilite performansı sağlaması dikkatleri bu metodun üzerine çekmiştir [248]. Temelde iki farklı üretim metodu olmasına rağmen, OFET'lerin büyük çoğunluğu genellikle benzer dört temel cihaz mimarisini paylaşır (Şekil 3.1). Şekil 3.1 (a) ve (c)'de alt kontak cihazları (BC), genellikle dielektrik üzerine veya alttaş üzerine kaynak Savak elektrotlarının litografisi veya gölge maskesi tekniği kullanılarak kaplanması yoluyla üretilir. Organik yarıiletken doğrudan, kaynak Savak elektrotlarının üstüne kaplanır ve elektrotların arasındaki boşluk (kanal) doldurulur. Şekil 3.1 (a)'daki alt kapı/alt kontak (BGBC) üretimi, özellikle geniş uygulamaları ve üretim kolaylığı nedeniyle uygundur. Yarıiletken kaplandıktan sonra hiç işlem adımı olmadığı gibi, organik malzeme, doğrudan kaynak Savak elektrotlarının üzerine basılabilir veya spin kaplama yapılabilir. Ancak, BGBC cihazlarındaki kontaklar, iletken kanal ile birlikte aynı düzlemedir ve kanaldaki organik yarıiletkenin moleküler dizilimi bu geometriden etkilenebilir. Şekil 3.1 (c)'deki üst kapı/alt kontak (TGBC) konfigürasyonları, dielektrik ile kanalı üst arayüzeye taşıyarak bu zorlukları önler. Fakat yarıiletkene zarar vermeden uygulaması kolay olan uygun bir yalıtkan malzeme gerektirir. Şekil 3.1 (b) ve (d)'deki üst kontak konfigürasyonları organik ince filmi çevresel etkilerden koruyabilir ancak bir organik filmin yüzeyi üstündeki buharlaştırılmış metal kontaklar organik filme ciddi bir şekilde zarar verebilir. Bu durumda tuzaklar, vakum ayarları ile ortaya çıkan serbest radikaller ile ifade edilir ve ısıtma kaplama yüzeyleri etkilemeyi hızlandırır [72].



Şekil 3.1. (a) Alt kapı/alt kontak (BGBC), (b) alt kapı/üst kontak (BGTC), (c) üst kapı/alt kontak (TGBC) ve (d) üst kapı/üst kontak (TGTC) [64].

Isıl kaplama ile elde edilen termal yük, moleküllerin süblimleşmesine ve organik yarıiletken yüzeylerde morfolojik zararlara yol açabilir [249]. Bu durum, Şekil 3.1 (d)'de görülen üst kapı /üst kontak cihazlarda görülür. Çünkü organik yarıiletken ince film yüzeyi alttaş üzerinde durmakta ve dolayısıyla hem kaynak Savak elektrotlarının buharlaştırılması sırasında hem de kapı elektrotunun buharlaştırılması sırasında organik yarıiletken malzeme ısıl işlemden etkilenmektedir. Bu üretim metotları ve mimariler, sıklıkla belirli bir üretim tekniği ile hazırlanabilen bazı yarıiletkenlerin özelliklerine uyum sağlamak için seçilir. Önceki bölümde ifade edildiği gibi, seçilen yarıiletkenin kaplama işlemi ve mimarisinin dışında, dielektrikler, kontaklar ve yüzey davranışları da cihazın performansı üzerinde geniş bir etkiye sahiptir. Cihazlar optimize edilmek istendiğinde ve özellikle organik yarıiletkenlerin karakteristiklerinin avantajlarından yararlanılmak istendiğinde, tüm bu düşünceler göz önüne alınmak zorundadır.

3.1. Vakum Buhar Kaplama Ünitesi

Vakum buhar kaplama, vakum dirençli ısıtma prensibi ile metalik veya metalik olmayan (plastik, cam, seramik) bir alttaş üzerine metalik ya da kimyasal malzeme katmanının ince film olarak kaplanması için kullanılan bir tekniktir. Bu

teknik katı bir yüzeyde çok düşük basınçta atomdan atoma veya molekülden moleküle katmanların kaplanması sürecidir. Tipik olarak vakum işlemleri birkaç nanometreden binlerce nanometre aralığında kalınlığa sahip film kalınlıklarının oluşturulmasında kullanılır. Vakumda buharlaştırma genellikle $1,33 \times 10^{-5}$ mbar ile $1,33 \times 10^{-9}$ mbar aralığında meydana gelir.

Malzemenin buharlaştırılması, spiral tel şeklindeki bir tungsten bobininin içinde meydana gelir. Tungsten metalinin seçilme sebebi, onun iyi bir öz dirence ($52,8 \times 10^{-9} \Omega.m$) ve yüksek erime noktasına ($3380^\circ C$) sahip olmasıdır. Telden yüksek akım geçişi ile sıcaklığın, test malzemesinin buharlaşması için gerekli olan noktaya kadar yükselmesi sağlanır. Test malzemesinin buharlaşma süreci sonucundaki buhar vakum içinde üretilir ve yine vakum içinde yayılır. Bu test malzemesi, bir kaynaktan atomlara veya atom gruplarına (molekül parçalarına, gruplara) ayrılır. Bu buhar, vakum çevresinde yayılır ve kaplanacak alttaşın alt tarafında yoğunlaşır. Vakum buhar kaplama ünitesinin görünümü Şekil 3.2’de verilmiştir.

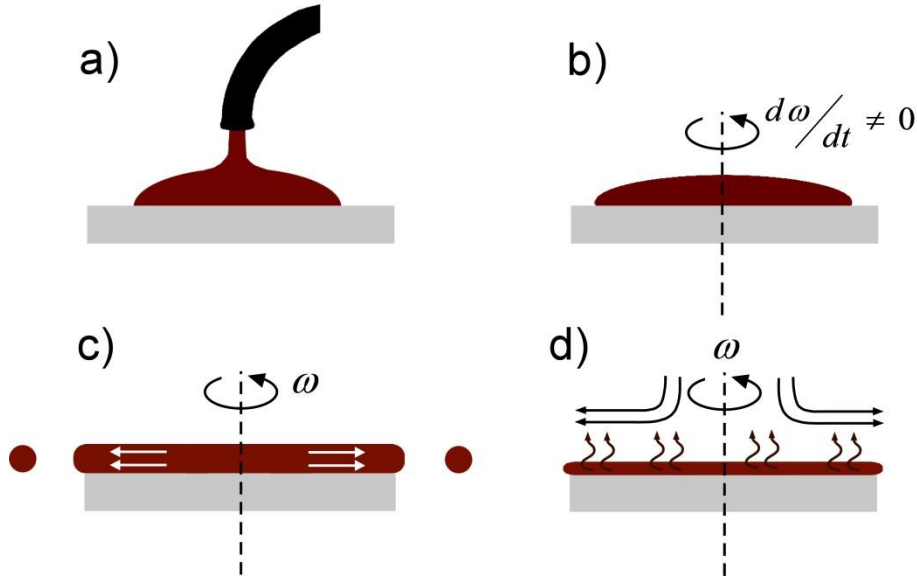


Şekil 3.2. Vakum buhar kaplama ünitesinin şeması.

Buharlaştırılacak malzemeden, kabın duvarlarından ve entegre olmuş donanımdan ve buharlaşacak nesnelere gaz çıkışı olacağından dolayı, buharlaşma işleminin başladığı noktadaki basınç, buhar kaplama süresince basınç sürekli artacağı için çok düşük olmalıdır. Yüksek saflıktaki filmler, yüksek saflıktaki kaynak malzemelerle kaplanabilir ve buharlaşacak kaynak malzeme herhangi bir şekil ve saflıkta bir katı olabilir.

3.2. Döndürmeli Kaplama Ünitesi

Döndürmeli kaplama, onlarca yıldır ince film uygulamalarında sıklıkla tercih edilen bir yöntem olarak kullanılmaktadır. Çoğunlukla, organik malzemelerin türdeş kaplamalarını yapmak ve düz bir yüzeyde parçacıklı maddeyi yaymak için kullanılır. Bu kaplama işlemi, alt tabakanın merkezi üzerine sıvı bir maddenin küçük bir damlasıyla kaplanmasını ve alt tabakanın sıvı maddeye bağlı olarak hızlı bir şekilde döndürülmesini içerir. Merkezci ivme, çözeltinin çoğunun zamanla alt tabakanın kenarlarına yayılması ile alt tabaka yüzeyinde malzemenin ince film olarak oluşmasına neden olacaktır. Son film kalınlığı ve diğer özellikler sıvı malzemenin yapısına ve dönme işlemi parametrelerine (viskosite, döndürme hızı, katı yüzdesi, yüzey gerilmesi vb.) bağlı olacaktır. Dönen ünitenin alt kısmında, örnek tutturma tertibatının altında bir vakum kanalı vardır ve bu vakum, istenmeyen rasgele salınımı minimize ederek sistemin bir parçası haline gelir. Son dönme hızı, ivme ve vakum isi gibi faktörler kaplanan filmin özelliklerini etkiler. Döndürmeli kaplamadaki en önemli faktörlerden bir tanesi yinelenebilirliktir. Döndürmeli bir kaplama işlemindeki parametrelerdeki önemsiz değişiklikler, kaplanan filmde etkili değişikliklere neden olur. Çözeltinin yüzeye dağılımının en yaygın iki metodu statik ve dinamik dağılımdır. Statik dağılım, statik durumdaki alt tabakanın merkezinin yanında veya üzerinde küçük bir sıvı birikintisinin basit bir şekilde büyümesidir. Bu, sıvının viskositesine ve kaplanan alt tabakanın boyutuna bağlı olarak 1 cc'den 10 cc aralığına kadar değişebilir. Dinamik dağılım ise alt katmanın düşük hızda döndüğü andaki dağılım işlemidir. Döndürmeli kaplama ünitesinin çalışma prensibini gösteren şema Şekil 3.3'de verilmiştir.



Şekil 3.3. Döndürmeli kaplama sisteminin şeması [64].

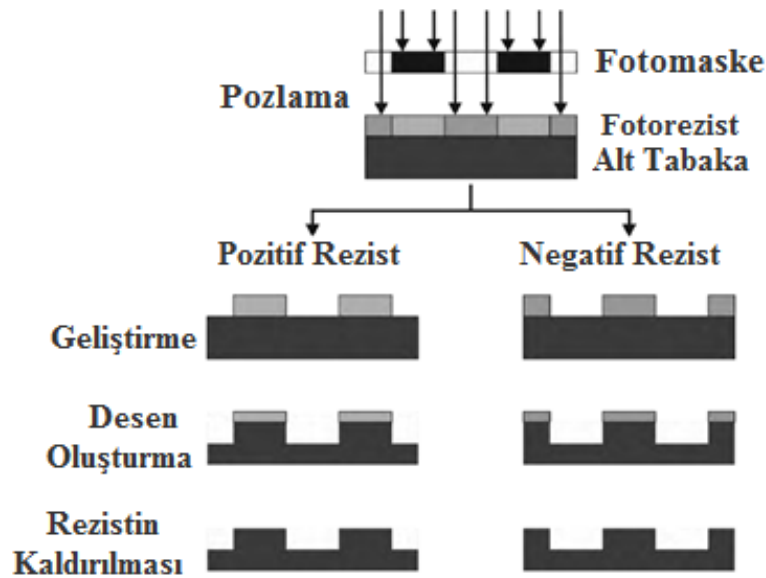
Bu işlem boyunca, yaklaşık olarak 500 rpm civarında bir hız kullanılır fakat bu duruma göre değişir. Bu işlem sıvının alt tabaka üzerine yayılmasını sağlar ve daha az çözelti malzemesi israfına neden olur. Çünkü genelde alt tabakanın tüm yüzeyini ıslamak için kaplamaya gerek yoktur. Bu, özellikle, sıvı veya alt tabakanın kendi kendine ıslanma özelliği zayıf olduğunda, avantajlı bir metottur ve farklı şekillenebilen ince filmler çıkartabilir. Dağılım adımından sonra, ince sıvının istenen son kalınlığına yaklaşması için nispeten yüksek hıza ivmelenmek gerekmektedir. Bu adım, test malzemesine bağlı olarak 10 saniyeden daha fazla zaman alabilir. Seçilen bu adım için zaman ve dönme hızı kombinasyonu genellikle son film kalınlığını tanımlar.

3.3. Fotolitografi

Fotolitografi (ve onun türevleri), yarıiletken endüstrisinin ana işleniş tekniğidir. Bu tekniğin, Moore's yasasını yerine getirmek için minimum boyut özelliğini azaltmak için tahmin edilenden daha elverişli olduğu ispatlanmıştır. 1960'lardan 1980'lerin ortasına kadar, civa buharlı ampuller ışık kaynağı olarak kullanılmıştır. Bu ampuller, 436 nm (g doğrusu), 405 nm (h doğrusu) ve 365 nm (i doğrusu) şeklinde olmak üzere birçok güçlü piklere sahip geniş bir spektruma karşılık gelen ışık üretir. Işık süzgeçleri, fotoreziste en uygun olan gerekli özel spektrumun doğru seçilmesini sağlarlar. Yarıiletken endüstrisinde daha yoğun ve daha hızlı

çiplerin üretilmesi, 1982 yılında eksimer lazer litografisinin IBM’de Kanti Jain tarafından uygulanmasıyla gerçekleştirilmiştir [250,251]. Bu uygulama ile günümüz dünyasında mikro elektronik cihazların esas üretiminde kullanılan, adım motorların ve tarayıcıların uygulamasına başlanmıştır. Günümüzde yarıiletken endüstrisi için bir litografi sistemi olan ultraviyole NXE:3100 litografi aleti yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu alet, bu teknik ile 13,5 nm dalga boyu teknolojisinde ve 16 nm çözünürlükte fotodesen işleme kapasitesine sahiptir [252]. Fotolitografinin kısıtlamaları, gelişimleri ve temel prensibinin ana hatları aşağıda tanımlanmıştır. Bundan sonra, bu teknolojinin ve türevlerinin çok ince esnek metal levhaya taşınmasının temel zorluklarından bahsedilmiştir.

Fotolitografide desenler, maske yoluyla bir alt tabaka üzerine bir fotosensitif verniğin (yani fotorezist) ince bir katmanının pozlanması yoluyla elde edilir. Fotomaske genellikle camdan ve tipik olarak ışık engelli katman halinde ince bir kromdan yapılır. Işığa maruz kalma, ışığa duyarlı malzemede kimyasal bir değişikliğe ve gelişmiş bir çözeltideki çözünürlüğünün değişmesine neden olur. Maruz kalan bölgede pozitif rezistli koyuluk ve maruz kalmamış bölgede negatif rezistli koyuluk, alt tabakanın üzerindeki fotomaskenin üç boyutlu şekli ve ters çevrilmiş şekli sayesinde ortadan kaldırılabilir. Şekil 3.4’de gösterildiği gibi desenli fotomaske, aşındırma maskesi olarak alt tabakanın özelliklerini ifade etmek için son işlem adımında kullanılabilir.



Şekil 3.4. Pozitif ve negatif tonlu fotorezist için litografik sürecin şeması [252].

Fotolitografide bir takım sınırlamalar vardır. Rayleigh denklemi ile verilen (denklem 3.1) minimal çözünürlük R (yani kritik boyut CD), Rayleigh κ_1 çözünürlük katsayısı ve lens sisteminden θ açısal açıklığı ile ayrılan ortamın n kırılma indisi ile belirlenen, görülebilir ışık veya UV ışığın, vakumda λ_0 dalga boyuna kırınmasını kısıtlar. Burada $n \cdot \sin\theta$ parametresi görüntü sisteminin sayısal açıklığı (NA) olarak da bilinir ve κ_1 çarpanı; ışıklandırma şartları ile maske teknolojisi ve tekli poz optik litografi için 0.25'den daha düşük limite sahip fotorezist kapasitesi ile belirlenen sürece bağlı bir parametredir [253].

$$R = \frac{\kappa_1 \lambda_0}{n \cdot \sin\theta} \quad (3.1)$$

Optik litografinin çözünürlük kısıtlaması, maruz kalınan dalga boyunu azaltarak ve optik sistemlerde ışığın geçmesine izin veren açıklığı arttırarak, sürekli bir şekilde geliştirilmektedir. Koyu ve aşırı UV [254], x-ışınları [255] ve daldırma litografisi [253,256] gibi en yüksek kalitedeki optik litografi teknikleri, çözünürlük kısıtlamasını düşük mikrometre seviyelerine ve alt tabaka üzerinde 10 nm seviyesine kadar geliştirmiştir.

Esnek alt tabakalar üzerinde, fotolitografi, sadece kapı veya kaynak Savak terminalleri [257,258] gibi büyük mikrometre özellikteki desen modeli için değil aynı zamanda yarıiletkenin düzenli bir şekilde fotolitografi ile modellenmesinde de [48] sıklıkla kullanılır. Esnek tüm polimer FET'ler, iletken olmayan polimerlerin derin bir UV ışığında rasgele pozlanması yoluyla veya bir fotomaske kullanarak fotobaşlatıcı ile bir iletken polimer karışımının koyu bir UV radyasyonuna maruz bırakılması yoluyla üretilir [210]. Bu tezde, OFET üretiminde fotolitografi ile kanal uzunluğu kontrol edilmiş ve bunun etkileri incelenmiştir. Bu yüzden fotolitografi yöntemi üzerine bir takım açıklamalar aşağıdaki başlıklarda anlatılmıştır.

3.3.1. Gri pikseli fotolitografi

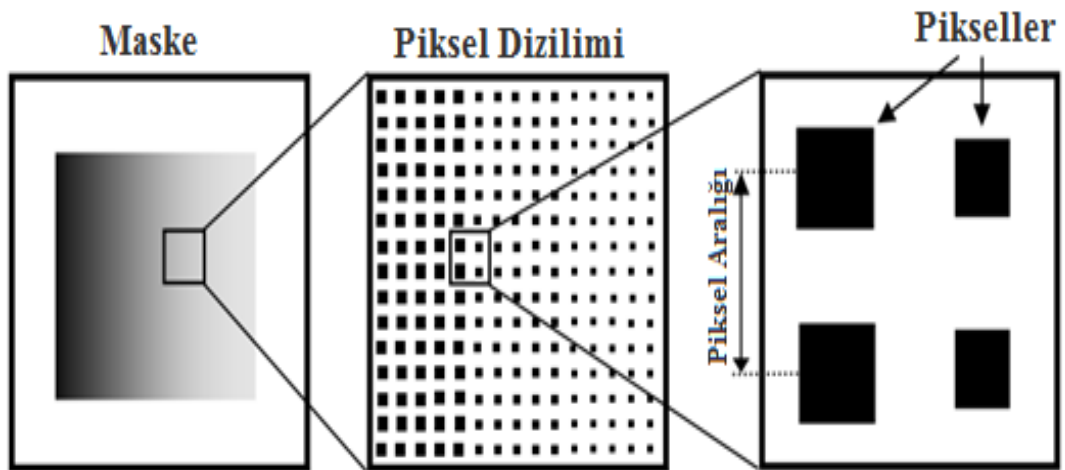
Gri pikseli fotolitografi, yaygın mikro elektromekanik sistem (MEMs) üretim metotlarına uygundur. Çünkü bunun için sadece standart fotolitografi araçları

gerekmektedir. Maalesef bilinen diğer metotlar, maske üretimi için özel teknolojiye gereksinim duymazlar ve fotorezistte gri tonlamayı gerçekleştirmek için yalnızca tekli fotolitografi adımı kullanırlar. Yukarıda da ifade edildiği üzere geleneksel fotolitografi, iki geçişli UV ışığı kullanarak düzlemsel kesitler oluştururken, gri pikseli fotolitografi, değişken bir geçiş maskesi kullanarak eğimli kesitler oluşturur.

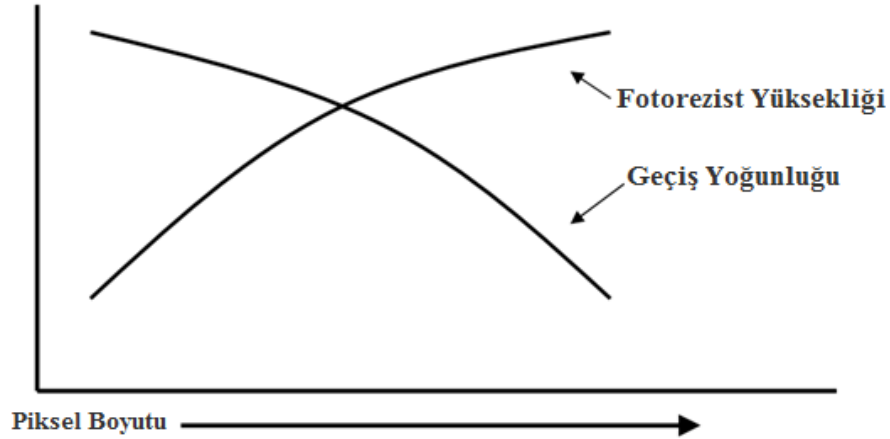
3.3.2. Değişken geçiş

Pikseli maskeler, bir projeksiyon fotolitografi aracında UV ışınlarını saptırarak değişken geçiş sağlamaktadırlar. Maske, Şekil 3.5’de gösterildiği gibi projeksiyon aracının çözünürlüğünün altında bulunan milyonlarca krom pikselini içerir. UV ışınları pikselin içinden geçtikçe, dağılır ve projeksiyon optiklerinin içinden geçer.

Birçok mertebeden bir kırılma modeli üretilir, ancak sadece sıfıncı mertebeden olan kırılma objektif merceğ tarafından geçirilir. Bu filtreleme etkisinin ayrı piksellerden ve sadece bir tane ayarlanmış UV şiddeti içeren geçiş sinyallerinden elde edilen tüm uzaysal bilgileri yok etmesi, maskenin üzerindeki piksellerin boyutuna bağlıdır. Piksel boyutu sadece UV yoğunluğunu değil, aynı zamanda fotorezistin geliştirildikten sonraki yüksekliğini de kontrol eder. Bu kavram, Şekil 3.6’da gösterilmiştir [259].



Şekil 3.5. Pikseli gri tonlu maskenin yukarıdan aşağıya şeması [259].



Şekil 3.6. Piksel boyuna göre fotorezist yüksekliği ve geçiş yoğunluğu arasındaki ilişkinin kavramsal olarak gösterimi [259].

3.3.3. Pozlanma kinetiği

Pikselli maske tasarımında, ilk olarak piksel boyutu ile fotorezist yüksekliği arasındaki ilişkiyi anlamak önemlidir. İlk adım, fotorezistin nasıl pozlandığını tanımlamaktır. Bu işlem, negatif ve pozitif tonlu fotorezistte farklılık gösterir. Bir fotorezistin pozlanma kinetiği aşağıda verilen Beer kanunu ile ifade edilir.

$$I(z) = I_s \exp(-\alpha \cdot z) \quad (3.2)$$

Burada $I(z)$, z eksenindeki şiddet, I_s fotorezist yüzeyindeki parlaklık ve α da fotorezistin soğurma katsayısıdır. Pozlanma zamanı olarak ifade edilen doz (d);

$$d = I(z) \cdot t \quad (3.3)$$

şeklinde tanımlanır. Temizleme dozu, geliştirme süresince fotorezisti ortadan kaldırmak için gerekli olan minimum enerjiyi belirten iyi bilinen bir özelliktir. Denklem 3.2 ve 3.3'ün birleştirilmesiyle z için

$$z = \frac{1}{\alpha} \ln \left(\frac{t \cdot I_s}{d} \right) \quad (3.4)$$

denklemini elde edilir. Son olarak, z_{max} maksimum geliştirme derinliği, d temizleme dozu değiştirilerek aşağıdaki şekilde elde edilebilir:

$$z_{max} = \frac{1}{\alpha} \ln \left(\frac{t \cdot I_s}{E_0} \right) \quad (3.5)$$

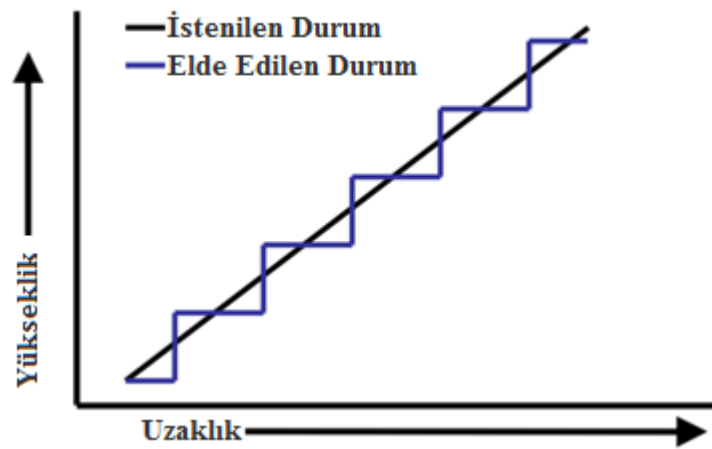
Burada, E_0 maksimum temizleme dozudur. Maalesef bu teorik yaklaşım, var olan araçları kullanarak meydana gelen yoğunluğu hesaplamak için yeterli değildir. Çünkü fotorezist kaplamasındaki hafif değişiklikler, geliştirme sıcaklığı ve nemlilik de son fotorezist kesitini etkileyebilir. Ayrıca, maske yazıcısının çözünürlük limitinin sınırlanmasıyla maske üzerindeki piksellerde veya piksel boyutunda bilinmeyen değişiklikler meydana gelebilir. Bu değişiklik, geçen UV ışığı üzerinde bilinmeyen bir etki meydana getirir. Ayrıca, pozlanma zamanı önceden otomatik olarak ayarlandığı için fotolitografi projeksiyonu teorik bir yaklaşımı güçleştirir. Bu ayarlama, ampulün verim kaybını dengelemek için gerçek pozlanma zamanını gösterir. Örneğin, pozlanma zamanı süreç başlamadan 2 saniye önce girilirse, gerçek pozlanma zamanı ayarlanır fakat bilinemezdir. Eğer aynı pozlanma zamanı üç hafta sonra girilirse, gerçek pozlanma zamanı öncekinden farklı olacaktır, fakat hala bilinemezdir. Yine de her iki pozlanma zamanının dozu aynı olacak şekilde ayarlanacaktır. Pozlanma zamanı, doz sürekliliğini devam ettirecek şekilde ayarlandığından, bu zaman boyunca etkin olarak miktarı bilinmeyen bir doz kullanılacaktır. Bu özellik, pozlanma zamanını ayarlamaya gerek kalmadan tekrar edilebilirlik işleminin devamını sağlamak için elverişli olmasının aksine, pozlanma için kullanılan gerçek dozun bilinmesini zorlaştırması açısından bir takım sıkıntıları ortaya çıkartır. Böyle bir durumda, tüm işlemler daha önce normalleştirilmiş değerler kullanılarak kalibre edilir.

3.3.4. Maske kalibrasyonu ve dizaynı

Bir deneysel kalibrasyon şemasında, doz hesaplanmış ve doğrudan fotorezist yüksekliğinin sonucu ile karşılaştırılmış olmalıdır. Gelen ışık şiddeti I_0 pozlanma boyunca sabittir. Fakat I_s yüzey geçiş yoğunluğu maske üzerindeki pikseli model ile belirlenir. Pozlanma süresindeki bilinmeyenleri dengelemek için, I_n normalleştirilmiş yüzey şiddetinin, l piksel uzunluğunun karesi ve maske üzerindeki pikseller arası p eğimi tarafından belirlenen piksel doluluk faktörüne bağlı olduğu kabul edilir (Şekil 3.4) [260]:

$$I_n = \frac{I_s}{I_0} = \frac{p^2 - l^2}{p^2} \quad (3.6)$$

Kalibrasyon, bilinen piksel boyutlarındaki bir test modelinde pozlanma yapılarak elde edilir. Her piksel boyutu, fotorezistte bir gri düzey yüksekliğine karşılık olarak üretilecektir. Pozlanma zamanı ve geliştirme süreci sabit olduğunda, fotorezist yüksekliğini etkileyen tek faktör, sadece piksel boyutuna bağlı olan normalleştirilmiş yüzey şiddeti olacaktır. Normalleştirilmiş şiddet, gri düzey yüksekliği ile karşılaştırılır ve deneysel ilişkisi sayısal en küçük kareler metodu kullanılarak çıkartılır. Bu deneysel ilişki, maske modellerini tasarlamak için uygulanabilir. Gri düzeylerin sayısı sınırlı olduğundan, istenen yapı Şekil 3.7’de gösterildiği gibi sadece var olan piksellerle yaklaşık olarak hesaplanabilir.



Şekil 3.7. İdeal bir yapının ve pikselli fotolitografi kullanılarak oluşturulan bir yapının profili [260].

3.3.5. Fotolitografi işlemi

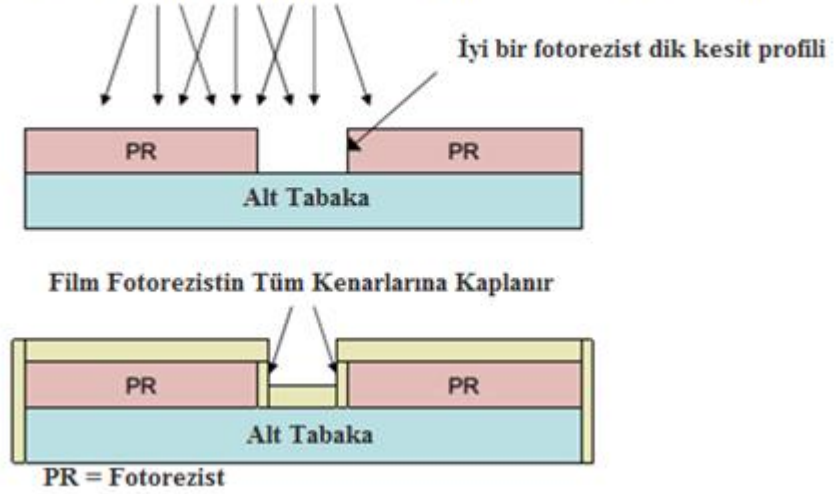
Bu tezdeki fotolitografi Lift off yöntemi kullanılarak yapılmıştır. Bu işlem dış etkenlere karşı düzlemsel fotolitografiden çok daha fazla duyarlıdır. Gri pikselli fotolitografi kalibre edilmiş bir işlem olduğundan, kalibrasyonun geçerli olması için fotorezist türü, pozlanma ve geliştirme karakteristiklerinin sabit kalması gerekmektedir. Aşağıdaki alt bölümde, Lift off süreci, fotorezist seçimi, pozlanma süresi ve geliştirme süresi işlemleri tanımlanacaktır.

3.3.5.1. Lift off süreci

Lift off, tüm alan üzerine ince bir film olarak kaplanan (metal veya dielektrik gibi) fotorezist (veya diğer bazı malzemeler) içinde desenli bir pozlama yapma ve sonrasında desenli alanın dışındaki her yerden fotorezisti kaldırma sürecidir.

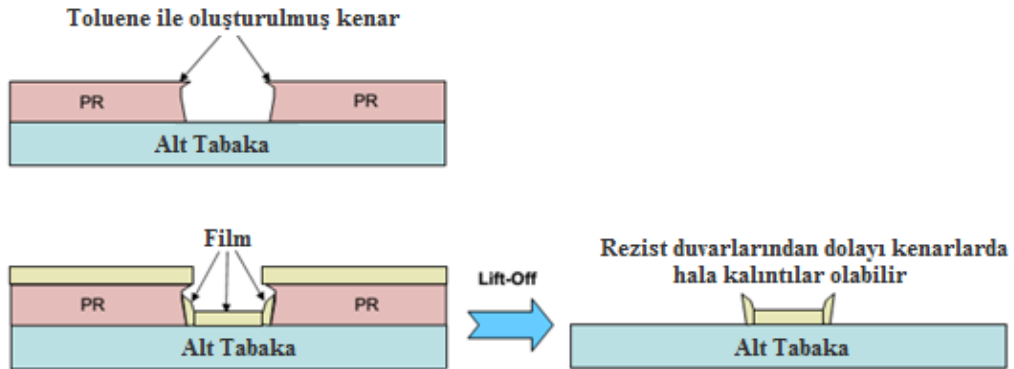
Genel olarak bir lift off süreci Şekil 3.8’de gösterilmiştir. Bu süreç üç değişik şekilde yapılabilir.

Açısal Dağılımlı Buhar Kaplama (Tüm Metodlar Aynı Açısal Dağılıma Sahiptir)



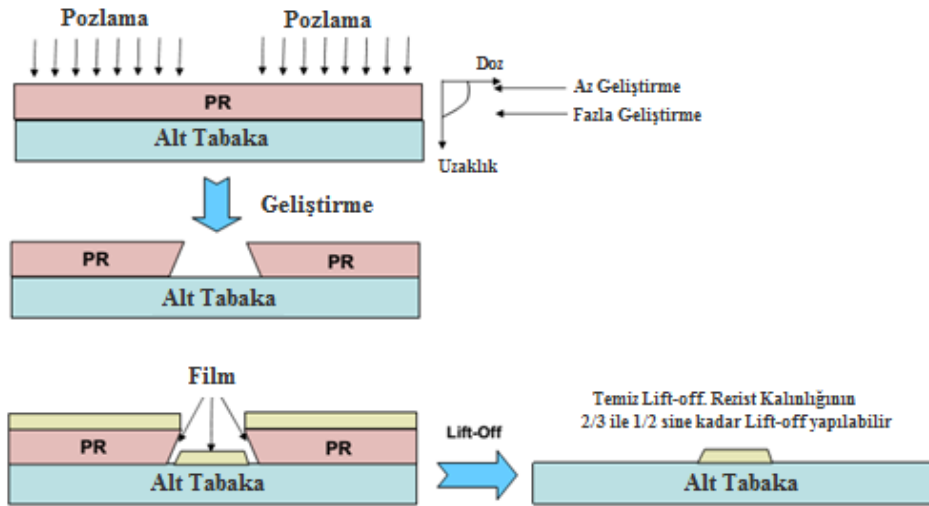
Şekil 3.8. Lift off sürecinin genel şeması [260].

Birincisi (tolüen banyosu), fotorezist geliştirilmeden önce ve pozlanmadan sonra, test örneği tolüen içerisinde belirli bir süre bekletilmelidir. Bu işlem yüzeyde sertleşmiş bir fotorezist katmanı oluşturur. Güçlü bir UV pozlaması da bu etkilere yol açabilir. Yüzey sertleştiğinde, normal zamandan biraz fazla bir zamanla fotorezist geliştirilmelidir. Şekil 3.9’da bu süreç şematik olarak gösterilmiştir.



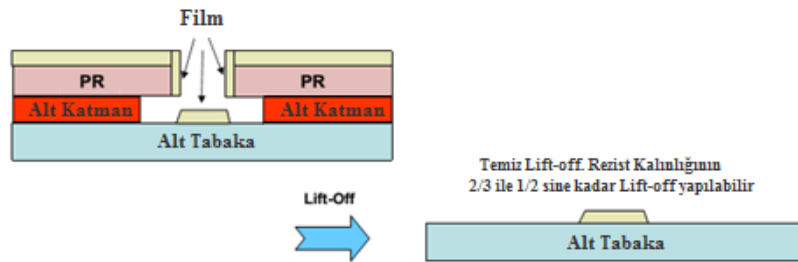
Şekil 3.9. Toluene banyosu yöntemi ile gerçekleştirilen lift off süreci [260].

İkincisi (rezisti negatif/ters görüntü durumuna çevirme), negatif fotorezist kullanılarak ve geliştirme ve pozlanma zamanı ayarlanarak değişen bir profil elde edilebilir. Bu işlem lift off için, düzgünce veya hafifçe kademeli olarak değişen bir profil veren pozitif fotorezistten çok daha iyi bir işlemdir. Şekil 3.10 bu süreci tanımlamak için verilmiştir.



Şekil 3.10. Rezisti negatif duruma dönüştürme yoluyla gerçekleştirilen lift off süreci [260].

Üçüncüsü (çift katmanlı metod), birbirinin üzerine iki farklı rezist tipi kullanarak, rezistin üst tarafı tamamıyla şekillendirilebilir ve sonrasında, çok iyi bir lift off profili oluşturmak için alttaki rezist kaldırılır. Bu işlemde, rezistlerin birbirine karışması uyumsuzluk oluşturacağı için farklı çözücülü rezistler kullanılmalıdır. Polimetilglutarimid (PMGI), Shipley LOL ve LOR serisi, i doğrusu ve geniş band litografisi için alt katman olarak iyi bilinen rezistlerdir. PMGI rezisti 250 nm’de pozlanmak ve geliştirilmek için bir maske olarak görev yapar. Shipley LOL ve LOR rezistleri standart rezist geliştiricileri kullanılarak kaldırma oranını kontrol etmek için sıcaklıkla tavlama kullanılırlar. Üst katman pozitif veya negatif ton olabilir ve alt katman kalınlığının yaklaşık olarak 2/3’ü kadarı lift off yapılabilir. Bu süreç, pozitif rezist kullanılarak çok temiz bir lift off uygulamasına olanak sağlar ve lift off rezist sıyrıldığında gerçekleşir. Bu yöntem Şekil 3.11’de şematik olarak verilmiştir.



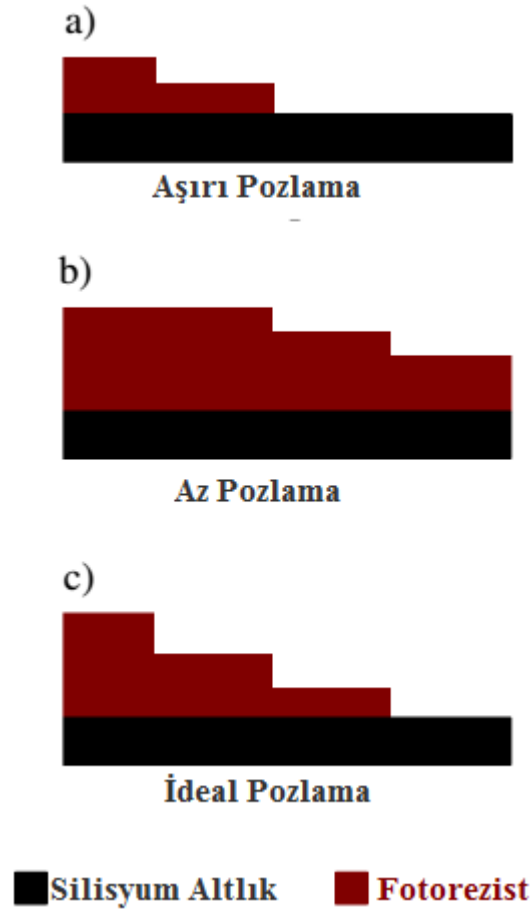
Şekil 3.11. Çift katmanlı metod kullanılarak gerçekleştirilen lift off süreci [260].

3.3.5.2. Fotorezist seçimi

Fotorezist tipi, yapılacak deneyin ölçüm parametrelerini doğrudan etkilediği için, fotolitografi sürecinde oldukça önemli bir adımdır. Fotorezist kontrastı, fotorezist geliştirme oranını dozun bir fonksiyonu olarak tanımlar. Bir fotorezist UV ışığa maruz bırakıldığında, pozlanmayan geliştirme oranından daha yüksek pozlanma oranına doğru geliştirme oranı değişir. Bu değişim, doz geçişi geliştirme miktarını aştığı zaman meydana gelir. Pozlanma oranı ile pozlanmama oranı arasındaki bu geçişin eğimi kontrastı tanımlar. Dar bir geçiş aralığına sahip yüksek kontrastlı fotorezistler dozdaki değişime daha duyarlı iken, düşük kontrastlı fotorezistler daha geniş geçiş aralığına sahiptir. Yine de, gri tonlu fotolitografi sadece bu geçiş aralığı içindeki doz değerleri ile uyumludur. Bu yüzden, gri tonlu fotolitografi düşük kontrastlı fotorezist ile birleşiminde kullanıldığında çok daha esnekler. Çünkü daha geniş geçiş aralığı, daha fazla gri düzeylerin oluşmasına olanak sağlar.

3.3.5.3. Pozlama süresi

Şekil 3.12a'da pozlama süresi fotoreziste verilen en yüksek dozu belirler. Eğer doz çok yüksek ise, gelen ışığı engelleyen pikseller, fotorezisti tamamen pozlamak için yeterli ışığı hala geçirebilirler. Eğer pozlama süresi çok kısa ise daha küçük boyuttaki pikseller yeterli geçiş sağlayamazlar ve Şekil 3.12b'de gösterildiği gibi fotorezist yeterince pozlanmamış olur. Optimum pozlama süresi, maske üzerinde var olan her piksel boyutu için bir gri düzey üreten süredir. Şekil 3.12c'de pozlama süresini optimum yapmak için bir pozlama dizisi, her piksel için değişen pozlama süresi olan adım motor ile silisyum altlık üzerinde gerçekleştirilir, daha sonra silisyum altlık tamamen yıkanır ve en fazla gri düzeye sahip piksel, ideal pozlama süresi olarak seçilir.



Şekil 3.12. Aynı yapıda farklı pozlama sürelerinin kullanımını gösteren şema (a) aşırı pozlama (b) az pozlama (c) ideal pozlama [252].

Maske üzerindeki her piksel boyutu için bir gri düzey üreten bir pozlama süresi olabilir. Bu süreçte, pozlama süresi fotorezist içindeki gri düzeylerin dikey dağılımlarını belirler. Daha fazla bir pozlama süresi, fotorezistteki tüm gri düzeyleri daha düşük konuma getirirken, daha az pozlama süresi tam tersi bir etki meydana getirir. İdeal pozlama süresi, bu durumda istenen yapıya bağlıdır. Bu faktör, cihaz tasarımında bazı esneklikler sağlar. Örneğin, eğer $3\ \mu\text{m}$ lineer desen tasarlanır ve daha sonra $3.5\ \mu\text{m}$ desen istenirse, yapının kalınlığını artırmak için pozlama süresini azaltmak yararlı olabilir. Ancak pozlamadaki doğrusal olmayan etkilerden dolayı desen, tasarım esnasında istenen ölçüde lineer kalmayacaktır.

3.3.5.4. Geliştirme zamanı

Düzlemsel fotolitografinin aksine, geliştirme zamanı, gri pikseli işlemde önemli bir parametredir. Düzlemsel yapılar geliştiğinde, tek gerekli olan şey tüm

pozlanmış fotorezistleri ortadan kaldırmaktır. Çok daha yavaş bir oranda pozlanmış fotorezistle karşılaştırıldığında, pozlanmamış fotorezist geliştirici tarafından kaldırılır. Fotorezist kalınlığı mikrometre derecesinde olduğundan, düzlemsel fotolitografinin gelişmesi için çok fazla tolerans vardır. Ancak bu durum gri pikseli fotolitografi için geçerli değildir. Gri düzeyler, genellikle mikrondan küçük kalınlıkta tasarlanır. Öte yandan, pozlanmış bir fotorezistin geliştirme zamanı çok kısa ise yapı tamamen gerçekleştirilemeyecektir. İdeal geliştirme zamanı, tüm gri düzeylerini ortaya çıkaracak kadar yeterli uzunluktadır.

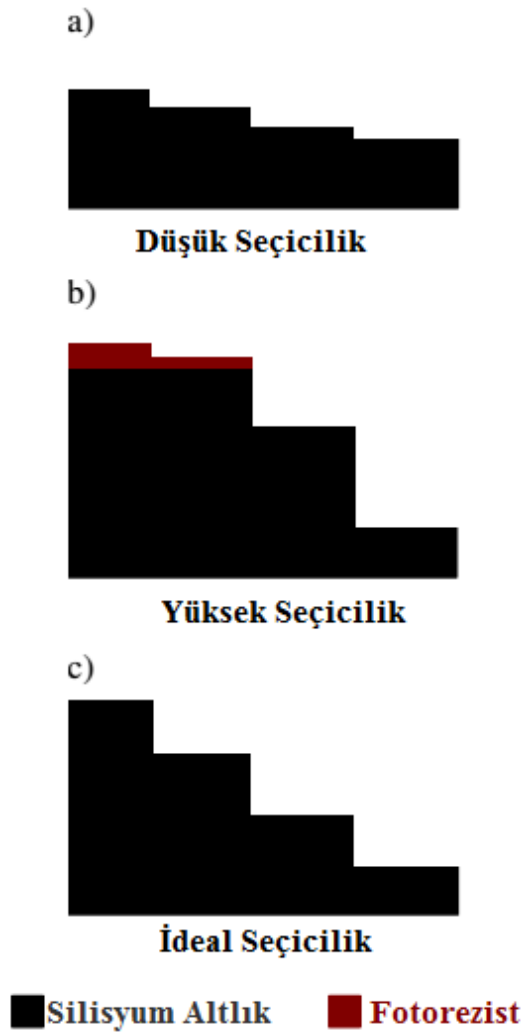
Görsel olarak az gelişmişlik, ideal gelişmişlik ve çok gelişmişlik, Şekil 3.12’de resmedilen az pozlama, ideal pozlama ve fazla pozlamaya benzer. Fazla pozlama belirli bir dereceye kadar az gelişmişlik ile dengelenebilir ve az pozlama da, tüm gri düzeylerini gerçekleştirmek için çok gelişmişlik tarafından dengelenebilir. Bununla birlikte, eğer istenen kesitin elde edilmesi için çok gelişmişlik gerekli ise, geliştirme zamanları bir saatten daha fazla olabilir. Bu normal bir fotolitografi işleminde sadece beş dakikadır. Zaman geçtikçe geliştirici konsantrasyonu zayıfladığından, çok uzun geliştirme zamanları, silisyum altlık üzerinde düzgün olmayan bir gelişmeye neden olur. Bu yüzden, istenen fotorezist kesiti geliştirme zamanında elde edilene kadar, öncelikle geliştirme zamanı seçilmeli ve pozlanma süresi değiştirilmelidir.

3.3.5.5. Aşındırma işlemi

Üç boyutlu maskeleme katmanının aşındırma ile alt tabaka üzerine transferi, düzlemsel fotorezist katmanlı standart bir fotolitografi metoduna çok benzerdir. Aşındırma işleminin amacı, üç boyutlu fotorezist yapısını alt tabaka üzerine transfer etmek ve genişletmektir. Yine de, pozlanma ve geliştirme adımlarına ek olarak, çok daha sıkı kontrol gerektiren zorluklar vardır. Bu bölümde, üç boyutlu fotorezist aşındırıldığında ve aşındırma seçiciliğini kontrol etmek için temel teknikler uygulandığında, aşındırma seçiciliğinin etkisi tanımlanacaktır.

3.3.5.6. Seçicilik

Tipik bir düzlemsel fotolitografi işleminde, fotorezist kalınlığı genellikle kritik bir faktör değildir. Birçok durumda, daha az fotorezist kullanılması için yüksek bir aşındırma seçiciliğinin olması beklenir. Fotorezist kalınlığı olarak, istenen aşındırma derinliğine ulaşılan kadar gerekli olan en uygun kalınlık seçilir. Bir defa bu derinliğe ulaşıldığında, geriye kalan fotorezist ortadan kaldırılır. Ancak, gri pikseli işlem için, aşındırma seçiciliği, Şekil 3.13’de gösterildiği gibi çok daha önemli bir rol oynar.



Şekil 3.13. Aşındırma seçiciliğinin etkisi (a) düşük seçicilik (b) yüksek seçicilik (c) ideal seçicilik [252].

Eğer seçicilik çok düşük ise, istenen derinliğe ulaşılmadan önce, fotorezist tamamen ortadan kaldırılacaktır ve yapı istenen yüksekliğe ulaşamayacaktır (Şekil 3.13a). Eğer seçicilik çok yüksek ise, tüm fotorezistler kalkmadan önce, istenen

derinlik gerekleŒecektir (Œekil 3.13b). Œekil 3.13c’de gösterildiği gibi son fotorezist kaldırılırken istenen aŒındırma derinliğine ulaŒmak için, aŒındırma seçiciliği ve fotorezistin her ikisi de kontrol edilmek zorundadır. Seicilikteki kk artıŒlar son yapıda büyük bir deĐiŒiklik oluŒturduĐundan dolayı, ilk olarak seçiciliği belirlemek ve fotolitografi iŒlemini bu değer ile birleŒtirmek için ayarlamak en iyisidir.

BÖLÜM 4. DENEYSEL YÖNTEM

4.1. Benzo[b]trifenilen-9,14-dikarbonitril (3) Sentezi

Benzo[b]trifenilen-9,14-dikarbonitril (3) literatürde bahsedilen prosedüre göre sentezlendi [261,262]. Bunun için, 1,04 g (5,00 mmol) 9,10 fenantrenkinon (1) ve 0,78 g (5,00 mmol) 1,2 bis(siyanometil)benzen (2) 50 mL etanolün %1 NaOEt çözeltisine eklendi ve oluşan süspansiyon oda sıcaklığında manyetik olarak karıştırıldı. 24 saat sonra, 50 mL destile su karışıma eklendi, süzüldü ve açık havada kurutuldu. Ham ürün CH₂Cl₂/EtOH 90/10 çözücü karışımında ısıtılarak çözüldü. Sonuç olarak %83 verimle benzo[b]trifenilen 9,14 dikarbonitril (3) sentezlendi.

4.2. Benzo[b]trifenilen-9-(2H-tetrazol-5-il)-14-karbonitril (4) Sentezi

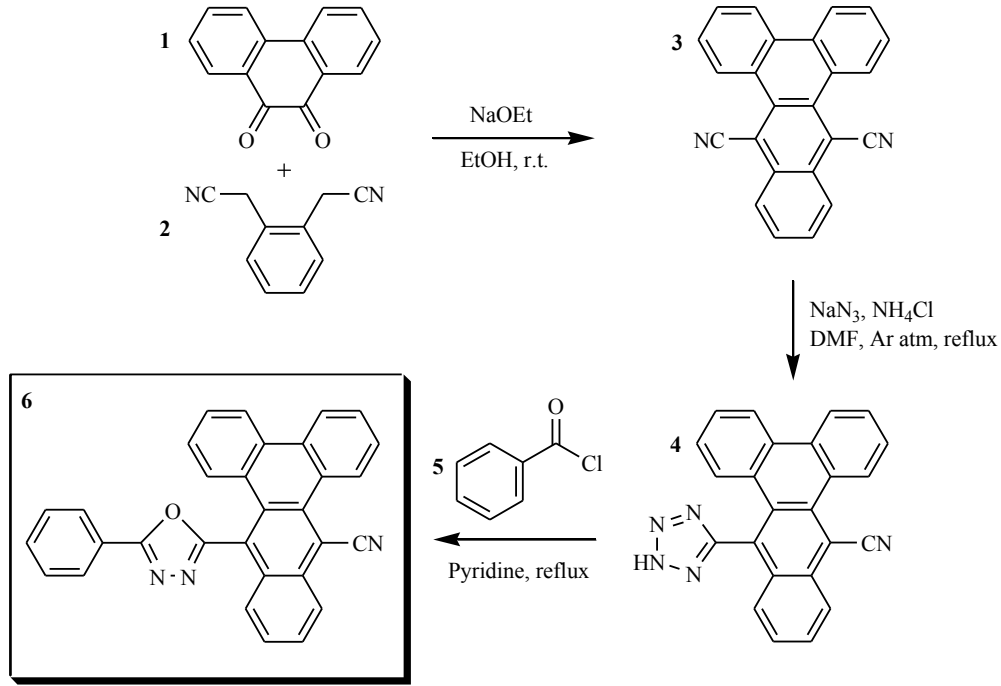
Benzo[b]trifenilen-9-(2H-tetrazol-5-il)-14-karbonitril (4) sentezi literatür prosedürlerinin bu bileşiğe uygulanması ile gerçekleştirildi [263,264]. 1,00 g (3,05 mmol) benzo[b]trifenilen 9,14 dikarbonitril (3), 1,98 g (30,50 mmol) NaN₃ ve 1,61 g (30,50 mmol) NH₄Cl 40 mL DMF içinde çözüldü ve oluşan karışım argon atmosferinde gece boyunca reflüks edildi. Oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra 100 mL 0.1 M HCl çözeltisi eklendi ve oluşan çökelti süzüldü. Çökeleğin kurutulması ile sarı toz halinde 4 elde edildi. (1,11 g, % 97 verim, erime noktası: 275-277°C). IR: 3008, 2598, 2501, 2358, 2210, 1651, 1581, 1244, 1051, 756, 727. ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ/ppm: 9.22 (d, J: 8.0 Hz, 1H); 8.69 (d, J: 8.0 Hz, 1H); 8.61 (d, J: 8.4 Hz, 1H); 8.49 (d, J: 8.4 Hz, 1H); 7.98 7.92 (m, 2H); 7.86 7.76 (m, 3H); 7.58 (t, J: 7.6 Hz, 1H); 7.22 (t, J: 7.6 Hz, 1H); 6.81 (d, J: 8.4 Hz, 1H). ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ/ppm: 155.17, 133.96, 132.34, 131.74, 131.57, 131.24, 130.57, 130.51 (2C), 129.69, 129.46, 128.45, 128.33, 128.20, 127.96 (2C), 127.15, 126.27, 125.63, 124.84, 124.67, 122.77, 119.10,

105.52. Elemental analiz, C₂₄H₁₃N₅: Hesaplanan (%): C, 77.61; H, 3.53; N, 18.86. Bulunan (%): C, 78.42; H, 3.60; N, 17.98.

4.3. Benzo[b]trifenilen-9-(5-fenil-1,3,4-oksadiazol-2-il)-14-karbonitril (6)

Sentezi

Benzo[b]trifenilen-9-(5-fenil-1,3,4-oksadiazol-2-il)-14-karbonitril (6) sentezi literatürde bilinen prosedürün bu bileşiğe uygulanması ile gerçekleştirildi [265]. 0,37 g (1,00 mmol) benzo[b]trifenilen 9 (2H tetrazol 5 il) 14 karbonitril (4) ve 0,14 g (1,00 mmol) benzoil klorür (5) 20 mL piridin içerisinde gece boyunca reflüks edildi. Reaksiyonun tamamlanmasından sonra piridin vakum altında uzaklaştırıldı ve oluşan katı 50 mL diklormetanda çözüldü. 50 mL destile su ile yıkandıktan sonra organik faz Na₂SO₄ ile kurutuldu. Ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırıldı ve yeniden kristallendirme ile saf halde benzo[b]trifenilen-9-(5-fenil-1,3,4-oksadiazol-2-il)-14-karbonitril (6) sarı kristal şeklinde elde edildi. (0,33 g, % 73 verim, erime noktası:280-282°C). IR: 3062, 2210, 1546, 1479, 1446, 750, 723, 707, 688. ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ/ppm: 9.39 (d, J: 8.0 Hz, 1H); 8.69 (d, J: 8.4 Hz, 1H); 8.61 (d, J: 8.4 Hz, 1H); 8.53 (d, J: 8.0 Hz, 1H); 8.45 (d, J: 8.0 Hz, 1H); 7.96 (d, J: 7.2 Hz, 2H); 7.90 (t, J: 6.8 Hz, 1H); 7.83 7.73 (m, 3H); 7.56 (t, J: 8.4 Hz, 2H); 7.49 7.45 (m, 2H); 7.36 (d, J: 8.0 Hz, 1H); 7.24 (t, J: 8.0 Hz, 1H). ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ/ppm: 165.80, 163.78, 134.31, 132.87, 132.16, 131.77, 131.55, 131.52, 130.43, 130.37, 129.49, 129.25, 129.15 (2C), 129.05, 128.60, 128.01, 127.98, 127.86, 127.65, 127.51, 127.14 (2C), 126.00, 125.91, 123.98, 123.78, 123.27, 120.48, 118.98, 106.40. Elemental analiz, C₃₁H₁₇N₃O: Hesaplanan (%): C, 83.21; H, 3.83; N, 9.39. Bulunan (%): C, 83.81; H, 3.71; N, 9.08. Elde edilen bileşiğin sentez şeması ve molekül geometrisi Şekil 4.1'de verilmiştir.

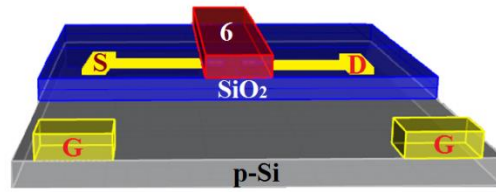


Şekil4.1. Feniloksadiazol içeren benzo[b]trifenilene 14 karbonitril (6) bileşiğinin sentez adımları ve molekül geometrisi.

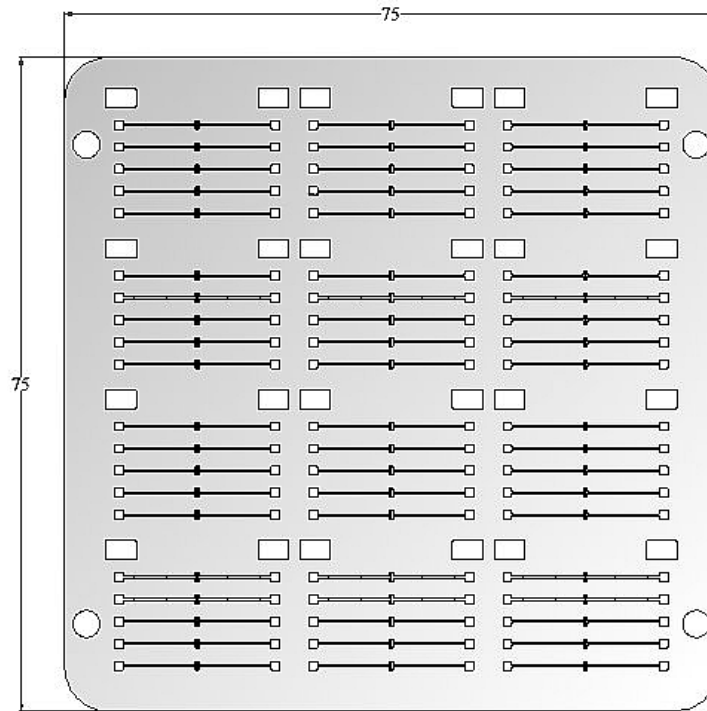
4.4. Benzo[b]trifenilen-9-(5-fenil-1,3,4-oksadiazol-2-il)-14-karbonitril (6) İçeren OFET Üretimi

Benzo[b]trifenilen-9-(5-fenil-1,3,4-oksadiazol-2-il)-14-karbonitril (6) ile OFET üretmek için alt tabaka olarak oldukça yüksek p katkılı Silisyum kullanıldı. Silisyum alt tabaka üzerine yalıtkan katman olarak SiO₂ termal yöntem ile 2.5 saat boyunca 1000 °C sıcaklıkta 300 nm kalınlığında büyütüldü. Yeni sentezlenmiş malzeme olan benzo[b]trifenilen-9-(5-fenil-1,3,4-oksadiazol-2-il)-14-karbonitril (6) bu üretimde aktif katman olarak kullanıldı. Benzo[b]trifenilen-9-(5-fenil-1,3,4-oksadiazol-2-il)-14-karbonitril (6) OFET'in üretimi için şu prosedürler uygulanmıştır. İlk olarak, Si alt tabaka uygun ölçülerde kesildi ve silisyum üzerindeki yalıtkan katmanın bir kısmı 3H₂SO₄:1H₂O₂, % 20 HF çözeltisi içinde aşındırıldıktan sonra kapı elektrotu oluşturmak için saf su içinde yıkandı. Sonraki süreçte, silisyumlar komple izopropil alkol ile temizlenerek devamında azot gazı ile kurutuldu. Daha sonra, kaynak/Savak ve kapı elektrotları Nanovak PVD BellJar termal buharlaştırma sistemi ile Au metali kullanılarak sırasıyla SiO₂ ve Si üzerine bir maske yardımıyla kaplandı. Elektrotların kalınlığı PVD kontrol ekranı üzerinden ölçüldü ve 80 nm olarak bulundu. Bu işlemden sonra, benzo[b]trifenilen-9-(5-fenil-1,3,4-oksadiazol-2-il)-14-karbonitril (6) kloroform

içinde 5 mg/mL oranında çözüldü ve aktif katman olarak kaynak/Savak Au elektrotların üzerine döndürmeli kaplama sistemi kullanılarak 1500 rpm'de 60 saniye süreyle kaplandı. Böylece, yalıtkan katmanı inorganik ve yarıiletken katmanı organik olduğu için organik/inorganik arayüzeyli OFET cihazı elde edilmiş oldu. Aktif katmanın yani benzo[b]trifenilen-9-(5-fenil-1,3,4-oksadiazol-2-il)-14-karbonitril (6) filminin kalınlığı PARK XE 100 Atomik Kuvvet Mikroskopy (AFM) cihazı ile yaklaşık olarak 20 nm civarında ölçüldü. Benzo[b]trifenilen-9-(5-fenil-1,3,4-oksadiazol-2-il)-14-karbonitril (6) içeren OFET için kanal genişliği (W) 1000 μm ve kanal uzunluğu (L) 40 μm olan maske kullanılmıştır. Benzo[b]trifenilen-9-(5-fenil-1,3,4-oksadiazol-2-il)-14-karbonitril (6) içeren OFET'in şematik yapısı Şekil 4.2'de ve kullanılan maskenin geometrik yapısı Şekil 4.3'de verilmiştir.



Şekil 4.2. Alt kapı alt kontak (BGBC) geometrisinin kullanıldığı benzo[b]trifenilen-9-(5-fenil-1,3,4-oksadiazol-2-il)-14-karbonitril (6) içeren OFET'in şematik kesit görüntüsü.



Şekil 4.3. OFET üretiminde kullanılan maskenin görüntüsü.

4.5. Fotolitografi Yöntemi Kullanılarak P3HT İçeren OFET Üretimi

4.5.1. Fotolitografi yönteminin uygulanması

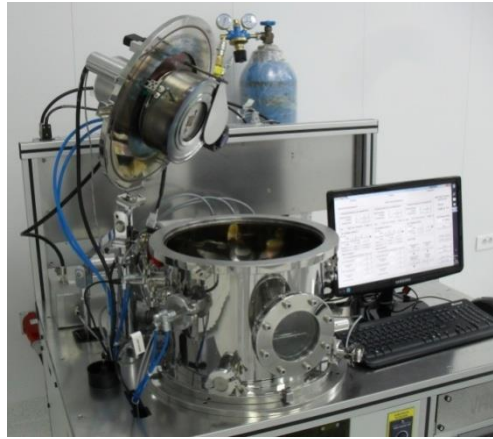
Mikro ve nano düzeyde silisyum alt tabaka ve cam yüzeyler üzerine optik litografi yapabilmek için cihazların optimizasyonu, ortam şartları, kullanılan kimyasallar ve metotlar 6 aylık bir çalışma süresince optimize edildi ve istenilen desenler optik litografi metodu ile cam veya silisyum alt tabaka yüzeylerine verimli bir biçimde uygulandı.

Genel hatları ile optik litografi tekniği aşağıdaki işlem sırası ile yapılmıştır.

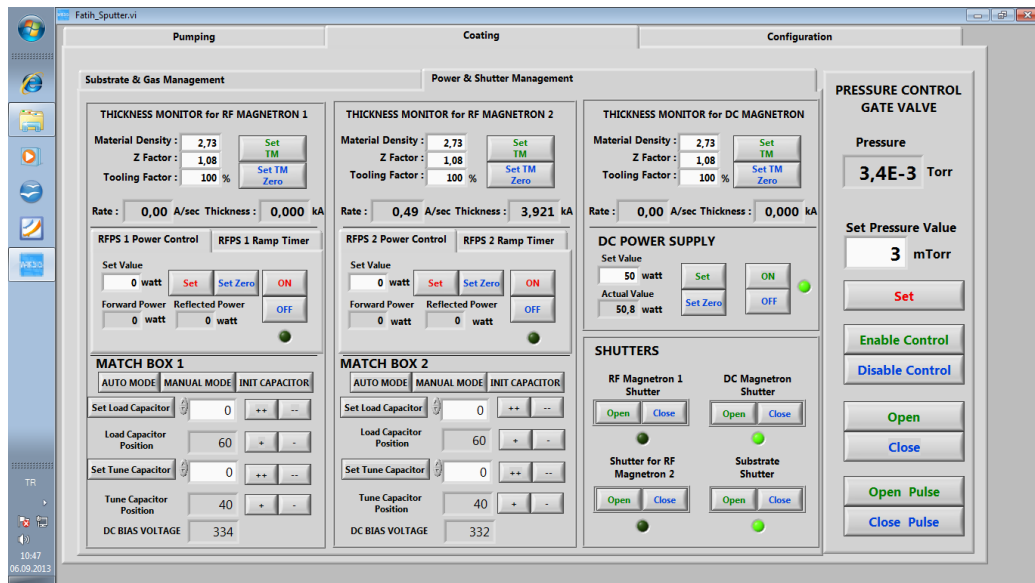
- 1- İstenilen desen autocad programında boyutlarına uygun olarak hassas bir şekilde çizilir.
- 2- Alttaş yüzeyi temizlenir ve organik/inorganik kalıntılardan arındırılır. Bu işlemde sırası ile Aseton, Metanol ve İzopropil alkol ile temizlik yapılır. Ardından toz bırakmayan bir peçete ile kurulandıktan sonra azot gazı ile partiküller uzaklaştırılır.
- 3- Temizlenmiş parça Döndürmeli kaplama (spin coater) cihazına yerleştirilir. Optimize edilmiş kaplama parametreleri uygulanır. Bu parametreler kullanılan fotorezistin türüne göre değişir. Genelde fotorezisti satan firma uygun prosedürleri yayınlamaktadır.
- 4- Mikroresist firmasından satın alınan maP 1205 kodlu fotorezist 500 nm kalınlık için 3000 devirde 60 saniye döndürülerek yüzeye kaplanır.
- 5- Fotorezist kaplı malzememiz uygun sıcaklıkta polimerizasyon işlemi için tavllanır ve soğumaya bırakılır. (90 saniye boyunca 100 °C'de)
- 6- Kaplanmış yüzey optik litografi cihazına yerleştirilir ve bilgisayar yazılımı yardımı ile litografi yapılmak istenen desen, fotorezist kaplanmış cam veya alt tabaka yüzeyine maskesiz litografi sistemi yardımı ile aktarılır.
- 7- UV(405 nm) ışığa maruz kalmış yüzeyimiz, fotorezist çözücü kimyasal malzeme (geliştirici) kullanılarak geliştirilir.
- 8- Fotorezistimiz pozitif rezist olduğu için litografi desenimizde UV ışığa maruz kalan kısımlar çözücü kimyasal ile açılır (50 sn) . Yüzeyde UV ışık görmemiş alanlar da fotorezist kaplı halde kalarak işlem tamamlanır. Süre

bitince vakit kaybetmeden çözücü kimyasalın daha fazla aşındırma yapmaması için saf suya daldırılır.

- 9- Fotolitografi ile cam üzerine elde edilen desen Şekil 4.4’de görülen RF/DC saçtırma sistemi kullanılarak önce Cr ve sonra üzerine Au ile kaplanır. Kaplama prosedürü: başlangıç basıncı olarak 5×10^{-5} mbar’a kadar vakum alınır. Vakum işlemi tamamlanınca çember içine 20 cc argon gazı alınır ve 100w RF ve 100W DC saçtırma sistemleri çalıştırılır. Kaplama basıncı 5mT olunca kaplama başlatılır. 45 sn Cr, 180 sn Au kaplanır. Bu sürecin tam kontrolü Şekil 4.5’de gösterildiği gibi bilgisayar programı ile gerçekleştirilmektedir. Önce Cr kaplanmasındaki amaç altının yüzeyde tutunmasının zayıf olmasıdır. Cr üzerine Au metali kaplandığında Cr metalinin yüzeyde diğer metalleri tutucu (yapıştırıcı) etkisinde faydalanılmaktadır.



Şekil 4.4. RF/DC saçtırma sistemi.



Şekil 4.5. RF/DC saçtırma sisteminin bilgisayar kontrol görüntüsü.

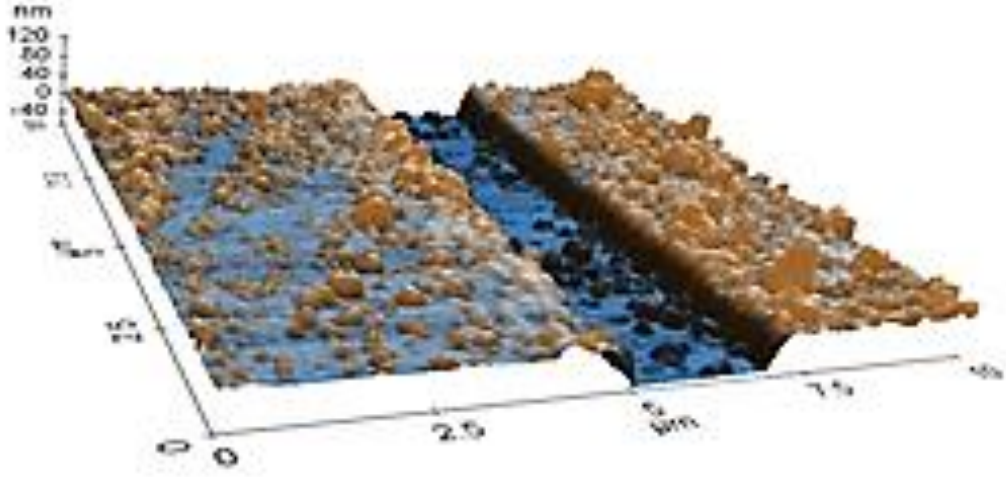
10- Yüzeyi kaplanan alttaş aseton içerisinde ultrasonik banyoda 5 dakika işlem gördükten sonra istenen kontak deseni elde edilmiş olur.

Genel itibarı ile yukarıdaki işlem akışına göre yapmış olduğumuz optik litografi işleminde başlıca karşılaştığımız problemler ve çözümleri sırası ile aşağıdaki gibi olmuştur.

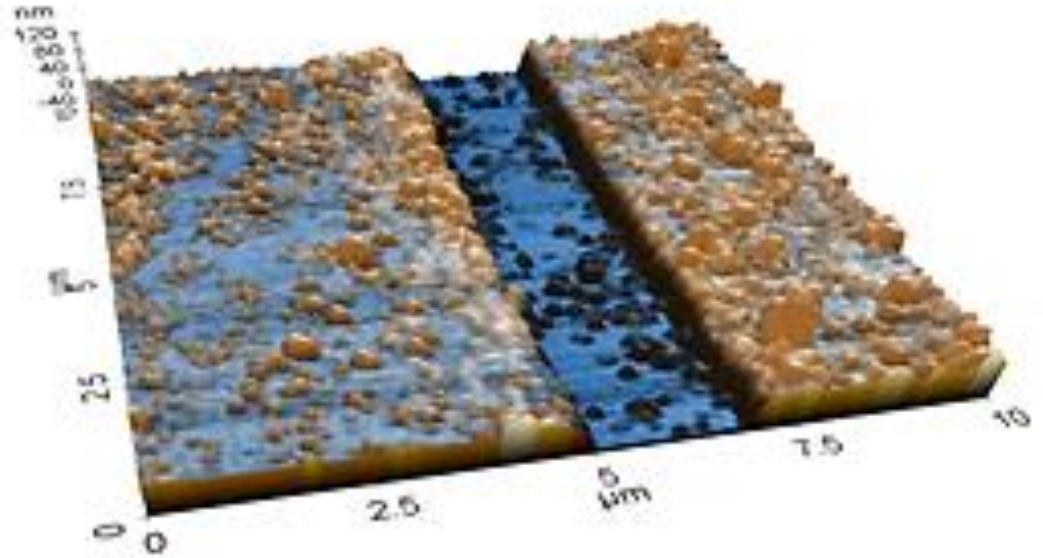
1. İlk olarak cam ve silisyum yüzeylere fotorezist polimer malzemenin kaplanması ve optimize edilmesi için çalışıldı. İlk gözlemlenen problem; polimer kaplamadan sonra kaplanmış yüzeyler yeterli miktarda ısıtılmadığında optik litografi işleminde istenilen desenlerin gereğinden fazla veya daha az açıldığı, yani beklenen geometrik ölçülerden sapma olduğu gözlemlendi. Uzun bir araştırma ve literatür taraması ile optimum ısıtma süresi elde edildi.
2. Litografi yapmak istediğimiz deseni, yüzeyimize homojen olarak aktaramadığımızı ve bunun da sebebinin optik litografi cihazı ile ilgili teknik bir arızadan kaynaklandığını tespit ettik. Bu arızanın giderilmesi için gerek cihazdaki ufak değişiklikleri yaparak gerekse optik litografi cihazını üreten firmanın tavsiyeleri ile olası problemleri belirledik. Cihaz içerisinde ana ışık kaynağından gelen ışığı yoğunlaştıran etrafı parlatılmış küçük bir tüp malzemenin, gerek ışık gerek ısı deformasyonuna maruz kalmasından dolayı tüpün içerisinde oluşan bozulma sebebi ile istediğimiz şeklin oluşturulmasının büyük ölçüde buna bağlı olarak hatalı olduğu sonucuna vardık. Yurt dışından sipariş ettiğimiz muadil malzemenin tedarik edilip montaj yapılmasından sonra yaklaşık olarak 1 ay gecikme ile önemli bir hatayı atlatmış olarak optik litografi optimizasyonlarına başlamış olduk. Yapılan optimizasyonlarda kaynak ve Savak arası kanal aralıklarının beklenenden daha geniş olduğu görüldü.
3. Maskesiz litografi ile elde edilen transistör desenlerindeki Savak ve kaynak arası kanal genişliğinin planlanan genişlikten daha geniş olmasının sebepleri şöyle sıralanabilir;
 - a) Pozlanma süresinin az veya çok olması
 - b) Geliştirme süresi
 - c) Tavlama süresi ve sıcaklığı

- d) Kaplanan metalin kalınlığı ve cinsi
- e) Kaplama sonrası lift off esnasında kopmalar ve yırtılmalar olması
- f) Kaplamalardan sonra metalin tamamen kalkmaması

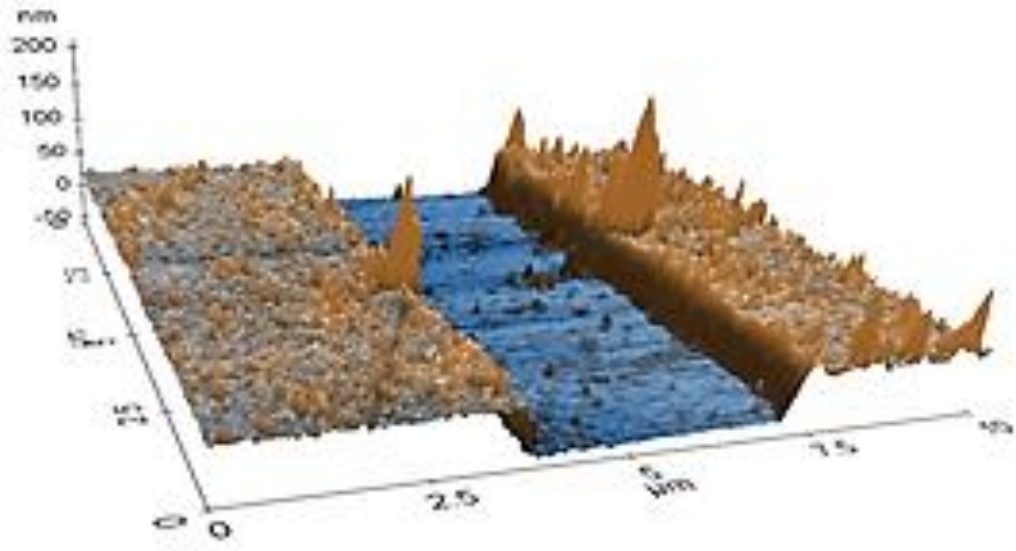
Elde edilen desenlerin AFM görüntüleri Şekil 4.6, Şekil 4.7 ve Şekil 4.8’de ve SEM görüntüleri ise Şekil 4.9 ve Şekil 4.10’da gösterilmiştir.



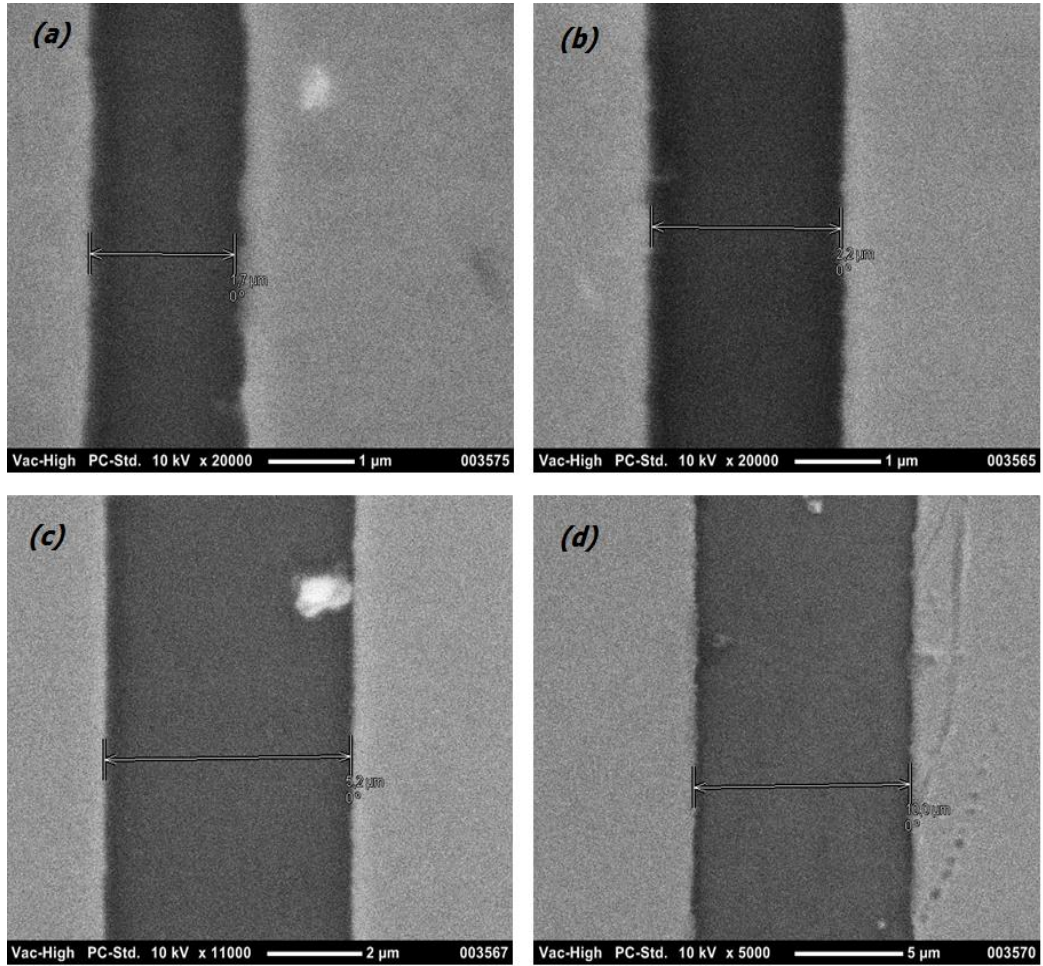
Şekil 4.6. 1,5 mikronluk kanal aralığı için elde edilen AFM görüntüsü.



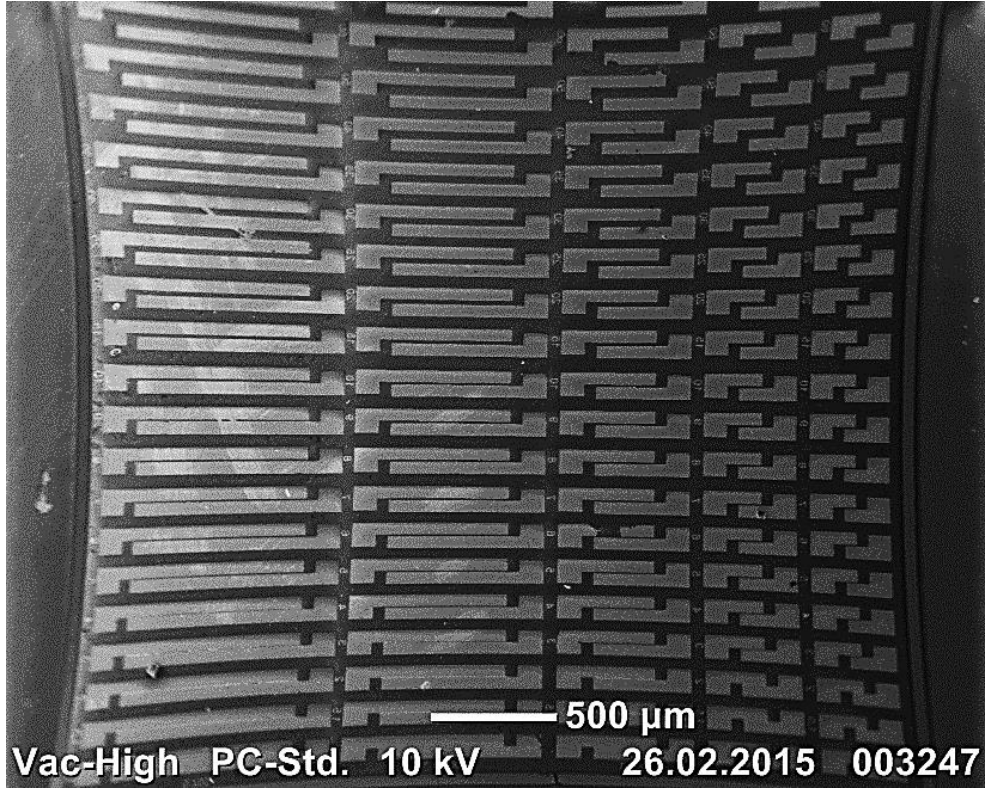
Şekil 4.7. 2 mikronluk kanal için elde edilen AFM görüntüsü.



Şekil 4.8. 3 mikronluk kanal için elde edilen AFM görüntüsü.



Şekil 4.9. Litografi ile elde edilen bazı kanalların SEM görüntüsü (a) L=1,5 mikron, (b) L=2 mikron, (c) L=5 mikron (d) L=10 mikron.



Şekil 4.10. Elde edilen litografi deseninin tamamının SEM ile çekilen resmi.

4.5.2. P3HT içeren OFET üretimi

Fotolitografi ile cam alt tabaka üzerine elde edilen desen önce sırasıyla aseton, etanol ve izopropil alkol içerisinde 5'er dakikalık süreyle ultrasonik banyoda temizlendikten sonra saf su ile yıkandı. Daha sonra yıkanan yüzey, üzerinde hiçbir toz parçacığının kalmaması için azot ile kurutuldu. Bu işlemden sonra, sigma aldrich'den ticari olarak alınan P3HT organik yarıiletken polimeri 8 mg/ml oranında klorobenzen içerisinde 30 dakika sürede 50 °C'de ısıtıcıli manyetik karıştırıcı kullanılarak çözdürüldü. Yine benzer şekilde sigma aldrich'den ticari olarak alınan PMMA yalıtkan polimeri 18 mg/ml oranında etil metil keton içerisinde 50 °C sıcaklıkta ısıtıcıli manyetik karıştırıcı ile çözüldü. Çözeltilerin tamamen homojen kalabilmesi için her iki çözelti de oda sıcaklığında soğumaya bırakıldı. Her iki malzemenin farklı çözücülerde çözdürülmesinin sebebi kaplama sırasında birbirini çözmeden kalabilmeleri içindir. Klorobenzen ve etil metil keton birbirine dik organik çözücüler oldukları için bir kaplama yapılırken daha önce yapılmış diğer kaplama malzemesi yüzeyde çözünmeden kalabilecektir. Çözeltiler soğutulduktan sonra desenli cam alt tabaka döndürerek kaplama ünitesi üzerine

yerleştirildi. Kaynak ve Savak kontaklarının cam alt tabaka üzerine gelmesinden dolayı oluşacak geometrik OFET yapısı Alt kontak/Üst kapı (BCTG) geometrisine sahip olacaktır. Bu yüzden kaynak Savak kontaklarının üzerine önce P3HT çözeltisi mikropipet yardımıyla tüm yüzeye eşit olacak şekilde yayıldı. Döndürerek kaplama ünitesi ile yüzeye yayılmış olan P3HT polimeri önceden programlanmış bir program olan 20 saniye 500 rpm'de daha sonra da 60 saniye 3000 rpm'de yüzeye aktif katman olarak kaplandı. Oluşan P3HT ince filminin yüzeyde sertleşmesi ve çözücünden kaynaklı oluşabilecek tuzaklardan arındırılabilmesi için bu kaplama sıcak tabaka (hot plate) üzerinde 150 °C'de 1 dakika süreyle tavlandı ve oda sıcaklığında soğumaya bırakıldı. Daha sonra PMMA çözeltisi P3HT filminin üzerine yine her yere eşit olacak şekilde mikropipet yardımıyla yayıldı ve yine döndürerek kaplama ünitesinde aynı program ile yalıtkan katman olarak kaplandı. P3HT filmde yaptığımız gibi kalan çözücünün tamamen uçarak oluşabilecek tuzakları engelleyebilmek ve yüzeyin sertleşmesini sağlayabilmek için PMMA ince filmi sıcak tabaka (hot plate) üzerinde 150 °C'de 1 dakika süreyle tavlandı ve oda sıcaklığında soğumaya bırakıldı. Son olarak fotolitografi ile elde edilen kaynak Savak desenlerindeki kanalların ortasına gelecek şekilde bir maske tasarlandı ve bu maske yalıtkan katman PMMA üzerine yerleştirildi. Maskelenen yapı RF/DC saçırma sistemine yerleştirildi. RF/DC sisteminde başlangıç basıncı olarak 5×10^{-5} mbar'a kadar vakum alındı. Vakum işlemi tamamlanınca çember içine 20 cc argon gazı verildi ve 100 W RF ve 100 W DC saçırma sistemleri çalıştırıldı. Kaplama basıncı 5 mT olunca kaplama başlatıldı. 300 sn süreyle PMMA yalıtkan katmanın üzerine kapı kontağı için Al kaplandı. Kapı kontağı olarak Au yerine Al seçilmesinin nedeni hem altının üste kaplanırken ince filmleri delerek kaynak Savak kontaklarına temas etmesi dolayısıyla kısa devre oluşturarak cihazın çalışmasına engel olması hem de P3HT organik yarıiletkeninin p tipi bir yarıiletken olmasından dolayı iş fonksiyonunun Al metaline yakın olmasıdır. Böylece BCTG geometriye sahip 1cm x 1 cm lik bir alanda yaklaşık olarak 150 adet transistörün bulunduğu bir OFET cihazı elde edilmiş oldu. Yapılan ölçümlerde litografi sırasında yaşanan bazı problemler yüzünden bazı kaynak Savak kontaklarının birbirine temas ettiği görülmüş ve bunların ölçümü kısa devre durumundan dolayı alınamamıştır. Alınan ölçümlerle ilgili ayrıntılı açıklama 5. bölümde verilecektir.

BÖLÜM 5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

5.1. Benzo[b]trifenilen-9-(5-fenil-1,3,4-oksadiazol-2-il)-14-karbonitril (6)

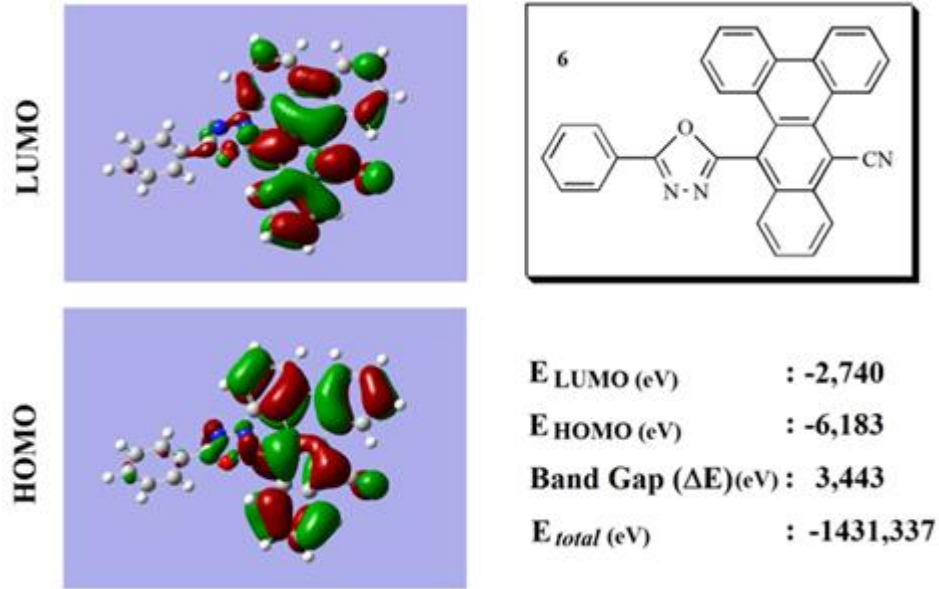
İçeren OFET Karakterizasyonu

5.1.1. Kimyasal analiz

Bu çalışmada benzo[b]trifenilen-9-(5-fenil-1,3,4-oksadiazol-2-il)-14-karbonitril bileşiği (6) Şekil 4.1'de gösterildiği gibi üç basamaklı sentetik prosedür ile sentezlendi. İkinci ve üçüncü basamak bileşikleri (4) ve (6) ^1H NMR, ^{13}C NMR, FTIR ve elementel analiz ile karakterize edildi. 4 ve 6'nın IR spektrumlarında nitril gruplarına ait spesifik sinyaller 2210 cm^{-1} 'de gözlemlendi. 4 ve 6 bileşiklerine ait ^1H NMR spektrumlarında ise sırasıyla 9.22-6.81 ve 9.39-7.24 ppm değerleri arasında dublet, triplet ve multipler olarak aromatik hidrojen sinyalleri görüldü. Bunun yanı sıra, 6 bileşiğinin fenil halkasındaki *orto* ve *meta* protonlarının sinyalleri de 7,96 ve 7,56 ppm'deki birer dublet ve triplet olarak açık şekilde görülmektedir. ^{13}C NMR spektrumları incelendiğinde ise, nitril gruplarının spesifik sinyalleri 105,52 ppm (4) ve 106,40 ppm (6)'de görülmektedir. Sonuç olarak, elementel analiz sonuçları da ilgili yapıları birebir doğrulamaktadır.

Sentetik prosedürün ikinci basamağında, aşırı NaN_3 kullanılması dahi 3 bileşiğinin ikinci nitril grubunun tetrazol grubuna dönüşmesini sağlayamadı. Ayrıca, tetrazol'ün 1H ve 2H totomerisinden dolayı üçüncü adımda bir yan ürün oluşumunun mümkün olmasına rağmen oksadiazol ürünü kolon kromatografisi ile kolaylıkla saflaştırılabildi. Bunlardan başka, Gaussian yazılımı kullanarak yeni sentezlenen malzeme (6) ve onun nitril içermeyen türevinin HOMO LUMO enerji seviyeleri de hesaplandı ve sonuçları Şekil 5.1'de verildi. Teorik sonuçlara göre, nitril grubu içermeyen türev geniş band aralığına (3,756 eV) sahipken, nitril grubunun yeni sentezlenen yarıiletken malzemenin band aralığını azalttığı

görülmüştür. Bu yüzden, nitril grubunun varlığının, malzemenin potansiyel yarıiletkenlik özelliklerini arttırdığı düşünülmektedir.

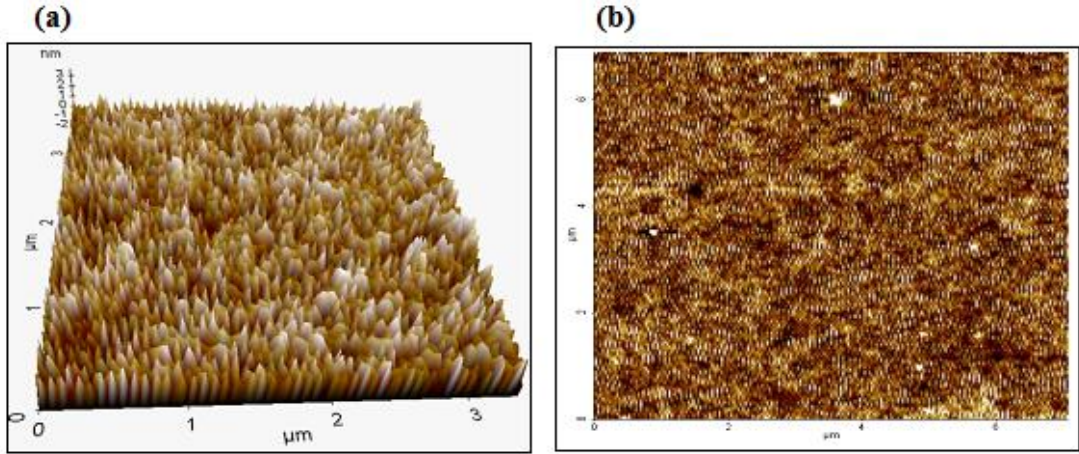


Şekil 5.1. 6'nın HOMO LUMO enerji diyagramları.

5.1.2. Fiziksel analiz

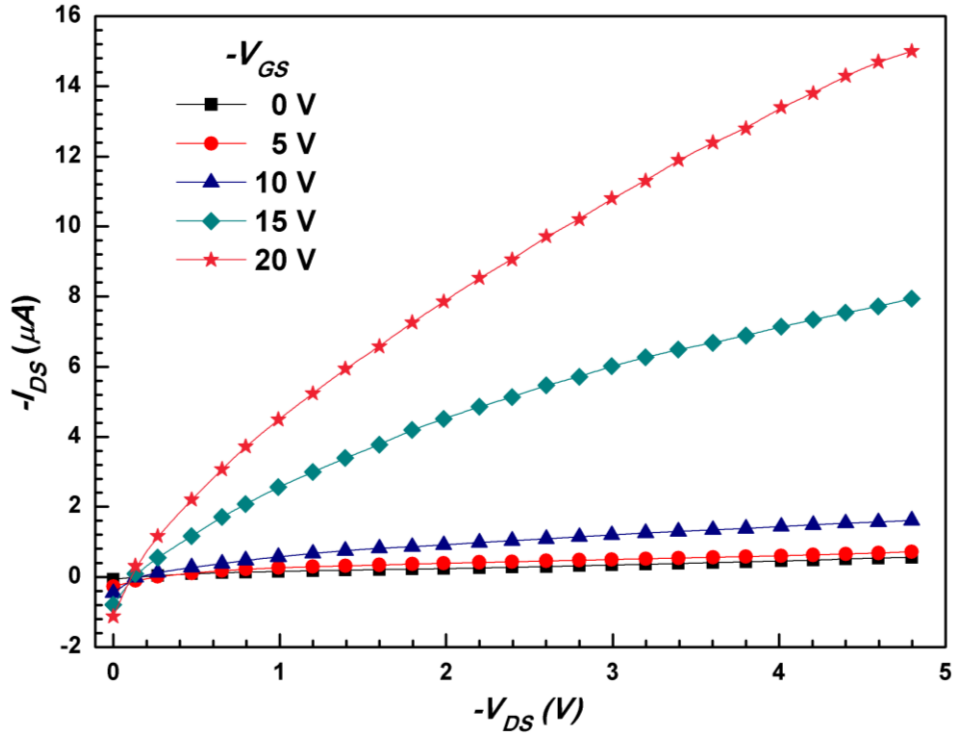
5.1.2.1. Benzo[b]trifenilen-9-(5-fenil-1,3,4-oksadiazol-2-il)-14-karbonitril'in alan etkili transistör özellikleri

Döndürmeli kaplama yöntemi ile kaplanmış benzo[b]trifenilen-9-(5-fenil-1,3,4-oksadiazol-2-il)-14-karbonitril filminin yüzey oluşumu ve morfolojisi Atomik Kuvvet Mikroskopu (PARK XE 100 AFM) kullanılarak belirlendi. Bu kaplamada benzo[b]trifenilen-9-(5-fenil-1,3,4-oksadiazol-2-il)-14-karbonitril filminin neredeyse homojen olduğu gözlemlendi ve elde edilen AFM görüntüleri Şekil 5.2'de verildi. Şekil 5.2a ve b sırasıyla organik aktif katmanın üç ve iki boyutlu AFM görüntülerini göstermektedir. Şekil 5.2a'dan görüleceği gibi üretilen ince film, yapının çoğu bölgesinde homojendir ve bu yüzden, kaynak Savak elektrotları arasındaki elektron iletimi iletken kanaldan kolaylıkla sağlanabilir. Bunun haricinde, pürüzlülük ve tanecik boyutu parametreleri OFET'lerin elektriksel performansını etkileyen önemli parametrelerdir. Bu yüzden, küçük kristal taneciklerinin çapı ve pürüzlülüğü sırasıyla 12 nm ve 1,62 nm olarak Şekil 5.2a ve b'den belirlenmiştir.



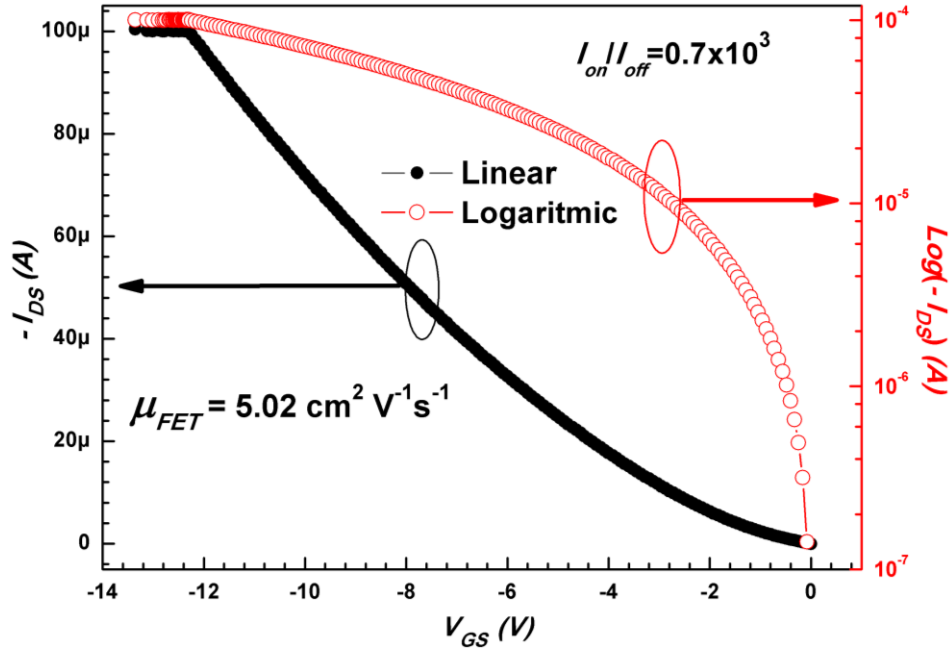
Şekil 5.2. Benzo[b]trifenilen-9-(5-fenil-1,3,4-oksadiazol-2-il)-14-karbonitril ince filminin (a) üç boyutlu ve (b) iki boyutlu AFM görüntüleri.

Oluşturduğumuz OFET cihazının akım voltaj karakteristikleri Keithley 2612A SMU ölçü aleti ve Ossila OFET test stantı kullanılarak bilgisayar kontrolü altında 5V'luk adımlarda 0'dan -20V'a kadar V_{GS} adım voltajı ve 0'dan -5V'a kadar V_{DS} süpürme voltajı ile karanlıkta ve atmosfer ortamında incelendi. Farklı V_{GS} voltajlarında V_{DS} 'ye karşı çizdirilen I_{DS} grafiği olan çıkış karakteristiği, benzo[b]trifenilen-9-(5-fenil-1,3,4-oksadiazol-2-il)-14-karbonitril içeren OFET için Şekil 5.3'de gösterilmiştir. $I_{DS}-V_{DS}$ çıkış karakteristiğinden cihazımızın bir p kanal biriktirme tipli alan etkili transistör olduğu anlaşılmaktadır. Kapı voltajının artmasıyla kanalda daha çok elektronun birikmesi kaynak Savak arasından geçen akımın artmasına neden olur. Bu yüzden, benzo[b]trifenilen-9-(5-fenil-1,3,4-oksadiazol-2-il)-14-karbonitril içeren OFET cihazı artan negatif kapı voltajlarıyla kaynak Savak akımı arttığından dolayı p kanaldır. Cihazımız kaynak Savak arasına bir gerilim uygulandığında güzel doyum karakteristiği göstermektedir.



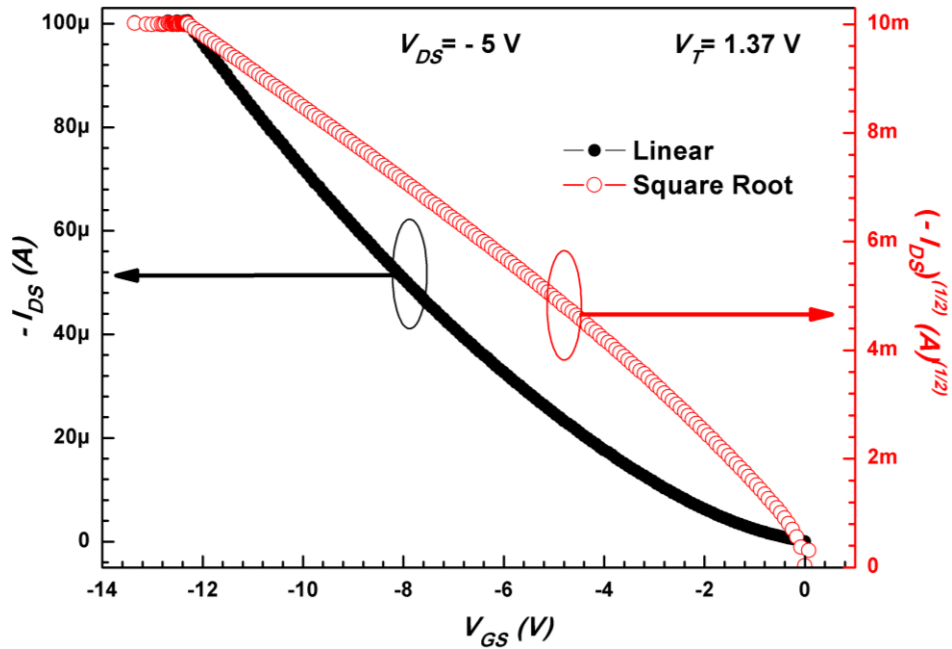
Şekil 5.3. 0'dan 20V'a kadar farklı kapı adımlarında benzo[b]trifenilen-9-(5-fenil-1,3,4-oksadiazol-2-il)-14-karbonitril içeren OFET'in çıkış karakteristiği.

Şekil 5.4 V_{GS} kapı voltajının bir fonksiyonu olarak I_{DS} kaynak Savak akımını vermektedir. Akım açma ve kapama I_{on}/I_{off} oranını elde etmek için 0 V'dan -14 V'a kadar V_{GS} süpürme voltajına karşı çizdirilen logaritmik I_{DS} grafiği de aynı zamanda Şekil 5.4'de gösterilmiştir. I_{on}/I_{off} değeri minimum ve maksimum kapı voltajına karşılık gelen Savak akım değerleri kullanılarak hesaplandı. Bu şekilden görülebildiği gibi, I_{on}/I_{off} değeri $0,7 \times 10^3$ olarak bulunmuştur. Sabit bir V_{DS} voltajında V_{GS} 'ye karşı $(I_{DS})^{1/2}$ çizdirilerek geçiş iletkenliği değeri (g_m) Şekil 5.5'den görüldüğü gibi bu grafiğin eğiminden elde edilebilir. Cihazın geçiş iletkenliği karakteristiği de olan transfer karakteristiği doyum rejiminde ölçüldü ($|V_{DS}| = 5 \geq |V_{GS} - V_{Th}|$). Birim kare başına kanal iletkenliği, $V_{GS} > |V_{Th}|$ olduğu zaman V_{GS} ile birlikte lineer olarak artmıştır (burada L ve W iletken kanalın sırasıyla aralığı ve genişliğidir).



Şekil 5.4. $V_{DS} = -5V$ 'da 0 V'dan -14 V'a kadar süpürülen kapı voltajında benzo[b]trifenilen-9-(5-fenil-1,3,4-oksadiazol-2-il)-14-karbonitril içeren OFET'in transfer karakteristiği.

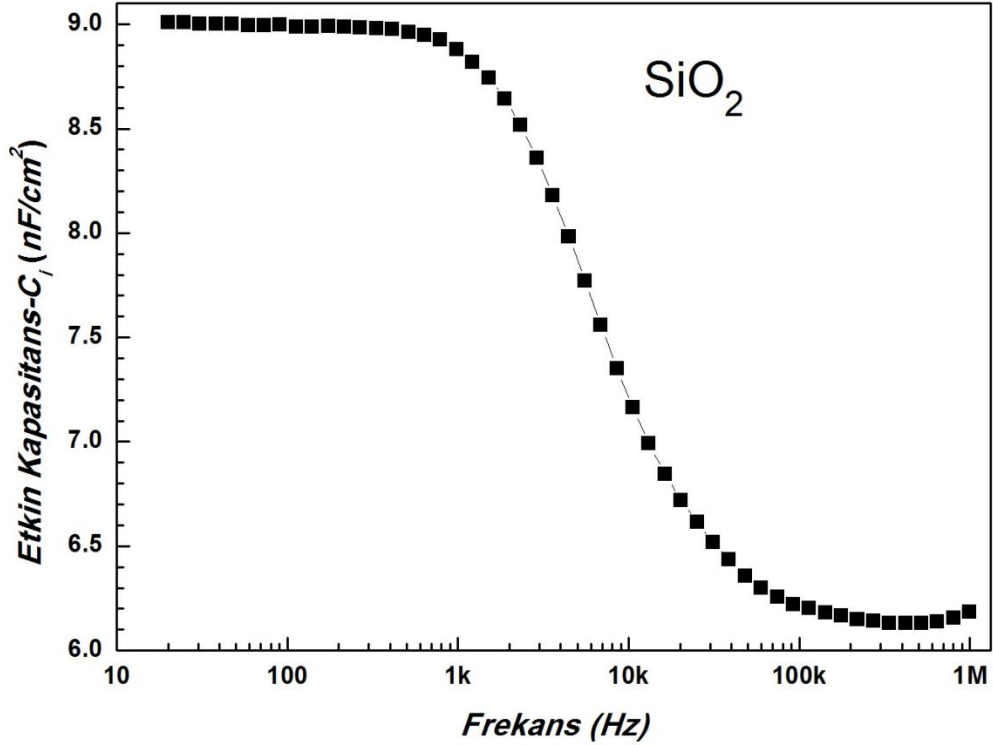
I_{DS} 'nin artış oranı denklem 2.11'e göre geçiş iletkenliği olarak ifade edilir. Ürettiğimiz cihazın geçiş iletkenliği değeri bu denkleme göre 5,64 $\mu S/mm$ olarak bulunmuştur.



Şekil 5.5. Benzo[b]trifenilen-9-(5-fenil-1,3,4-oksadiazol-2-il)-14-karbonitril içeren OFET'in $(I_{DS})^{1/2}-V_{GS}$ transfer karakteristiği.

Akım taşıma kapasitesinin bir ölçüsü olan geçiş iletkenliği, Savak akımındaki değişimin kapı voltajındaki değişime oranıdır. Yüksek geçiş iletkenliği; transistörün daha hızlı çalışabilmesini ve cihazın kanal geometrisinin önemli olduğu iyi bir cihaz performansını işaret eder. Denklem 2.11'e göre kanal genişliğinin kanal aralığına oranı yüksek olursa cihaz yüksek geçiş iletkenliğine sahip olur. Bunlardan başka, Şekil 5.5'de $I_{DS}^{1/2}$ grafiğinin en iyi lineer fit edilmiş eğiminin x eksenini kestiği yer eşik voltajını verir. Üretilen OFET'in eşik voltaj değeri bu grafiğin en iyi lineer fitinden 1,37 V olarak elde edilmiştir. Kapı voltajı ile Savak akımının doyum varyasyonu denklem 2.9'daki bağıntı ile alan etkili mobilitayı verir. Denklem 2.9'da C_i yalıtkan katmanın kapasitansıdır ve μ_{FET} ise OFET cihazının alan etkili mobilitesidir. OFET üretiminde yalıtkan katman olarak kullanılan SiO_2 termal olarak yüksek p katkılı silisyum yüzey üzerine büyütülmüş ve bu oksit kalınlığı 300 nm olarak ölçülmüştür. Yalıtkan katmanın kapasitansı GW 8105G LCR metre ile 20 Hz – 1 MHz frekans aralığında ölçülmüştür.

SiO_2 yalıtkan katmanın kapasitansı 20 Hz – 1 MHz frekans aralığında ölçülmüş ve buradan etkin kapasitans değeri 9 nF/cm^2 olarak elde edilmiştir. Elde edilen etkin kapasitansın frekansa karşı değişim grafiği Şekil 5.6'da çizdirilmiştir. Fakat kapasitans değeri 1 kHz – 1 MHz frekans aralığında artan frekansla azalmaktadır. OFET, MOS ve MIS gibi yapılar içeren organik elektronik cihazlarda yalıtkan katmanın durağan kapasitansı dikkate alınır. Durağan kapasitans düşük frekans değerlerinde ölçülen molekül içerisinde dipollerin uygulanan elektromanyetik dalganın frekansı nedeniyle en az hareketli olduğu kapasitans değerine karşılık gelir. Bunun dışında, OFET'lerdeki etkin kapasitans birim alan başına düşen kapasitans değeridir. Bu bilgiler ışığında üretilen OFET'in yalıtkan katmanının etkin kapasitansı yukarıda bahsedildiği gibi 9 nF/cm^2 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 5.6. SiO₂ yalıtkan katmanın frekansa bağlı kapasitans değişim grafiği.

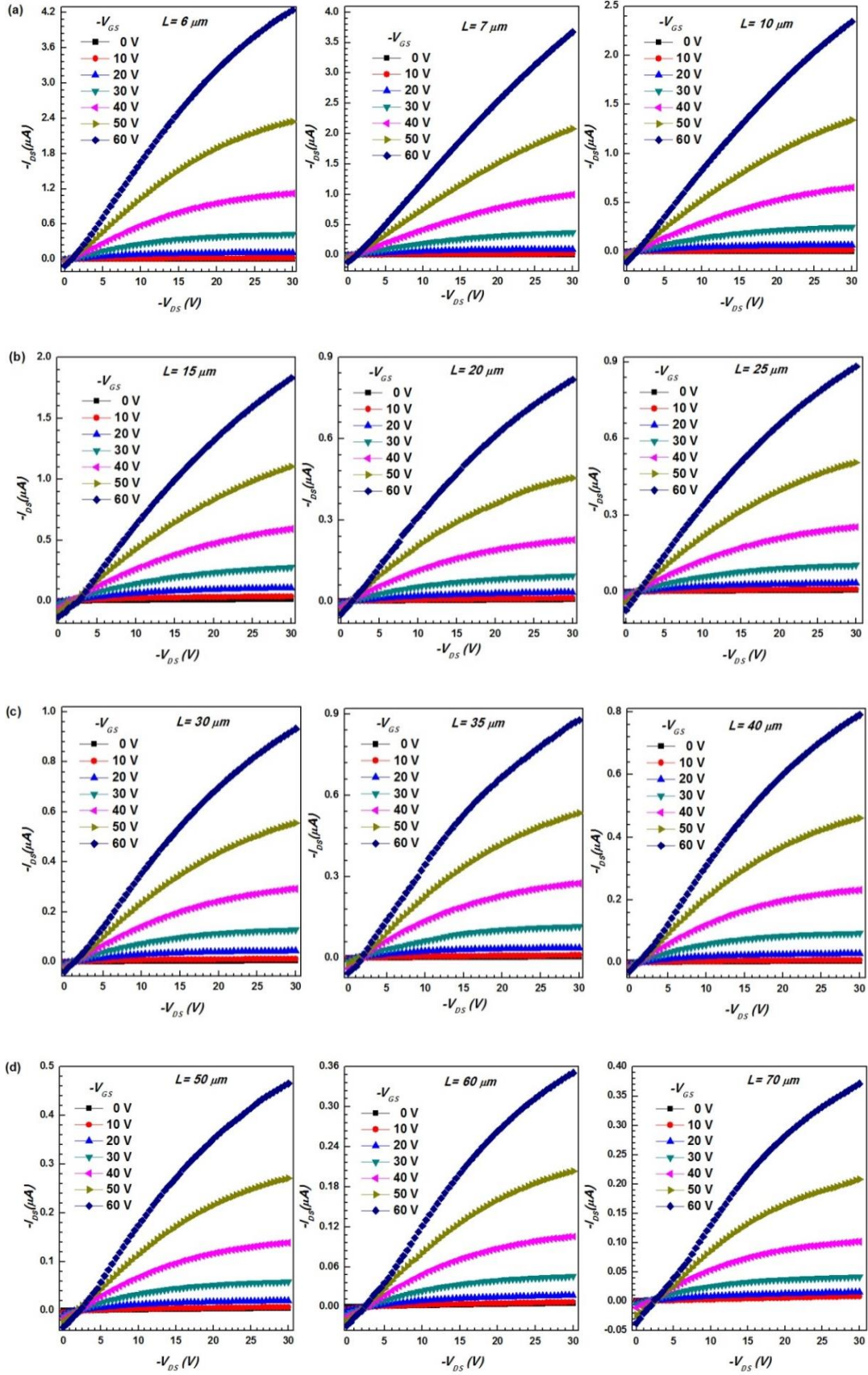
Denklem 2.9'a göre $I_{DS}^{1/2}$ transfer karakteristiği eğrisinin en iyi lineer fiti bulunarak ve denklem 5.1'deki formül uygulanarak doyum rejimindeki benzo[b]trifenilen-9-(5-fenil-1,3,4-oksadiazol-2-il)-14-karbonitril içeren OFET'in mobilite değeri hesaplanabilir.

$$\alpha = \left(\frac{WC_i}{2L} \right)^{1/2} \quad (5.1)$$

Burada α , V_{GS} 'ye karşı çizdirilen $(I_{DS})^{0.5}$ grafiğinin eğimidir. Bu üretimde W/L oranını 1000 μ m/40 μ m olarak kullandık. Denklem 5.1 ve 2.9 kullanılarak cihazımızın alan etkili mobilitasını 5,02 cm²/Vs olarak hesapladık. Bu mobilite değeri daha önceki yeni organik yarıiletken içeren OFET cihazlarından elde edilen sonuçlara kıyasla mükemmel bir sonuçtur [266 269].

5.2. P3HT'nin Fotolitografi ile Elde Edilen Alan Etkili Transistör Özellikleri

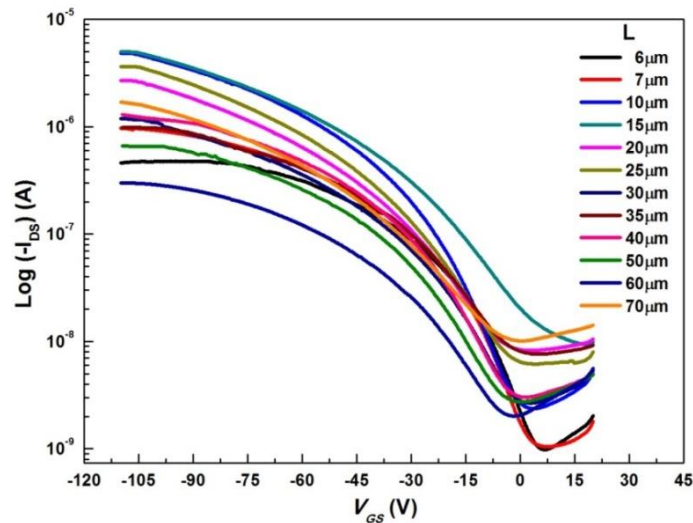
P3HT'li OFET cihazının çıkış karakteristikleri Şekil 5.7'de verilmiştir.



Şekil 5.7. (a) $L=6$, $L=7$ ve $L=10$ μm , (b) $L=15$, $L=20$ ve $L=25$ μm , (c) $L=30$, $L=35$ ve $L=40$ μm ve (d) $L=50$, $L=60$ ve $L=70$ μm ve $W=250$ μm için 0'dan -60V'a kadar farklı kapı adımlarında P3HT içeren OFET'in farklı kanal aralıklarında elde edilen çıkış karakteristiği.

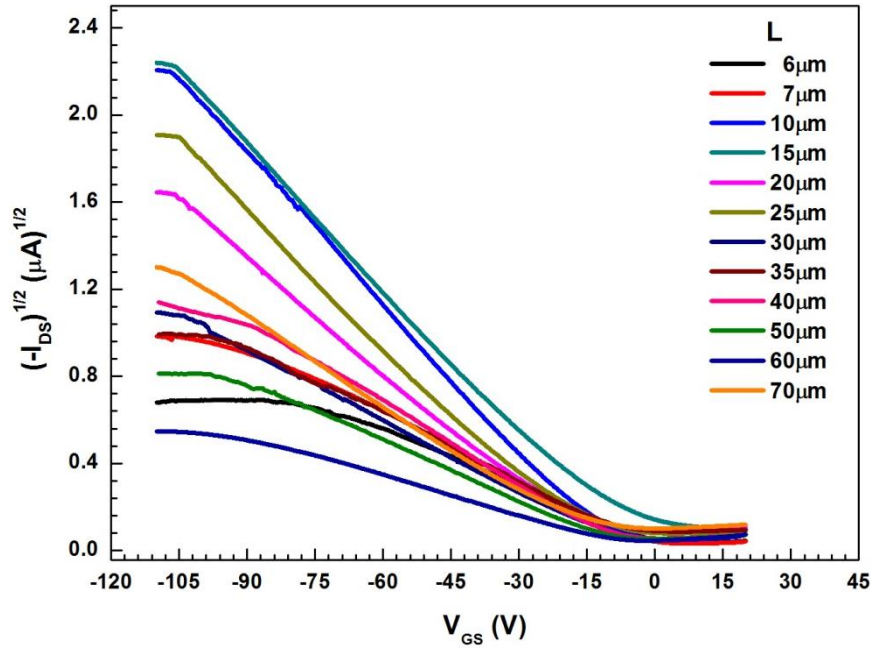
Ölçülen transistörler bilgisayar kontrolü altında 10 V'luk adımlarda 0'dan 60 V'a kadar V_{GS} adım voltajı ve 0'dan 30 V'a kadar V_{DS} süpürme voltajı ile karanlıkta ve atmosfer ortamında incelendi. Farklı V_{GS} voltajlarında V_{DS} 'ye karşı çizdirilen I_{DS} grafiği olan çıkış karakteristiği, P3HT içeren OFET için farklı kanal aralılarında Şekil 5.7'de verilmiştir. I_{DS} - V_{DS} çıkış karakteristiğinden cihazımızın bir p kanal biriktirme tipli alan etkili transistör olduğu anlaşılmaktadır. Bu durum kullanılan ticari organik yarıiletken malzeme olan P3HT'nin p tipi olmasıyla birebir örtüşmektedir. Kapı voltajının artmasıyla kanalda daha çok elektronun birikmesi, kaynak Savak arasından geçen akımın artmasına neden olur. Bu yüzden, P3HT içeren OFET cihazı artan negatif kapı voltajlarıyla kaynak Savak akımı arttığından dolayı p kanaldır.

Şekil 5.8 V_{GS} kapı voltajının bir fonksiyonu olarak I_{DS} kaynak Savak akımını vermektedir. Akım açma ve kapama I_{on}/I_{off} oranını elde etmek için 20 V'dan 110 V'a kadar V_{GS} süpürme voltajına karşı çizidirlen logaritmik I_{DS} grafiği de aynı zamanda Şekil 5.8'de gösterilmiştir. I_{on}/I_{off} değeri minimum ve maksimum kapı voltajına karşılık gelen Savak akım değerleri kullanılarak hesaplandı. Bu şekilden görülebildiği gibi, I_{on}/I_{off} değeri kanal aralığı arttıkça lineer olmayan bir şekilde neredeyse eksponansiyel olarak azalmaktadır. Şekil 5.8'den akım açma ve kapama oranı $L=6 \mu\text{m}$ için $1,01 \times 10^3$ iken $L=70 \mu\text{m}$ 'ye gidildikçe $1,8 \times 10^2$ değerine düşmüştür. Yani, I_{on}/I_{off} değerinin kanal aralığının artmasıyla azaldığı görülmektedir.



Şekil 5.8. $W=250 \mu\text{m}$ 'de $L=6 \mu\text{m}$ 'den $L=70 \mu\text{m}$ 'ye kadar farklı kanal aralıklarında $V_{DS} = -15\text{V}$ 'da 20 V'dan -110 V'a kadar süpürülen V_{GS} kapı voltajında P3HT içeren OFET'in transfer karakteristiği.

Transistörün hızlı çalışma ve oluşabilecek kaçak akımları engelleme durumunun bir ölçüsü olan açma kapama oranı Savak akımındaki minimum kapı voltajına karşılık gelen değerin Savak akımındaki maksimum kapı voltajına karşılık gelen değere oranıdır. Yüksek açma kapama; transistörün daha hızlı çalışabilmesini ve cihazın kanal geometrisinin önemli olduğu iyi bir cihaz performansını işaret eder.

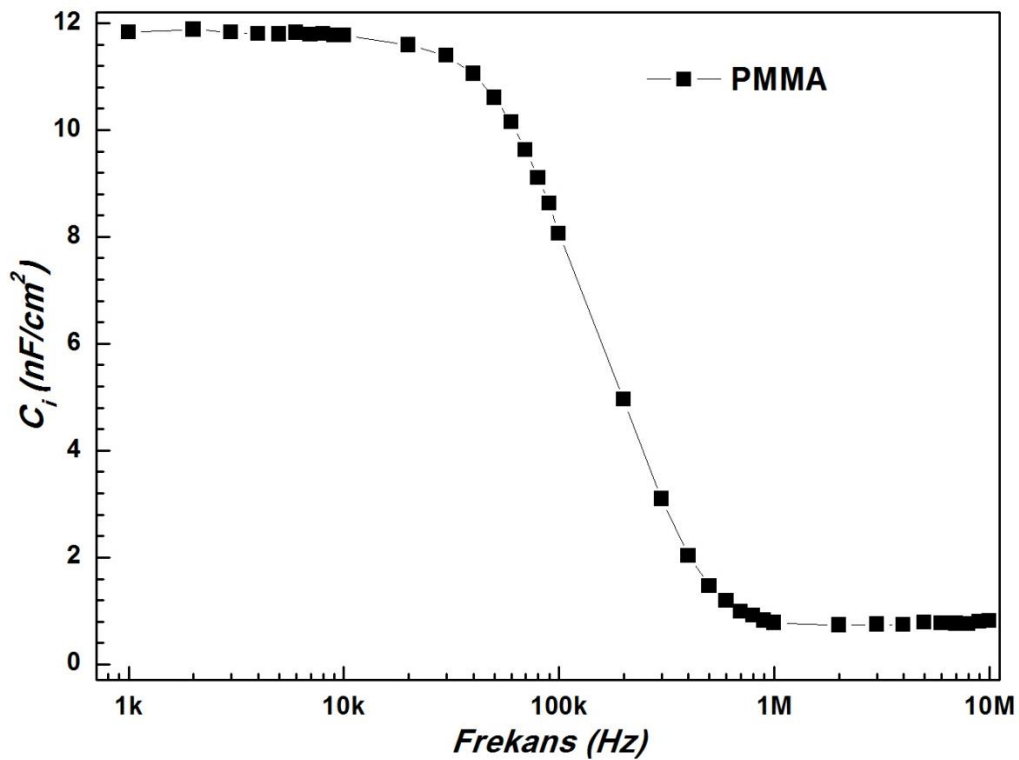


Şekil 5.9. $W=250\ \mu\text{m}$ 'de $L=6\ \mu\text{m}$ 'den $L=70\ \mu\text{m}$ 'ye kadar farklı kanal aralıklarında $V_{DS} = -15\text{V}$ 'da 20V 'dan -110V 'a kadar süpürülen V_{GS} kapı voltajında P3HT içeren OFET'in $(I_{DS})^{1/2}$ V_{GS} transfer karakteristiği.

Bunlardan başka, Şekil 5.9'da $I_{DS}^{1/2}$ grafiğinin en iyi lineer fit edilmiş eğiminin x eksenini kestiği yer eşik voltajını verir. Üretilen OFET'in eşik voltaj değeri bu grafiğin en iyi lineer fitinden $6\ \mu\text{m}$ ile $70\ \mu\text{m}$ arasında değişen farklı kanal aralıklarında $-9,15\text{V}$ ile $-5,5\text{V}$ arasında elde edilmiştir. Eşik voltajının kanal aralığı ile çok az değiştiği hatta bazı kanal aralığı bölgelerinde neredeyse sabit olduğu bulunmuştur. Kapı voltajı ile Savak akımının doyum varyasyonu denklem 2.9'daki bağıntı ile alan etkili mobilitayı verir. Denklem 2.9'da C_i yalıtkan katmanın kapasitansdır ve μ_{FET} ise OFET cihazının alan etkili mobilitesidir. Fotolitografi tekniği kullanılarak üretilen OFET cihazının yalıtkan katmanı olarak kullanılan PMMA döndürmeli kaplama tekniği kullanılarak cam/Cr/Au desenli yüzey üzerine büyütülmüş ve bu yalıtkan katmanın kapasitansının doğru ölçülmesi için üzeri Al metali ile kaplanmıştır. Ölçüm sistemi; yalıtkanın bir

kontakları alttaki Au metalden alınırken diğeri üstteki Al metalinden alınacak şekilde ayarlanmıştır. Ölçüm sistemi ayarları tamamen Newport Probe Station test standı ile yapılmış ve yalıtkan katmanın kapasitansı yine 4200 SCS yarıiletken karakterizasyon cihazı ile 1 kHz – 10 MHz frekans aralığında ölçülmüştür.

PMMA yalıtkan katmanın kapasitansı 1 kHz – 10 MHz frekans aralığındaki düşük frekanslarda ölçülmüş ve buradan etkin kapasitans değeri yaklaşık 12 nF/cm^2 olarak elde edilmiştir. Elde edilen etkin kapasitansın frekansa göre değişim grafiği Şekil 5.10'da çizdirilmiştir. Fakat kapasitans değeri 20 kHz – 10 MHz aralığında artan frekansla azalmaktadır. Kısım 5.2'de bahsedildiği gibi burada yine durağan kapasitans mobilete hesabının düzgün yapılabilmesi için dikkate alınmalıdır. Durağan kapasitans düşük frekans değerlerinde ölçülen molekül içerisinde elektronların frekans nedeniyle en az hareketli olduğu kapasitans değerine karşılık gelir. Bunun dışında, OFET'lerdeki etkin kapasitans birim alan başına düşen kapasitans değeridir. Bu bilgiler ışığında ürettiğimiz OFET'in yalıtkan katmanının etkin kapasitansı yukarıda bahsedildiği gibi yaklaşık 12 nF/cm^2 olarak hesaplanmıştır.

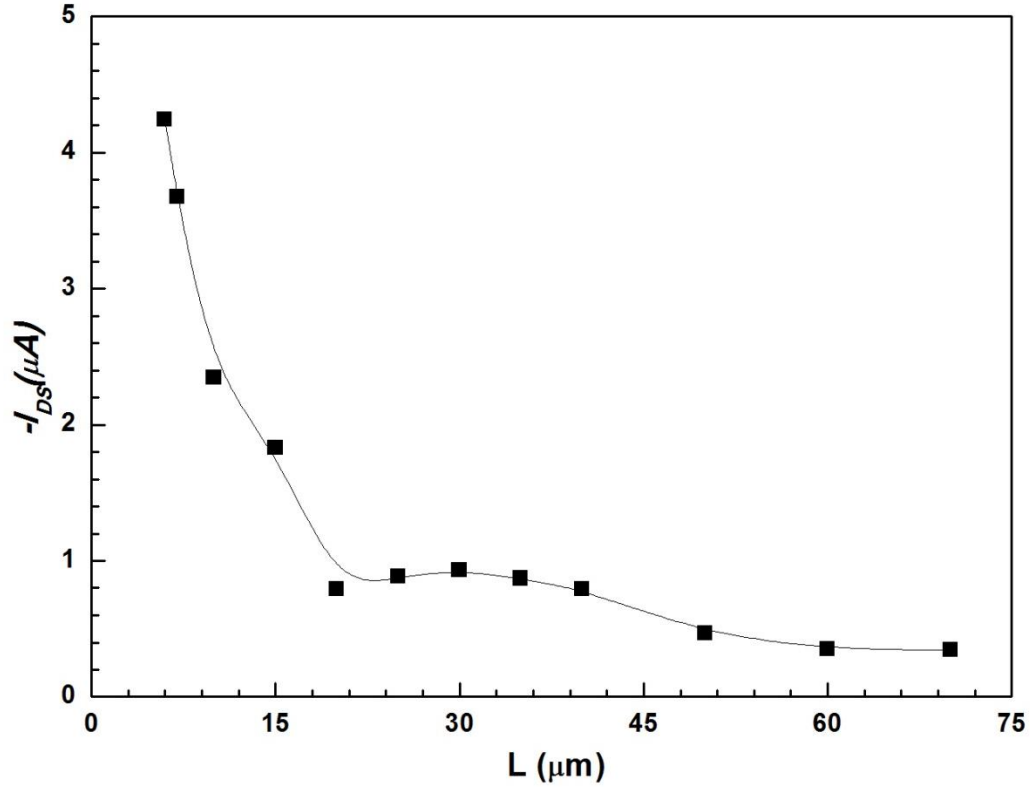


Şekil 5.10. PMMA yalıtkan katmanın frekansa bağlı kapasitans değişim grafiği.

Denklem 2.9'a göre $I_{DS}^{1/2}$ transfer karakteristiği eğrisinin en iyi lineer fiti bulunarak ve denklem 5.1'deki formül uygulanarak doyum rejimindeki P3HT içeren OFET'in değişen kanal aralıklarına bağlı mobilite değerleri hesaplanabilir.

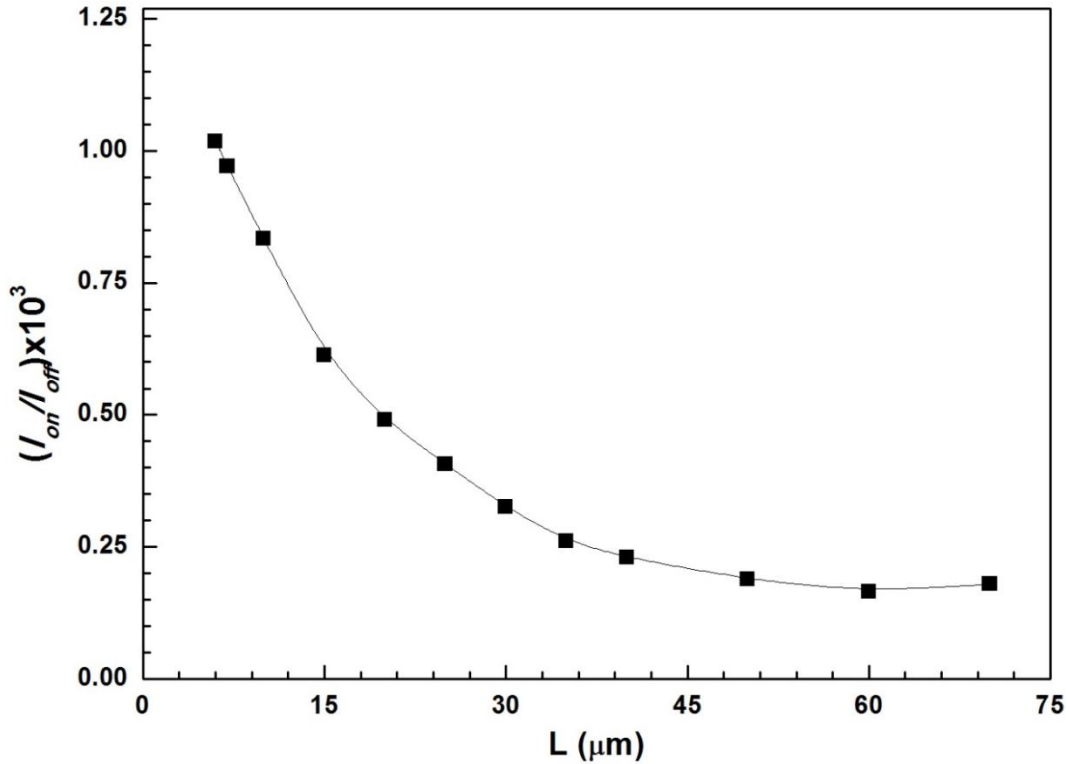
5.3. Fotolitografi ile Kontrol Edilen Kanal Aralıklarının P3HT İçeren OFET'de Transistör Karakteristiklerine Etkileri

P3HT içeren OFET'in kanal aralıklarının fotolitografi ile kontrol edilmesinin transistör karakteristikleri üzerine bazı etkileri olmuştur. Bu etkilerde; her kaynak Savak elektrotunun aynı kalitede olmasını sağlama zorluğundan ve kontak ölçüm sistemi üzerinde görüntü büyütme işlemi sırasında mikroskop ışığının aktif bölgeye gelmesinden dolayı bazı sapmalar gözlenmiştir. Kaynak Savak elektrot desenlerinin fotolitografi ile oluşturulması ile 6 μm ile 70 μm arasında değişen kaynak Savak elektrotları arası mesafeler elde edilmiştir. Elde edilen desenlerde 1 μm ile 5 μm arası bazı desenler ile 8 ve 9 μm 'lik desenler bozulmuş ve ölçümü alınamamıştır. Elde edilen desen Şekil 4.10'da gösterilmiştir. Bu şekilde hem kaynak-Savak elektrotlarının arasındaki mesafe hem de kaynak Savak elektrotlarının genişliği değiştirilmiştir. Ölçüm sırasında kanal aralığı etkisi incelendiğinden dolayı $W = 250 \mu\text{m}$ olan sadece tek bir kaynak Savak elektrotları genişliği kullanılmıştır. $W = 250 \mu\text{m}$ seçilmesinin sebebi en güzel desenin bu genişlikte elde edilmesidir. Fotolitografi ile elde edilen transistörlerin 6 μm ile 70 μm arasında değişen kanal aralıklarının maksimum çıkış Savak akımına $(I_{DS})_{max}$, akım açma ve kapama oranına (I_{ON}/I_{OFF}) , eşik voltajına (V_{Th}) ve alan etkili mobiliteye (μ_{FET}) etkileri incelenmiştir. Maksimum çıkış Savak akımının $(I_{DS})_{max}$, kanal aralığına karşı değişim grafi Şekil 5.11'de verilmiştir. Şekil 5.11'den görüleceği gibi; kaynak Savak elektrotları arası mesafe 6 μm olduğunda maksimum çıkış Savak akımının değeri 4,24 μA iken mesafe 70 μm 'ye geldiğinde bu değer 0,34 μA 'e kadar düşmüştür. Bu düşüş 6 μm ile 20 μm arasında hızla değişirken 20 μm ve 70 μm arasında yavaşça değişmiştir. Bu düşüşün sebebi kaynak Savak elektrotları arası mesafenin artmasıyla iletken polimerden oluşan aktif kanalın içindeki tuzakların sayısının artması ile açıklanabilir. Bu sonuç literatürde yapılan benzer çalışmalara uyum sağlamaktadır [270].



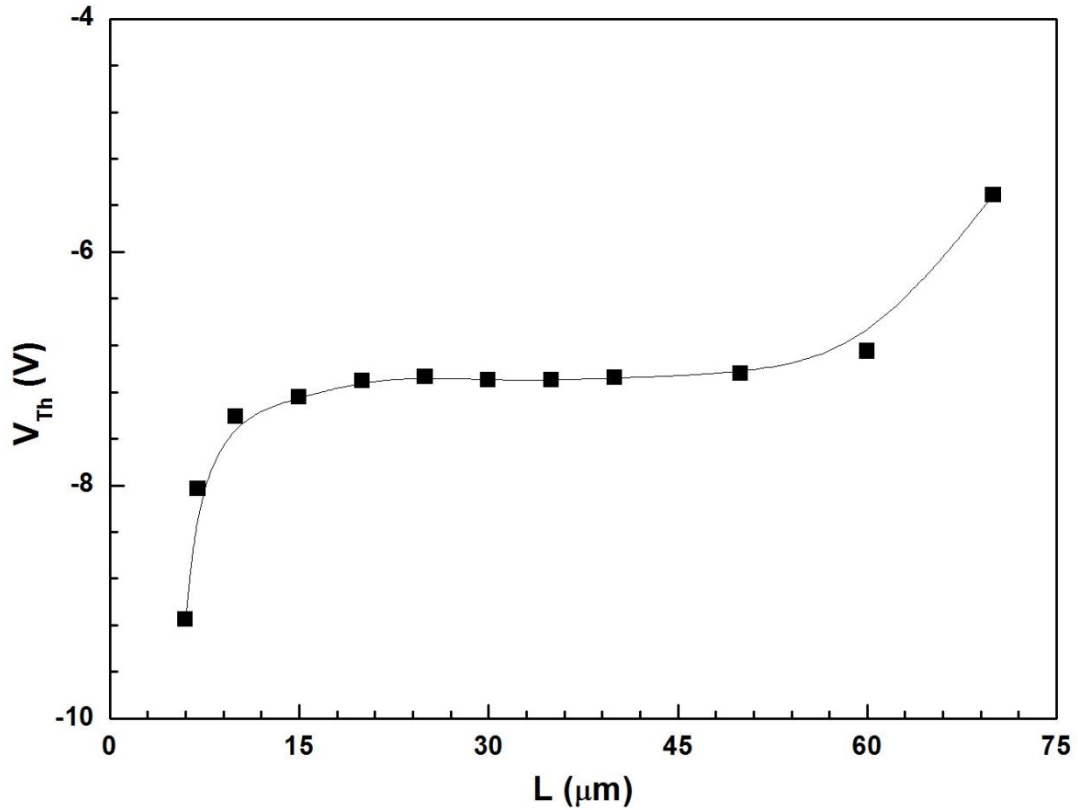
Şekil 5.11. Farklı kanal aralıklarına karşı değişen maksimum çıkış Savak akımı.

Kanal aralığının değişmesiyle birlikte transistörün çalışma hızının bir ölçüsü olan akım açma kapama oranı (I_{ON}/I_{OFF}) da bazı değişiklikler göstermiştir. Bu değişim Şekil 5.12’de verilmiştir. Şekil 5.12’ye göre kanal aralığı 6 μm olduğunda bu değer $1,01 \times 10^3$ iken kanal aralığı 70 μm olduğunda $0,18 \times 10^3$ değerine kadar düşmüştür. Bu değişim neredeyse 6 kat kadardır ve transistörün çalışma hızını önemli ölçüde etkilemektedir. I_{ON}/I_{OFF} değeri 6 μm ile 35 μm arasında hızlıca değişirken 35 μm ile 70 μm arsında yavaşça değişmiştir. Kanal aralığı arttıkça bu oranın düşmesi aktif kanalın içerisinde maksimum Savak akımının yeterince büyük olmamasındandır. Bu oranın küçülmesi transistörün kapalı durumdaki Savak akımında serbest kalan elektronların açık duruma gelene kadar tuzaklarca yakalandığını göstermektedir. Kanal aralığı genişledikçe kanal boyunca oluşacak tuzaklar daha çok yükün tuzaklanmasına neden olacaktır. Dolayısıyla açma kapama oranı düşecektir. Elde edilen bu sonuç da yine literatürde daha önce yapılan çalışmalara uyum sağlamaktadır [271].



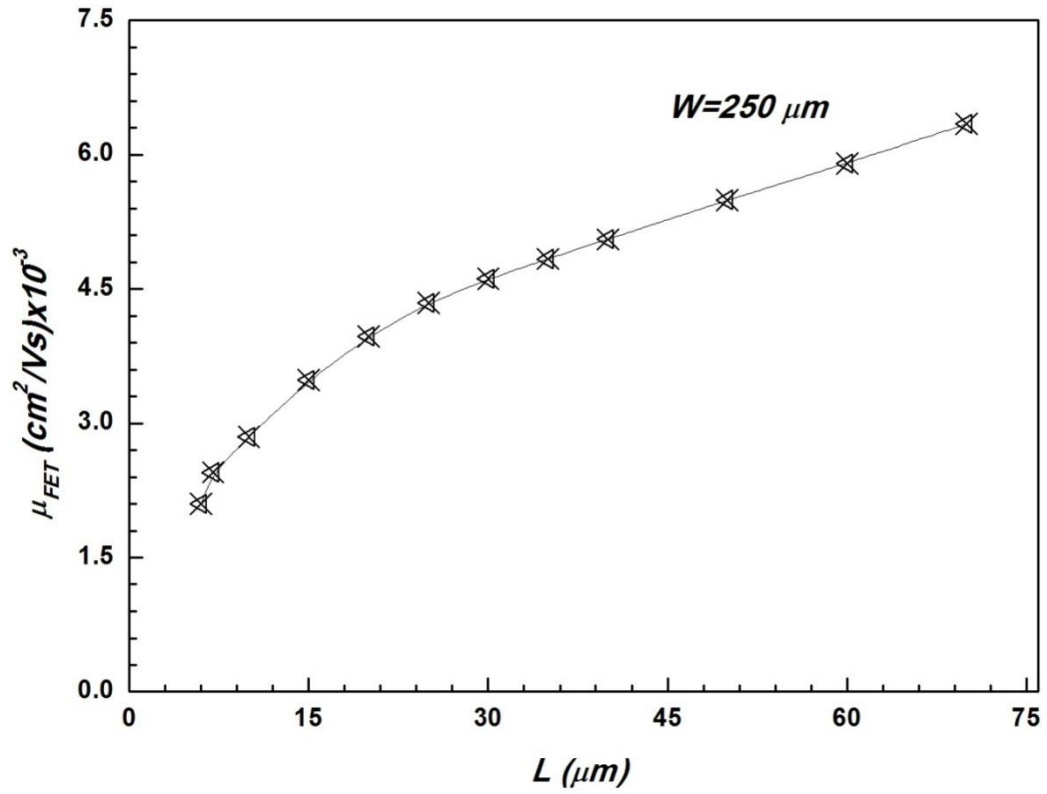
Şekil 5.12. Farklı kanal aralıklarına karşı değişen akım açma kapama oranı.

Kanal aralığının değişmesi ile neredeyse birbirine yakın elde edilen tek transistör parametresi eşik voltajı olmuştur. Eşik voltajının kanal aralığına bağlı değişimi Şekil 5.13’de verilmiştir. Kanal aralığı 6 μm olduğunda eşik voltajı değeri -9,15 V iken kanal aralığı 70 μm olduğunda ise -5,5 V olmuştur. Kanal aralığı çok küçük veya çok büyük olduğunda eşik voltajı değeri çok az da olsa bazı sapmalar göstermiştir. Yani kanal aralığı küçük iken eşik voltajı değeri negatif ve büyük bir değerde sapma eğiliminde olurken kanal aralığı genişlediğinde bu sapma yine negatif fakat küçük bir değerdedir. Küçük kanal aralığı ve büyük kanal aralığı haricinde diğer kanal aralığı değerlerinde eşik voltajının neredeyse hiç saptığı ve -7 V civarında olduğu gözlenmiştir. Kanal aralığına bağlı değişim ile ilgili literatür incelendiğinde de eşik voltajının kanal aralığı ile değişmediği görülmektedir [272,273]. Kanal aralığı transistörün önemli parametrelerinden birisi olan eşik voltajına etki etmemektedir.



Şekil 5.13. Eşik voltajının kanal aralığına bağlı değişimi.

Kanal aralığının değişimi ile birlikte değişmesini beklediğimiz en önemli parametre olan alan etkili mobilite değeri denklem 2.9'dan da görülebileceği gibi kanal aralığına bağlıdır. Denklem 2.9'da L 'nin artmasıyla birlikte mobilitenin lineer olarak artması beklenmektedir. Ancak L 'nin artması aynı zamanda kanal içerisindeki tuzakların da artmasına neden olacaktır. Bu yüzden mobilitede lineer bir değişim olmayacaktır. Mobilitenin kanal aralığına bağlı değişimi Şekil 5.14'de verilmiştir. Kanal aralığı değeri $6 \mu\text{m}$ olduğunda mobilite değeri $2,1 \times 10^{-3} \text{cm}^2/\text{Vs}$ olarak elde edilirken L 'nin değeri $70 \mu\text{m}$ olduğunda $6,3 \times 10^{-3} \text{cm}^2/\text{Vs}$ olarak elde edilmiştir. Bu değişim azar azar olacak şekilde $6 \mu\text{m}$ 'den $70 \mu\text{m}$ 'ye kadar artan kanal aralığıyla birlikte lineer olmayan bir değişimle artmıştır. Elde ettiğimiz karakteristik mobilite davranışı literatürde daha önce elde edilen karakteristik davranışlarla uyum sağlamaktadır [274,275]. Fotolitografi ile elde edilen transistöre ait parametrelerin kanal aralığına bağlı değerleri Tablo 5.1'de özet halinde verilmiştir.



Şekil 5.14. P3HT içeren OFET'in kanal aralığına bağlı mobilite değişim grafiği.

Tablo 5.1.P3HT/PMMA-OFET parametrelerinin kanal aralığına bağlı değişim tablosu.

L (μm)	V _{Th} (V)		(I _{ON} /I _{OFF}) × 10 ³		(I _{DS}) _{max} (μA)	μ _{FET} × 10 ⁻³ (cm ² /Vs)	
	Bu Tez	Literatür	Bu Tez	Literatür	Bu Tez	Bu Tez	Literatür
6	-9,15	-	1,01	-	4,24	2,10	-
7	-8,03	-	0,97	-	3,67	2,45	-
10	-7,41	-2,8 [276]	0,83	1 [276]	2,34	2,84	2,5 [276]
15	-7,24	-	0,61	-	1,58	3,48	-
20	-7,10	-2,7 [277]	0,48	0,05 [277]	0,92	3,96	9,10 [277]
25	-7,07	10 [278]	0,40	0,50 [278]	0,84	4,34	4,50 [278]
30	-7,09	1,25 [279]	0,32	100 [279]	0,89	4,61	7,86 [279]
35	-7,10	-	0,26	-	0,86	4,83	-
40	-7,07	-2,5 [277]	0,23	0,05 [277]	0,79	5,05	9,26 [277]
50	-7,04	0,3 [280]	0,18	1,01 [280]	0,46	5,49	0,90 [280]
60	-6,85	-2,87 [281]	0,16	0,39 [281]	0,35	5,90	9,99 [281]
70	-5,51	-	0,18		0,34	6,34	-

5.4. Öneriler

Organik alan etkili transistör (OFET), üretim kolaylığı, düşük bütçeli yatırım ve esnek yüzeye uygulanabilmesi gibi avantajlarından dolayı, bilinen silisyum temelli transistörlerin pek çok uygulama alanında yerini almaya aday bir elektronik devre elemanıdır. OFET; bir alt tabaka üzerine önce iki iletken kontak (kaynak ve Savak) sonra üzerine yarıiletken polimer, bunun üzerine yalıtkan polimer ve en üste de kapı kontağı kaplanarak üretilir. Bu üretim sıralaması; kapının altta olması veya yarıiletken malzemenin kaynak ve Savak arasında olması gibi 4 farklı geometride de oluşturulabilmektedir. Elde edilen OFET'lerde Kaynak kapı arasına uygulanan gerilim ile kaynak Savak arasından geçen akım kontrol edilmektedir.

Tez kapsamında yapılan çalışmalarda çözülebilir malzemeler üretim kolaylığı açısından seçilmiştir. Bunun dışında aynı yönde yapılacak birçok çalışma için hem farklı tipteki çözülebilir malzemeler hem de çözülebilir olmayan başka birçok malzemeler OFET'lerin performansını artırmak için kullanılabilir. OFET performanslarını etkileyen birçok parametre vardır. Bu parametreler üretim sırasında seçilen metot, üretim için seçilen organik yarıiletken malzeme, organik yalıtkan malzeme, kontak malzemeleri ve ölçüm şartları olarak sıralanabilir. Bunlardan, üretim metodu; farklı yaklaşım ve tasarım süreçleri ile OFET'lerin mimarisini ve dolayısıyla doğrudan performansını etkileyebilecek nitelikte bir parametredir. Tez çalışmasında fotolitografi ile OFET cihazlarının kanal aralığı L kontrol edilmiştir. Denklem 2.9'da görüldüğü gibi OFET'in en önemli karakteristiği olan mobilite değeri, L 'ye önemli ölçüde bağlıdır. Aynı denklem de mobilite değerini değiştirebilecek bir diğer parametre ise kanal genişliği W 'dir. Benzer şekilde aynı yöntem kullanılarak OFET cihazlarının kanal genişliği W de değiştirilerek elde edilecek OFET cihazlarının performansı incelenebilir. Bu denkleme göre yöntem aynı kalmak koşulu ile seçebileceğimiz bir diğer parametre ise yalıtkan malzemedir. Çünkü yalıtkan malzemenin kapasitansı da mobilitayı belirleyen özelliklerden birisidir. Yine yöntem aynı kalmak koşulu ile kullanılan organik yarıiletken ve yalıtka malzemeler katkılama yapılarak da OFET cihazlarının performanları incelenebilir.

Fotolitografi yönteminin avantajlarından birisi çok küçük alana maksimum sayıda transistör yerleştirme imkânını bize sunmasıdır. Transistörler mikroçip devrelerinin en önemli cihazlarıdır. Bu yöntem ile OFET cihazlarının en iyi performans gösterdiği kanal aralığı ve kanal genişliği değerleri bulunarak çok küçük bir alana aynı transistörden binlerce hatta milyonlarca yerleştirilebilir. Bu ise bize örnek bir mikroçip üretiminde gelecek çalışmalarımıza ışık tutacaktır. Malzemelerin organik seçilmesi ile birlikte bu sürecin sonunda en iyi performanslı OFET cihazları ile üretilmiş organik mikroçip elde edilebilir. Bunlardan başka yöntem de değiştirilebilir bir parametredir ancak üretim sırasında kontrolü sağlamak amacı ile bir parametre sabit iken diğerini değiştirmek gerekmektedir. OFET'lerin kanal aralığını veya genişliğini sadece fotolitografi ile değil aynı zamanda mikro baskılama, mürekkep püskürtmeli yazdırma ve elektron demeti litografisi gibi birçok yöntemle kontrol edilebilir. Özellikle elektron demeti litografisi yöntemi ile kanal aralığı ve genişliği değerlerinde altmikrometre veya alt nanometre seviyelerine inilebilir. Bu ise daha önceden test edilememiş birçok kanal aralığı ve genişliği değerlerinin performans bakımından incelenmesine ve yeni mikroçip devrelerinin elde edilmesine katkıda bulunabilir. Ayrıca mikro baskılama ve mürekkep püskürtmeli yazdırma yöntemleri ile OFET'lerin üç boyutlu yapıları elde edilebilir sütun ve satır kümelerine yerleştirilmiş üstüste ve altalta birçok OFET bir arada üretilebilir. Bu yöntemlerle elde edilecek OFET'ler düşük maliyetli üretimi her ne kadar sınırlandırmış olsalarda gelecek nesil mikroçip ve entegre devreleri için heyecan verici sonuçlar verebilirler.

Kanal aralığını fotolitografi ve yukarıda bahsedilen diğer baskı metodlarının haricinde daha ucuz yöntemlerle kontrol etmek için farklı yaklaşımlar düşünülebilir. Örneğin bir gölge maskesi ile esnek bir altlık üzerinde elde edilmiş kanal aralığı, altlığın bükülmesi veya kıvrılması yoluyla çok küçük mikrometre veya nanometre seviyelerinde değiştirilebilir. Benzer şekilde bu yolla kanal genişliği de düşünülebilir. Bu ise önceden elde edilen OFET'in kanal aralığını veya genişliğini daha sonradan istenildiği gibi değiştirilebilmesine katkı sağlayacaktır. Bu yaklaşımın dezavantajı ise bükülme veya kıvrılma esnasında kontak malzemelerinde veya kimyasal filmlerde yırtılmaların oluşması ihtimalidir. Yine de OFET üretiminde kullanılacak hem altlık malzemenin hem de diğer tüm malzemelerin esnek seçilmesi ile bu dezavantajla mücadele etmek mümkün

görülmektedir. Bu sebeple literatürde sıkça esnek elektronik malzemelerin üretimi üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Malzemenin esnek seçilmesi ile esnek cihazların elde edilmesi böylelikle mümkün olabilmektedir. Bugün organik elektronik ile ilgili birçok market uygulamasında bunun örnekleri mevcuttur. Örneğin bükülebilir ekranlar, giyilebilir elektronikler, ürün ambalajları gibi birçok ürün marketlerde yerini almıştır.

OFET'lerde kanal aralığının artması ile mobilete değeri bazı kanal genişliği değerleri için lineer olmayan bir şekilde artmaktadır. Kanal genişliğinin küçük olması ile tuzaklar azalacak kanal aralığının artması ile artacaktır. Bu yüzden tuzak arttığı için düşmesi beklenen mobilite değeri bazı kanal genişliği değerlerinde artabilmektedir. OFET'lerde kanal aralığının kontrolü sadece mobilitayı değil aynı zamanda diğer karakteristik parametreleri de etkilemektedir. Kanal aralığının artması kaynak ve savak arasında oluşan iletken kanalda tuzakların sayısının artmasına neden olacaktır. Bu durum iletken kanaldan geçen akımın değerini azaltır dolayısıyla açma/kapama akımları oranları ve maksimum çıkış akımı değerleri düşecektir. Kanal aralığının değişmesi ile enaz etkilenen karakteristik parametre ise eşik voltajıdır. Ancak çok küçük kanal aralığı veya çok büyük kanal aralığı değerlerinde eşik voltajı değeri sapma gösterebilmektedir.

Bu tezde, özgün malzemeler kullanılarak kapı/yalıtkan/kaynak Savak/yarıiletken yapıları yüksek performanslı OFET üretimi gerçekleştirilmiş ve sentezin özgün olmasının yanısıra performansın yüksek olması ile de literatüre büyük katkı sağlanmıştır. Yeni sentez malzemedeki yarıiletken üretiminde geleneksel olan azotlu veya kükürtlü bir bileşik oluşturmak yerine siyanürlü bir bileşik elde edilmiştir. Azotun ve kükürtün uyarma zamanlarında yapı içerisine 2 elektron vermesi, tez çalışmasında bizi yapıya siyanür bağlamaya yönlendirmiştir. Bu sayede yapıya eklenen siyanürün uyarma zamanında yapıya üç elektron birden vereceği düşünülmüştür. Böylece elde edilen yapı ile oluşturulan bir OFET'in mobilitasının bilenen değerlerden daha yüksek olması beklenmiştir. Yapılan çalışma sayesinde daha önce literatürde bulunmayan bir malzeme ilk kez sentezlenmiş ve elde edilen cihaz performansları ile birlikte literatüre büyük bir katkı sağlanmıştır. OFET üretimi sırasında seçilecek organik yarıiletken veya

yalıtkan malzemeler de literatür örnekleri temel alınarak yapıları kimyasal yollarla değiştirilebilir veya tamamen yeni malzemeler olarak sentezlenebilirler. Böylelikle yüksek performanslı OFET cihazlarını elde etmek için yeni metot ve yeni yaklaşım gibi düşüncelere yeni sentez malzemelerin kullanımı da eklenebilir.

Özellikle OFET'lerde aktif yarıiletken malzemedен ziyade kapı yalıtkanını değiştirmek, kapı yalıtkanının yapısını daha yüksek dielektrik özellik gösterebilecek şekilde kimyasal olarak değiştirmek veya yüksek dielektrik sabitine sahip yeni kapı yalıtkanları sentezlemek cihaz performansını önemli ölçüde etkilemektedir. OFET'lerde kontaklar ve malzemelerle çok katmanlı yapılar oluşturulmaktadır. Bu yüzden kontak malzemeleri ile kimyasal malzemeler arasında ve yarıiletken ile yalıtkan arasında performansı olumsuz etkileyebilen arayüzey durumları oluşabilmektedir. Başka bir ifadeyle; hem organik yarıiletken hem de organik yalıtkan malzemelerin birbirini seven kimyasal gruplarla birleştirilmesi veya hem kontak elektrotları hem de kullanılan malzemelerin arayüzey düzenlemeleri bu yöneme bir düşünce olarak sunulabilir. Bu konuya yönelik literatürde birçok çalışma yapılmaktadır.

KAYNAKLAR

- [1] Rogers, JA., Bao, Z., Printed plastic electronics and paperlike displays. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 40:3327-3334, 2002.
- [2] Bonfiglio, A., Rossi, D.D, Kirstein, T., Locher, IR., Mameli, F., Paradiso, R., Vozzi, G., Organic field effect transistors for textile applications. *IEEE Transactions on Information Technology in Biomedicine*, 9:319-324, 2005.
- [3] Bansal, R., Coming soon to a Wal-Mart near you. *IEEE Antennas and Propagation Magazine*. 45:105-106, 2003.
- [4] <http://www.eetimes.com/news/latest/showArticle.jhtml?articleID=196700767>, Erişim Tarihi: 05.04.2015.
- [5] Crone, B., Dodabalapur, A., Gelperin, A., Torsi, L., Katz, HE., Lovinger, AJ., Bao, Z., Electronic sensing of vapors with organic transistors. *Applied Physics Letters*, 78:2229-2231, 2001.
- [6] Berkovich, E., Klein, J., Sheradsky, T., Silcoff, ER., Ranjit, KT., Willner, I., Nakhmanovich, G., Gorelik, V., Eichen, Y., Adjustable electroluminescence: blue green to red organic light-emitting diodes based on novel poly-non-conjugated oligomers. *Synthetic Metals*, 107:85-91, 1999.
- [7] <http://www.thinfilmmfg.com/subscribers/article03/organic20Feb03.htm#market>, Erişim Tarihi: 05.04.2015.
- [8] Singh, TB., Sarıçiftçi, NS., Progress in Plastic Electronics Devices. *Annual Review of Materials Research*, 36:199-230, 2006.
- [9] Sirringhaus, H., Tessler, N., Friend, RH., Integrated Optoelectronic Devices Based on Conjugated Polymers. *Science*, 280:1741-1744, 1998.
- [10] Park, SK., Kim, YH., Han, JI., Moon, DG., Kim WK., High-performance polymer tfts printed on a plastic substrate. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 49:2008-2015, 2002.
- [11] Sirringhaus, H., Kawase, T., Friend, RH., Shimoda, T., Inbasekaran, M., Wu, W., Woo, EP., High-Resolution Inkjet Printing of All-Polymer Transistor Circuits. *Science*, 290:2123-2126, 2000.

- [12] Plotner, M., Wegener, T., Richter, S., Howitz, S., Fischer, WJ., Investigation of inkjet printing of poly-3-octylthiophene for organic field effect transistors from different solutions. *Synthetic Metals*, 147:299-303, 2004.
- [13] Knobloch, A., Manuelli, A., Bernds, A., Clemens, W., Fully printed integrated circuits from solution processable polymers. *Journal of Applied Physics*, 96:2286-2291, 2004.
- [14] Dimitrakopoulos, CD., Purushothaman, S., Kymissis, J., Callegari, A., Shaw, JM., Low-Voltage Organic Transistors on Plastic Comprising High-Dielectric Constant Gate Insulators. *Science*, 283:822-824, 1999.
- [15] Faraday, M., *Experimental Researches In Electricity*. Philosophical Transactions: London, 1833.
- [16] Riordan, M., Hoddeson, L., Herring, C., The invention of the transistor. *Reviews of Modern Physics*, 71:336, 1999.
- [17] Lilienfeld, JE., Method and apparatus for controlling electric currents. US1745175, 1926.
- [18] Bardeen, J., Brattain, W., Three electrode circuit element utilizing semiconductive materials. US2524035, 1948.
- [19] Kahng, D., Electric Field Controlled Semiconductor Device. US3102230, 1960.
- [20] Ercken, M., On Immersion Lithography Extensions. IMEC, 6th Int. Symp, Oct. 22, 2009.
- [21] Inzelt, G., *Conducting Polymers. Monographs in Electrochemistry*. Springer: Berlin, 2008.
- [22] Katon, JE., *Organic semiconducting polymers. Monographs in Macromolecular Chemistry*. Marcel Dekker: New York, 1968.
- [23] De Surville, R., Jozefowicz, M., Yu, L., Pepichon, J., Buvet, R., Electrochemical chains using protolytic organic semiconductors. *Electrochimica Acta*, 13:1451-1458, 1968.
- [24] Hoegl, H., On Photoelectric Effects in Polymers and Their Sensitization by Dopants. *Journal of Physical Chemistry*, 69:755-766, 1965.
- [25] Shirakawa, H., Louis, EJ., MacDiarmid, AG., Chiang, CK., Heeger, AJ., Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, $(CH)_x$. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 16:578-580, 1977.

- [26] Ebisawa, F., Kurokawa, T., Nara, S., Electrical properties of polyacetylene/polysiloxane interface. *Journal of Applied Physics*, 54:3255-3259, 1983.
- [27] Tsumura, A., Koezuka, H., Ando, T., Macromolecular electronic device: Field-effect transistor with a polythiophene thin film. *Applied Physics Letters*, 49:1210-1212, 1986.
- [28] Burroughes, JH., Jones, CA., Friend, RH., New semiconductor device physics in polymer diodes and transistors. *Nature*, 335:137-141, 1988.
- [29] Tang, CW., VanSlyke, SA., Organic electroluminescent diodes. *Applied Physics Letters*, 51:913-915, 1987.
- [30] Burroughes, JH., Bradley, DDC., Brown, AR., Marks, RN., Mackay, K., Friend, RH., Burns, PL., Holmes, AB., Light emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature*, 347:539-541, 1990.
- [31] Walzer, K., Maennig, B., Pfeiffer, M., Leo, K., Highly Efficient Organic Devices Based on Electrically Doped Transport Layers. *Chemical reviews*, 107:1233-1271, 2007.
- [32] So, F., Kido, J., Burrows, P., Organic Light Emitting Devices for Solid-State Lighting. *MRS Bulletin*, 33:663-669, 2011.
- [33] Yu, G., Gao, J., Hummelen, JC., Wudl, F., Heeger, AJ., Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions. *Science*, 270:1789-1791, 1995.
- [34] Sariçiftçi, NS., Braun, D., Zhang, C., Srdanov, VI., Heeger, AJ., Stucky, G., Wudl, F., Semiconducting polymer-buckminster fullerene heterojunctions: Diodes, photodiodes, and photovoltaic cells. *Applied Physics Letters*, 62:585-587, 1993.
- [35] Arias, AC., MacKenzie, JD., McCulloch, I., Rivnay, J., Salleo, A., Materials and Applications for Large Area Electronics: Solution-Based Approaches. *Chemical reviews*, 110:3-24, 2010.
- [36] Singh, M., Haverinen, HM., Dhagat, P., Jabbour, GE., Inkjet Printing Process and Its Applications. *Advanced materials*, 22:673-685, 2010.
- [37] Xia, Y., Whitesides, GM., Soft Lithography. *Angewandte Chemie International Edition*, 37:550-575, 1998.
- [38] Lee, HH., Brondijk, JJ., Tassi, NG., Mohapatra, S., Grigas, M., Jenkins, P., Dimmler, KJ., Blanchet, GB., Direct printing of organic transistors with 2 μm channel resolution. *Applied Physics Letters*, 90:233509, 2007.

- [39] Smits, ECP., Mathijssen, SGJ., Van Hal, PA., Setayesh, S., Geuns, TCT., Mutsaers, KA., Cantatore, E., Wondergem, HJ., Werzer, O., Resel, R., Kemerink, M., Kirchmeyer, S., Muzafarov, AM., Ponomarenko, SA., De Boer, B., Blom, PWM., De Leeuw, DM., Bottom-up organic integrated circuits. *Nature*, 455:956-959, 2008.
- [40] Mathijssen, SGJ., Smits, ECP., Van Hal, PA., Wondergem, HJ., Ponomarenko, SA., Moser, A., Resel, R., Bobbert, PA., Kemerink, M., Janssen, RAJ., De Leeuw, DM., Monolayer coverage and channel length set the mobility in self-assembled monolayer field-effect transistors. *Nature nanotechnology*, 4:674-680, 2009.
- [41] Novak, M., Ebel, A., Meyer Friedrichsen, T., Jedaa, A., Vieweg, BF., Yang, G., Voitchovsky, K., Stellacci, F., Spiecker, E., Hirsch, A., Halik, M., Low-Voltage p- and n-Type Organic Self-Assembled Monolayer Field Effect Transistors. *Nano letters*, 11:156-159, 2011.
- [42] Kagan, CR., Afzali, A., Martel, R., Gignac, LM., Solomon, PM., Schrott, AG., Ek, B., Evaluations and Considerations for Self-Assembled Monolayer Field Effect Transistors. *Nano Letters*, 3:119-124, 2003.
- [43] Blanchet, G., Rogers, J., Printing Techniques for Plastic Electronics. *Journal of Imaging Science and Technology*, 47:296-303, 2003.
- [44] Lin, P., Yan, F., Organic Thin-Film Transistors for Chemical and Biological Sensing. *Advanced Materials*, 24:34-51, 2012.
- [45] Huitema, HEA., Gelinck, GH., Van Der Putten, JBPH., Kuijk, KE., Hart, CM., Cantatore, E., Herwig, PT., Van Breemen, AJJM., De Leeuw, DM., Plastic transistors in active-matrix displays. *Nature*, 414:599, 2001.
- [46] Gelinck, GH., Huitema, HEA., Van Veenendaal, E., Cantatore, E., Schrijnemakers, L., Van Der Putten, JBPH., Geuns, TCT., Beenhakkers, M., Giesbers, JB., Huisman, BH., Meijer, EJ., Benito, EM., Touwslager, FJ., Marsman, AW., Van Rens, BJE., De Leeuw, DM., Flexible active-matrix displays and shift registers based on solution-processed organic transistors. *Nature materials*, 3:106-110, 2004.
- [47] Noda, M., Kobayashi, N., Katsuhara, M., Yumoto, A., Ushikura SI., Yasuda, RI., Hirai, N., Yukawa, G., Yagi, I., Nomoto, K., Urabe, T., 47.3: A Rollable AM OLED Display Driven by OTFT. *SID Symposium Digest of Technical Papers*, 41:710-713, 2010.
- [48] Gelinck, G., Heremans, P., Nomoto, K., Anthopoulos, TD., Organic Transistors in Optical Displays and Microelectronic Applications. *Advanced Materials*, 22:3778-3798, 2010.

- [49] Myny, K., Van Veenendaal, E., Gelinck, GH., Genoe, J., Dehaene, W., Heremans, P., An 8-Bit, 40-Instructions-Per-Second Organic Microprocessor on Plastic Foil. *IEEE Journal of Solid-State Circuits*, 47:284-291, 2012.
- [50] Myny, K., Steudel, S., Smout, S., Vicca, P., Furthner, F., Van Der Putten, B., Tripathi, AK., Gelinck, GH., Genoe, J., Dehaene, W., Heremans, P., Organic RFID transponder chip with data rate compatible with electronic product coding. *Organic Electronics*, 11:1176-1179, 2010.
- [51] Myny, K., Steudel, S., Vicca, P., Beenhakkers, MJ., Van Aerle, NAJM., Gelinck, GH., Genoe, J., Dehaene, W., Heremans, P., Plastic circuits and tags for 13.56 MHz radio-frequency communication. *Solid-State Electronics*, 53:1220-1226, 2009.
- [52] Jung, M., Kim, J., Noh, J., Lim, N., Lim, C., Lee, G., Kang, H., Jung, K., Leonard, AD., Tour, JM., Cho, G., All-Printed and Roll-to-Roll-Printable 13.56-MHz Operated 1-bit RF Tag on Plastic Foils. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 57:571-580, 2010.
- [53] Cantatore, E., Geuns, TCT., Gelinck, GH., Van Veenendaal, E., Gruijthuijsen, AFA., Schrijnemakers, L., Drews, S., De Leeuw, DM., A 13.56-MHz RFID system based on organic transponders. *IEEE Journal of Solid State Circuits*, 42:84-92, 2007.
- [54] Drury, CJ., Mutsaers, CMJ., Hart, CM., Matters, M., De Leeuw, DM., Low-cost all-polymer integrated circuits. *Applied Physics Letters*, 73:108-110, 1998.
- [55] Scott, JC. Bozano, LD., Nonvolatile Memory Elements Based on Organic Materials. *Advanced Materials*, 19:1452-1463, 2007.
- [56] Kwan, WL., Lei, B., Shao, Y., Yang, Y., Understanding the switching mechanism of polymer memory. *Current Applied Physics*, 10:e50-e53, 2010.
- [57] Cölle, M., Büchel, M., De Leeuw, DM., Switching and filamentary conduction in non-volatile organic memories. *Organic Electronics*, 7:305-312, 2006.
- [58] Sekitani, T., Yokota, T., Zschieschang, U., Klauk, H., Bauer, S., Takeuchi, K., Takamiya, M., Sakurai, T., Someya, T., Organic Nonvolatile Memory Transistors for Flexible Sensor Arrays. *Science*, 326:1516-1519, 2009.
- [59] De Brito, BC., Smits, ECP., Van Hal, PA., Geuns, TCT., De Boer, B., Lasance, CJM., Gomes, HL., De Leeuw, DM., Ultralow Power Microfuses for Write-Once Read-Many Organic Memory Elements. *Advanced Materials*, 20:3750-3753, 2008.

- [60] Naber, RCG., Asadi, K., Blom, PWM., De Leeuw, DM., De Boer, B., Organic Nonvolatile Memory Devices Based on Ferroelectricity. *Advanced Materials*, 22:933-945, 2010.
- [61] Asadi, K., Li, M., Blom, PW., Kemerink, M., De Leeuw, DM., Organic ferroelectric opto-electronic memories. *MaterialsToday*, 14:592-599, 2011.
- [62] Asadi, K., De Leeuw, DM., De Boer, B., Blom, PWM., Organic non volatile memories from ferroelectric phase-separated blends. *Nature Materials*, 7:547-550, 2008.
- [63] Ng, TN., Russo, B., Krusor, B., Kist, R., Arias, AC., Organic inkjet-patterned memory array based on ferroelectric field-effect transistors. *Organic Electronics*, 12:2012-2018, 2011.
- [64] Brondijk JJ., Device physics of organic field-effect transistor. PhD thesis of University of Groningen, page 5, 2012.
- [65] Walatka, VV., Labes, MM., Perlstein, JH., Polysulfur Nitride-a One-Dimensional Chain with a Metallic Ground State. *Physical Review Letters*, 31:1139-1142, 1973.
- [66] Greene, RL., Street, GB., Suter, LJ., Superconductivity in Polysulfur Nitride (SN)_x. *Physical Review Letters*, 34:577-579, 1975.
- [67] Chiang, CK., Fincher, CR., Park, YW., Heeger, AJ., Shirakawa, H., Louis, EJ., Gau, SC., MacDiarmid, AG., Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. *Physical Review Letters*, 39:1098-1101, 1977.
- [68] Chiang, CK., Druy, MA., Gau, SC., Heeger, AJ., Shirakawa, H., Synthesis of highly conducting films of derivatives of polyacetylene, (CH)_x. *Journal of the American Chemical Society*, 100:1013-1015, 1978.
- [69] Atkinson, A., *Modern Organic Chemistry*. Cheltenham: Thornes, 1986.
- [70] Moore, JW., Stanitski, CL., Jurs, PC., *Chemistry-The Molecular Science*. Thomson/Brooks Cole, 2004.
- [71] Skotheim, TA., Eisenbaumer, RL., Reynolds, JR., *Handbook of conducting Polymers*. Marcel Dekker Inc., New York, 1998.
- [72] Podzorov, V., Menard, E., Pereversev, S., Yakshinsky, B., Madey, T., Rogers, JA., Gershenson, ME., Interaction of organic surfaces with active species in the high-vacuum environment. *Applied Physics Letters*, 87:093505, 2005.
- [73] Warta, W., Karl, N., Hot holes in naphthalene: High, electric field dependent mobilities. *Physical Review B*, 32:1172-1182, 1985.

- [74] Karl, N., Kraft, KH., Marktanner, J., Munch, M., Schatz, F., Stehle, R., Uhde, HM., Fast electronic transport in organic molecular solids?. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 17:2318-2328, 1999.
- [75] Li, ZQ., Podzorov, V., Sai, N., Martin, MC., Gershenson, ME., Di Ventra, M., Basov, DN., Light Quasiparticles Dominate Electronic Transport in Molecular Crystal Field-Effect Transistors. *Physical Review Letters*, 99:016403, 2007.
- [76] Sakanoue, T., Sirringhaus, H., Band-like temperature dependence of mobility in a solution-processed organic semiconductor. *Nature Materials*, 9:736-740, 2010.
- [77] Uemura, T., Nakayama, K., Hirose, Y., Soeda, J., Uno, M., Li, W., Yamagishi, M., Okada, Y., Takeya, J., Band-like transport in solution-crystallized organic transistors. *Current Applied Physics*, 12:S87-S91, 2012.
- [78] Nelson, SF., Lin, YY., Gundlach, DJ., Jackson, TN., Temperature-independent transport in high-mobility pentacene transistors. *Applied Physics Letters*, 72:1854-1856, 1998.
- [79] Hertel, D., Bassler, H., Scherf, U., Horhold, HH., Charge carrier transport in conjugated polymers. *The Journal of Chemical Physics*, 110:9214-9222, 1999.
- [80] Bäessler, H., Charge Transport in Disordered Organic Photoconductors a Monte Carlo Simulation Study. *Physica Status Solidi (b)*, 175:15-56, 1993.
- [81] Bouhassoune, M., Van Mensfoort, S., Bobbert, P., Coehoorn, R., Carrier-density and field-dependent charge-carrier mobility in organic semiconductors with correlated Gaussian disorder. *Organic Electronics*, 10:437-445, 2009.
- [82] Miller, A., Abrahams, E., Impurity Conduction at Low Concentrations. *Physical Review*, 120:745-755, 1960.
- [83] Mott, N., Twose, W., The theory of impurity conduction. *Advances in Physics*, 10:107-163, 1961.
- [84] Baranovskii, SD., Theoretical description of charge transport in disordered organic semiconductors. *Physica Status Solidi (b)*, 251:487-525, 2014.
- [85] Ambegaokar, V., Halperin, B., Langer, J., Hopping Conductivity in Disordered Systems. *Physical Review B*, 4:2612-2620, 1971.

- [86] Meijer, E.J., De Leeuw, D.M., Estalles, S., Van Veenendaal, E., Huisman, B.H., Blom, P.W.M., Hummelen, J.C., Scherf, U., Klapwijk, T.M., Solution-processed ambipolar organic field-effect transistors and inverters. *Nature Materials*, 2:678-682, 2003.
- [87] Rost, C., Karg, S., Riess, W., Loi, M.A., Murgia, M., Muccini, M., Ambipolar light-emitting organic field-effect transistor. *Applied Physics Letters*, 85:1613-1615, 2004.
- [88] Bässler H., *Semiconducting Polymers-Chemistry: Physics, Engineering*. Wiley-VCH Verlag GmbH 2000.
- [89] Wolf, U., Barth, S., Bässler, H., Electrode versus space-charge-limited conduction in organic light-emitting diodes. *Applied Physics Letters*, 75:2035-2037, 1999.
- [90] Bürgi, L., Richards, T.J., Friend, R.H., Sirringhaus, H., Close look at charge carrier injection in polymer field-effect transistors. *Journal of Applied Physics*, 94:6129-6137, 2003.
- [91] Klauk, H., Gundlach, D.J., Nichols, J.A., Jackson, T.N., Pentacene Organic Thin-Film Transistors for Circuit and Display Applications. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 46:1258-1263, 1999.
- [92] Xiao, X., Liu, Y.Q., Yu, G., Zhu, D.B., Influence of the substrate temperature during deposition on film characteristics of copper phthalocyanine and field-effect transistor properties. *Applied Physics A*, 77:367-370, 2003.
- [93] Chen, H., Josowicz, M., Janata, J., Potje Kamloth, K., Chemical Effects in Organic Electronics. *Chemistry of Materials*, 16:4728-4735, 2004.
- [94] Ishii, H., Sugiyama, K., Ito, E., Seki, K., Energy Level Alignment and Interfacial Electronic Structures at Organic/Metal and Organic/Organic Interfaces. *Advanced Materials*, 11:605-625, 1999.
- [95] Dodabalapur, A., Organic light emitting diodes. *Solid State Communications*, 102:259-267, 1997.
- [96] Friend, R.H., Burroughes, J., Shimoda, T., Polymer diodes. *Physics World*, 12:35-40, 1999.
- [97] Schroeder, R., Majewski, L.A., Grell, M., Improving organic transistor performance with Schottky contacts. *Applied Physics Letters*, 84:1004-1006, 2004.
- [98] Majewski, L.A., Schroeder, R., Grell, M., Organic field-effect transistors with electroplated platinum contacts. *Applied Physics Letters*, 85:3620-3622, 2004.

- [99] Anderson, PW., Absence of Diffusion in Certain Random Lattices. *Physical Review*, 109:1492-1505, 1958.
- [100] Rowlands, J., Kasap, S., Amorphous semiconductors usher in digital x-ray imaging. *Physics Today*, 50:24-30, 1997.
- [101] Wright, JD., *Molecular Crystals*. 2nd Edition, Cambridge University Press, Cambridge 1995.
- [102] Aleksandrov, AS., Mott, NF., *Polarons and Bipolarons*. Cambridge University Press, Loughborough 1996.
- [103] Holstein, T., Studies of polaron motion: Part II. The “small” polaron. *Annals of Physics*, 8:343-389, 1959.
- [104] Pautmeier, L., Richert, R., Bäessler, H., Poole-Frenkel behavior of charge transport in organic solids with off-diagonal disorder studied by Monte Carlo simulation. *Synthetic Metals*, 37:271-281, 1990.
- [105] Murgatroyd, PN., Theory of space-charge-limited current enhanced by Frenkel effect. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 3:151-156, 1970.
- [106] Horowitz, G., Hajlaoui, ME., Charge transport in polycrystalline oligothiophene thin film transistors. *Synthetic Metals*, 121:1349-1350, 2001.
- [107] Street, RA., Scalleo, A., Chabinyk, ML., Bipolaron mechanism for bias-stress effects in organic transistors. *Physical Review B*, 68:085316, 2003.
- [108] Mott, NF., Davis, EA., *Electronic processes in non-crystalline materials*. Oxford, University Press, London 1979.
- [109] Vissenberg, MCJM., Matters, M., Theory of the field-effect mobility in amorphous organic transistors. *Physical Review B*, 57:12964-12967, 1998.
- [110] Dimitriakopoulos, CD., Mascaro, DJ., Organic thin-film transistors: A review of recent advances. *IBM Journal of Research and Development*, 45:11-27, 2001.
- [111] De Boer, RWL., Gershenson, ME., Morpurgo, AF., Podzorov, V., Organic single-crystal field-effect transistors. *Physica Status Solidi (a)*, 201:1302-1331, 2004.
- [112] Mott, NF., Conduction in non-crystalline materials. *Philosophical Magazine*, 19:835-852, 1969.
- [113] Tanase, C., Meijer, EJ., Blom, PWM., De Leeuw, DM., Unification of the Hole Transport in Polymeric Field-Effect Transistors and Light-Emitting Diodes. *Physical Review Letters*, 91:216601-216605, 2003.

- [114] Weimer, PK., Gray, S., Beadle, CW., Borkan, H., Ochs, SA., Thompson, HC., A developmental tricolor vidicon having a multiple-electrode target. IRE Transactions on Electron Devices, ED 7:147-153, 1960.
- [115] Koezuka, H., Tsumura, A., Ando, T., Field-effect transistor with polythiophene thin film. Synthetic Metals, 18:699-704, 1987.
- [116] Tsumura, A., Koezuka, H., Ando, T., Polythiophene field-effect transistor: Its characteristics and operation mechanism. Synthetic Metals, 25:11-23, 1988.
- [117] Kasahara, J., Wada, M., Organic Transistor-A new generation of transistors: Research and Development on Organic Transistors has Progressed Even Further. Sony Global CX News, 38:10-13, 2004.
- [118] Waldauf, C., Schilinsky, P., Perisutti, M., Hauch, J., Brabec, C., Solution Processed Organic n-Type Thin-Film Transistors. Advanced Materials, 15:2084-2088, 2003.
- [119] De Leeuw, D., Simenon, M., Brown, A., Einerhand, R., Stability of n-type doped conducting polymers and consequences for polymeric microelectronic devices. Synthetic Metals, 87:53-59, 1997.
- [120] Melzer, C., Von Seggern, H., Organic Field-Effect Transistors for CMOS Devices. Advances in Polymer Science, 223:213-257, 2010.
- [121] Gutmann, F., Lyons, LE., Organic Semiconductors. John Wiley & Sons, Inc, 1967.
- [122] Michaelson, HB., The work function of the elements and its periodicity. Journal of Applied Physics, 48:4729-4733, 1977.
- [123] Chen, Y., Lee, B., Yi, HT., Lee, SS., Payne, MM., Pola, S., Kuo, CH., Loo, YL., Anthony, JE., Tao, YT., Podzorov, V., Dynamic character of charge transport parameters in disordered organic semiconductor field-effect transistors. Physical Chemistry Chemical Physics, 14:14142-14151, 2012.
- [124] Tsao, HN., Cho, DM., Park, I., Hansen, MR., Mavrinskiy, A., Yoon, DY., Graf, R., Pisula, W., Spiess, HW., Müllen, K., Ultrahigh mobility in polymer field-effect transistors by design. Journal of the American Chemical Society, 133:2605-2612, 2011.
- [125] Chen, Z., Lee, MJ., Ashraf, RS., Gu, Y., Albert Seifried, S., Nielsen, MM., Schroeder, B., Anthopoulos, TD., Heeney, M., McCulloch, I., Siringhaus, H., High-performance ambipolar diketopyrrolopyrrole-thieno[3,2-b]thiophene copolymer field-effect transistors with balanced hole and electron mobilities. Advanced Materials, 24:647-652, 2012.

- [126] Lei, T., Dou, JH., Pei, J., Influence of alkyl chain branching positions on the hole mobilities of polymer thin-film transistors. *Advanced Materials*, 24:6457-6461, 2012.
- [127] Chen, H., Guo, Y., Yu, G., Zhao, Y., Zhang, J., Gao, D., Liu, H., Liu, Y., Highly π -extended copolymers with diketopyrrolopyrrole moieties for high performance field-effect transistors. *Advanced Materials*, 24:4618-4622, 2012.
- [128] Takeya, J., Yamagishi, M., Tominari, Y., Hirahara, R., Nakazawa, Y., Nishikawa, T., Kawase, T., Shimoda, T., Ogawa, S., Very high-mobility organic single-crystal transistors with in-crystal conduction channels. *Applied Physics Letters*, 90:102120, 2007.
- [129] Horowitz, G., Hajlaoui, R., Bouchriha, H., Bourguiga, R., Hajlaoui, M., The Concept of Threshold Voltage in Organic Field-Effect Transistors. *Advanced Materials*, 10:923-927, 1998.
- [130] Bao, Z., Feng, Y., Dodabalapur, A., Raju, VR., Lovinger, AJ., High-Performance Plastic Transistors Fabricated by Printing Techniques. *Chemistry of Materials*, 9:1299-1301, 1997.
- [131] Blanchet, GB., Loo, YL., Rogers, JA., Gao, F., Fincher, CR., Large area, high resolution, dry printing of conducting polymers for organic electronics. *Applied Physics Letters*, 82:463-465, 2003.
- [132] Horowitz, G., Organic Field-Effect Transistors. *Advanced Materials*, 10:365-377, 1998.
- [133] Horowitz, G., Organic Thin Film Transistors: From Theory to Real Devices. *Journal of Materials Research*, 19:1946-1962, 2004.
- [134] Klauk, H., Gundlach, DJ., Bonse, M., Kuo, CC., Jackson, TN., A reduced complexity process for organic thin film transistors. *Applied Physics Letters*, 76:1692-1694, 2000.
- [135] Zhu, M., Liang, G., Cui, T., Varshney, K., Depletion-mode n-channel organic field-effect transistors based on NTCDA. *Solid-State Electronics*, 47:1855-1858, 2003.
- [136] Horowitz G., *Semiconducting Polymers-Chemistry: Physics, Engineering*. Wiley VCH Verlag GmbH 2000.
- [137] Horowitz, G., Tunneling Current in Polycrystalline Organic Thin-Film Transistors. *Advanced Functional Materials*, 13:53-60, 2003.
- [138] Meijer, EJ., Tanase, C., Blom, PWM., Van Veenendaal, E., Huisman, BH., De Leeuw, DM., Klapwijk, TM., Switch on voltage in disordered organic field-effect transistors. *Applied Physics Letters*, 80:3838-3840, 2002.

- [139] Sze, SM., *Physics of Semiconductor Devices*. 2nd Edition, Wiley, New York 1981.
- [140] Wong, HSP., Beyond the conventional transistor. *IBM Journal of Research and Development*, 46:133-168, 2002.
- [141] Avouris, P., Appenzeller, J., Martel, R., Wind, SJ., Carbon Nanotube Electronics. *Proceedings of the IEEE*, 91:1772-1784, 2003.
- [142] Kim, JH., Oh, EY., Hong, CH., Characteristics of hydrogenated amorphous silicon thin-film transistor. *Journal of Applied Physics*, 76:7601-7605, 1994.
- [143] Song, IH., Kang, SH., Nam, WJ., Han, MK., A high-performance multichannel dual-gate poly-Si TFT fabricated by excimer laser irradiation on a floating a-Si thin film. *IEEE Electron Device Letters*, 24:580-582, 2003.
- [144] Reese, C., Roberts, M., Ling, MM., Bao, ZN., Organic thin film transistors. *Materials Today*, 7:20-27, 2004.
- [145] Kelly, TW., Muires, DV., Baude, PF., Smith, TP., Jones, TD., High Performance Organic Thin Film Transistors. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 771:L6.5, 2003.
- [146] Katz, HE., Johnson, J., Lovinger, AJ., Li, W., Naphthalenetetracarboxylic Diimide-Based n-Channel Transistor Semiconductors: Structural Variation and Thiol Enhanced Gold Contacts. *Journal of the American Chemical Society*, 122:7787-7792, 2000.
- [147] Sirringhaus, H., Tessler, N., Friend, RH., Integrated, high-mobility polymer field effect transistors driving polymer light-emitting diodes. *Synthetic Metals*, 102:857-860, 1999.
- [148] Facchetti, A., Mushrush, M., Katz, HE., Marks, TJ., n-Type Building Blocks for Organic Electronics: A Homologous Family of Fluorocarbon-Substituted Thiophene Oligomers with High Carrier Mobility. *Advanced Materials*, 15:33-38, 2003.
- [149] Kline, RJ., McGehee, MD., Kadnikova, EN., Liu, J., Fréchet, JMJ., Controlling the Field-Effect Mobility of Regioregular Polythiophene by Changing the Molecular Weight. *Advanced Materials*, 15:1519-1522, 2003.
- [150] Tsumura, A., Fuchigami, H., Koezuka, H., Field-effect transistor with a conducting polymer film. *Synthetic Metals*, 41:1181-1184, 1991.
- [151] Sato, M., Tanaka, S., Kaeriyama, K., Soluble conducting polythiophenes. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 11:873-874, 1986.

- [152] Wang, G., Swensen, J., Moses, D., Heeger, A.J., Increased mobility from regioregular poly(3-hexylthiophene) field-effect transistors. *Journal of Applied Physics*, 93:6137-6141, 2003.
- [153] Brown, A.R., Jarret, C.P., De Leeuw, D.M., Matters, M., Field-effect transistors made from solution-processed organic semiconductors. *Synthetic Metals*, 88:37-55, 1997.
- [154] Stein, M., Mapel, J., Benziger, J.B., Forrest, S.R., Effects of film morphology and gate dielectric surface preparation on the electrical characteristics of organic-vapor-phase-deposited pentacene thin-film transistors. *Applied Physics Letters*, 81:268-270, 2002.
- [155] Yanasigawa, H., Tamaki, T., Nakamura, M., Kudo, K., Structural and electrical characterization of pentacene films on SiO₂ grown by molecular beam deposition. *Thin Solid Films*, 464:398-402, 2004.
- [156] Ditiakopoulos, C.D., Malefant, P.R.L., Organic Thin Film Transistors for Large Area Electronics. *Advanced Materials*, 14:99-117, 2002.
- [157] Kelley, T.W., Baude, P.F., Gerlach, C., Ender, D.E., Muires, D., Haase, M.A., Vogel, D.E., Theiss, S.D., Recent Progress in Organic Electronics: Materials, Devices, and Processes. *Chemistry of Materials*, 16:4413-4422, 2004.
- [158] Podzorov, V., Sysoev, S.E., Loginova, E., Pudalov, V.M., Gershenson, M.E., Field-effect transistors on rubrene single crystals with parylene gate insulator. *Applied Physics Letters*, 82:1739-1741, 2003.
- [159] Haddon, R.C., Perel, A.S., Morris, R.C., Palstra, T.T.M., Hebard, A.F., Fleming, R.M., C₆₀ thin film transistors. *Applied Physics Letters*, 67:121-123, 1995.
- [160] Laquindanum, J.G., Katz, H.E., Dodabalapur, A., Lovinger, A.J., n-Channel Organic Transistor Materials Based on Naphthalene Frameworks. *Journal of the American Chemical Society*, 118:11331-11332, 1996.
- [161] Yasuda, T., Goto, T., Fujita, K., Tsutsui, T., Ambipolar pentacene field-effect transistors with calcium source-drain electrodes. *Applied Physics Letters*, 85:2098-2100, 2004.
- [162] Ahles, M., Schmechel, R., Von Seggern, H., n-type organic field-effect transistor based on interface-doped pentacene. *Applied Physics Letters*, 85:4499-4501, 2004.
- [163] Saragi, T.P.I., Fuhrmann Lieker, T., Salbeck, J., High on/off ratio and stability of amorphous organic field-effect transistors based on spiro-linked compounds. *Synthetic Metals*, 148:267-270, 2005.

- [164] McCullough, RD., Tristram Nagle, S., Williams, SP., Lowe, RD., Jayaraman, M., Self-Oriented Poly(3-Alkylthiophenes): New Insights on Structure-Property Relationships in Conducting Polymers. *Journal of the American Chemical Society*, 115:4910-4911, 1993.
- [165] Chen, TA., Wu, X., Rieke, RD., Regiocontrolled Synthesis of Poly(3-alkylthiophenes) Mediated by Rieke Zinc: Their Characterization and Solid-State Properties. *Journal of the American Chemical Society*, 117:233-244, 1995.
- [166] Sirringhaus, H., Brown, PJ., Friend, RH., Nielsen, MM., Berchgaard, K., Langeveld-Voss, BMW., Spiering, AJH., Janssen, RAJ., Meijer, EW., Herwig, P., De Leeuw, DM., Two-dimensional charge transport in self-organized, high-mobility conjugated polymers. *Nature*, 401:685-688, 1999.
- [167] Abdou, MSA., Orfino, FP., Son, Y., Holdcroft, S., Interaction of Oxygen with Conjugated Polymers: Charge Transfer Complex Formation with Poly(3-alkylthiophenes). *Journal of the American Chemical Society*, 119:4518-4524, 1997.
- [168] Hoshino, S., Yoshida, M., Uemura, S., Kodzasa, T., Takada, N., Kamata, T., Yase, K., Influence of moisture on device characteristics of polythiophene-based field-effect transistors. *Journal of Applied Physics*, 95:5088-5093, 2004.
- [169] Ficker, J., Von Seeggern, H., Rost, H., Fix, W., Clemens, W., McCulloch, I., Influence of intensive light exposure on polymer field-effect transistors. *Applied Physics Letters*, 85:1377-1379, 2004.
- [170] Ficker, J., Ullmann, A., Fix, W., Rost, H., Clemens, C., Stability of polythiophene-based transistors and circuits. *Journal of Applied Physics*, 94:2638-2641, 2003.
- [171] Zen, A., Pflaum, J., Hirshmann, S., Zhuang, W., Jaiser, F., Asawapirom, U., Rabe, JP., Scherf, U., Neher, D., Effect of Molecular Weight and Annealing of Poly(3-hexylthiophene)s on the Performance of Organic Field-Effect Transistors. *Advanced Functional Materials*, 14:757-764, 2004.
- [172] Heil, H., Finnberg, T., Von Malm, N., Schmechel, R., Von Seeggern, H., The influence of mechanical rubbing on the field effect mobility in polyhexylthiophene. *Journal of Applied Physics*, 93:1636-1641, 2003.
- [173] Chua, LL., Zaumseil, J., Chang, JF., Ou, ECW., Ho, PKH., Sirringhaus, H., Friend, RH., General observation of n-type field-effect behaviour in organic semiconductors. *Nature*, 434:194-199, 2005.

- [174] Juska, G., Arlauskas, K., Österbacka, R., Stubb, H., Time-of-flight measurements in thin films of regioregular poly(3-hexyl thiophene). *Synthetic Metals*, 109:173-176, 2000.
- [175] Joule, JA., Mills, K., Smith, GF., *Heterocyclic Chemistry*. CRC Press-Taylor&Francis Group. 3rd Edition, page 452, 1995.
- [176] Carbone, M., Li, Y., Irace, C., Mollo, E., Castelluccio, F., Di Pascale, A., Cimino, G., Santamaria, R., Guo, YW., Gavagnin, M., Structure and Cytotoxicity of Phidianidines A and B: First Finding of 1,2,4-Oxadiazole System in a Marine Natural Product. *Organic Letters*, 13:2516-2519, 2011.
- [177] Lin, HY., Snider, BB., Synthesis of Phidianidines A and B. *The Journal of Organic Chemistry*, 77:4832-4836, 2012.
- [178] Manzo, E., Pagano, D., Carbone, M., Ciavatta, ML., Gavagnin, M., Synthesis of Phidianidine B, a highly cytotoxic 1,2,4-oxadiazole marine metabolite. *Arkivoc*, 2012:220-228, 2012.
- [179] Li, Q., Cui, LS., Zhong, C., Yuan, XD., Dong, SC., Jiang, ZQ., Liao, LS., Synthesis of new bipolar host materials based on 1,2,4-oxadiazole for blue phosphorescent OLED. *Dyes and Pigments*, 101:142-149, 2014.
- [180] Do, TT., Ha, YE., Kim, JH., Effect of the number of thiophene rings in polymers with 2,1,3-benzooxadiazole core on the photovoltaic properties. *Organic Electronics*, 14:2673-2681, 2013.
- [181] Li, P., Shi, L., Gao, MN., Yang, X., Xue, W., Jin, LH., Hu, DY., Song, BA., Antibacterial activities against rice bacterial leaf blight and tomato bacterial wilt of 2-mercapto-5-substituted-1,3,4-oxadiazole/thiadiazole derivatives. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 25:481-484, 2015.
- [182] Hughes, G., Bryce, MR., Electron-transporting materials for organic electroluminescent and electrophosphorescent devices. *Journal of Materials Chemistry*, 15:94-107, 2005.
- [183] Zhu, YC., He, DH., Yang, ZR., Synthesis and optical properties of two novel stilbene derivatives containing 1,3,4-oxadiazole moiety. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 72:417-420, 2009.
- [184] Nijegorodov, NI., Downey, WS., The influence of symmetrical substitution on fluorescence parameters and the intersystem crossing rate constant in aromatic molecules. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 51:2335-2346, 1995.
- [185] Shirota, Y., Kageyama, H., Charge Carrier Transporting Molecular Materials and Their Applications in Devices. *Chemical Reviews*, 107:953-1010, 2007.

- [186] Kulkarni, AP., Tonzola, CJ., Babel, A., Jenekhe, SA., Electron Transport Materials for Organic Light-Emitting Diodes. *Chemistry of Materials*, 16:4556-4573, 2004.
- [187] Chen, S., Liu, Y., Xu, Y., Sun, Y., Qiu, W., Sun, X., Zhu, D., Langmuir-Blodgett film of new phthalocyanine containing oxadiazol groups and its application in field-effect transistor. *Synthetic Metals*, 156:1236-1240, 2006.
- [188] Landis, CA., Dhar, BM., Lee, T., Sarjeant, A., Katz, HE., Syntheses, Solid State Structures, and Electrical Properties of Oxadiazole-Based Oligomers with Perfluorinated Endgroups. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112:7939-7945, 2008.
- [189] Lee, T., Landis, CA., Dhar, BM., Jung, BJ., Sun, J., Sarjeant, A., Lee, HJ., Katz, HE., Synthesis, Structural Characterization, and Unusual Field-Effect Behavior of Organic Transistor Semiconductor Oligomers: Inferiority of Oxadiazole Compared with Other Electron-Withdrawing Subunits. *Journal of the American Chemical Society*, 131:1692-1705, 2009.
- [190] Hoang, MH., Cho, MJ., Kim, KH., Cho, MY., Joo, JS., Choi, DH., New semiconducting multi-branched conjugated molecules based on π -extended triphenylene and its application to organic field-effect transistor. *Thin Solid Films*, 518:501-506, 2009.
- [191] Yang, F., Zhang, Y., Guo, H., Lin, J., Novel supramolecular liquid crystal: synthesis of cyclodextrin-triphenylene column liquid crystal based on click chemistry. *Tetrahedron Letters*, 54:4953-4956, 2013.
- [192] Lee, NJ., Jeon, JH., In, I., Lee, JH., Suh, MC., Triphenylene containing host materials with high thermal stability for green phosphorescent organic light emitting diode. *Dyes and Pigments*, 101:221-228, 2014.
- [193] Zaid, HM., Manickam, M., Preece, JA., Palmer, RE., Robinson, APG., Anomalous acid diffusion in a triphenylene molecular resist with melamine crosslinker. *Microelectronic Engineering*, 85:1540-1544, 2008.
- [194] Ronzani, F., Arzoumanian, E., Blanc, S., Bordat, P., Pigot, T., Cugnet, C., Oliveros, E., Sarakha, M., Richard, C., Lacombe, S., Efficient cyanoaromatic photosensitizers for singlet oxygen production: synthesis and characterization of the transient reactive species. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15:17219-17232, 2013.
- [195] Blanc, S., Pigot, T., Cugnet, C., Brown, R., Lacombe, S., A new cyanoaromatic photosensitizer vs. 9,10-dicyanoanthracene: systematic comparison of the photophysical properties. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12:11280-11290, 2010.

- [196] Ge, H., Wei, W., Shuai, P., Lei, G., Qing, S., A series of copper(I) complexes with electron donor/acceptor embedded ligands: Synthesis, photophysical and electroluminescent properties. *Journal of Luminescence*, 131:238-243, 2011.
- [197] Veres, J., Ogier, S., Leeming, S., Cupertino, D., Khaffaf, SM., Lloyd, G., Gate insulators influencing electronic transport in organic FETs. *Proc. SPIE*, 5217:147-158, 2003.
- [198] Veres, J., Ogier, SD., Leeming, SW., Cupertino, DC., Low-*k* Insulators as the Choice of Dielectrics in Organic Field-Effect Transistors. *Advanced Functional Materials*, 13:199-204, 2003.
- [199] Hamadani, BH., Natelson, D., Nonlinear charge injection in organic field-effect transistors. *Journal of Applied Physics*, 97:064508, 2005.
- [200] Takahashi, Y., Hasegawa, T., Abe, Y., Tokura, Y., Nishimura, K., Saito, G., Tuning of electron injections for n-type organic transistor based on charge-transfer compounds. *Applied Physics Letters*, 86:063504, 2005.
- [201] Chang, PC., Lee, J., Huang, D., Subramanian, V., Murphy, AR., Fréchet, MJM., Film Morphology and Thin Film Transistor Performance of Solution-Processed Oligothiophenes. *Chemistry of Materials*, 16:4783-4789, 2004.
- [202] Veres, J., Ogier, S., Lloyd, G., De Leeuw, D., Gate Insulators in Organic Field-Effect Transistors. *Chemistry of Materials*, 16:4543-4555, 2004.
- [203] Yagi, I., Tsukagoshi, K., Aoyagi, Y., Modification of the electric conduction at the pentacene/SiO₂ interface by surface termination of SiO₂. *Applied Physics Letters*, 86:103502, 2005.
- [204] Klauk, H., Halik, M., Zschieschang, U., Schmid, G., Radlik, W., Weber, W., High-mobility polymer gate dielectric pentacene thin film transistors. *Journal of Applied Physics*, 92:5259-5263, 2002.
- [205] Parashkov, R., Becker, E., Giniev, G., Riedl, T., Johannes, HH., Kowalsky, W., All-organic thin-film transistors made of poly(3-butylthiophene) semiconducting and various polymeric insulating layers. *Journal of Applied Physics*, 95:1594-1596, 2004.
- [206] Uemura, S., Yoshida, M., Hoshino, S., Kodzasa, T., Kamata, T., Investigation for surface modification of polymer as an insulator layer of organic FET. *Thin Solid Films*, 438:378-381, 2003.
- [207] Newsome, CJ., Kawase, T., Shimoda, T., Brennan, DJ., Phase behavior of polymer semiconductor films and its influence on the mobility in FET devices. *Proc. SPIE*, 5217:16-24, 2003.

- [208] Fix, W., Ulmann, A., Ficker, J., Clemens, W., Fast polymer integrated circuits. *Applied Physics Letters*, 81:1735-1737, 2002.
- [209] Kinder, L., Kanicki, J., Swensen, J., Petroff, P., Structural ordering in F8T2 polyfluorene thin film transistors. *Proc. SPIE*, 5217:35-42, 2003.
- [210] Matters, M., De Leeuw, DM., Vissenberg, MJCM., Hart, CM., Herwig, PT., Geuns, T., Mutsaers, CMJ., Drury, CJ., Organic field-effect transistors and all-polymer integrated circuits. *Optical Materials*, 12:189-197, 1999.
- [211] Gelnick, GH., Geuns, TCT., De Leeuw, DM., High-performance all-polymer integrated circuits. *Applied Physics Letters*, 77:1487-1489, 2000.
- [212] Majewski, LA., Schroeder, R., Grell, M., One Volt Organic Transistor. *Advanced Materials*, 17:192-196, 2005.
- [213] Kalb, W., Lang, P., Mottaghi, M., Aubin H., Horowitz, G., Muttig, M., Structure-performance relationship in pentacene/ Al_2O_3 thin-film transistors. *Synthetic Metals*, 146:279-282, 2004.
- [214] Kang, SJ., Chung, KB., Park, DS., Kim, HJ., Choi, YK., Jang, MH., Noh, M., Whang, CN., Fabrication and characterization of the pentacene thin film transistor with a Gd_2O_3 gate insulator. *Synthetic Metals*, 146:351-354, 2004.
- [215] Visokay, MR., Chambers, JJ., Rotondaro, ALP., Shanware, A., Colombo, L., Application of HfSiON as a gate dielectric material. *Applied Physics Letters*, 80:3183-3185, 2002.
- [216] Yuan, J., Zhang, J., Wang, J., Yan, D., Xu, W., Study on the instability of organic field-effect transistors based on fluorinated copper phthalocyanine. *Thin Solid Films*, 450:316-319, 2004.
- [217] Fujisaki, Y., Inoue, Y., Kurita, T., Tokito, S., Fujikake, H., Kikuchi, H., Improvement of Characteristics of Organic Thin-Film Transistor with Anodized Gate Insulator by an Electrolyte Solution and Low-Voltage Driving of Liquid Crystal by Organic Thin-Film Transistors. *Japanese Journal of Applied Physics*, 43:372-377, 2004.
- [218] Majewski, LA., Grell, M., Ogier, SD., Veres, J., A novel gate insulator for flexible electronics. *Organic Electronics*, 4:27-32, 2003.
- [219] Aoki, Y., Kunitake, T., Nakao, A., Sol-Gel Fabrication of Dielectric HfO_2 Nano-Films; Formation of Uniform, Void-Free Layers and Their Superior Electrical Properties. *Chemistry of Materials*, 17:450-458, 2005.
- [220] Chang, JP., Lin, YS., Chu, K., Rapid thermal chemical vapor deposition of zirconium oxide for metal-oxide semiconductor field effect transistor application. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 19:1782-1787, 2001.

- [221] Gordon, RG., Becker, J., Hausmann, D., Suh, S., Vapor Deposition of Metal Oxides and Silicates: Possible Gate Insulators for Future Microelectronics. *Chemistry of Materials*, 13:2463-2464, 2001.
- [222] Hassel, AW., Diesing, D., Breakdown of ultrathin anodic valve metal oxide films in metal-insulator-metal-contacts compared with metal-insulator-electrolyte contacts. *Thin Solid Films*, 414:296-303, 2002.
- [223] Hass, DD., Groves, JF., Wadley, HNG., Reactive vapor deposition of metal oxide coatings. *Surface and Coatings Technology*, 146:85-93, 2001.
- [224] Majewski, LA., Schroeder, R., Grell, M., Flexible high capacitance gate insulators for organic field effect transistors. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 37:21-24, 2004.
- [225] Boroumand, FH., Fry, PW., Lidzey, DG., Nanoscale Conjugated-Polymer Light-Emitting Diodes. *Nanoletters*, 5:67-71, 2005.
- [226] Kymissis, J., Dimitriakopoulos, CD., Purushothaman, S., High-performance bottom electrode organic thin-film transistors. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 48:1060-1064, 2001.
- [227] Völkel, A., Street, RA., Knipp, D., Carrier transport and density of state distributions in pentacene transistors. *Physical Review B*, 66:195336, 2002.
- [228] Majewski, LA., Schroeder, R., Grell, M., Glarvey, PA., Turner, ML., High capacitance organic field-effect transistors with modified gate insulator surface. *Journal of Applied Physics*, 96:5781-5787, 2004.
- [229] Chabinyk, ML., Wong, WS., Salleo, A., Paul, KE., Street, RA., Organic polymeric thin-film transistors fabricated by selective dewetting. *Applied Physics Letters*, 81:4260-4262, 2002.
- [230] Yoshida, M., Uemura, S., Kodzasa, T., Kamata, T., Matsuzawa, M., Kawai, T., Surface Potential Control of an Insulator Layer for the High Performance Organic FET. *Synthetic Metals*, 137:967-968, 2003.
- [231] Kelley, TW., Boardman, LD., Dunbar, TD., Muyres, DV., Pellerite, MJ., Smith, TP., High-Performance OTFT Using Surface-Modified Alumina Dielectrics. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107:5877-5881, 2003.
- [232] Wang, G., Moses, D., Heeger, AJ., Zhang, HM., Narasimhan, M., Demaray, RE., Poly(3-hexylthiophene) field-effect transistors with high dielectric constant gate insulator. *Journal of Applied Physics*, 95:316-322, 2004.

- [233] Duchet, J., Chabert, B., Chapel, JP., Gerard, JF., Chovelon, JM., Renault, NJ., Influence of the Deposition Process on the Structure of Grafted Alkylsilane Layers. *Langmuir*, 13:2271-2278, 1997.
- [234] Houssiau, L., Bertrand, P., TOF-SIMS study of organosilane adsorption on model hydroxyl terminated surfaces. *Applied Surface Science*, 203:580-585, 2003.
- [235] Salleo, A., Chabiny, ML., Yang, MS., Street, RA., Polymer thin-film transistors with chemically modified dielectric interfaces. *Applied Physics Letters*, 81:4383-4385, 2002.
- [236] Choi, HY., Kim, SH., Jang J., Self-Organized Organic Thin-Film Transistors on Plastic. *Advanced Materials*, 16:732-736, 2004.
- [237] Stevens, MJ., Thoughts on the Structure of Alkylsilane Monolayers. *Langmuir*, 15:2773-2778, 1999.
- [238] Jain, SC., Willander, M., Kumar, V., *Conducting Organic Materials and Devices*. Elsevier, 2007.
- [239] Wang, L., Fine, D., Jung, T., Basu, D., Seggern, HV., Dodabalapur, A., Pentacene field-effect transistors with sub-10-nm channel lengths. *Applied Physics Letters*, 85:1772-1774, 2004.
- [240] Park, JH., Hwang, DK., Lee, J., Im, S., Kim, E., Studies on poly(methyl methacrylate) dielectric layer for field effect transistor: Influence of polymer tacticity. *Thin Solid Films*, 515:4041-4044, 2007.
- [241] Afzali, A., Dimitrakopoulos, CD., Breen, TL., High-Performance, Solution Processed Organic Thin Film Transistors from a Novel Pentacene Precursor. *Journal of the American Chemical Society*, 124:8812-8813, 2002.
- [242] Lin, Y., Gundlach, D., Pentacene-based organic thin-film transistors. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 44:1325-1331, 1997.
- [243] Yang, H., Shin, TJ., Ling, MM., Cho, K., Ryu, CY., Bao, Z., Conducting AFM and 2D GIXD studies on pentacene thin films. *Journal of the American Chemical Society*, 127:11542-11543, 2005.
- [244] Li, J., Zhao, Y., Tan, HS., Guo, Y., Di, CA., Yu, G., Liu, Y., Lin, M., Lim, SH., Zhou, Y., Su, H., Ong, BS., A stable solution-processed polymer semiconductor with record high-mobility for printed transistors. *Scientific reports*, 2:754, 2012.
- [245] Becerril, HA., Roberts, ME., Liu, Z., Locklin, J., Bao, Z., High Performance Organic Thin Film Transistors through Solution Sheared Deposition of Small Molecule Organic Semiconductors. *Advanced Materials*, 20:2588-2594, 2008.

- [246] He, Z., Chen, J., Sun, Z., Szulczewski, G., Li, D., Air-flow navigated crystal growth for TIPS pentacene-based organic thin-film transistors. *Organic Electronics*, 13:1819-1826, 2012.
- [247] Anthony, JE., Brooks, JS., Eaton, DL., Parkin, SR., Functionalized Pentacene: Improved Electronic Properties from Control of Solid-State Order. *Journal of the American Chemical Society*, 123:9482-9483, 2001.
- [248] Yuan, Y., Giri, G., Ayzner, AL., Zoombelt, AP., Mannsfeld, SCB., Chen, J., Nordlund, D., Toney, MF., Huang, J., Bao, Z., Ultra-high mobility transparent organic thin film transistors grown by an off-centre spin-coating method. *Nature Communications*, 5:3005, 2014.
- [249] Dickey, KC., Smith, TJ., Stevenson, KJ., Subramanian, S., Anthony, JE., Loo, YL., Establishing Efficient Electrical Contact to the Weak Crystals of Triethylsilylethynyl Anthradithiophene. *Chemistry of Materials*, 19:5210-5215, 2007.
- [250] Kerth, RT., Jain, K., Latta, MR., Excimer laser projection lithography on a full-field scanning projection system. *IEEE Electron Device Letters*, 7:299-301, 1986.
- [251] Jain, K., Willson, CG., Lin, BJ., Ultrafast deep UV lithography with excimer lasers. *IEEE Electron Device Letters*, 3:53-55, 1982.
- [252] ASML,2012,<http://www.asml.com/asml/show.do?lang=en&ctx=5869&rid=45253>, Erişim Tarihi: 05.04.2015.
- [253] Sanders, DP., Advances in Patterning Materials for 193 nm Immersion Lithography. *Chemical Reviews*, 110:321-360, 2010.
- [254] Päivänranta, B., Langner, A., Kirk, E., David, C., Ekinici, Y., Sub-10 nm patterning using EUV interference lithography. *Nanotechnology*, 22:375302, 2011.
- [255] Silverman, JP., X-ray lithography: Status, challenges, and outlook for 0.13 μm . *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 15:2117-2124, 1997.
- [256] Gates, BD., Xu, QB., Stewart, M., Ryan, D., Willson, CG., Whitesides, GM., New Approaches to Nanofabrication: Molding, Printing, and Other Techniques. *Chemical Reviews*, 105:1171-1196, 2005.
- [257] Gundlach, DJ., Royer, JE., Park, SK., Subramanian, S., Jurchescu, OD., Hamadani, BH., Moad, AJ., Kline, RJ., Teague, LC., Kirillov, O., Richter, CA., Kushmerick, JG., Richter, LJ., Parkin, SR., Jackson, TN., Anthony, JE., Contact-induced crystallinity for high-performance soluble acene-based transistors and circuits. *Nature Materials*, 7:216-221, 2008.

- [258] Péter, M., Furthner, F., Deen, J., De Laat, WJM., Meinders, ER., Lithographic patterning of metals on flexible plastic foils. *Thin Solid Films*, 517:3081-3086, 2009.
- [259] Waits, CM., Modafe, A., Ghodssi, R., Investigation of gray-scale technology for large area 3-D silicon MEMS structures. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 13:170-177, 2003.
- [260] Morgan, B., Waits, C., Krizmanic, J., Ghodssi, R., Development of a Deep Silicon Phase Fresnel lens using Gray-scale Technology and Deep Reactive Ion Etching. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 13:113-120, 2004.
- [261] Albano, G., Belser, P., De Cola, L., Gandolfi, MT., New luminescent ruthenium complexes with extended π systems. *Chemical Communications*, 1999:1171-1172, 1999.
- [262] Lacombe, S., Soumillion, JP., Kadib, AE, Pigot, T., Blanc, S., Brown, R., Oliveros, E., Cantau, C., Saint-Cricq, P., Solvent-Free Production of Singlet Oxygen at the Gas-Solid Interface: Visible Light Activated Organic-Inorganic Hybrid Microreactors Including New Cyanoaromatic Photosensitizers. *Langmuir*, 25:11168-11179, 2009.
- [263] Baruah, A., De, D., Khanna, I., Pillarisetti, S., Maitra, S., Christopher, AW., Sreenu, J., Patent No:US20060178514 A1, 2006.
- [264] Bhalla, Y., Puri, E., Monga, P., Sapra, S., Medicinal and chemical aspects of Tetrazoles: an overview. *Innovations in Pharmacy Planet*, 1:20-30, 2013.
- [265] Reddy, MA., Mallesham, G., Thomas, A., Srinivas, K., Rao, VJ., Bhanuprakash, K., Giribabu, L., Grover, R., Kumar, A., Kamalasanan, MN., Srivastava, R., Synthesis and characterization of novel 2,5-diphenyl 1,3,4-oxadiazole derivatives of anthracene and its application as electron transporting blue emitters in OLED. *Synthetic Metals*, 161:869-880, 2011.
- [266] Tsao, HN., Rader, HJ., Pisula, W., Rouhanipour, A., Müllen, K., Novel organic semiconductors and processing techniques for organic field-effect transistors. *Physica Status Solidi (a)*, 205:421-429, 2008.
- [267] Park, KH., Yun, HJ, Lu, W., Chung, DS., Kwon, SK, Kim, YH, A new class of organic semiconductors for solution processed OTFT: Synthesis and characterization of pyrrolo-perylene derivatives with different end groups. *Dyes and Pigments*, 103:214-221, 2014.
- [268] Takimiya, K., Yamamoto, T., Ebata, H., Izawa, T., [1]Benzothieno[3,2-b][1]benzothiophenes-and dinaphtho[2,3-b:2',3'-f]thieno[3,2-b]thiophene based-organic semiconductors for stable, high-performance organic thin-film transistor materials. *Thin Solid Films*, 554:13-18, 2014.

- [269] Back, JY., Kim, Y., An, TK., Kang, MS., Kwon, SK, Park, CE., Kim, YH, Synthesis and electrical properties of novel oligomer semiconductors for organic field-effect transistors (OFET): asymmetrically end-capped acene-heteroacene conjugated oligomers. *Dyes and Pigments*, 112:220-226, 2015.
- [270] Mittal, P., Kumar, B., Negi, YS., Kaushik, BK., Singh, RK., Channel length variation effect on performance parameters of organic field effect transistors. *Microelectronics Journal*, 43:985-994, 2012.
- [271] Shekar, B., Lee, J., Rhee, SW., Organic thin film transistors: materials, processes and devices. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 21:267-285, 2004.
- [272] Cristoloveanu, S., Ghibaudo, G., Hao, C., Temperature behaviour of mobility in submicron MOSFETs: Possibility of nearly-ballistic transport?. *Physica B+C*, 129:542-546, 1985.
- [273] Kastalsky, AA., Shur, MS., Conductance of small semiconductor devices. *Solid State Communications*, 39:715-718, 1981.
- [274] Cosseddu, P., Bonfiglio, A., A comparison between bottom contact and top contact all organic field effect transistors assembled by soft lithography. *Thin Solid Films*, 515:7551-7555, 2007.
- [275] Fleischli, FD., Sidler, K., Schaer, M., Savu, V., Brugger, J., Zuppiroli, L., The effects of channel length and film microstructure on the performance of pentacene transistors. *Organic Electronics*, 12:336-340, 2011.
- [276] Mejía, I., Estrada, M., Cerdeira, A., Iñiguez, B., Reversible Electrical Characteristics in PMMA on P3HT OTFTs, 9:383-388, 2007.
- [277] <http://www.ossila.com/pages/organic-thin-film-field-effect-transistor-fabrication-guide>, Erişim Tarihi: 05.07.2015
- [278] Ritjareonwattu, S., Ion Sensitive Organic Field Effect Transistors. PhD thesis of Durham University, page 81, 2011.
- [279] Lin, JC., Lee, WY., Wu, HC., Chou, CC., Chiu, YC., Sun, YS., Chen, WC., Morphology and field-effect transistor characteristics of semicrystalline poly(3-hexylthiophene) and poly(stearyl acrylate) blend nanowires, *Journal of Material Chemistry*, 22:14682-14690, 2012.
- [280] Gburek, B., Analysis and modelling of charge transport properties in organic effect transistors. PhD thesis of Jacobs University, page 72, 2010.
- [281] Zhang, L., Yang, D., Yang, S., Zou, B., Solution-processed P3HT-based photodetector with field-effect transistor configuration, *Applied Physics A*, 116:1511-1516, 2014.

ÖZGEÇMİŞ

Ahmet Demir, 03.10.1981'de Kaman/Kırşehir'de doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Kaman/Kırşehir'de tamamladı. 1999 yılında Celal Bayar Üniversitesi Fizik Bölümünü kazandı, Fizik Bölümü'nden 2003 yılı Temmuz ayında mezun oldu. 2003 yılı Eylül ayında Celal Bayar Üniversitesi Fizik Bölümü'nde yüksek lisansa başladı. 2005-2006 yılları arasında Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nde Araştırma Görevlisi olarak çalıştı. 2006 yılı Aralık ayında yüksek lisansı bitirdi. Hemen ardından 2007 yılı Şubat ayında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fizik Bölümü'nde doktora eğitimine başladı. 2011 yılında Düzce Üniversitesi Fizik Bölümü'nde Uzman olarak işe başladı. Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü'ndeki eğitimini 2012 yılında Sakarya Üniversitesi Fizik Bölümü'nde doktora eğitimine geçiş yaparak devam ettirdi. Halen Düzce Üniversitesi Fizik Bölümü'nde Uzman olarak çalışmaktadır.