

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
FAKULTA ELEKTROTECHNICKÁ

DISERTAČNÍ PRÁCE

Plzeň 2015

Ing. Silvan PRETL

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

**FAKULTA ELEKTROTECHNICKÁ
KATEDRA TECHNOLOGIÍ A MĚŘENÍ**

DISERTAČNÍ PRÁCE

k získání akademického titulu doktor v oboru
Elektronika

Ing. Silvan Pretl

**Heterostruktury na bázi organických
vodivých materiálů**

Školitel: Doc. Ing. Aleš Hamáček, Ph.D.

Datum státní doktorské zkoušky: 13.11. 2012

Datum odevzdání práce: 31.8. 2015

Plzeň 2015

Heterostruktury na bázi organických vodivých materiálů

Anotace

Disertační práce se zabývá problematikou realizace plně tištěného tranzistoru. Úvodní teoretická část je věnována stručnému přehledu problematiky tištěné elektroniky s popisem tiskových technik vhodných pro hromadnou výrobu, relevantních k cílům práce. Prostor je rovněž věnován využití iontových vodivostních efektů ve funkčních součástkových strukturách na bázi organických materiálů. Podrobněji jsou pak popsána možná konstrukční uspořádání tištěných tranzistorových struktur se zaměřením na organické tranzistory řízené elektrickým polem (OFET) a zejména organické elektrochemické tranzistory (OECT), jež se staly základem pro praktické splnění cílů práce.

V následující realizační části práce je popsána metodika uplatněná pro nalezení technologicky schůdného řešení přípravy plně tištěného tranzistoru. Podrobněji jsou rozebrány jednotlivé fáze experimentální realizace spínací součástky od prvních laboratorně připravených OFET struktur, přes pilotní testy tištěných OECT až po třetí generaci plně tištěného elektrochemického tranzistoru využívajícího iontovou kapalinou. V této konstrukci se podařilo dosáhnout stanoveného cíle práce v podobě nízkonapětového tištěného tranzistoru s vyhovujícími dynamickými vlastnostmi a stabilitou.

Klíčová slova

Tištěná elektronika, organická elektronika, organický elektrochemický tranzistor, elektrolyt, iontová kapalina, organický polovodič.

87 stránek

57 obrázků

11 příloh

Heterostructures based on organic conductive materials

Annotation

The main topic of this thesis is focused on the realization of the fully printed transistor. The theoretical introduction gives a brief overview of printed electronics with the description of printing techniques suitable for mass production, which are relevant to the main objective of the thesis. There are further mentioned the ionic processes utilized in functional organic electronic devices. The suitable printed transistor structures are described in more detail with the attention given to the organic field-effect transistors (OFET) and especially the organic electrochemical transistor (OECT), that was selected as the basis of the practical output of the thesis.

The second part describes the methodology applied to find a technologically viable way for the realization of the fully printed transistor. Individual experimental phases are described, which have been followed from the experimental OFET structures, over pilot test of the printed OECT up to the third generation of the printed electrochemical transistor with the ionic liquid. This final structure constitutes the practical output of the work which complies with the criteria given for the low-voltage printed transistor with acceptable dynamics and stability.

Keywords

Printed electronics, organic electronics, organic electro-chemical transistor, electrolyte, ionic liquid, organic semiconductor.

87 pages

57 pictures

11 appendices

Prohlášení

Předkládám tímto k posouzení a obhajobě disertační práci zpracovanou na závěr doktorského studia na Fakultě elektrotechnické Západočeské univerzity v Plzni. Prohlašuji, že jsem disertační práci vypracoval samostatně a použil jsem pouze pramenů, které cituji a uvádím v seznamu literatury.

V Plzni dne 31.8.2015

.....

Poděkování

Rád bych poděkoval zejména svému školiteli doc. Ing. Aleši Hamáčkovi, Ph.D. za jeho lidský přístup během celého mého doktorského studia a za jeho neúnavnou a vytrvalou snahu o zajištění kvalitního zázemí pro práci celé naší skupiny. Mé hluboké poděkování patří také Ing. Tomášovi Syrovému, Ph.D. z Univerzity v Pardubicích za velmi plodnou a neocenitelnou spolupráci při zajištění technologické části realizace této práce. Nemohu však rovněž opomenout kolegy z pracovní skupiny Materiálového výzkumu RICE, kteří mě při společné práci dlouhé roky doprovázeli.

Tato disertační práce vznikla s podporou Evropského fondu regionálního rozvoje (ERDF) EU a Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy v rámci projektu č. CZ.1.05/2.1.00/03.0094: *Regionální inovační centrum elektrotechniky (RICE)* a s podporou Technologické agentury České republiky v rámci projektu č. TE01020022: *Flexibilní tištěná mikroelektronika s využitím organických a hybridních materiálů (Flexprint)*.

Obsah

1 ÚVOD	11
2 CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE	13
3 PROJEKT FLEXPRINT	14
TEORETICKÁ ČÁST	15
4 ORGANICKÁ A TIŠTĚNÁ ELEKTRONIKA	16
4.1 Nová generace elektronických systémů	16
4.2 Technologie funkčního tisku pro hromadnou výrobu	18
4.3 Využití iontových mechanismů v organické elektronice	20
5 UNIPOLÁRNÍ STRUKTURY V TIŠTĚNÉ ELEKTRONICE	24
5.1 Organické polem řízené tranzistory	24
5.2 Organické tranzistory s elektrolytem	27
5.2.1 Klasifikace typů tranzistorů	28
5.2.2 Elektrická nábojová dvojvrstva.....	30
5.2.3 Elektrolyty.....	31
5.3 Organické elektrochemické tranzistory	34
REALIZAČNÍ ČÁST	39
6 REALIZACE TIŠTĚNÉHO TRANZISTORU	40
6.1 Postup řešení	40
6.2 Unipolární organický tranzistor	41
6.2.1 Příprava vzorků	41
6.2.2 Měření statických charakteristik	43
6.2.3 Závěr z testování OFET	44
6.2.4 Návrh testovacího systému pro budoucí vývoj OFET.....	44
6.3 První generace OECT	48
6.3.1 Návrh topologie a příprava vzorků	48
6.3.2 Měření statických charakteristik	50
6.3.3 Měření dynamických charakteristik	51
6.3.4 Závěr z testování OECT.v01.....	55
6.4 Druhá generace OECT	56
6.4.1 Návrh topologie a příprava vzorků	56
6.4.2 Měření statických charakteristik	57
6.4.3 Měření dynamických charakteristik	58
6.4.4 Závěr z testování OECT.v02.....	58
6.5 Třetí generace OECT	59
6.5.1 Návrh topologie a příprava vzorků	59
6.5.2 Testovací komora s jehlovým polem.....	62
6.5.3 Optimalizace tisku.....	63
6.5.4 Systematická charakterizace dynamické odezvy OECT.v03.....	65
6.5.5 Výsledky měření plně tištěných OECT.v03.....	68
6.5.6 Využití iontových kapalin	71
6.5.7 Testování stability OECT.v03 s iontovou kapalinou	72
6.5.8 Závěr z vývoje OECT.v03.....	75
7 SPLNĚNÍ CÍLŮ PRÁCE	77
8 DALŠÍ VÝVOJ TIŠTĚNÉHO TRANZISTORU	79
9 ZÁVĚR	82
LITERATURA	83
SEZNAM PUBLIKACÍ AUTORA	88
PŘÍLOHY	90

Seznam symbolů a zkratek

C (F)	Elektrická kapacita.	
I_{ds} (A)	Výstupní proud tranzistoru (drain-source).	
I_{gs} (A)	Vstupní proud tranzistoru (gate-source).	
R (Ω)	Elektrický odpor.	
RH (%)	Relativní vlhkost	
T_g ($^{\circ}\text{C}$)	Teplota skelného přechodu	
V_{ds} (V)	Výstupní napětí tranzistoru (drain-source).	
V_{gs} (V)	Vstupní napětí tranzistoru (gate-source)	
W, L, t (m)	Geometrické rozměry (šířka, délka, tloušťka).	
μ ($\text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)	Pohyblivost volných nosičů elektrického náboje.	
[EMI][TFSA]	1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfon)amide	-
AC	Alternating Current	Střídavý proud
ACS Basic	Automated Characterization Suite Basic	Měřicí software
a-Si:H	Hydrogenated Amorphous Silicon	Hydrogenovaný amorfni křemík
BC	Bottom Contact	Uspořádání OFET se spodními elektrodami source, drain
BG	Bottom Gate	Uspořádání OFET se spodní elektrodou gate
CC	Carbon-Carbon	Typ uspořádání materiálových hranic rozhraní elektrolyt-kanál.
CPI	Centre for Process Innovation	-
CV	Cyclic Voltammetry	Cyklická voltametrie
D	Drain	Sběrná elektroda
DC	Direct Current	Stejnoseměrný proud
DCM	Displacement-Current Measurement	Metoda vyhodnocení velikosti náboje z kapacitního proudu
DPS	-	Deska plošných spojů
EDL	Electric Double Layer	Elektrická nábojová dvojvrstva
EDLC	Electric Double Layer Capacitor	Kondenzátor s elektrickou nábojovou dvojvrstvou
EDLT	Electric Double-Layer Transistor	Transistor s elektrickou nábojovou dvojvrstvou
EGOFET	Electrolyte Gated Organic Field-Effect Transistor	Organický tranzistor řízený elektrickým polem s řídicí elektrodou oddělenou elektrolytem
ELCD	Electro-Chromic Display	Elektrochromní displej
FEL		Fakulta elektrotechnická
FET	Field-Effect Transistor	Tranzistor řízený elektrickým polem
FTC	-	Ftalocyanin
G	Gate	Řídicí elektroda
HF	High Frequency	Pásmo krátkých vln
high-K	High Kappa	Dielektrikum s vysokou permitivitou
IDE	Interdigital Electrodes	Interdigitální hřebínkové elektrody
IL	Ionic Liquid	Iontová kapalina
IPMS	Institute for Photonic Microsystems	-
ISO	International Standards Organization	Mezinárodní organizace pro standardizaci

KET		Katedra technologií a měření
KF	Klein Flange	Standard vakuové příruby (ISO-KF)
KPF		Katedra polygrafie a fotofyziky
LCD	Liquid Crystal Display	Displej z tekutých krystalů
LEC	Light-Emitting Electrochemical Cell	Elektroluminiscenční elektrochemický článek
MIS	Metal-insulator-semiconductor	Kapacitní struktura kov-izolant-polovodič
MOSFET	Metal Oxide Semiconductor Field-Effect Transistor	Tranzistor řízený elektrickým polem s oxidovým dielektrikem
NH3	-	Čpavek
NO2	-	Oxid dusičitý
OE-A	Organic Electronic Association	Oborová organizace pro organickou elektroniku
OECT	Organic Electro-Chemical Transistor	Organický elektrochemický tranzistor
OF.FRG4	-	Označení testovacího Si substrátu pro OFET
OFET	Organic Field-Effect Transistor	Organický tranzistor řízený elektrickým polem
OLED	Organic Light-Emitting Diode	Organická elektroluminiscenční dioda
OTFT	Organic Thin-Film Transistor	Organický tenkovrstvý tranzistor
P3HT	poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)	
PC	PEDOT:PSS-Carbon	Typ uspořádání materiálových hranic rozhraní elektrolyt-kanál.
PEDOT:PSS	poly(3,4-ethylenedioxy-thiophene):poly(styrenesulfonate)	-
PEO	poly(ethyleneoxide)	-
PET	Polyethylene terephthalate	Polyethylentereftalát
PIL	poly-ionic liquid	Poly-iontová kapalina
PLEC	Polymer Light-Emitting Electrochemical Cell	Polymerní elektroluminiscenční elektrochemický článek
PMMA	Poly(methyl methacrylate)	Polymethylmethakrylát
PP	PEDOT:PSS-PEDOT:PSS	Typ uspořádání materiálových hranic rozhraní elektrolyt-kanál.
R2R	Roll-to-Roll	Výroba na odvíjený kontinuální substrát
RFID	Radio Frequency Identification	Radio-frekvenční identifikace
RICE	-	Regionální inovační centrum elektrotechniky
S	Source	Zdrojová elektroda
SBA	sodium β -alumina	-
SMD	Surface-Mount Device	Součástka pro povrchovou montáž
SMU	Source-Measure Unit	Kombinovaná napájecí a měřicí jednotka
TC	Top Contact	Uspořádání OFET s horní elektrodou source, drain
TFT	Thin-Film Transistor	Tenkovrstvý tranzistor
TG	Top Gate	Uspořádání OFET s horní elektrodou gate
UHF	Ultra High Frequency	Pásmo ultra-krátkých vln
UHV	Ultra High Vacuum	Ultra-vysoké vakuum
UPce		Univerzita Pradubice
VTT	VTT Technical Research Centre of Finland	-
ZČU	-	Západočeská univerzita

1 Úvod

Předkládaná dizertační práce je tematicky směřována do oblasti tištěné a organické elektroniky a vychází z dlouhodobého výzkumného záměru skupiny Materiálový výzkum v rámci Regionálního inovačního centra elektrotechniky v Plzni (RICE). Tištěná elektronika představuje velmi progresivní moderní směr vývoje elektronických součástkových struktur a funkčních systémů založených na kombinaci nových materiálových systémů a tiskových technologií pro jejich depozici. Tím se otevírá potenciál inovativních a dosud nerealizovatelných aplikačních možností zahrnujících rychlou a levnou výrobu elektronických systémů na flexibilních substrátech, které mohou být integrovány do předmětů každodenního použití v dosud nerealizovatelné míře a stát se pevnou součástí naší technologické existence.

Velmi atraktivních konceptů využití tištěné elektroniky dnes existuje nepřehledné množství od jednoduchých, levných a jednorázových senzorových štítků pro monitoring fyziologického stavu uživatelů, detekci specifických chemických činidel v okolním prostředí nebo monitoring podmínek přepravy spotřebního zboží napříč logistickým řetězcem, přes inteligentní povrchy umožňující interakci uživatele se zařízeními skrze tištěné ovládací prvky realizované přímo na jejich zakřiveném povrchu až po vysoce komplexní a technologicky náročná mobilní zařízení s ohebnými dotykovými displeji nabízející robustní funkcionalitu při minimální hmotnosti.

Klíčem k realizaci těchto lákavých představ je však nalezení technologicky schůdných řešení s potřebnou materiálovou základnou. Právě to je jedním z hlavních cílů projektu *Flexibilní tištěná mikroelektronika s využitím organických a hybridních materiálů* (Flexprint), v rámci kterého tato práce vznikla. Projekt je zaměřen na vybudování elementární elektronické součástkové základny, kterou bude možné připravit tiskovými technologiemi, jež jsou součástí dostupné výrobní infrastruktury průmyslových partnerů projektu.

Tato práce se specificky zabývá nalezením možného řešení realizace plně tištěného tranzistorového spínače, který lze považovat za jeden ze základních stavebních prvků moderních elektronických systémů. Kromě požadavku na přijatelnou funkčnost, stabilitu a nízkonapěťový provoz byl hlavní důraz kladen zejména na zvládnutí přípravy tranzistorové součástkové struktury dostupnými tiskovými technologiemi v běžných atmosférických podmínkách. Toto zadání představovalo značnou výzvu, kterou se výběrem vhodného konceptu funkčního uspořádání a postupnou několikafázovou optimalizací jeho přípravy podařilo dovést do zdárného konce. Dosažený výsledek samozřejmě nesnese srovnání se špičkovými parametry dnešních konvenčních tranzistorů odladěných během desítek let intenzivního průmyslového vývoje, ale představuje perspektivní východisko pro další směřování realizace plně tištěné elektronické platformy pro jednoduché aplikace.

Úvodní teoretická část práce je věnována stručnému přehledu problematiky tištěné elektroniky s popisem tiskových technik vhodných pro hromadnou výrobu, které jsou relevantní k řešení projektu Flexprint. Prostor je rovněž věnován nastínění možného využití iontových vodivostních efektů ve funkčních součástkových strukturách na bázi organických materiálů. Podrobněji jsou pak popsána možná konstrukční uspořádání tištěných

tranzistorových struktur se zaměřením na elektrochemické tranzistory, jež se staly základem praktického splnění cílů práce.

V následující realizační části práce je popsána metodika uplatněná pro nalezení technologicky schůdného řešení přípravy plně tištěného tranzistoru. Podrobněji jsou poté rozebrány jednotlivé fáze experimentální realizace spínací součástky od prvních laboratorně připravených OFET struktur, přes pilotní testy tištěných OECT až po aktuální verzi plně tištěného elektrochemického tranzistoru využívajícího iontovou kapalinu. V této konstrukci se podařilo dosáhnout stanoveného cíle práce v podobě nízkonapěťového tištěného tranzistoru s vyhovujícími dynamickými vlastnostmi a stabilitou.

2 Cíle disertační práce

Hlavní cíl této disertační práce odpovídá jednomu ze specifických cílů projektu Flexprint v oblasti tištěné elektroniky a je definován následovně:

Realizace funkčního unipolárního tranzistoru tiskovými metodami vhodnými pro hromadnou průmyslovou výrobu, který splňuje požadavky na nízkonapěťový provoz s vyhovujícími dynamickými parametry a s přijatelnou stabilitou v běžných atmosférických podmínkách.

Předpokladem splnění tohoto cíle je příprava součástkové struktury, jejíž topologie bude obdobou typického uspořádání unipolárních tranzistorů typu MOSFET v tříelektrodové konfiguraci. Funkčně bude tato součástka splňovat požadavek na napěťově říditelnou modulaci výstupního proudu pomocí hradlové elektrody. Provozní napětí tranzistoru musí vyhovovat požadavku na potenciální integraci do jednoduchých plně tištěných či hybridních elektronických systémů využívajících bateriové napájení s výstupním napětím do 1,5 V. Za vyhovující odezvu lze pro potenciální využití tranzistoru ve funkci elektronického spínače pro nenáročnou aplikaci považovat dobu sepnutí a vypnutí kratší než 100 ms.

Z technologického hlediska musí být celá tranzistorová struktura realizována postupnou depozicí dílčích funkčních vrstev s využitím tiskových technik, které umožňují snadné škálování a přenos z prototypové testovací výroby do většího měřítka dle požadavků na objem průmyslové produkce (tzv. *up-scaling*). Mezi vhodné tiskové procesy lze zařadit zejména sítotisk a hlubotisk ve svých lineárních či rotačních variantách.

Materiálové složení tranzistorové součástky bude podřízeno požadavkům na tiskovou depozici. Přednostně je tedy nutné volit materiály, které umožňují přípravu viskózních tiskových formulací, jejichž parametry budou vyhovovat požadavkům zvolené tiskové metody. Podstatným požadavkem je rovněž dostatečná stabilita zvolených materiálů v běžných atmosférických podmínkách. S ohledem na dosavadní problematickou stabilitu funkčních struktur v oblasti tištěné a organické elektroniky je však obtížné konkrétně kvantifikovat tento požadavek. Vzhledem k funkčnosti řady potenciálních materiálů pouze v podmínkách hlubokého vakua je požadavek na stabilitu vyvíjené tranzistorové struktury stanoven na skladovatelnost v běžné atmosféře v řádu jednotek dnů bez řádové degradace sledovaných funkčních parametrů součástky.

Otázky využití vhodných tiskových technologií, přípravy potřebných materiálových formulací a výsledné technologické realizace budou v kontextu této práce řešeny v úzké spolupráci se specializovaným pracovištěm Katedry polygrafie a fotofyziky na Univerzitě v Pardubicích (KPF UPce) a výrobním podnikem Obchodní tiskárny Kolín, a.s. Oba tyto subjekty jsou součástí širšího konsorcia výzkumných a průmyslových partnerů podílejících se na řešení projektu Flexprint.

3 Projekt Flexprint

Vývoj tištěného tranzistoru shrnutý v této práci je výsledkem plnění cílů národního projektu *Flexibilní tištěná mikroelektronika s využitím organických a hybridních materiálů* (FLEXPRINT, [1]) v rámci programu Centra kompetence Technologické agentury České republiky. Tento projekt je zaměřen na aplikace pokročilých materiálů a hybridních technologií pro funkční elektronické systémy s využitím technologicky průchodných postupů realizace funkčních prvků a nanostruktur na flexibilních substrátech metodami nanoimprintingu, nanoembosingu a s využitím konvenčních tiskových technik. Hlavní cíl projektu je aplikace těchto materiálů pomocí vyvinuté technologie pro nízkonákladovou tištěnou flexibilní elektroniku, zejména do oblastí inteligentních obalů, chytrých textilií a holografických bezpečnostních prvků.

V oblasti tištěné elektroniky na flexibilních substrátech probíhá v rámci projektu vývoj součástkové základny tvořené několika základními skupinami komponent: pasivní prvky (R, C), aktivní prvky (OFET, OECT), anténní elementy (pro HF a UHF pásmo), sensorové elementy (pro detekci teploty, RH, NH₃ a NO₂), zobrazovací prvky (OLED, LEC, ELCD) a zdroje energie (primární i sekundární baterie). Hlavní důraz při jejich vývoji je kladen na technologicky schůdné řešení s využitím tiskových postupů. Všechny uvedené komponenty jsou v současnosti realizovány minimálně na úrovni funkčních prototypů. Zároveň bylo postupně realizováno několik generací hybridního elektronického systému pro bezdrátový monitoring parametrů prostředí (obecně spadá do konceptu tzv. *RFID Smart labelu*), který je založen na kombinaci plně tištěných komponent vyhovujících potřebám této aplikace a konvenčních SMD součástek, které aktuálně nejsou tiskovými postupy realizovatelné s potřebnými kvalitami (týká se zejména komplexního obvodu pro obsluhu RFID komunikace).

Je nutné zdůraznit, že řešení takto komplexního projektu vyžaduje velmi úzkou spolupráci všech členů řešitelského konsorcia, pokrývající vývoj základních funkčních materiálů, přípravu tiskových formulací, návrhy topologie součástkových struktur, fyzickou realizaci komponent a systémů s využitím tiskových technologií a charakterizaci a testování vytvořených prototypů. Ve vztahu k této práci zaměřené specificky na vývoj tištěného tranzistoru spadal do hlavních kompetencí autora zejména návrh součástkové topologie a její postupná optimalizace, vyřešení systému charakterizace elektrických vlastností a laboratorní testování vlivu materiálového složení na výsledné funkční vlastnosti tranzistoru. Fyzická realizace tiskovými technologiemi pak plně spadala do kompetence pracoviště KPF.

Teoretická část

Teoretická část je věnována stručnému úvodu do problematiky tištěné elektroniky s popisem tiskových technik vhodných pro hromadnou výrobu, které jsou relevantní k řešení této práce. Prostor je rovněž věnován nastínění možného využití iontových vodivostních efektů ve funkčních součástkových strukturách na bázi organických materiálů. Podrobněji jsou pak popsána možná konstrukční uspořádání tištěných tranzistorových struktur se zaměřením na elektrochemické tranzistory, jež se staly základem praktické realizace cílů práce.

4 Organická a tištěná elektronika

V této úvodní teoretické části práce bude nastíněn koncept nového směru vývoje elektroniky založeného na obrovském rozmachu výzkumu nových funkčních materiálů pro elektronické aplikace. Stručně budou popsány technologické možnosti v oblasti tištěné elektroniky a prostor bude rovněž věnován potenciálnímu rozšíření dostupných funkčních možností díky kombinaci elektronových a iontových vodivostních mechanismů v organické elektronice.

4.1 Nová generace elektronických systémů

V posledních letech se do širšího povědomí veřejnosti dostávají pojmy jako plastová, tištěná, organická, tenkovrstvá či flexibilní elektronika. Jejich význam se v mnoha směrech navzájem odlišuje, ale všechny v zásadě vyjadřují určitý nový alternativní směr ke klasickému pojetí elektroniky. Ta je typicky založena na anorganických materiálech zpracovávaných mnohdy vysoce sofistikovanými a náročnými výrobními postupy do podoby součástkových struktur a elektronických systémů rigidní, neohebné povahy. V rostoucí míře se sice v tomto segmentu uplatňují mechanicky flexibilní konstrukce, ale i ty využívají konvenční materiálovou a technologickou základnu. Naproti tomu nové koncepce výroby elektroniky jsou založeny na myšlence uplatnění širšího spektra jednodušších, levnějších a snáze dostupných technologií pro depozici funkčních materiálů, které lze zpracovat v podobě roztoků. Obecně jsou tyto koncepty směřovány na využití tiskových procesů, které pokrývají širokou škálu možných technologických řešení: od sítotisku všeobecně zavedeného i v elektrotechnickém průmyslu přes velkoplošné a vysokorychlostní tiskové metody tradičně spjaté s polygrafickým průmyslem, jako je hlubotisk, ofset, flexotisk a digitální technologie tisku, až po různé varianty selektivních bezdotykových depozičních procesů zahrnujících např. *aerosol jet printing*, *spray coating* nebo *vapour jet coating*.

Společným jmenovatelem těchto technologií je využití nové generace funkčních elektronických materiálů, které jsou rozpustné, mohou být zpracovány ve formě tiskových formulací a efektivně nanášeny v relativně velkých plochách. Tyto materiály mohou být organické i anorganické povahy. Rozhodující však je možnost jejich zpracování za relativně nízkých teplot, aby mohly být nanášeny na flexibilní polymerní substráty a velkoplošné fólie. Tím se otevírá potenciál inovativních a dosud nerealizovatelných aplikačních možností zahrnující např. rychlou a levnou výrobu jednorázových bezdrátových identifikačních štítků pro monitoring pohybu zboží a podmínek jeho skladování v logistickém řetězci v dosud nemyslitelném měřítku, integraci elektronických funkcí do tzv. inteligentních obalů pro spotřební zboží, realizaci velkoplošných ohebných fotovoltaických článků umožňujících snadnou aplikaci na zakřivené vnější povrchy budov a venkovních objektů stejně jako uplatnění pro interiérově účely plnící zároveň estetickou úlohu, nebo náhrada hmotných a výrobně komplikovaných kabelových svazků přímým tiskem vodivých drah na konstrukční díly v leteckém průmyslu.

Nápaditých a velmi atraktivních konceptů zcela nové generace elektronických produktů, které se stanou přirozenou a všudypřítomnou součástí každodenního života, existuje nepřeberné množství. Jejich praktická realizace ve funkčně vyhovující podobě zajišťující zároveň dostatečnou stabilitu provozních vlastností však v dnešní době stále ještě naráží na celou řadu nevyřešených otázek. Na všech vývojových úrovních od základního materiálového výzkumu, přes návrh funkčních součástkových struktur až po realizaci finálních elektronických produktů v podmínkách hromadné výroby existují více či méně kritická úskalí, která zatím brání přetavení smělých vizí do hmatatelné podoby.

V oblasti samotných materiálů existují nedostatky v jejich elektrických vlastnostech, zpracovatelnosti a stabilitě. Navzdory ohromnému pokroku v nárůstu pohyblivosti nosičů náboje u řady rozpustných organických polovodičů je stále obtížné dosáhnout přijatelné opakovatelnosti jejich vlastností. Velké rozdíly v pohyblivosti polovodičů typu n a p pak komplikují realizaci komplementárních součástek. Pro stránce zpracovatelnosti je problematická rozpustnost řady organických materiálů pouze v toxických agresivních rozpouštědlech, která nejsou pro reálnou výrobu přijatelná. Dlouhodobá stabilita materiálů v běžných atmosférických podmínkách bez nutnosti jejich náročného pouzdření rovněž dosud není samozřejmostí.

Výrobní procesy pak vyžadují další zlepšení tiskových rozlišení, přesnosti sesazování vícevrstevných funkčních motivů, zlepšení rovnoměrnosti deponovaných vrstev a rozšíření online charakterizace elektrických vlastností tištěných struktur během výroby. Ačkoliv dochází k pomalému zlepšování tiskových parametrů, nejsou dosud zřejmé cesty k jejich zásadnímu posunu směrem k možné realizaci složitějších logických obvodů vyžadujících vyšší míru miniaturizace a zkrácení signálových spojů s ostatními prvky celého systému. Pro velkoplošné aplikace zahrnující fotovoltaické články, osvětlovací panely a displeje je nezbytné zlepšit homogenitu vrstev. Otázka důsledného a robustního testování v jednotlivých výrobních fázích je dosud poněkud podceňena jak v praktické realizaci, tak ve značně optimistických predikcích nízkých produkčních nákladů. Právě testování totiž typicky představuje značně nákladnou položku při výrobě elektroniky.

Možnosti pouzdření prošly v posledních letech intenzivním vývojem a dnes existují dostatečně kvalitní koncepty schopné zajistit vyhovující životnost nízkonákladových systémů tištěné elektroniky pro jednodušší aplikace. Sofistikované produkty s vysokou přidanou hodnotou, kam spadají zejména zobrazovací panely, stále zápolí s nedostatečnou výtěžností produkce z velké části omezenou právě nevyhovujícími technologiemi pouzdření. Bohužel nejkvalitnější dostupná řešení pouzdření jsou v současnosti poměrně technologicky náročná a vyžadují vakuové depoziční procesy s vysokými požadavky na řízení depozice na atomární úrovni.

Pro potlačení uvedených problematických faktorů dnes neexistuje jednoduché a zcela zřejmé řešení, jelikož všechny uvedené aspekty jsou v celém realizačním řetězci tištěné elektroniky navzájem provázané. Aktuálně je jedinou cestou setrvale pokračovat v postupné optimalizaci a vytěšňování všech dílčích nedostatků za neustálého vzájemného prověřování výsledků na všech vývojových úrovních. Je tedy zřejmé, že zde existuje velký prostor pro další

zlepšení a případné nalezení dostatečně schůdných technologických možností realizace finálních produktů na úrovni vyhovující pro jejich komerční uplatnění.

Aktivita na poli tištěné elektroniky jsou v poslední dekádě v rostoucí míře podporovány rozvojem v oblasti grantové podpory ze strany vládních institucí a vznikem nových odborných organizací zajišťujících osvětovou činnost a efektivní vzájemnou komunikaci mezi vědecko-výzkumnými organizacemi, státní správou a průmyslovými partnery. Podporu našlo odvětví organické a tištěné elektroniky rovněž v oblasti standardizace, kde probíhají intenzivní práce na přípravě nových standardů odpovídajících specifickým požadavkům na zpracování, testování a aplikaci organických vodivých materiálů v elektronických součástkách a funkčních systémech.

4.2 Technologie funkčního tisku pro hromadnou výrobu

V oblasti tištěné a organické elektroniky existuje v dnešní době široká škála dostupných depozičních technologií pro nanášení funkčních materiálových vrstev. Jejich využití se pohybuje od čistě experimentálních postupů pro laboratorní účely až po průmyslové metody hromadné výroby. Vrcholný koncept výroby tištěné elektroniky je založen na lákavé myšlence využití velmi rychlých tiskových technik známých z polygrafického průmyslu. Jedním z nejvíce sledovaných cílů je realizace komplexních výrobních linek využívajících kombinaci průběžného tisku jednotlivých funkčních vrstev spolu s nezbytnými procesy pro povrchové čištění a úpravu smáčivosti substrátu, vytvrzování a sušení jednotlivých vrstev, pouzdření ochrannou vrstvou (enkapsulace) a případně dalšími specializovanými postupy, jako je laserová diferenciací motivů, fotolitografie nebo vakuová depozice. Řešeno je rovněž pouzdření jednotlivých modulů i celých linek v ochranné inertní atmosféře pro zamezení nežádoucí degradace materiálů působením okolních atmosférických podmínek. Podstatným požadavkem je zde vysoká rychlost výroby, která je zajištěna kontinuálním průchodem flexibilního polymerního substrátu skrze celý výrobní proces. Toto uspořádání se označuje jako *roll-to-roll* (R2R) a doslovně vyjadřuje postupné odvíjení nosné fólie na začátku výrobní linky a její opětovné navíjení po vytvoření tištěných elektronických prvků a systémů na druhém konci linky.

Kompletní výčet dostupných variant tiskových procesů pro potenciální výrobu tištěné elektroniky významně přesahuje rámec této práce. Velmi praktický a stručný přehled rozšířených tiskových technik lze nalézt např. v publikaci [3], kterou v dvouletém cyklu pravidelně aktualizuje mezinárodní průmyslové sdružení *Organic Electronic Association* (OE-A). Jejím cílem je informovat o aktuálním stavu vývoje funkčních materiálů, výrobních prostředků a aplikací v oblasti organické a tištěné elektroniky a vychází ze širokého zapojení více než 230-ti organizací z vědecko-výzkumné i průmyslové sféry.

V této kapitole bude prostor věnován pouze stručnému popisu dvou vybraných tiskových technologií dostupným pro plnění cílů projektu Flexprint: sítotisk (*screen printing*) a hlubotisk (*gravure printing*). Právě tyto technologie lze obecně považovat za jedny z nejrobustnějších a relativně nejsnáze uchopitelných pro pilotní testování funkčního tisku elektroniky s potenciálem pro přenos do průmyslových podmínek.

Sítotisk

Sítotisk je tisková technika široce používaná v elektronickém průmyslu již desítky let. Tradičně je využívána pro depozice pasivních materiálů, jako jsou leptuodolné masky pro fotolitografii, ochranné krycí vrstvy, barviva pro technologické potisky apod. Díky velmi široké infrastrukturní základně a rozšířenému povědomí o této tiskové technologii v elektronickém průmyslu na ni byla zaměřená velká pozornost již v počátcích úvah o průmyslové výrobě tištěné elektroniky. Sítotisk skýtá pro tyto účely řadu atraktivních rysů: široký rozsah parametrů tiskových materiálů, široké procesní okno, využitelnost pro planární i neplanární substráty nebo možnost využití rotační varianty v průběžné R2R lince.

Výhodou je rovněž jednoduchý princip sítotisku: na jemné síťovině je vytvořena maska s tiskovým motivem, který selektivně odkrývá pouze části síta určené pro tisk. Skrze tyto odhalené plochy je pomocí tiskové těrky protlačena tisková formulace, která následně ulpívá na cílovém substrátu pod sítem a vytváří tak funkční motiv. Díky opakovatelnému přetisku lze takto vytvářet relativně velmi tlusté vrstvy v širokém rozsahu cca $1 \div 300 \mu\text{m}$. Výhodou je také velký rozsah přípustných viskozit tiskových formulací $0,1 \div 150 \text{ Pa}\cdot\text{s}$.

Hlavní omezení jsou dána zejména parametry síťoviny, která definuje nejmenší dosažitelné rozlišení. Ve stručnosti zde platí přímá úměra: čím vyšší požadovaná přesnost tisku, tím jemnější síťovina, a tedy i horší prostup tiskové formulace. Běžně lze sítotiskem vytvářet motivy s rozlišením $100 \mu\text{m}$. Při pečlivém odladění celého procesu s využitím velmi jemných ocelových sít lze dnes dosáhnout rozlišení k hranici cca $20 \mu\text{m}$, ovšem za cenu menší rychlosti.

V tištěné elektronice se sítotisk již využívá v celé řadě aplikací, např. pro depozice dílčích struktur v OLED, bateriích, nebo solárních článcích. Zásadní předností sítotisku je možnost vytvářet vrstvené struktury s velmi vysokým poměrem jejich šířky a výšky, což ve srovnatelném rozsahu neumožňuje žádná jiná obdobně produktivní tisková metoda. Lze tak vytvářet dostatečně dimenzované sběrné elektrody při minimalizaci potřebné plochy. Tento požadavek je zásadní zejména ve fotovoltaických aplikacích. Celkově lze sítotisk považovat za osvědčenou, levnou a rychlou depoziční metodu, která umožňuje snadnou výměnu tiskových masek pro rychlou změnu funkčního motivu.

Hlubotisk

Hlubotisk je charakteristický využitím tiskové matrice s reliéfním motivem, který se nachází pod rovinou tisku a je vyplněn inkoustem (označován tedy rovněž jako tisk z hloubky). Tiskový reliéf je typicky tvořen individuálními zahlobenými buňkami, jejichž tvar a hloubka definují objem tiskového materiálu, který přenášejí na cílové médium. Z hlediska průmyslové výroby je výhodné cylindrické R2R uspořádání, při němž tisková matrice tvoří povrch válce, pod nímž prochází kontinuální pás polymerní fólie.

Při samotném tisku je povrch reliéfního válce nejprve celoplošně ovrstven inkoustem. Válec je při své rotaci v kontaktu s těrkou, která odstraňuje inkoust z plochy v rovině tisku - barva tak zůstává pouze v hloubce reliéfu. Při následném kontaktu válce se substrátem je inkoust z reliéfu přenesen na povrch substrátu. Výsledný motiv je tedy tvořen vzájemným

slitím inkoustu ze sousedících individuálních reliéfních buněk. Lze tak dosáhnout velmi dobrého rozlišení tisku při realizaci jemných motivů na úrovni jednotek μm , nebo naopak celoplošně ovrstvit substrát bez diferenciací ploch.

Velkou výhodou rotačního hlubotisku pro tištěnou elektroniku je opět relativní jednoduchost celého procesu. Díky možnosti definovat rozdílný objem každého individuálního tiskového bodu lze navíc docílit rozdílných úrovní tloušťky materiálu v různých částech motivu. Ve stejné ploše tak lze dosáhnout rozdílného elektrického odporu nebo optické průhlednosti vrstvy.

Přestože i hlubotisk nabízí poměrně široký rozsah parametrů zpracovatelných inkoustů, obvykle musí mít materiály nižší viskozitu. To přináší potřebu vyšší míry jejich ředění pomocí rozpouštědel a náročnější kontrolu povrchových vlastností substrátu pro dosažení optimální smáčivosti.

Vzhledem k výborné životnosti tiskových válců (v řádu 10^6 rotací válce) je vývoji hlubotiskových zařízení pro tištěnou elektroniku věnována velká pozornost a řada pilotních linek je již v provozu v prototypovém a malosériovém režimu (např. v technickém institutu VTT ve Finsku nebo v CPI ve Velké Británii).

4.3 Využití iontových mechanismů v organické elektronice

Vědecko-výzkumné aktivity na poli organické elektroniky jsou zaměřeny zejména na úpravy vlastností a optimalizaci molekulární struktury již popsaných materiálových systémů, modifikace materiálových rozhraní a optimalizace morfologie deponovaných funkčních vrstev. Tyto aktivity jsou však ve velké míře cíleny na omezený rozsah součástkových struktur, které byly vytyčeny často již v počátcích systematického výzkumu organické elektroniky v 80. a 90. letech 20. století a vycházely z přímé analogie ke konvenčním součástkám.

Poněkud v ústraní se však zároveň rodí některé nové technologie založené na inovativních funkčních principech využívajících kombinace elektronové i iontové vodivosti v konjugovaných organických materiálech. Příkladem jsou polymerní elektrochromní komponenty, umělá polymerní svalová vlákna, elektroluminiscenční elektrochemické články nebo biosenzory. Vzhledem k zaměření této práce na realizaci tištěného tranzistoru s využitím elektrochemického principu funkce je tato kapitola věnována stručnému přehledu iontových mechanismů v tištěné a organické elektronice. Primárním zdrojem informací pro následující text je ref. [4].

Elektrochemické součástky obsahují elektrochemicky aktivní materiál a elektrolyt. Typicky jsou konstruovány v laterálním nebo vertikálním uspořádání vhodném pro realizaci pomocí konvenčních tiskových technik. Rozličné oblasti využití elektrochemických struktur zahrnují optické, elektrické a objemové vlastnosti a efekty využívající napětíově řízené změny elektrochemického stavu součástky. Elektrochemické součástky a procesy v nich probíhající lze ovlivňovat elektrochemickým spínáním např. elektrického napětí mezi elektrochemicky aktivní materiál a elektrolyt. Velký potenciál přináší možnosti studia mechanismů transportu náboje a ovlivňování jeho hustoty v organických polovodičových vrstvách prostřednictvím

potenciálu přivedeného skrze elektrolyt (*electrolyte gating*). Tento koncept lze rovněž využít pro studium paměťových efektů a vlivu teploty skelného přechodu v polymerních elektrolytech na jejich elektrické vlastnosti. Velmi lákavá je rovněž myšlenka dosažení supravodivosti v organických materiálech [5].

Elektrochemická modulace vodivosti je spojena s fyzickým transportem iontů. V důsledku toho jsou spínací dynamické vlastnosti elektrochemických prvků vždy pomalejší oproti součástkám využívajícím čistě elektronový transport. Zároveň je spínání doprovázeno elektrochromním efektem, tzn. změnou zabarvení materiálu v důsledku změny redoxního stavu elektrochemicky aktivního materiálu. Spínací charakteristiky mohou být navíc závislé na směru spínání (hystereze), tzn. změně z oxidovaného do redukovaného stavu a naopak.

Jedním z prvních známých efektů iontových částic v konjugovaných polymerech a v nízkomolekulárních organických polovodičích je zvýšení elektrické vodivosti v důsledku elektrochemického dopování materiálu. Krátce po objevu semi-metalického chování chemicky dopovaného polyanilinu v roce 1977 bylo zvýšení vodivosti pozorováno rovněž v elektrochemicky oxidovaném polyacetyleny. Podstatou tohoto efektu je zavedení polaronů a bi-polaronů do polymerního řetězce, kde je jejich náboj kompenzován proti-ionty. Tyto nabitě molekulární defekty vytvářejí symetricky rozložené energetické stavy v zakázaném pásu. Při vysoké úrovni dopování pak vznikají široké bipolaronové pásy, čímž dochází k efektivnímu snižování šířky zakázaného pásu a materiál přechází do semi-metalického stavu.

Jedním z nejznámějších příkladů organických materiálů s dostatečně vyváženými vlastnosti pro praktické využití je dopovaný derivát polythiophenu: *poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate)* (PEDOT:PSS). Jedná se vodou ředitelný vodivý polymer, jenž může být snadno aplikován v kapalně podobě pro vytvoření tenkých, opticky transparentních, vodivých vrstev využitelných zejména pro flexibilní elektrody v řadě elektronických aplikací stejně jako pro potřeby antistatických povrchových úprav.

Změna vodivosti konjugovaných organických materiálů v důsledku elektrochemického dopování může být doprovázena řadou dalších pozorovatelných efektů, jako např. změna zabarvení a objemu vrstvy, což z reverzibilní oxidace konjugovaných polymerů činí zásadní proces pro realizaci elektrochromních zobrazovacích elementů a umělých svalových vláken. Elektrochromní efekt, tzn. viditelná změna zabarvení konjugovaného polymeru v důsledku elektrochemického dopování, je přímým důsledkem vzniku nových energetických stavů v zakázaném pásu, které jsou předpokladem pro energetické přeskoky vyvolané absorpcí fotonů ve viditelné části elektromagnetického spektra.

Koncepty elektrochromních displejů a velkoformátových oken využívajících funkční vrstvy z konjugovaných polymerů přinášejí řadu potenciálních výhod, např. rychlé spínací časy, vysoké kontrastní poměry a účinnost vybarvování nebo možnost přesného odladění barevného odstínu úpravou molekulární struktury materiálu. Konjugované polymery rovněž potenciálně umožňují dosáhnout vícebarevné elektroluminiscence v jednom materiálu. Základem všech těchto efektů je možnost transportu iontů ve vrstvách konjugovaných polymerů umožňující dosáhnout reverzibilního elektrochemického dopování. Jako efektivní

se jeví kombinace elektrochromních prvků a OECT (tzv. *smart pixel*) v plně integrovaném zobrazovacím systému vyrobeném tiskovými postupy [6].

Naproti tomu mechanické aktuátory a syntetické svaly založené na konjugovaných polymerech nevyužívají pro svoji funkci primárně elektrochemický doping, ale fyzickou změnu objemu polymerního filmu v důsledku opakovaného transportu iontů mezi aktivní vrstvou a okolním prostředím. V těchto aplikacích sice rovněž dochází k elektrochemickému dopingu, nicméně související molekulární konformační změny projevující se prodloužením meziatomárních vazeb se dnes nepovažují za příliš významné z pohledu jejich přínosu pro efektivní aktuaci. Zájem o aktuátory na bázi konjugovaných polymerů vychází z velkých rozměrových změn, vysoké úrovně mechanického pnutí, vysoké pracovní kapacity, nízké hmotnosti, plynulého a souvislého pracovního rozsahu a nízkého pracovního napětí. Výhodou těchto materiálu je rovněž jejich kompatibilita s biologickými systémy. Funkční polymerní aktuátory již byly představeny v řadě konfigurací, např. jako unimorfnní dvouvrstva, bimorfnní aktuátor nebo lineární smršťovací aktuátor.

Další rozšíření funkčních možností lze dosáhnout zavedením iontových nosičů prostřednictvím úpravy energetických podmínek v materiálové struktuře. Lokální posun energetických hladin (*band bending*) a dipólové efekty na rozhraní elektrod způsobené akumulací iontů redukuje injekční bariéry pro nosiče náboje v elektronických a optoelektronických součástkách. Tyto jevy jsou důležité zejména pro polymerní elektroluminiscenční elektrochemické články (*polymer light-emitting electrochemical cell* – LEC, resp. PLEC). Začínají se však rovněž uplatňovat v dalších aplikacích, jako jsou např. organické tranzistory řízené elektrickým polem (OFET, OTFT).

Zvýšení vodivosti a redukce injekčních bariér spojené s elektrochemickým dopováním konjugovaných polymerů se rovněž uplatňují v konstrukci organických elektrochemických tranzistorů (OECT). Jejich topologie je obdobná jako u konvenčních MOSFET tranzistorů - jsou tvořeny elektrodami source a drain, mezi nimiž je tenká polymerní polovodičová vrstva. Ta je pomocí elektrolytu oddělena od elektrody gate. Funkční podstata OECT založená na elektrochemickém dopování/dedopování organického polovodiče přináší zásadní výhodu v nízkém provozním napětí.

Jako jedna z nejslibnějších aplikačních oblastí pro elektrochemické tranzistory se jeví realizace chemických a biologických senzorů. Rovněž se očekává výsadní postavení OECT v nově se rozvíjejícím oboru organické bioelektroniky [7]. Jejím základem je schopnost souběžného přenosu elektrického náboje iontové i elektronové povahy v řadě vodivých organických materiálů. V tomto případě je zásadní výhodou biokompatibilita materiálů použitelných pro konstrukci OECT, které tak mohou být v přímém kontaktu s biologickým prostředím. K dalším výhodám pro aplikace v bioelektronice patří dle [8] velmi univerzální jednoduchá geometrie tranzistorové struktury, vysoká citlivost, kompatibilita s kapalným prostředím typickým pro bioelektronické aplikace a v neposlední řadě dostupnost levných a jednoduchých depozičních technik pro přípravu OECT z kapalně fáze.

Přímý kontakt organického polovodiče a elektrolytu představuje mezičlánek na rozhraní elektroniky a biologie. OECT se již uplatnili jako ion-elektronové převodníky v

bioelektronických implantátech umožňujících monitoring biologických procesů v organismu prostřednictvím specifických elektrických signálů. Testována byla také možnost jejich využití pro elektrické stimule a sledování stavu buněk nebo v konstrukci iontových pump podporující růst buněk. Jednoduchá topologie předurčuje OECT pro výrobu R2R technikami a rovněž usnadňuje jejich integraci do mikrofluidních kanálků pro realizaci lab-on-chip systémů [9] [10]. Velmi dobrý přehled o možnostech využití iontové vodivosti a elektrolytického gatingu v elektronických součástkách na pomezí klasické elektroniky a bioelektroniky podává přehledový článek [11].

Běžně konjugované polymery obvykle vykazují spíše nízkou úroveň iontové vodivosti, což může mít negativní dopad na funkčnost součástkových struktur. Nedostatečná iontová pohyblivost může např. v LEC a OECT nevyhovujícím způsobem prodlužovat spínací časy. Negativní vliv má omezená iontová pohyblivost rovněž na dynamickou odezvu v případě polymerních aktuátorů a elektrochromních zobrazovacích prvků, kde je potřeba nalézt vhodný kompromis mezi kontrastním poměrem a rychlostí zabarvení v závislosti na tloušťce aktivní vrstvy. Zatímco iontová pohyblivost v pevnolátkových elektrolytech je poměrně detailně prostudována a popsána (např. v souvislosti s aplikacemi Li baterií), v případě konjugovaných organických materiálů nejsou zatím vlivy iontových příměsí na morfologii a molekulární uspořádání dostatečně známy. Transport iontů v konjugovaných polymerech vyžaduje variace polohy molekulárních řetězců umožňující průchod iontů. Tyto molekulární přesuny jsou ovlivněny řadou faktorů zahrnujících vzájemné intermolekulární vazby a silové interakce mezi ionty a molekulami polymeru.

I přes nesporné výhody plynoucí z využití iontové akumulace a elektrochemických procesů v součástkách na bázi konjugovaných polymerů vyžaduje jejich plné využití řízenou kontrolu nad primárními procesy stojícími v jejich pozadí. Nezbytné bude hlubší porozumění mechanismům iontové pohyblivosti, elektrochemickým procesům a odpovídajícím zásadám molekulárního inženýrství konjugovaných polymerů. Tyto komplexní procesy je obtížné rozklíčovat jen na základě funkčních charakteristik zkoumaných součástkových struktur, Potřebné budou metody pro jejich přímou in-situ charakterizaci. Významnou úlohu budou rovněž hrát prediktivní modely, které usnadní cílený návrh funkčních struktur pro maximální využití plného potenciálu iontových procesů.

Neméně důležitá bude i optimalizace materiálů pro konkrétní aplikace postavené na iontovém transportu v konjugovaných polymerech. Metody zlepšení iontové pohyblivosti bez nežádoucích doprovodných efektů, jako je např. fázová separace nebo omezení elektronové vodivosti, mohou být nalezeny s využitím molekulárního inženýrství. V některých aplikacích již byly představeny náznaky tohoto přístupu, např. zavedení iontově vodivých postranních skupin do polymerních struktur. Nalezení pravidel optimalizace molekulárních struktur využívajících kombinace iontové a elektronové vodivosti bude mít nepochybně zcela zásadní vliv na funkčnost, stabilitu a praktickou využitelnost součástkových struktur.

5 Unipolární struktury v tištěné elektronice

V rámci této práce je pojmem unipolární struktura myšlena zejména unipolární tranzistorová součástka řízená elektrickým polem. V kontextu organických heterostruktur pak lze tranzistorovou spínací součástku chápat jako soubor materiálových rozhraní, která spolu s objemovými vlastnostmi dílčích materiálů mají určující vliv na její výsledné funkční vlastnosti. Pokud budeme uvažovat, že základní funkční složkou tištěného tranzistoru je vrstva organického polovodiče, pak její rozhraní s přilehlými vrstvami typicky představují metalo-organické heterostrukтуры.

Obě rozhraní polovodičového kanálu s výstupními elektrodami source a drain by měla zejména zajistit kvalitní injekci a extrakci nosičů náboje s minimálními energetickými bariérami, tzn., měla by vykazovat ohmický charakter. Naopak tříslóžková struktura gate-dielektrikum-polovodič představuje typickou kapacitní MIS strukturu, která by měla zajistit kvalitní elektrickou izolaci pro minimalizaci vstupního svodového proudu a zároveň poskytnout dostatečnou elektrostatickou vazbu mezi řídicí elektrodou a polovodičem pro indukci potřebné hustoty náboje v kanálu.

V této kapitole budou shrnuty základní poznatky o organických tranzistorech řízených elektrickým polem. Těžištěm obsahu však budou další navazující koncepty organických tranzistorů využívající pro svoji funkci iontové efekty. Podrobněji bude popsán zejména organický elektrochemický tranzistor, který je hlavním předmětem následující realizační části práce.

5.1 Organické polem řízené tranzistory

Organický tranzistor řízený elektrickým polem (*Organic Field-Effect Transistor*, OFET) je co do základního návrhu a činnosti obdobou svého anorganického protějšku z rodiny MOSFET. Jedná se o trojpólovou součástku, která umožňuje prostřednictvím napětí V_g na řídicí elektrodě gate ovlivňovat proud tekoucí v polovodičovém kanálu mezi elektrodami source a drain pod přiloženým napětím V_{ds} . Možnost řízení protékajícího proudu pomocí třetího vývodu byla obecně předpokladem pro rozšíření FET jako spínačů.

Organické tranzistory jsou specifické tím, že obsahují nejméně jednu funkční složku z organického materiálu: kanálový polovodič (nejčastěji), dielektrikum řídicí elektrody, vodivé elektrody (S, D, G) nebo nosný substrát. Přirozenou snahou vedoucí k využití všech potenciálních výhod organických materiálů je pak vývoj plně organických tranzistorů.

V rámci konstrukce OFET připadají v úvahu celkem čtyři základní konfigurace, z nichž se běžně využívají zejména první dvě (viz obr. 5.1):

Horní kontakty, spodní gate (*Top-Contact Bottom-Gate* – TC/BG) – Klasický typ OFET s minimálním kontaktním odporem, vyšší pohyblivostí i budícím proudem díky účinně využitému polovodiči a způsobu nanášení kontaktů.

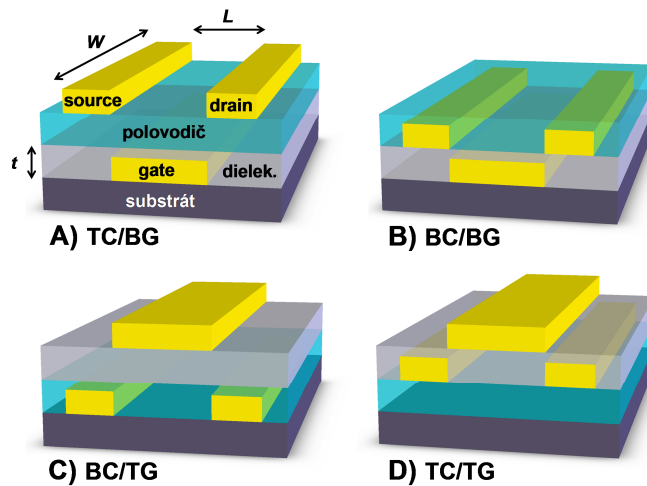
Spodní kontakty, spodní gate (*Bottom-Contact Bottom-Gate* – BC/BG) – Toto uspořádání je výhodné díky přímému vstříkovaní náboje do kanálu v těsné blízkosti řídicí elektrody, což může být užitečné pro řadu aplikací a umožňuje menší rozměry součástky,

potenciál pro levnější výrobu, zahrnující litografické metody. Nevýhodou jsou pak horší schopnosti přenosu náboje v porovnání s konstrukcí s horními kontakty kvůli méně pravidelnému uspořádání vrstev organického polovodiče.

Spodní kontakty, horní gate (*Bottom-Contact Top-Gate – BC/TG*) – Tato konstrukce se zdá být výhodná zejména pro ambipolární režim činnosti OFET využívající elektronovou i děrovou vodivost.

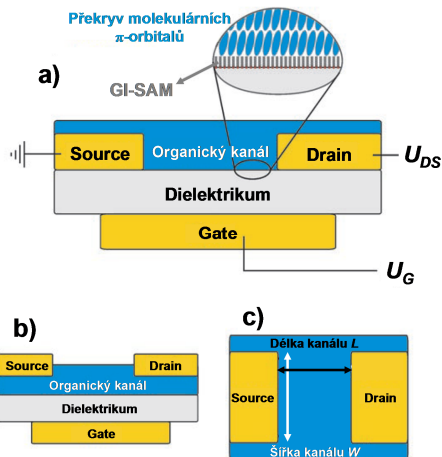
Horní kontakty, horní gate (*Top-Contact Top-Gate – TC/TG*) – Tato struktura umožňuje nanesení aktivní organické vrstvy přímo na povrch základního ohebného nebo pevného substrátu.

Z praktických realizací vyplývá, že s určitými organickými polovodiči je možné dosáhnout lepších výsledků v uspořádání s horními kontakty. Předpokládá se, že důvodem je nižší kontaktní odpor mezi elektrodami a organickým polovodičem, daný větší plochou dostupnou pro injekci nosičů náboje a také lepší morfologií polovodiče v tomto uspořádání.



Obr. 5.1 Základní varianty konstrukčních uspořádání organických tranzistorů podle vzájemné polohy elektrod a vrstvy polovodiče.

Tenkovrstvou modifikací OFET představují tranzistory OTFT (*Organic Thin-Film Transistor*) složené z tenkých vrstev materiálů tvořících aktivní kanál, dielektrikum a elektrody S, D, G. Klasické TFT založené na amorfním křemíku jsou v elektronice široce používané, zejména v řídicích obvodech LCD displejů. K potenciálním výhodám OTFT patří ohebnost, průhlednost a obecně i nízká cena díky jednoduché výrobě využívající organické materiály (lití, tisk, atd.).



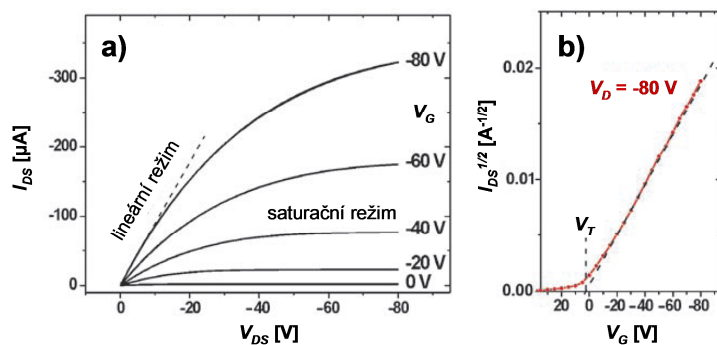
Obr. 5.2 Struktura OFET s vyznačenými typickými rozměry a pracovními napětími.

Chování OFET je charakterizováno závislostí proudu I_{ds} na napětí V_{ds} při zvolených konstantních hodnotách řídicího napětí V_{gs} znázorněnou ve výstupní charakteristice (Obr. 5.3 (a)). Za předpokladu ohmického kontaktu mezi elektrodami a polovodičem může být velikost proudu kanálem popsána obecně uváděnými vztahy pro lineární a saturační oblast (v literatuře lze nalézt i jiné varianty včetně odvození, např. [12, 13]):

$$I_{DS,lin} = \frac{W}{L} C_i \mu \left(V_{GS} - V_T - \frac{V_{DS}}{2} \right) V_{DS} \quad (1)$$

$$I_{DS,sat} = \frac{W}{2L} C_i \mu (V_{GS} - V_T)^2 \quad (2)$$

kde W je šířka kanálu, L délka kanálu (Obr 5.2), C_i plošná kapacita dielektrika, μ pohyblivost pod vlivem elektrického pole a V_T prahové napětí. V_T je parametr, který vyjadřuje neideální chování OFET, kdy i při nulovém řídicím napětí vykazuje polovodičivý kanál značnou vodivost. Obecně může být prahové napětí kladné nebo záporné a zahrnuje vlivy neúmyslného dopování, hlubokých nábojových pastí nebo nevyrovnaných energetických hladin na rozhraní polovodiče a kontaktů. Například kladné prahové napětí v součastce s kanálem typu p může nasvědčovat přítomnosti nechtěných p dopantů v polovodiči, takže pro úplné vypnutí je nutná určitá hodnota kladného řídicího napětí (Obr. 5.3 (b)).



Obr. 5.3 (a) Typická výstupní a (b) převodní charakteristika OFET. [14]

V lineárním režimu činnosti OFET, viz rovnice (1), kdy $V_{ds} \ll (V_g - V_T)$, koncentrace nosičů v podstatě nezávisí na poloze mezi elektrodami source a drain, proud I_{ds} je přímo úměrný napětí V_{ds} mezi elektrodami S, D. Zvyšování V_{ds} vede k nerovnoměrnému rozložení koncentrace nosičů náboje v kanálu (nižší koncentrace u drainu), což se projevuje odchýlením výstupní charakteristiky od lineárního průběhu. Když se napětí V_{ds} vyrovná rozdílu $(V_g - V_T)$, pak dosahuje řídicí elektroda i oblast v těsné blízkosti elektrody drain stejného elektrického potenciálu a kanál je tzv. zaškrcen. S dalším nárůstem V_{ds} se vyprázdňená oblast bez volných nosičů náboje rozšiřuje od elektrody drain směrem k source a proud I_{ds} již při zvyšování V_{ds} dále nevzrůstá (saturační režim, obr. 5.3 (a)). Na základě vztahů (1) a (2) může být vypočtena pohyblivost pod vlivem elektrického pole ze strmosti grafické závislosti (obr. 5.3 (b)). Pohyblivost určená v saturačním režimu je však často vyšší než v lineárním režimu, protože zvýšený odpor kanálu v saturaci snižuje význam přechodové odporu mezi polovodičem a elektrodami. [14]

Užité vlastnosti tranzistoru se určují na základě několika klíčových parametrů. Jedním z nejdůležitějších je pohyblivost μ , která popisuje, jak snadno se mohou nosiče elektrického náboje pohybovat v aktivní vrstvě pod vlivem vnějšího elektrického pole, a je tedy přímo spjata se spínací rychlostí. Pohyblivost je možné určit z převodní V-A charakteristiky a ideálně by měla být co nejvyšší. Pro srovnání, čistý monokrystalický křemík vykazuje pohyblivost $1300 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, typické hodnoty v anorganickém amorfním křemíku (a-Si:H) se pohybují kolem $0,1 \div 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. V současnosti se již u OFET podařilo dosáhnout parametrů vyrovnávajících se a-Si:H s dostatečnou reprodukovatelností. Špičkové hodnoty pohyblivosti, které zatím nejsou běžně dosažitelné ve větším výrobním měřítku, se dle [15] pohybují na úrovni $17,2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ u vakuově nanášených nízkomolekulárních organických polovodičů, $31,3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ v rozpustných nízkomolekulárních polovodičích a $10,5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ u konjugovaných polymerů. V případě monokrystalických organických polovodičů byly publikovány hodnoty $15 \div 40 \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

Dalším důležitým parametrem OFET je proudový spínací poměr mezi proudem v sepnutém a rozepnutém stavu (*on/off ratio*), který je indikátorem spínacích schopností OFET. Současná generace OFET dosahuje spínacích poměrů v řádu $10^6 \div 10^8$. Ve vypnutém stavu je požadován minimální zbytkový proud kvůli eliminaci nežádoucích ztrát.

5.2 Organické tranzistory s elektrolytem

Alternativní cestou ke konvenční konstrukci organických tranzistorů je využití elektrolytických materiálů namísto dielektrika. Řada experimentálních studií potvrzuje, že toto materiálové pojetí skýtá řadu výhodných rysů. Velkou pozornost upoutává zejména díky podstatnému snížení pracovních napětí, při nichž lze v těchto konstrukcích dosáhnout tranzistorového efektu.

Problematické tranzistorových struktur využívajících iontové mechanismy se věnuje několik velmi dobrých publikací, z aktuálních např. [16–19]. Následující text bude založen zejména na těchto zdrojích s doplněním některých detailů z dalších odborných studií.

5.2.1 Klasifikace typů tranzistorů

Podle způsobu oddělení řídicí elektrody od polovodičového kanálu lze rozlišit dvě hlavní koncepce organických tranzistorů: oddělení pomocí dielektrika (OFET), nebo pomocí elektrolytu (EGOFET). V případě použití elektrolytu pak lze tyto tranzistory dále rozlišit podle procesů na rozhraní elektrolyt-polovodič definujících mechanismus jejich funkce: vznik elektrické nábojové dvouvrstvy ovlivňující kanál elektrostaticky (EDLT), nebo transfer iontů skrze rozhraní ovlivňující kanál elektrochemicky (OECT). Hierarchicky je toto rozdělení znázorněno níže s aktuálně rozšířeným názvoslovím pro označení jednotlivých variant OFET:

- OFET – *Organic Field-Effect Transistor*.
- EGOFET – *Electrolyte Gated Organic Field-Effect Transistor*.
 - EDLT – *Electric Double-Layer Transistor*.
 - OECT – *Organic Electro-Chemical Transistor*.

Nosným strukturním prvkem OFET je třívrstvé uspořádání MIS kapacitoru gate-dielektrikum-polovodič, které zajišťuje elektrostatickou vazbu řídicí elektrody a polovodiče. Řídicím napětím pak lze modulovat hustotu elektrostaticky indukovaného elektrického náboje v kanálu, který ovlivňuje jeho vodivost, a tedy i velikost výstupního proudu. Účinnost elektrostatické modulace vodivosti kanálu je tedy přímo spjata s kapacitou MIS struktury. Zvýšením této kapacity pak lze při zachování srovnatelného modulačního efektu snížit potřebné pracovní napětí. Právě to je jeden z klíčových cílů vývoje OFET, které typicky vyžadují vysoká pracovní napětí v řádu desítek volt. Toto omezení významně limituje možnost uplatnění OFET v systémech tištěné elektroniky s omezeným napájecím napětím tištěných baterií.

Potřebného zvýšení kapacity lze docílit dvěma cestami: použitím dielektrika s vysokou hodnotou permitivity (*high-K dielectrics*), nebo podstatným snížením tloušťky vrstvy. Oba dva směry prošly intenzivním vývojem. Podařilo se realizovat mnoho konstrukcí OFET s vysoce polarizovatelnými dielektriky. Detailním studiem výsledných struktur však bylo zjištěno, že vysoká permitivita má nepříznivý vliv na energetické podmínky formující rozhraní dielektrikum-polovodič, a v konečném důsledku negativně ovlivňují vodivost kanálu. Naopak příprava velmi tenkých dielektrik (řádově jednotky až desítky nm) naráží na problémy s dostatečnou homogenitou vrstev a zajištění souvislé elektrické izolace v celé ploše rozhraní s řídicí elektrodou. Navíc jejich příprava je většinou značně technologicky náročná a velmi těžko slučitelná s požadavky na rychlou výrobu tištěné elektroniky.

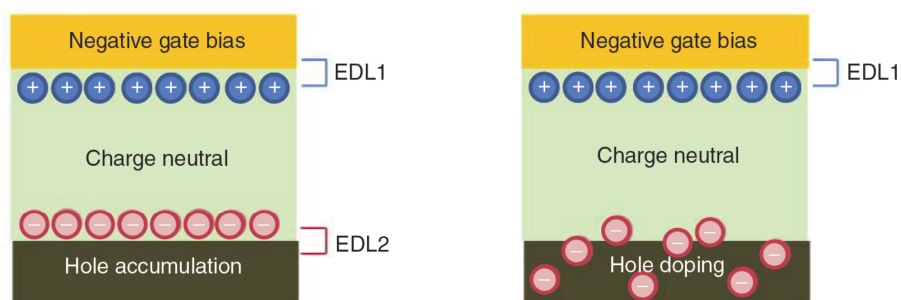
Alternativní cesta k dosažení vysoké kapacity vychází z možného nahrazení dielektrické vrstvy pomocí elektrolytu (*electrolyte gating*). Idea využití elektrolytů pro dosažení elektrické vazby mezi řídicí elektrodou a polovodičem je ostatně stejně stará, jako tranzistor samotný a byla využita již u prvního funkčního polovodičového tranzistoru v roce 1945 (viz review [20]) i při dalších experimentech s elektricky řízeným ovlivňováním vodivosti polovodičů v 50. letech minulého století [21]. Zřejmě první známky uplatnění elektrolytu v konstrukci polovodičového senzoru na bázi MOSFET pro biomedicínskou detekci neurofyzilogických signálů lze nalézt v roce 1970 [22]. První organický tranzistor

s elektrolytem pak byl připraven v roce 1984 [23] a byl následně rozpracován v navazujících studiích [24–26]. Významnou pozornost při konstrukci OFET však tento koncept opět upoutal až na základě studií prezentujících možnou přípravu pevných elektrolytických vrstev tiskovými metodami o více než 20 let později [6, 27].

Elektrolyty mají vysokou specifickou kapacitu, mnohonásobně vyšší než high-K dielektrika, díky čemuž je možné v polovodiči dosahovat rovněž mnohem vyšších hustot nosičů náboje ($\sim 10^{14} \text{ cm}^{-2}$). Kromě podstatného zvýšení modulační účinnosti organických tranzistorů je tento koncept zajímavý i z pohledu samotného studia transportu nosičů náboje a jejich akumulace v organických polovodičích. Z technologického pohledu je velmi atraktivní možnost zpracování elektrolytů do tiskových formulací. Jelikož kapacita elektrolytické vrstvy není příliš závislá na její nerovnosti či nehomogenitě, výrazně se tím omezuje negativní vliv variability tisku na výslednou funkčnost tranzistorů. Navíc vykazují organické tranzistory s elektrolytem pozoruhodnou injekční účinnost, díky čemuž odpadají problémy s kontaktním odporem na rozhraních s elektrodami source a drain.

Náhrada dielektrické vrstvy elektrolytem se tedy pro konstrukci tištěných tranzistorů jeví jako velice výhodná. Přesto je nutné vypořádat se s některými nedostatky tohoto konceptu. Podstatná je otázka kompatibility elektrolytu s dalšími materiály, zejména z pohledu nežádoucího vzájemného rozpouštění. Vzhledem k omezené iontové pohyblivosti jsou polarizační časy v elektrolytech podstatně delší, než u dielektrik. Rovněž je potřeba respektovat elektrochemické okno napěťové stability elektrolytů. Vzhledem k elektrochemickému charakteru chování celé konstrukce je potřeba brát v úvahu specifické procesy, které nejsou v kontextu polovodičové fyziky zcela obvyklé a více se prolínají s oblastí elektrochemie. Z pohledu unipolární logiky elektronických zapojení pak vstupuje do hry zvýšení nároků na spotřebu tranzistorů s elektrolytem kvůli zvýšení svodových proudů z řídicí elektrody.

Distribuce náboje na rozhraní elektrolyt-polovodič v EGOFET má velmi zjednodušeně dva mezní případy: (1) na rozhraní dojde k vytvoření nábojové dvouvrstvy (*electric double layer*, EDL) tvořené nosiči náboje na straně polovodiče a kompenzačními ionty opačné polaritě na straně elektrolytu, nebo (2) ionty podléhají vlivem řídicího napětí elektromigraci a pronikají do vrstvy organického polovodiče, kde způsobují jeho elektrochemické dopování. Ilustrativně jsou tyto funkční mechanismy naznačeny na obr 5.4.

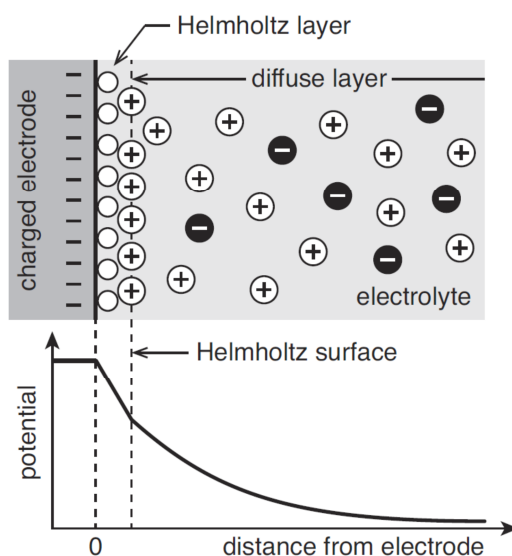


Obr. 5.4 Principiální znázornění rozložení náboje v EGOFET ve dvou základních provozních režimech: (vlevo) elektrostatická akumulace náboje při vzniku nábojové dvouvrstvy v EDL, (vpravo) transfer iontů při elektrochemickém dopování organické vrstvy v OEET. [19]

Otázka dosažení konkrétního funkčního režimu v EGOFET není zcela přímočará. Akumulace či transfer iontů závisí na vlastnostech elektrolytu a organického polovodiče v jejich specifické kombinaci, stejně jako na velikosti řídicího napětí. V některých konstrukcích lze dosáhnout plynulého přechodu elektrostatickým a elektrochemickým režimem právě velikostí napětí. Detailní studium těchto mechanismů a přesných podmínek pro jejich dosažení je otázkou probíhající a dosud neuzavřené vědecké debaty a věnuje se jim řada publikovaných studií, např. [28–32].

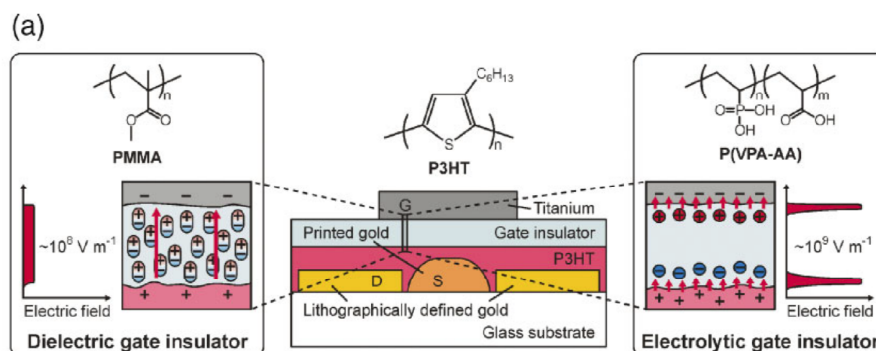
5.2.2 Elektrická nábojová dvojrstva

Ve většině aplikací využívajících pro svoji funkci elektrolytu je potřeba věnovat velkou pozornost rozhraní mezi metalickými elektrodami a elektrolytem. Rozdíl elektrického potenciálu elektrody a elektrolytu způsobí akumulaci náboje na jejich rozhraní. Na straně elektrody se akumulují elektrony (resp. díry), zatímco v elektrolytu se v těsné blízkosti rozhraní akumuluje odpovídající náboj tvořený kompenzačními ionty. Toto uspořádání dvou vrstev opačně nabitých nosičů náboje se nazývá elektrická nábojová dvojrstva (*electric double layer*, EDL) a umožňuje dosáhnout velmi vysokých úrovní plošných kapacit v řádu jednotek až desítek $\mu\text{F}/\text{cm}^2$. K popisu rozložení náboje v EDL se používá Gouy-Chapman-Sternův model uvažující v těsné blízkosti rozhraní na straně elektrolytu existenci dvou prostorově rozdílných vrstev. Přimo u elektrody je zformována tzv. Helmholtzova vrstva tvořená adsorbovanými solvatovanými ionty s dipólově orientovanými molekulami rozpouštědla. Uspořádání elektrody a Helmholtzovy vrstvy lze chápat jako kapacitní strukturu s extrémně malou tloušťkou v řádu jednotek angströmů. Potenciálový spád na této dvojrstvě je tedy lineární a velmi strmý. Dále směrem do elektrolytu pak pokračuje difúzní vrstva s podstatně větším prostorovým dosahem. Je tvořena kombinací kationtů a aniontů. Nábojová bilance difúzní vrstvy je však oproti celkově neutrálnímu stavu elektrolytu posunuta k opačné polaritě oproti metalické elektrodě. Vzhledem k nižší koncentraci náboje vykazuje potenciálový spád v této vrstvě postupný exponenciální pokles. [33]



Obr. 5.5 Principiální uspořádání nábojové dvojrstvy dle Gouy-Chapman-Sternova modelu s Helmholtzovou a difúzní vrstvou na straně elektrolytu. Prázdná kolečka představují molekuly rozpouštědla. [33]

Důsledkem formování nábojové dvouvrstvy s extrémně malou tloušťkou je podstatná změna rozložení intenzity elektrického pole oproti konstrukcím s dielektrikem. Ilustrativně je toto srovnání znázorněno na obr. 5.6. Zatímco v dielektriku je potenciálový gradient v celé vrstvě konstantní a dochází k lineárnímu poklesu potenciálu, v elektrolytu je gradient koncentrován do oblastí obou dvou nábojových dvojvrstev na rozhraní s řídicí elektrodou a kanálem. Díky tomu jsou rozhraní vystavena mnohonásobně vyšší intenzitě elektrického pole, díky čemuž lze indukovat podstatně vyšší hustoty nosičů náboje v kanálu a zvýšit tak modulační účinnost tranzistoru. Nevýhodou je však pomalejší dynamika formování EDL vyžadující fyzický transport iontů k rozhraní.

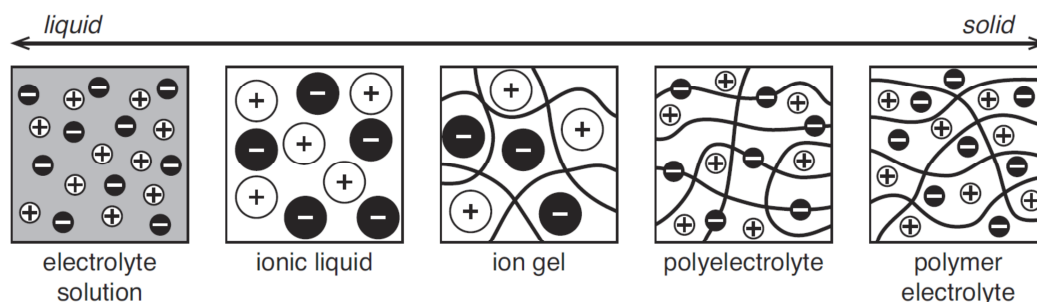


Obr. 5.6 Porovnání rozložení intenzity elektrického pole ve vrstvě dielektrika a v elektrolytu. [34]

5.2.3 Elektrolyty

Problematika různých variant elektrolytických materiálů a jejich specifického vlivu na funkční vlastnosti tranzistorových struktur a režim jejich provozu je velmi dobře popsána v řadě přehledových publikací, z nichž tato kapitola primárně čerpá [16, 17, 19].

Klíčovým parametrem izolační vrstvy řídicí elektrody je plošná kapacita, která definuje množství náboje indukovaného v polovodičové vrstvě při daném řídicím napětí. Dosažitelná kapacita běžných pevnolátkových dielektrik pro OFET je limitována zejména nejmenší technicky dosažitelnou tloušťkou jejich vrstvy. Jako vhodná alternativa jsou studovány elektrolytické materiály, u nichž lze na rozhraní s polovodičem dosáhnout velmi vysokých hustot náboje. Zatímco u pevnolátkových dielektrik jsou typicky dosahovány kapacity v řádu $\sim 10^{-7} \text{ Fcm}^{-2}$ s odpovídající hustotou náboje $\sim 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, v případě elektrolytů jsou kapacity vyšší než $\sim 10^{-6} \text{ Fcm}^{-2}$ s nábojovou hustotou až $\sim 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. Doposud byla v tranzistorových strukturách studována řada elektrolytických materiálů zahrnujících iontové kapaliny, iontové gely, polymerní elektrolyty a anorganické iontové materiály (viz. obr. 5.7).



Obr. 5.7 Přehled hlavních skupin elektrolytických materiálů pro EGOFET seřazené podle skupenství od kapalných (vlevo) až po pevné (vpravo). [33]

Konvenční pevné polymerní elektrolyty používané v EGOFET se obvykle skládají z flexibilního iontově-koordinačního polymeru, jako je polyether, s rozpuštěnou anorganickou solí. Jeden z nejstarších a široce studovaných materiálových systémů tohoto typu tvoří *poly(ethyleneoxide)* (PEO) s vhodnou lithiovou solí (např. LiClO_4). Kyslíkové páry na PEO řetězci tvoří koordinační vazbu s kationty Li^+ , iontový pohyb je tak svázán s polymerním řetězcem. Ionty se mohou pohybovat v pevném materiálu díky flexibilitě molekulárních řetězců PEO. Díky nízké teplotě skelného přechodu PEO ($T_g \sim -60^\circ\text{C}$) je iontový transport podpořen relaxací PEO řetězců při běžných teplotách vysoko nad T_g . Iontový pohyb v těchto elektrolytech je tedy významně závislý na jejich T_g i provozní teplotě. Mimo to existuje závislost iontové vodivosti na koncentraci soli v pevném elektrolytu - s rostoucí koncentrací roste nejen vodivost, ale i T_g . Po překročení optimální koncentrace soli tak začne převládat negativní vliv rostoucí tuhosti polymeru, a iontová vodivost začne opět klesat.

Výše popsaný pevný polymerní elektrolyt se dočkal mnoha různých modifikací cílených na posílení iontového transportu. Kromě nejrůznějších variant polymerních složek byl experimentálně zkoumán rovněž vliv organických i anorganických aditiv ovlivňujících krystalizaci materiálu. Navzdory tomu se nepodařilo v těchto materiálových systémech dosáhnout vyšší vodivosti než $10^{-5} \div 10^{-4} \text{ S/cm}$ při pokojové teplotě. Vodivost elektrolytu je klíčovým parametrem pro aplikace v tranzistorových strukturách, jelikož určuje polarizační čas, a tím i dynamickou odezvu. Využití pevných elektrolytů v EGOFET je tak v současnosti zatíženo velmi pomalou dynamickou odezvu, zabývají se jimi např. experimentální studie [35, 36].

Další vývoj cílený na zkrácení spínacích časů v tranzistorech byl tedy zaměřen na elektrolyty s vyšší iontovou vodivostí zahrnující iontové kapaliny a iontové gely. Iontové kapaliny (*ionic liquids*, IL) vykazují zajímavou kombinaci výhodných vlastností, jako jsou minimální těkavost, nehořlavost, výjimečná tepelná, chemická a elektrochemická stabilita a vysoká iontová vodivost s minimální elektronovou vodivostí. Tyto vlastnosti tak předurčují IL pro použití v řadě elektrochemických funkčních struktur, zahrnujících např. barvivové solární články, elektrochemické aktuátory, Li-Ion baterie, elektrochemické kondenzátory, a tištěné nízkonapěťové tranzistory. Relativně slabé iontové vazby a vysoká iontová koncentrace ($\sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$) napomáhají rychlé odezvě IL na vnější elektrické pole. Typickým příkladem IL s vysokou iontovou vodivostí (9,2 mS/cm při pokojové teplotě) je *1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsufonyl)amide* ([EMI][TFSA]). Díky velké flexibilitě ve volbě kombinací

iontových složek navíc IL nabízejí možnost přizpůsobení jejich vlastností požadavkům konkrétních aplikací. Stěžejní pro rozšíření studia tranzistorových struktur s IL byly práce zaměřené na jejich aplikaci v anorganických FET [37] a v OFET na bázi monokrystalického rubrenu [38].

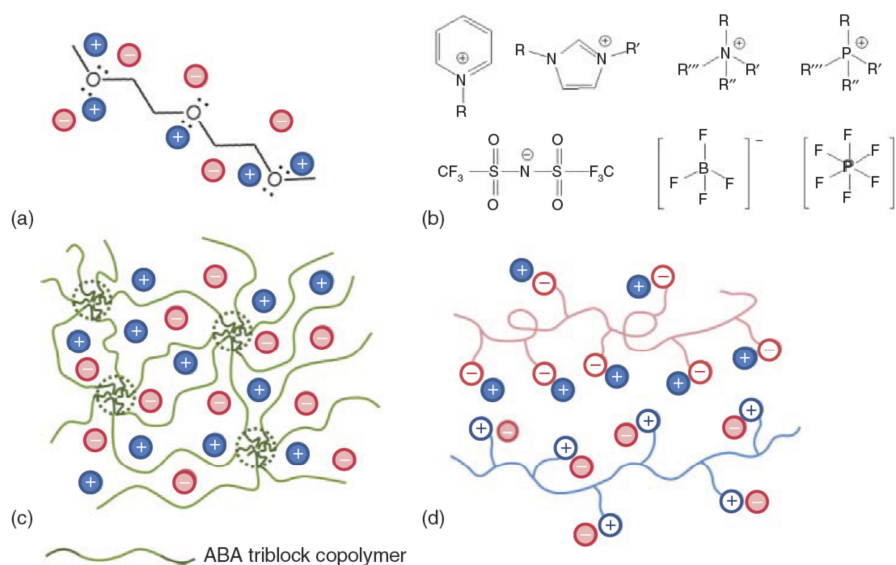
Z praktického hlediska je žádoucí dodat iontovým kapalinám mechanickou integritu bez přílišného omezení iontové vodivosti. Za tímto účelem bylo studováno použití nízkomolekulárních gelačních činidel a polymerů, které ve směsi s iontovými kapalinami tvoří tzv. iontové gely [39]. Proces gelace má často fyzikální charakter podle typu použitých látek. V případě polymerních gelů mohou vznikat fyzikální i chemické vazby obou složek. Při procesu fyzikálního síťování se výjimečně dobře uplatňují zejména blokové kopolymery, jejichž vlastnosti lze snadno upravovat variací délky polymerních bloků a jejich pořadí. Oproti pevným elektrolytům na bázi PEO/Li může být v polymerních iontových gelech potlačena vazba mezi pohybem iontů a polymerních řetězců, zejména při nízkých koncentracích polymeru nebo s použitím výrazně flexibilních polymerů. Lze tak dosáhnout znatelně vyšších úrovní iontové vodivosti, až 10^{-3} S/cm při pokojové teploty. V EDLT s iontovými gely byly dosaženy vysoké hodnoty kapacity ($> 3 \mu\text{Fcm}^{-2}$ při 100 kHz) spolu s krátkými polarizačními časy (< 1 ms). Velkou výhodou je možnost zpracování iontových gelů do podoby tiskových formulací, což otevírá reálné možnosti pro uplatnění těchto materiálů v hromadné výrobě [27, 40].

Další zajímavou skupinou elektrolytů jsou tzv. polyelektrolyty, nebo-li polymery s páteří strukturou obsahující boční řetězce s iontovými skupinami. Objemové elektrochemické dopování může hrát velmi významnou roli v tranzistorech s hradlem odděleným elektrolytem, pokud mohou ionty prostupovat do vrstvy polovodiče. Tomuto lze zabránit nebo ho alespoň významně potlačit právě použitím polyelektrolytů, v nichž jsou volně pohyblivé pouze malé kompenzační proti-ionty. Např. přivedení záporného řídicího potenciálu způsobí drift volných kationtů v elektrolytu směrem k řídicí elektrodě. Na opačném rozhraní mezi elektrolytem a organickým polovodičem tak vznikne oblast prostorového náboje s nevykompenzovanými objemnými polyanionty na straně elektrolytu. Díky velkým rozměrům polyaniontů je možnost jejich prostupu do polovodiče velmi omezena. Tímto způsobem je možné docílit čistě elektrostatického režimu funkce, a zrychlit tak dynamickou odezvu díky potlačení časově náročného transportu mezi elektrolytem a polovodičem. Iontová vodivost konvenčních polyelektrolytů v pevném skupenství, jako je kyselina polyakrylátová a polystyrensulfonát se sodíkovými kationty, je díky jejich rozpustnosti ve vodě výrazně závislá na obsahu zbytkové vlhkosti a obvykle se pohybuje pod hodnotou 10^{-5} S/cm za pokojové teploty. EGOFET na bázi polyelektrolytů již byly prezentovány v plně funkčních elektronických obvodech pracujících při velmi malém napětí 0,2 V [41].

Výzkum v této oblasti dále přinesl tzv. poly-iontové kapaliny (*poly-ionic liquids*, PIL), tzn. polyelektrolyty syntetizované s kapalnými iontovými monomery namísto pevných solných monomerů. Jelikož proti-ionty v PIL jsou často hydrofobní, není většina těchto materiálů rozpustná ve vodě. Stejně jako v případě konvenčních polyelektrolytů je iontová

vodivost PIL závislá na řadě faktorů, jako je chemické složení páteřního řetězce a proti-iontů, teplota skelného přechodu a vlhkost. Jelikož jsou ionty v PIL přímo součástí páteřního řetězce, tak obecně platí, že iontová vodivost vzrůstá s klesajícím T_g . Např. PIL s velmi nízkou $T_g < -60$ °C dosahují iontové vodivosti vyšší než 10^{-4} S/cm za pokojové teploty. Obvykle vykazují PIL s polyanionty vyšší vodivost než v případě polykationtů. Jelikož je však vodivost PIL ve většině případů stále příliš nízká pro praktické použití v součástkových strukturách, jsou dále hledány vhodné cesty jejich dalšího mísení s iontovými kapalinami. Vodivosti těchto specificky připravených směsí se pohybují v rozsahu $10^{-5} \div 10^{-3}$ S/cm za pokojové teploty.

Kromě polymerních elektrolytů byly jako alternativy konvenčních dielektrik v TFT testovány rovněž iontově vodivé keramické materiály, např. sodium β -alumina (SBA) [42]. Tento materiál má vrstevnatou krystalickou strukturu, v níž jsou slabě vázané kationty Na^+ v rovině vodivosti odděleny dvěma spinelovými bloky tvořenými atomy Al a O. Kationty Na^+ se mohou pohybovat v rovině s relativně vysokou úrovní iontové vodivosti. Naopak v kolmém směru je transport iontů značně omezen vlivem pomalé difúze skrze spinelové bloky. SBA lze zpracovávat z kapalné koloidní suspenze (sol) s následným zpracováním při teplotách kolem 200 °C. Iontová vodivost SBA je závislá zejména na složení a mikrostruktuře materiálu a pohybuje se v rozsahu $10^{-3} \div 0,04$ S/cm (špičková hodnota v monokrystalu).



Obr. 5.8 Elektrolytické materiály pro EGOFET. (a) Struktura řetězce PEO dopovaného solí, (b) Chemické struktury typických kationtů a aniontů v iontových kapalinách, (c) Polymerní síť iontového gelu tvořená triblokovým kopolymerem typu ABA a iontovou kapalinou, (d) struktura polyelektrolytu.[19]

5.3 Organické elektrochemické tranzistory

Následující kapitola bude věnována organickým elektrochemickým tranzistorům, které se díky svým výhodným vlastnostem vyprofilovaly jako vhodné tranzistorové struktury pro dosažení cílů této práce. Zejména pak díky materiálové skladbě, která dovoluje zpracování jednotlivých funkčních vrstev tiskovými postupy, robustní topologii s velkou tolerancí

přesnosti charakteristických geometrických rozměrů a elektrochemickému principu funkce umožňujícímu nízkonapěťový provoz.

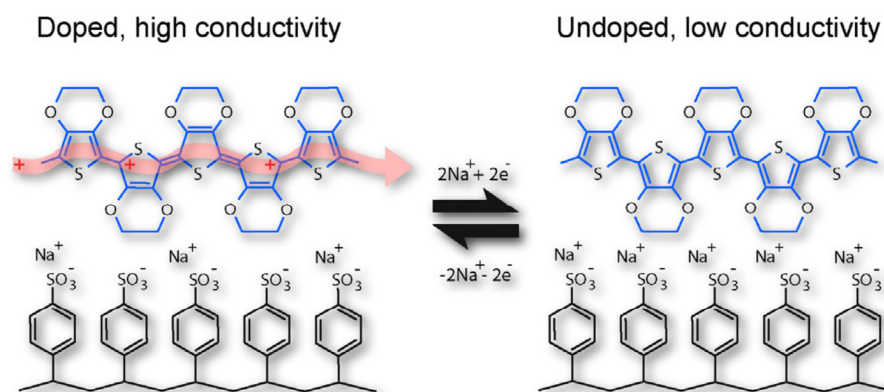
Organický elektrochemický tranzistor (OECT) byl poprvé představený v roce 1984 [23, 24] jako laboratorní demonstrace možného spínacího efektu založeného na elektrochemickém principu. Tato práce položila základ dnešnímu intenzivnímu zájmu o tento koncept organického tranzistoru. OFET a OECT se liší jak ve struktuře, tak v principu jejich funkce. OFET je založen elektrostatickým ovlivňováním vodivosti prostřednictvím kapacitní vazby mezi řídicí elektrodou a polovodičovým kanálem. Naproti tomu OECT je založen na elektrochemicky řízeném dopování/dedopování polovodičového kanálu v kontaktu s elektrolytem.

OECT je tříelektrodová elektronická součástková struktura, která v obecném uspořádání vychází z tranzistoru typu MOSFET. Kanál tranzistoru je typicky tvořen objemovou vrstvou elektrochemicky aktivního materiálu mezi dvěma elektrodami source a drain. Navíc je kanál v iontovém kontaktu s vrstvou elektrolytu, která ho odděluje od řídicí elektrody gate. Aktivní část kanálu v OECT je dána celým objemem vrstvy polovodiče v kontaktu s elektrolytem, na rozdíl od čistě povrchového účinku v OFET. Aby bylo možné změnit oxidační stav aktivní vrstvy elektrochemickou redoxní reakcí (elektrochemickým dopováním), musí proběhnout iontová výměna mezi vrstvou polovodičem a elektrolytem. Jeden oxidační stav aktivní vrstvy tedy odpovídá nízké vodivosti kanálu (tranzistor ve vypnutém režimu), zatímco v druhém oxidačním stavu vykazuje kanál vysokou vodivosti (tranzistor v sepnutém stavu). Iontová migrace je iniciována elektrickým potenciálem na elektrodě gate. Dochází tak k fyzickému transportu aktivních iontů, tzn. iontů podílejících se na elektrochemické reakci při spínání kanálu, mezi elektrolytem a objemovou vrstvou kanálu.

Většina studovaných OECT je založena na jednom z nejrozšířenějších vodivých polymerů poly(3,4-ethylenedioxythiophenu) s polystyren-sulfonátem (PEDOT:PSS). Jedná se o vysoce dopovaný polovodič typu p, v němž jsou kladné nosiče náboje (díry) na oxidovaných PEDOT⁺ molekulách kompenzovány sulfoanionty na PSS⁻ makromolekulárních řetězcích. Obecně přijímaný popis mechanismu elektrochemického dopování PEDOT:PSS v OECT lze nalézt v několika starších zdrojích [43–45]. Reverzibilní redoxní doping PEDOT vlivem interkalace a zpětné extrakce kationtů injektovaných z elektrolytu probíhá dle následujícího vztahu:

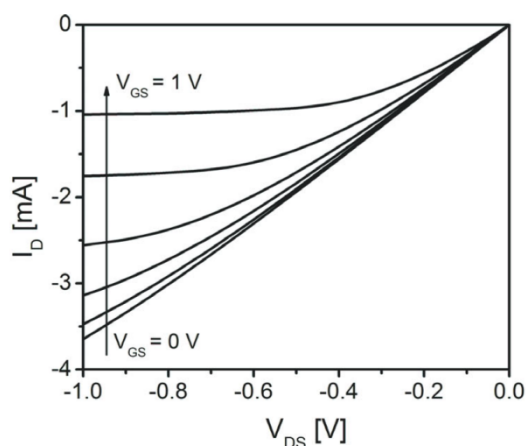


kde K⁺ představuje kation injektovaný z elektrolytu. Ilustrativní znázornění tohoto procesu je znázorněno na obr. 5.8 na příkladu injekce kationtů Na⁺.



Obr. 5.9 Ukázka elektrochemického dopingu/dedopingu PEDOT:PSS pomocí kationtů Na^+ .

Bez řídicího napětí se kanál nachází ve výchozím vodivém stavu a mezi elektrodami S, D prochází proud I_{ds} daný napětím V_{ds} a odporem kanálu. Působením kladného řídicího napětí dochází k injekci kationtů z elektrolytu do organické vrstvy, kde kompenzují záporný náboj sulfoaniontů a dedopují tak molekuly PEDOT do neutrálního stavu (redukční proces volnými elektrony injektovanými z elektrod). Tím dochází k poklesu efektivní vodivosti organické vrstvy a uzavírání kanálu tranzistoru. [46, 47]. Diskuzi dosavadních modelů popisu přesného mechanismu poklesu vodivosti v kanálu vlivem poklesu koncentrace děr nebo jejich pohyblivosti se věnuje např. publikace [48]. Typický průběh výsledné výstupní charakteristiky OEET v ochuzovacím režimu je na obr. 5.9. Rozboru pozorovaného saturačního efektu se podrobněji věnuje ref. [49].



Obr. 5.10 Typický průběh výstupní charakteristiky OEET na bázi PEDOT:PSS pracujícím v ochuzovacím režimu. [50]

Rychlost chemické reakce (tzn. dopování/dedopování) je závislá na rychlosti transportu iontů mezi oběma elektrodami, tzn. na iontové vodivosti elektrolytu a vzdálenosti mezi řídicí elektrodou a polymerem. Celková změna elektronové vodivosti polymeru je však závislá čistě na velikosti přiloženého řídicího potenciálu, nikoliv na geometrické konfiguraci elektrolytu. V řadě experimentálních uspořádání OEET se vzdálenost mezi gatem a polymerem přemostěná pomocí elektrolytu pohybuje dokonce v řádech mm až cm.

Zřetelným rozdílem mezi OFET a OEET je otázka přesné tloušťky oddělovací vrstvy mezi řídicí elektrodou a polovodičem. V konstrukci OFET ovlivňuje tloušťka dielektrika

přímo intenzitu pole, která pak ovlivňuje redistribuci nosičů náboje, a tedy vodivost kanálu. Naproti tomu v silných elektrolytech s dostatečnou koncentrací pohyblivých iontů není vzdálenost gate-kanál takto kritická (dynamika spínání je však na této vzdálenosti závislá kvůli nutnosti transportu iontů k rozhraní). Tento fakt nejen dovoluje větší rozměrové tolerance, a tedy levnější výrobu OEET, ale rovněž umožňuje zcela odlišnou topologie OEET oproti OFET. Publikováno již bylo mnoho příkladů laterálního uspořádání OEET, kde všechny elektrody včetně kanálu jsou tvořeny v jedné vrstvě PEDOT:PSS [6, 44, 51, 52]. Z hlediska hromadné výroby se jedná o zásadní zjednodušení, kdy principiálně může být celý tranzistor tvořen jen vrstvou PEDOT:PSS a druhou vrstvou elektrolytu.

Jednou z výhod OEET jsou také velmi malé kontaktní odpory na rozhraní s elektrodami S, D, řádově nižší, než u OFET. Experimentální studie ukazují, že je možné dosáhnout velmi dobré injekce nosičů náboje bez jakýchkoliv zvláštních úprav kontaktů, přímo na tištěných elektrodách [53]. Celkový odporu kanálu pak lze snížit přidávkou vhodných aditivních rozpouštědel, která mohou příznivě ovlivnit morfologii vrstvy během jejich odpařování. Vliv příměsí na elektrické vlastnosti PEDOT:PSS je dnes poměrně široce prostudován [54–56].

Vzhledem k potřebě fyzického transportu iontů mezi elektrodou gate a kanálem je v současnosti hlavním nedostatkem OEET podstatně nižší rychlost spínání (až v řádech jednotek či desítek sekund). Detailní studie prostorového průběhu redoxní reakce na rozhraní elektrolyt-PEDOT:PSS odhalily významný vliv tzv. redoxní fronty na dynamiku spínání. Transport injektovaných kationtů v organické vrstvě totiž pokračuje i za hranicemi rozhraní s elektrolytem a postupně se šíří až k záporně nabitě elektrodě drain. Transport je zřejmě umožněn díky hydrataci vysoce hydrofilních makromolekul PEDOT:PSS, které ve vrstvě polovodiče vytváří kanálky pro šíření redoxní fronty. Negativním důsledkem je ovšem prodloužení průběhu redukce, kdy po rychlém poklesu vodivosti v důsledku přímé injekce kationtů z elektrolytu následuje podstatně pomalejší pokračující redukce PEDOT a zhoršuje se tak dosažení ustáleného stavu vodivosti. Důsledkem je rovněž nesymetrie dynamických charakteristik, jelikož pro opětovné sepnutí kanálu (reoxidace) je nezbytné časově náročným procesem extrahovat kationty hydratačními kanálky zpět. Tento proces je podstatně pomalejší a je připisován perkolačnímu efektu. Stručně řečeno, je jednodušší tranzistor vypnout narušením kontinuálního vodivostního řetězce mezi elektrodami source a drain v kterémkoliv místě, než opět dosáhnout jeho sepnutí, které naopak vyžaduje rekonstrukci vodivosti v plné délce. Detailně se této problematice věnují např. studie [2, 57–60].

Mimo klíčové funkční rozhraní elektrolyt-polovodič je potřeba brát v úvahu rovněž vlastnosti rozhraní gate-elektrolyt. Ukazuje se, že právě elektroda gate má výrazný vliv na celkovou funkčnost a chování OEET. Experimentální studie [61] vyvozuje, že použití metalické elektrody gate s nízkou výstupní prací (např. Al) negativně ovlivňuje injekci náboje na elektrodě source. Pro minimalizaci kontaktního odporu v kanálu je tedy doporučeno použití kovů s vyšší výstupní prací (např. Ni.). Volbou vhodné výstupní práce kovové elektrody gate lze také cíleně posouvat úroveň prahového napětí tranzistoru [62]. Materiál elektrody gate ovlivňuje rovněž transkonduktanci v OEET. Polarizovatelné elektrody

(např. Pt) vykazují lineární závislost transkonduktance na ploše rozhraní gate-elektrolyt, zatímco u nepolarizovatelných elektrod (Ag/AgCl) je účinné modulace dosaženo nezávisle na ploše tohoto rozhraní [63].

Významný vliv na chování OECT má kromě materiálového složení rovněž topologie. Rozboru vlivu specifických topologických parametrů na funkční charakteristiky se věnuje řada publikací. Studie [64] doporučuje maximalizovat poměr délky gate a kanálu pro zrychlení dynamické odezvy. V případě konstrukce s úzkým překryvem elektrolytu přes kanál je pak vhodnější pro zvýšení modulační účinnosti situovat toto rozhraní blíže elektrodě source [59]. Z hlediska konfigurace kanálu se ukazuje, že s rostoucím poměrem jeho šířky k délce (W/L) lineárně vzrůstá rovněž transkonduktance OECT [65]. Důležitou roli z pohledu dynamiky hraje také geometrie vrstvy elektrolytu, kde je pro minimalizaci časové konstanty $R \times C$ žádoucí zmenšit odporovou složku snížením tloušťky elektrolytu [66, 67].

Realizační část

V následující části práce jsou nejprve stručně popsány předpoklady, na základě nichž byl zvolen způsob realizace tištěného tranzistoru. Následně jsou rozebrány jednotlivé fáze experimentální přípravy spínací součástky a postupný vývoj vhodné koncepce od prvních laboratorních konstrukcí OFET struktur, přes pilotní testy tištěných OECT až po aktuální verzi plně tištěného elektrochemického tranzistoru v kombinaci s iontovou kapalinou. V této třetí generaci tranzistoru se podařilo dosáhnout stanovených cílů práce.

6 Realizace tištěného tranzistoru

Tato kapitola shrnuje postup vývoje tištěného tranzistoru. V jednotlivých fázích uplatněného postupu jsou vždy popsána uspořádání jednotlivých tranzistorových struktur a výsledky jejich charakterizace, na základě kterých jsou stručně shrnuty hlavní získané poznatky využitě pro další vývoj.

6.1 Postup řešení

Praktická realizace tištěného tranzistoru procházela postupně několika fázemi, které na počátku řešení celého projektu nebyly zřejmé. Na tomto místě budou tedy retrospektivně shrnuty jednotlivé kroky na základě jejich reálného vývoje a vzájemné návaznosti.

V první fázi byla nejprve prověřena možnost využití konceptu organického tranzistoru řízeného elektrickým polem (OFET). Atraktivním aspektem tohoto přístupu je potenciální využití rozpustných organických materiálů, které by bylo možné zpracovat ve formě tiskové formulace a aplikovat tiskovými technikami depozice. Ostatní aspekty tohoto řešení však přesto byly v době rozhodnutí o řešení této fáze považovány za velmi problematické a nutno podotknout, že i v dnešní době stále jsou. Klíčovým problémem byla zejména nevyhovující stabilita kvalitních organických polovodičů, s nimiž bylo možné dosáhnout dostatečné funkcionality OFET. Řada těchto materiálů je v publikovaných studiích charakterizována v podmínkách hlubokého vakua a v běžné atmosféře degradují do míry, která zcela znemožňuje jejich praktické využití. Druhým klíčovým problémem byla vysoká pracovní napětí (v řádu desítek V), která jsou vzhledem k nízkým hodnotám kapacity dielektrických vrstev typicky nutná pro dosažení tranzistorového efektu v OFET.

Na základě těchto vstupních předpokladů bylo rozhodnuto o úzce vymezeném cíleném otestování možné přípravy OFET v dostupných laboratorních podmínkách s následným vyhodnocením schůdnosti tohoto řešení pro splnění cílů této práce. Detaily této fáze jsou popsány v kapitole 6.2. Vzhledem k tomu, že v dané době nebyla na KET dostupná laboratorní infrastruktura pro systematickou práci s citlivými organickými materiály v plně inertních podmínkách, byla prověřena možnost přípravy funkčních OFET v běžné atmosféře. Tento přístup byl zvolen rovněž s ohledem na vysoce aplikačně zaměřené cíle projektu Flexprint, které vyžadují nalezení technologicky schůdného řešení tisku funkčních součástek. Vyhovující OFET pracující pouze v inertní atmosféře by tedy vzhledem k vysoké náročnosti vývoje případného pouzdření nebyl smysluplným řešením.

Dle očekávání se v první fázi prokázalo, že realizace vyhovujících OFET není v realistickém časovém horizontu s danými zdroji zvládnutelná. Pro další směřování vývoje bylo rozhodnuto o prověření možnosti přípravy organického elektrochemického tranzistoru (OECT) na bázi nejjednodušší generické topologie s pouhými dvěma funkčními materiály: organickým polovodičem PEDOT:PSS a elektrolytem. Na základě poznatků z odborné literatury vykazovala tato koncepce klíčové kvality nezbytné pro splnění cílů této práce: možná depozice všech funkčních vrstev tiskem, nízkonapěťový provoz díky elektrochemickému funkčnímu principu, stabilita v běžných atmosférických podmínkách.

První generace OECT realizovaná sítotiskem (kap. 6.3) byla shledána jako funkční a přijatelně stabilní. Zásadním nedostatkem však byla extrémně dlouhá dynamická odezva v řádu desítek sekund. Další vývoj byl tedy zaměřen zejména na zrychlení spínání OECT pomocí optimalizace tiskové přípravy a materiálového složení tranzistorové struktury. Druhá generace (kap. 6.4) sloužila pro ověření možného zrychlení reverzibilního procesu elektrochemického dopování, který je významně ovlivněn šířením tzv. redoxní fronty v organickém polovodiči za hranice kontaktu s elektrolytem. V aktuálně poslední třetí generaci (kap. 6.5) byla navržena robustní topologie tranzistoru a vytvořena testovací platforma pro dlouhodobé systematické testování a optimalizaci tranzistorové struktury s cílem dosažení nejlepšího možné zlepšení dynamických parametrů v rámci dostupných prostředků.

Celý vývoj OECT struktur prezentovaný v kapitole 6 je výsledkem úzké spolupráce pracoviště autora na Katedře technologií a měření Západočeské univerzity v Plzni (KET) a partnerského pracoviště Katedry polygrafie a fotofyziky na Univerzitě v Pardubicích (KPF). Veškeré otázky týkající se technologie tisku a přípravy tiskových formulací byly řešeny na KPF, zatímco hlavní kompetencí autora této práce byl návrh topologií, charakterizace elektrických vlastností a laboratorní testování dalších variant elektrolytů. Jelikož tato práce vznikla v rámci probíhajícího projektu Flexprint, nebudou s ohledem na ochranu některých citlivých informací prezentovány všechny detaily přípravy vzorků a volby materiálů na úrovni jejich přesné reprodukovatelnosti.

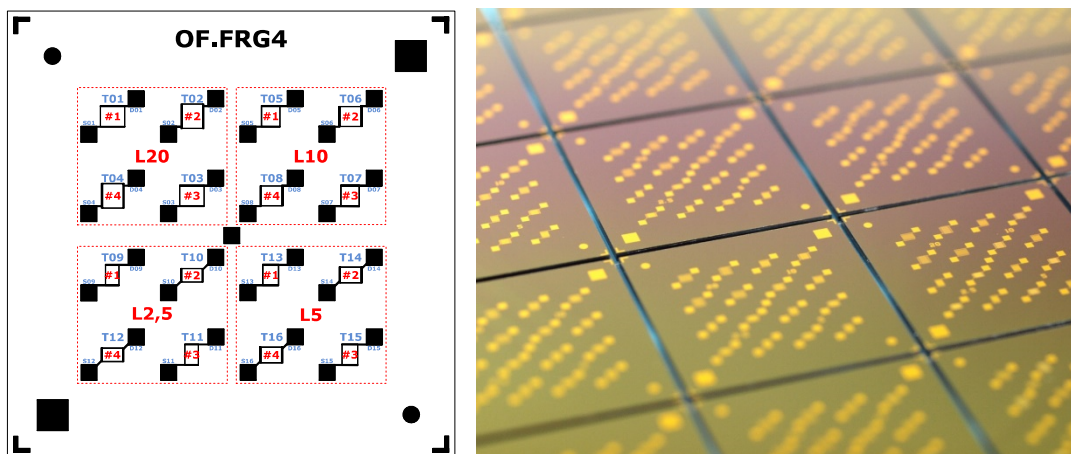
6.2 Unipolární organický tranzistor

V této kapitole je popsána první fáze řešení zaměřená na prověření možnosti přípravy stabilních OFET v dostupných podmínkách.

6.2.1 Příprava vzorků

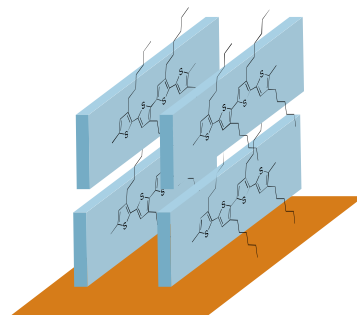
Vzhledem k omezenému významu testovaného konceptu OFET pro výsledný realizační výstup této práce zde budou pouze stručně shrnuty hlavní informace bez detailního popisu laboratorní přípravy vzorků.

Pro testování přípravy OFET byla zvolena kvazi-standardní platforma pro přípravu tranzistorů v konfiguraci BG-BC, tvořená n-dopovaným Si substrátem s povrchovou dielektrickou vrstvou SiO_2 v tloušťce 230 nm. Celý substrát tvoří společnou elektrodu gate. Na povrchu dielektrika je vytvořeno celkem 16 interdigitálních elektrodových struktur (IDE) z Au, tvořících vždy elektrodové páry source a drain. Všechny IDE jsou uspořádány celkem ve 4 skupinách s rozdílnou délkou kanálu (tzn. vzdálenosti S, D) pokrývající hodnoty (2,5; 5; 10; 20) μm , viz. obr. 6.1. Takového uspořádání je v dnešní době považováno za nepsaný standard pro rychlé testování potenciálního využití organických polovodičů v OFET konstrukcích. Substráty byly zakoupeny v popsané konfiguraci zakoupeny od společnosti Fraunhofer IPMS a v textu dále jsou označeny interním pracovním kódem OF.FRG4.



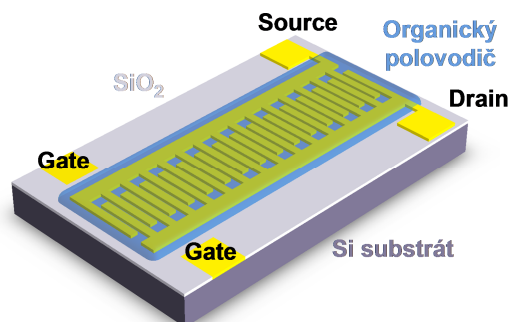
Obr. 6.1 (vlevo) Uspořádání elektrodových struktur na testovacím Si substrátu OF.FRG4. Celkem 16 IDE struktur z Au uspořádáno do 4 skupin s rozdílnými délkami kanálu: (2,5; 5; 10; 20) μm . (vpravo) Ukázka Si substrátů dělených na jednotlivé přířezy přímo z původního wafferu.

Hlavní výhodou zvolených substrátů je jednoduchá příprava OFET, pro niž postačuje depozice vhodného organického polovodiče na povrchu substrátu. Pro testování byly zvoleny zástupci dvou skupin materiálů: regio-regulární P3HT (obr. 6.2) a vybrané varianty organických ftalocyaninů (FTC): NiFTC(O-Bu)₈, ZnPc(O-EtHex)₈, NiFTC(O-Bu)₈. Všechny materiály byly zpracovány ve formě roztoku s vhodným organickým rozpouštědlem a deponována na povrch substrátu metodou spiral coating. Veškeré kroky byly realizovány v běžných atmosférických podmínkách. Připraveno bylo celkem sedm kompletních substrátů, tzn. 112 OFET struktur. Detaily přípravy vzorků jsou shrnuty v tabulce v příloze I.



Obr. 6.2 Hranové uspořádání molekulárních bloků regio-regulárního P3HT.

Principiální uspořádání připravených OFET v konfiguraci BG-BG je znázorněno na obr. 6.3 (pro lepší názornost není v reálném měřítku).

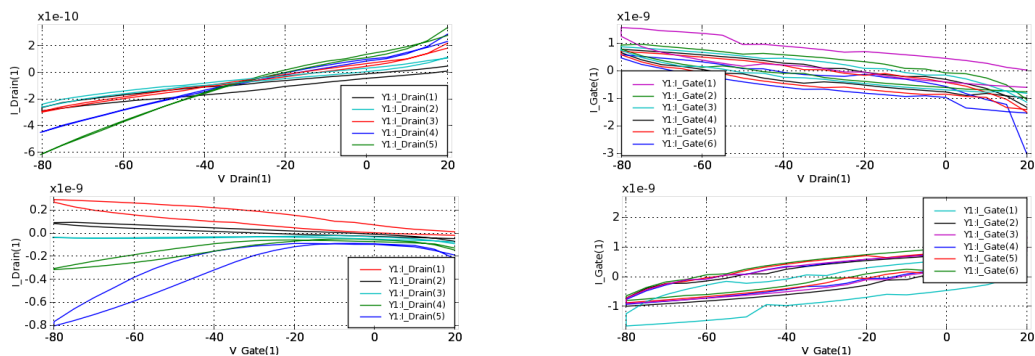


Obr. 6.3 Principiální uspořádání testovaných OFET v uspořádání BG-BC na Si substrátech s SiO₂ dielektrikem.

6.2.2 Měření statických charakteristik

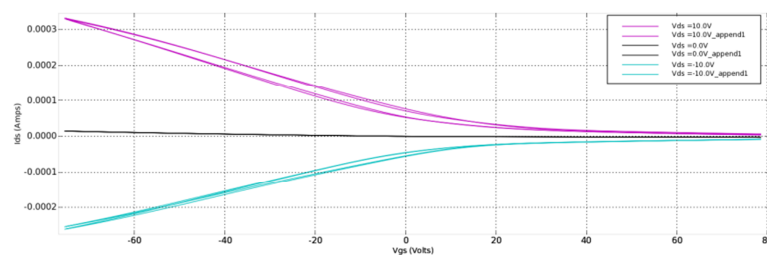
Vzhledem k velkému celkovému počtu vzorků byla na každém substrátu vybrána pro testování vždy jedna struktura z každé skupiny. Proměřeny byly standardní tranzistorové charakteristiky: výstupní $I_{ds}(V_{ds})$ a převodní $I_{ds}(V_{gs})$. Individuální tranzistorové struktury byly kontaktovány pomocí mikrometrických manipulátorů s jehlovými sondami (Cascade Microtech DCM100). Měření bylo realizováno v běžné atmosféře pomocí dvoukanálové napájecí a měřicí SMU jednotky Keithley 2636A softwarově řízené měřicím programem Keithley ACS Basic.

Drtivá většina vzorků na bázi ftalocyaninů nevykazovala žádné tranzistorové chování, tzn. nebyla pozorována modulace vodivosti kanálu působením řídicího napětí. Vliv V_{gs} byl zaznamenán pouze u několika vzorků na bázi $ZnPc(O-EtHex)_8$, získané charakteristiky jsou na obr. 6.4. Nejlepší dosažené transkonduktance se pohybovaly v řádu $(1 \div 10)$ pS, charakteristiky vykazovaly vysokou míru hystereze. Tranzistorový efekt však byl navíc pozorován pouze u zcela nových vzorků krátce po depozici. Při opakovaných měřeních vliv řídicího napětí zanikal. Proto nebudou tyto výsledky dále komentovány, z hlediska cílů práce jsou nevyhovující.



Obr. 6.4 Výsledky měření statických charakteristik dvou OFET s $ZnPc(O-EtHex)_8$. (vlevo) Výstupní charakteristiky, (vpravo) převodní charakteristiky.

Tranzistory na bázi P3HT vykazovaly uspokojivější chování. To bylo očekáváno, jelikož P3HT je obecně považován za jeden z referenčních materiálů pro testování přípravy OFET z roztoků. Na obr. 6.5 je ukázka převodní charakteristiky s velmi malou úrovní hystereze a transkonduktancí v řádu jednotek μS . Zásadním problémem však i v tomto případě byla nestabilita materiálu v běžné atmosféře, která se projevovala obdobně jako u FTC zánikem tranzistorového efektu při opakovaných měřeních.



Obr. 6.5 Výstupní charakteristika OFET na bázi rr-P3HT.

6.2.3 Závěr z testování OFET

Testování přípravy OFET potvrdilo předpoklad, že tento koncept není vhodnou cestou k naplnění cíle této práce. Vzorky OFET vykazovaly nestabilitu v běžných podmínkách a nadto bylo pro dosažení tranzistorového efektu v dané konfiguraci zapotřebí napětí v řádu desítek V. Praktické ověření laboratorních možností v této fázi však přineslo důležité rozhodnutí o nezbytnosti rozšíření laboratorní infrastruktury pro testování citlivých organických materiálů. Obecně je při vývoji funkčních struktur na této materiálové bázi dobrou praxí nejprve vymežit intrinziční elektrické chování v kontrolované atmosféře a poté charakterizovat případnou míru degradace či změny vlastností v důsledku působení definovaných faktorů prostředí. Následující kapitola tedy shrnuje aktivity zaměřené na vývoj organických materiálových struktur v inertní atmosféře.

6.2.4 Návrh testovacího systému pro budoucí vývoj OFET

Na základě získaných zkušeností z praktického testování OFET i z publikovaných poznatků v odborné literatuře o vysoké citlivosti řady organických polovodičových materiálů na nežádoucí dopování atmosférickým kyslíkem v kombinaci s vlhkostí vyplynula logická potřeba vybudování vhodného laboratorního zázemí pro práci s těmito materiály v ochranné inertní atmosféře. Pro splnění cílů této práce v přijatelném časovém horizontu bylo sice potřeba změnit koncept řešení směrem k uplatnění koncepce elektrochemického tranzistoru (viz další kapitoly), přesto je problematika vytvoření vhodných podmínek pro systematickou laboratorní práci s citlivými organickými materiály vysoce relevantní k tématu této práce.

Pro budoucí rozšíření vývoje OFET a dalších komponent bylo rozhodnuto o vybudování komplexního systému pro přípravu materiálových struktur a jejich charakterizaci splňující tyto požadavky:

1. Kompletní příprava vzorků v inertní atmosféře. Zahrnuje přípravu roztoku z práškovitého materiálu, depozici na substrát pomocí spin coatingu a vysušení vrstvy nuceným ohřevem.
2. Screeningová charakterizace v inertní atmosféře. Ihned po přípravě vzorků bude provedena screeningová DC charakterizace pro rychlou selekci funkčních vzorků a případné vyhodnocení potenciálu zkoumané struktury pro detailnější testování.
3. Detailnější analýza elektrických vlastností ve vakuu. Na základě rychlé selekce z větší sady vzorků budou vzorky s největším funkčním potenciálem v rámci dané testované topologie podrobeny detailnějšímu měření v podmínkách vysokého vakua ($< 10^{-4}$ mbar).
4. Jednoduché a rychlé kontaktování všech testovacích OFET struktur na substrátu OF.FRG4. Vzhledem k miniaturním rozměrům jednotlivých kontaktních terminálů (500×500) μm^2 v celkově ploše substrátu (15×15) mm^2 je rychlost kontaktování výrazně omezena nutností využití precizních mikromanipulátorů s jehlovými sondami. Efektivní a rychlé testování je zapotřebí výrazně jednodušší kontaktační systém, které umožní hromadné kontaktování všech struktur.

5. Využití hromadného měření. Primárním cílem systému je rychlé proměření OFET struktur na standardních substrátech typu OF.FRG4. Spolu s požadavkem na hromadné kontaktování v bodě 4 tak zároveň vyplývá potřeba hromadné charakterizace bez potřeby zdlouhavé a opakované manipulace a přepojování měřicí kabeláže a lidské obsluhy jednotlivých měření.

Rozborem těchto praktických požadavků na efektivní laboratorní systém charakterizace organických součástkových struktur a s přihlédnutím k existujícím technickým prostředkům a řešením obdobných potřeb na jiných pracovištích byla zvolena následující koncepce:

1. Základem systému je zakázkově realizovaný rukavicový box (*glovebox*) s inertní vnitřní atmosférou tvořený dvěma vnitřními zónami pro přípravu vzorků a pro následnou screeningovou charakterizaci. S ohledem na poměr mezi přijatelnými náklady a vyhovujícími parametry bude glovebox řešen svařovanou plastovou konstrukcí. Pro realizaci byl zpracován detailní koncept požadavků na konstrukci gloveboxu, zahrnující přesné rozložení potřebných vnitřních komponent, umístění zakázkově řešených konektorových panelů pro hromadné připojení vzorků a požadavky na pneumatický systém řízení průběžné dávkové výměny vnitřní dusíkové atmosféry s recirkulačním okruhem snižujícím úroveň vnitřní zbytkové vlhkosti pomocí desikantu, odtahem pro spin coater s vakuovým přisáváním, umístění přesných přetlakových ventilů pro udržení vyhovující úrovně vnitřního přetlaku pro vyhovující práci s rukavicemi ve vnitřním prostoru a další potřebné detaily konstrukce. Zjednodušený náčrt gloveboxu a pneumatického systému jsou uvedeny v příloze III a IV. V době kompletace této práce byl glovebox ve fázi závěrečné montáže a osazování speciálních tlakových komponent u dodavatele (Hekera s.r.o.).
2. Detailní charakterizace vzorků ve vakuu nutně vyžaduje realizaci vakuové komory. Navržena byla detailní koncepce celé komory s potřebnými přírubami standardu ISO-KF pro instalaci elektronické vakuové měřky a průchodek pro hromadnou měřicí kabeláž. Základna komory je opatřena univerzálním montážním rástrem se závitovými otvory. Na základně je osazen 3-osý mikrometrický polohovací systém s konstrukcí způsobilou pro provoz v podmínkách ultra-vysokého vakua (UHV) a pracovní stůl s kapalinovým rozvodem umožňující připojení externího chladicího kapalinového okruhu. Stůl je koncipován pro montáž systému řízení teploty s Peltierovým článkem pro záporné i kladné pracovní teploty (uvažováno cca v rozsahu $(-20 \div 120)^\circ\text{C}$). Celá komora byla zakázkově realizována u dodavatele (Vakuum Praha s.r.o.). Realizace hromadné kabeláže vakuotěsně zalévané v průchodkách ISO-KF 40 byla v úrovni potřebných technických detailů komunikována s dodavatelem Douglas Electrical Components (USA). Z důvodu omezených zdrojů projektu byla realizace odložena. Elektrická charakterizace v komoře je však dočasně řešitelná s využitím standardních typů

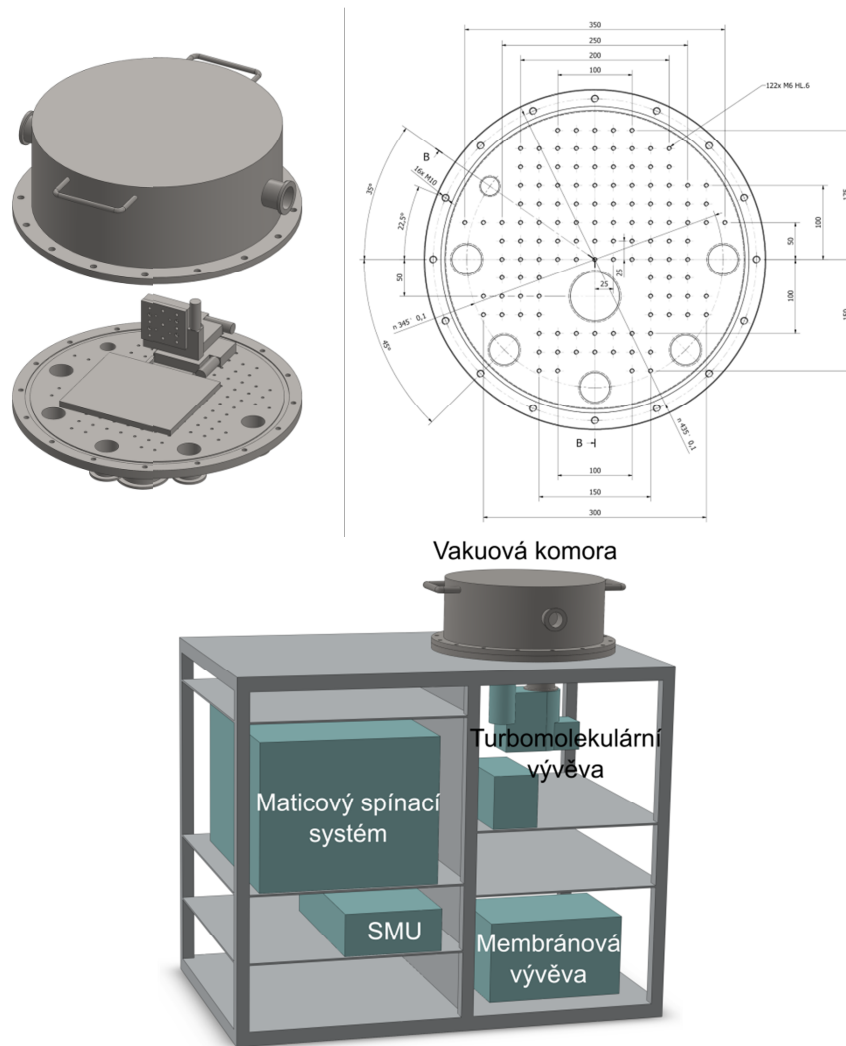
elektrických vakuových průchodek, ovšem ne v původně plánovaném hromadném měřítku.

3. V rámci systému hromadného elektrického měření je účelně využita dosavadní kvalitní laboratorní DC instrumentace na platformě Keithley Instruments. Vzhledem k omezenému počtu dostupných měřicích kanálů SMU jednotek 2636A 2612B je pro plánovanou charakterizaci všech vzorků na substrátu OF.FRG4 nezbytné multiplexování. Pro tyto účely byla pořízena měřicí ústředna Keithley 707B plně osazená šesti maticovými spínacími kartami s precizními jazýčkovými relé pro přenos nízkoúrovňových signálů. Celkově tak byla získána kapacita 72 triaxiálních kanálů způsobilých pro nízkošumová DC měření. Pro připojení všech terminálů substrátu OF.FRG4 v plné čtyřbodové konfiguraci bude využito celkem 66 kanálů. Hromadné připojení všech potřebných kanálů je řešeno zakázkově realizovanou měřicí kabeláží postavenou na ultra-nízkošumovém triaxiálním kabelu s karbonovou vnitřní vrstvou omezující vznik nežádoucích triboelektrických efektů s triaxiální konektORIZací typu LEMO. Celý kabelový systém je uspořádán v 6-ti skupinách po 12-kanálech odpovídajících kapacitě jednotlivých maticových spínacích karet. Pro manipulaci byly navrženy a zakázkově realizovány konektorové panely a konektorové bloky sdružující potřebné kanály pro snadné přepojování mezi gloveboxem a vakuovou komorou. Uspořádání triaxiálního kabelového systému je uvedeno v příloze II, technické detaily dalších navržených komponent nejsou pro potřeby této práce uváděny. Kompletace a testování kabelového systému zakázkově řešila společnost Lemo Elektronik GmbH (DE).
4. Jednoduché a rychlé kontaktování substrátu OF.FRG4 je řešeno zakázkově realizovaným testovacím socketem osazeným polem dvoubodových pružinových kontaktů pro každou kontaktní plošku (*Kelvin probes*). V příloze V je znázorněno uspořádání socketu od dodavatele Aries Electronics (USA). Jako rozhraní socketu byla dále navržena 4-vrstvá DPS pro kvalitní rozvod nízkoúrovňových proudových signálů, které jsou typické pro organické polovodičové materiály s nízkou pohyblivostí nosičů náboje. Celá sestava socketu s terminálovou deskou byla realizována ve dvou exemplářích pro využití k rychlému screeningu v gloveboxu a pro detailnější měření ve vakuové komoře. Jako příslušenství do gloveboxu byl k socketu navržen stínicí Al box s triaxiálním konektorovým panelem.
5. Pro účelné a praktické uspořádání systému byla navržena koncepce se samostatně umístěným laboratorním gloveboxem a mobilním policovým stolem vybaveným vakuovou komorou, strojní částí s dvoustupňovým vakuovým čerpáním a měřicí instrumentací zahrnující maticový spínací systém, SMU jednotku a hromadnou triaxiální kabeláž. Tato koncepce dovoluje podstatně univerzálnější využití měřicího systému i pro řadu dalších úloh. Díky mobilnímu stolu lze měřicí systém snadno přemístit přímo k dané měřicí úloze a připojit navrženým konektorovým

systémem. Mobilní policový stůl z Al konstrukčních profilů zakázkově realizovala společnost Alutec K&K, a.s.

6. Automatizované měření a sběr dat. Navržená koncepce hromadného měřicího systému sice dovoluje postupné proměření všech požadovaných charakteristik s manuální obsluhou, ale pro plné využití potenciálu systému, minimalizaci časové náročnosti pro obsluhu a omezení chyb měření vlivem lidského faktoru je základním předpokladem zajištění plně automatizovaného režimu měření. Díky zachování jednotné platformy spínacího systému a měřicích SMU Keithley lze v první fázi s výhodou využít programových možností obslužného měřicího software Keithley ACS Basic. V další fázi zprovoznování systému se počítá s plným nasazením SW platformy National Instruments: vývojové prostředí NI Labview pro automatizaci měření a hromadný sběr dat a jejich ukládání a NI Diadem pro systematické zpracování a utřídění velkého objemu měřicích dat. Dílčí programové rutiny pro komunikaci s měřicími přístroji a manipulaci s měřicími skripty vytvořenými v nástroji Keithley ScriptBuilder jsou ve fázi postupného vývoje a testování.

Výše popsána koncepce komplexního laboratorního systému pro přípravu a charakterizaci součástkových struktur na bázi organických materiálů v inertních podmínkách je v době finalizace této práce z větší části hotová. Autor této práce řešil celou hlavní koncepci systému a všechny potřebné konstrukční návrhy a výběr komponent, na jejichž základě byly části systému realizovány u dodavatelů. Vývoj systému nadále pokračuje, přičemž již nyní je potřeba reflektovat aktuální poznatky z realizace funkčních tranzistorových struktur na bázi elektrochemického modulačního principu (viz. následující kapitoly). V tomto směru je očekáváno usměrnění majoritního využití systému tímto směrem. Vzhledem ke snaze zajistit vysokou míru univerzálnosti použití systému je však tento požadavek plně v souladu s celým konceptem a řešitelný bez podstatných zásahů do jeho uspořádání.



Obr. 6.6 (nahore) Návrh měřicí vakuové komory pro charakterizaci elektrických vlastností OFET a organických materiálů citlivých na atmosférické podmínky. Vnitřní výbava zahrnuje 3-osý mikrometrický polohovací systém a pracovní stůl s kapalinovým systémem vodního chlazení pro řízení teploty vzorku.

(dole) Uspořádání celé testovací sestavy na pojezdné policové konstrukci obsahující kompletní instrumentaci pro měření: v levé části ideové umístění 72-ti kanálového spínacího maticového systému Keithley 707B a 2-kanálové SMU jednotky Keithley 2636A; v pravé části testovací vakuová komora s dvoustupňovým systémem čerpání vakua (předčerpání vakuovou vývěvou v kombinaci s turbomolekulární vývěvou).

6.3 První generace OECT

Vzhledem k nevyhovujícím výsledkům z testování OFET byla jako vhodná cesta ke splnění cíle této práce zvolena koncepce organického elektrochemického tranzistoru. Dle poznatků z odborné literatury se ve své nejjednodušší variantě jedná o značně robustní řešení, které je realizovatelné tiskem a je stabilní v běžné atmosféře. V této kapitole bude popsána realizace první sady ověřovacích vzorků a jejich charakterizace. Pro první generaci elektrochemického tranzistoru bude dále jednotně používáno značení OECT.v01.

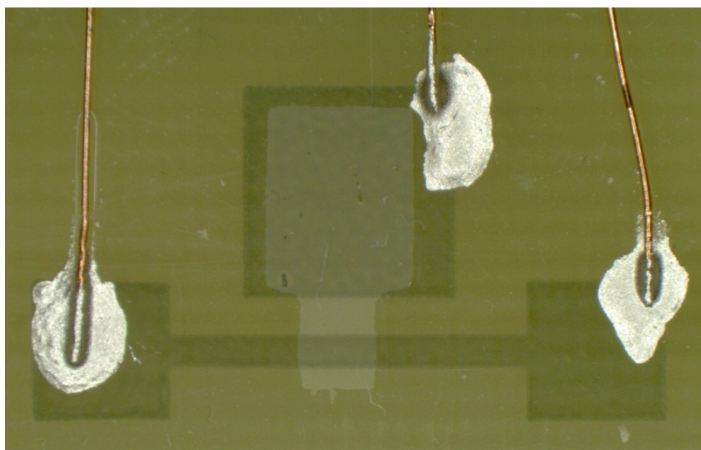
6.3.1 Návrh topologie a příprava vzorků

Pro první ověřovací sadu OECT byla zvolena nejjednodušší topologie tvořená pouze dvěma funkčními materiály. Organický polovodičový materiál PEDOT:PSS tvořil kanál a všechny kontaktní terminály (S, D, G). Přes plochu řídicí elektrody a vymezený segment

kanálu byl poté přetištěn elektrolyt. Všechny vzorky byly realizovány na flexibilním PET substrátu (Melinex® ST504) pomocí stolního sítotiskového poloautomatu pro plochý tisk.

Připraveny byly dvě základní topologické varianty: laterální a vertikální. Určujícím faktorem je zde umístění řídicí elektrody: pokud je gate v rovině kanálu, pak se jedná o laterální uspořádání; pokud je gate deponován přímo na povrchu elektrolytu, vzniká sandwichové uspořádání, tzn. vertikální topologie. Potenciální výhodou vertikální struktury je podstatně zkrácení vzdálenosti kanál-gate, v tomto případě pouze skrze tloušťku elektrolytu (řádově jednotky μm). Potenciálně problematický je však potřebný přetisk více funkčních vrstev rozličného charakteru, kdy je potřeba volit ortogonální systém rozpouštědel, která nebudou navzájem ovlivňovat jednotlivé vrstvy. V případě vertikální topologie byla vrchní elektroda gate tištěna z uhlíkové formulace, která svými vlastnostmi dovoluje bezpečný přetisk i složitější topografie (zde překonání převýšení dvou funkčních vrstev na sobě).

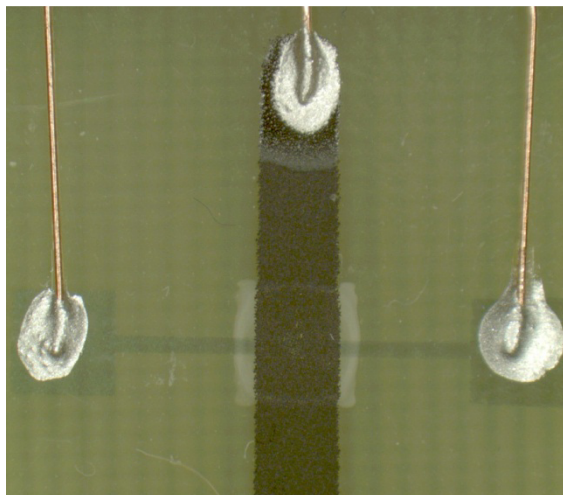
Laterální topologie OECT.v01 byla připravena ve dvou modifikacích s odlišnou orientací kontaktních terminálů: konvenční generický motiv (varianta A, obr. 6.7) a motiv s rotací elektrod o 45° (varianta B, obr. 6.8), který umožňuje efektivnější plošné využití substrátu a zkrácení délky kanálu mezi S a D. Obě modifikace byly připraveny vždy ve 3 exemplářích s variací šířky kanálu a vzdálenosti kanál-gate pro orientační vymezení jejich chování. Vertikální topologie byla připravena ve dvou identických exemplářích (varianta C, obr. 6.9).



Obr. 6.7 OECT, Varianta A: laterální topologie, čtvercové elektrody, v sadě 3 různé vzdálenosti gate-channel a 3 různé šířky kanálu



Obr. 6.8 OECT, Varianta B: laterální topologie, plošně úspornější topologie s kontakty otočenými o 45° , v sadě 3 různé vzdálenosti gate-channel a 3 různé šířky kanálu



Obr. 6.9 OECT, Varianta C: vertikální topologie, elektroda gate: uhlíková pasta, přímý přetisk přes vrstvu elektrolytu – nejkratší vzdálenost gate-channel

Všechny vzorky byly tištěny na KPF a po dodání na KET byly jednotně připraveny pro měření. Vzorky byly fixovány na nosné podložky, kontaktování bylo zajištěno přírodními vodiči přilepenými na kontaktní terminály koloidní Ag pastou.

6.3.2 Měření statických charakteristik

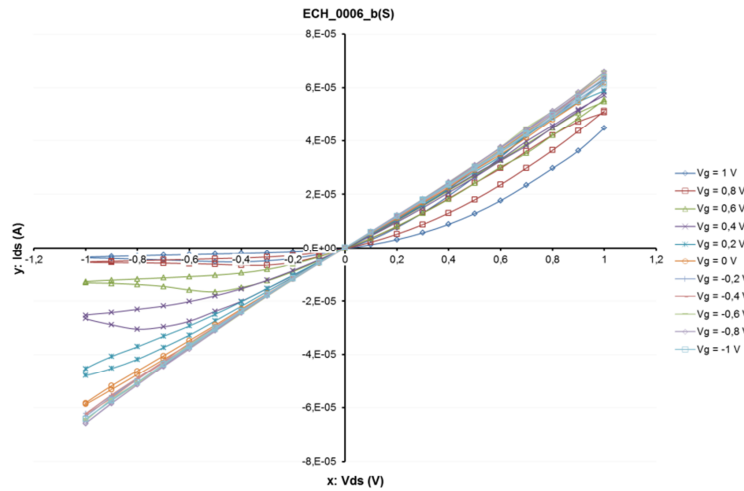
Veškerá DC měření byla realizována pomocí SMU jednotek Keithley 2636A a 2612B, programově řízených měřicím programem ACS Basic. Tranzistorové struktury byly charakterizovány v zapojení se společnou elektrodou Source (referenční zem) pro vstupní bránu GS a výstupní bránu DS.

Pro vymezení reálného chování připravených OECT struktur, s jejichž charakterizací v dané době neexistovaly na KET žádné zkušenosti, byly proměřeny všechny vzájemné závislosti vstupních a výstupních veličin $I(\text{in, out})$, $V(\text{in, out})$ pro vyhodnocení efektivního režimu provozu. Na základě zjištěných výsledků bylo shledáno, že tranzistorové struktury vykazují znaky napěťově řízeného provozu s nejvýraznějším modulačním efektem při záporné polaritě V_{ds} a kladné polaritě V_{gs} . Chování odpovídalo tranzistoru s vodivým kanálem, jehož vodivost lze plynule snižovat aplikací rostoucího kladného řídicího napětí.

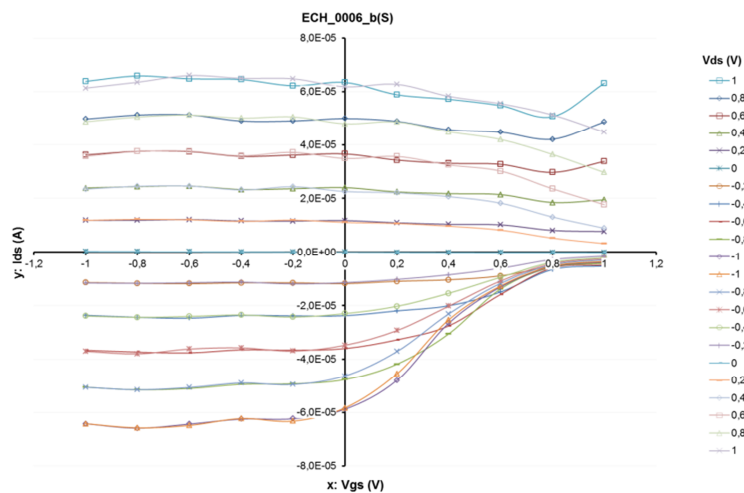
Pro vymezení základního provozního režimu bylo zvoleno předpokládané bezpečné napěťové okno v rozsahu ± 1 V, v němž bylo očekáváno zachování stabilních vlastností PEDOT:PSS bez nežádoucí elektrochemické degradace. Předpoklad vycházel z praktických zkušeností z experimentální charakterizace metal-organických heteropřechodů s PEDOT:PSS, které vykazovaly lineární průběh V-A charakteristik typicky do 1,2 V. Po překročení této prahové hodnoty byla pozorována oblast záporného diferenciálního odporu s postupným poklesem vodivosti při opakovaných měřeních.

Reprezentativní ukázky výstupní a převodní charakteristiky s kvalitním profilem jsou znázorněny na obr. 6.10 a 6.11. Ve využitelné pracovní oblasti výstupních charakteristik ve III. kvadrantu je patrná hystereze průběhů, kterou lze přisuzovat delšímu časovému měřítku ustalování elektrické vodivosti vlivem probíhajících elektrochemických reakcí (viz diskuze zpoždění nabíjení a vybíjení EDLC při změně V_{gs} [68]). Efektivní pracovní režim je

v převodní charakteristice patrný ve IV. kvadrantu. Dosažená transkonduktance se pohybuje na úrovni 10^{-4} S.



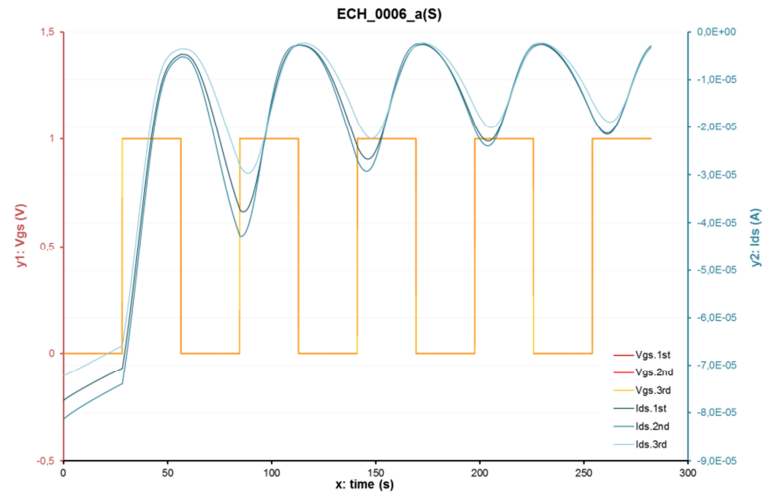
Obr. 6.10 Statická výstupní charakteristika, OEET varianta B. V pracovní oblasti ve III. kvadrantu patrná hystereze výstupních charakteristik.



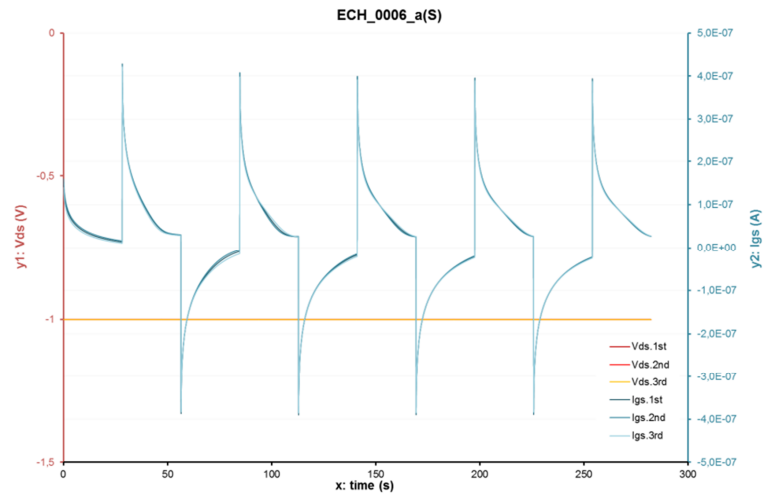
Obr. 6.11 Statická převodní charakteristika, OEET varianta B. Efektivní pracovní režim patrný ve IV. kvadrantu – vodivost kanálu snižována aplikací rostoucí kladného V_{gs} .

6.3.3 Měření dynamických charakteristik

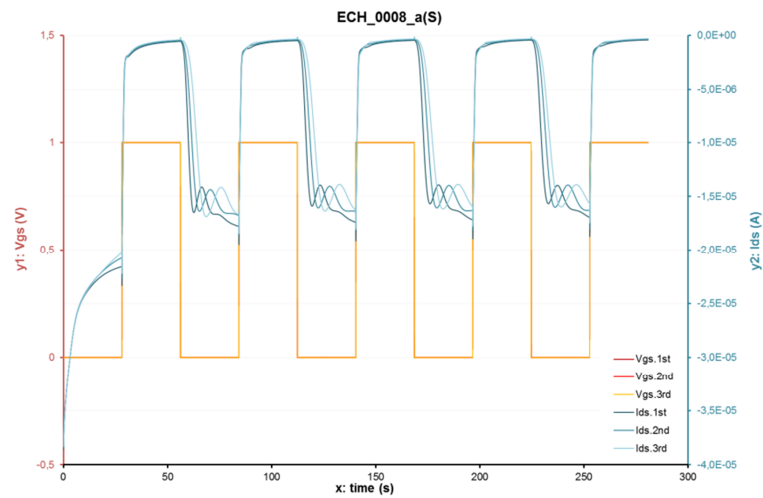
Pro použití OEET jako elektronického spínače je jedním z klíčových parametrů dynamická odezva na vstupní spínací impulzy. Pro ověření dynamických vlastností bylo tedy provedeno měření při cyklickém spínání V_{gs} , s identickou instrumentací a ve stejném zapojení, jako při měření statického chování. Dle statické převodní charakteristiky (obr. 6.11) byl zvolen pulzní spínací režim v rozsahu $\langle 0; 1 \rangle$ V. Pro měření byly na základě výsledků statických měření vybrány vzorky s nejlepším průběhem charakteristik v rámci dané testovací sady – jeden v laterální topologii a jeden ve vertikální topologii (vyřazeny nefunkční vzorky a vzorky s deformovanými charakteristikami). První testovací sekvence byla tvořena 5-ti identickými spínacími pulzy (střída 1:1), celé měření bylo vždy $3 \times$ opakováno. Výsledné časové průběhy I_{ds} , I_{gs} , V_{ds} , V_{gs} jsou znázorněny na obr. 6.12 ÷ 6.15.



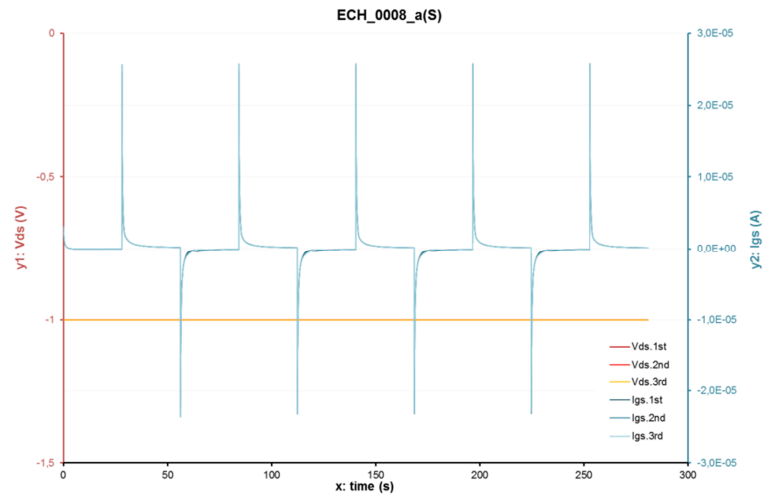
Obr. 6.12 Dynamické spínání OECT, průběhy $V_{gs}(t)$, $I_{ds}(t)$ – laterální vzorek, varianta B – 5 spínacích cyklů v řadě, celé 3× opakováno.



Obr. 6.13 Dynamické spínání OECT, průběhy $V_{ds}(t)$, $I_{gs}(t)$ – laterální vzorek, varianta B – 5 spínacích cyklů v řadě, celé 3× opakováno.



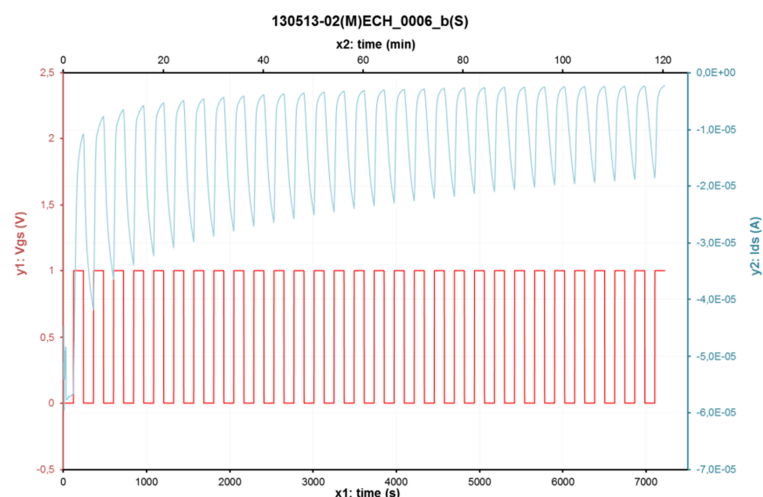
Obr. 6.14 Dynamické spínání OECT, průběhy $V_{gs}(t)$, $I_{ds}(t)$ – vertikální vzorek, varianta C – 5 spínacích cyklů v řadě, celé 3× opakováno.



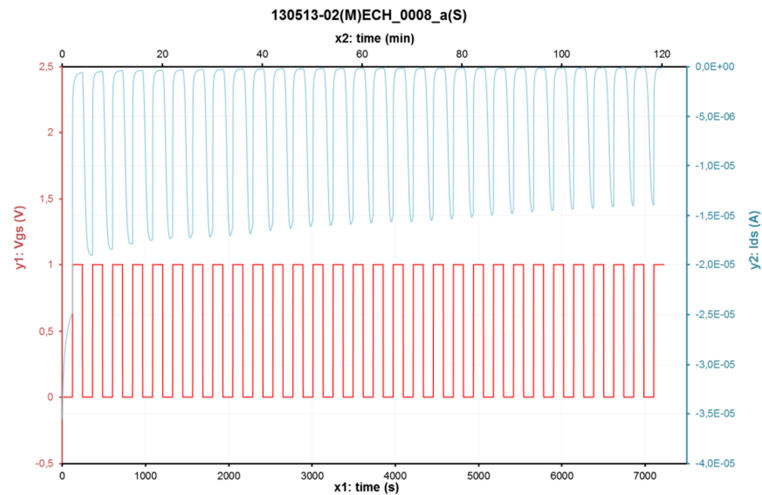
Obr. 6.15 Dynamické spínání OECT, průběhy $V_{ds}(t)$, $I_{gs}(t)$ – vertikální vzorek, varianta C – 5 spínacích cyklů v řadě, celé $3 \times$ opakováno

Z výše znázorněných dynamických charakteristik je jasně patrný výrazný rozdíl ve spínací rychlosti mezi laterálním uspořádáním (obr. 6.12) a vertikálním (obr. 6.14). Díky podstatně kratší vzdálenosti kanál-gate vykazuje vertikální topologie mnohonásobně rychlejší dynamickou odezvu. Navíc vertikální OECT podával podstatně reprodukovatelnější odezvu, zatím u laterální varianty je zjevný postupný pokles efektivity modulace. Toto chování lze interpretovat tak, že ve zvoleném časovém měřítku nedochází k plně reverzibilnímu cyklickému dopování a dedopování kanálu. Postupně převládá efekt dedopingu způsobený pomalejší kinetikou zpětné extrakce kationtů injektovaných do organické vrstvy a při každé další spínací periodě dochází k rostoucímu poklesu vodivosti kanálu.

Na základě prvotních výsledků z testování dynamiky bylo dále prověřeno chování při zvýšení počtu spínacích pulzů v řadě, z 5-ti na 30. Časové průběhy jsou znázorněny na obr. 6.16 a 6.17. U obou vzorků je patrný pokles spínacího poměru s postupně klesající strmostí, v případě laterálního uspořádání je tento efekt výraznější.

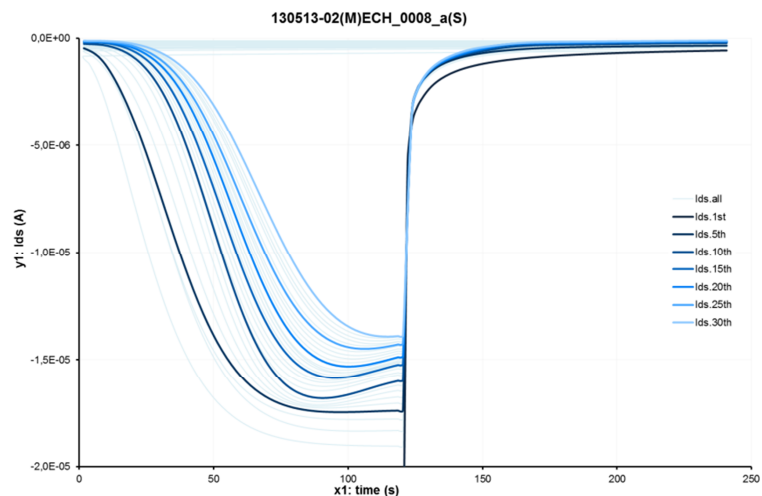


Obr. 6.16 Dynamické spínání OECT, průběhy $V_{ds}(t)$, $I_{gs}(t)$ – laterální vzorek, varianta B – 30 spínacích cyklů v řadě.



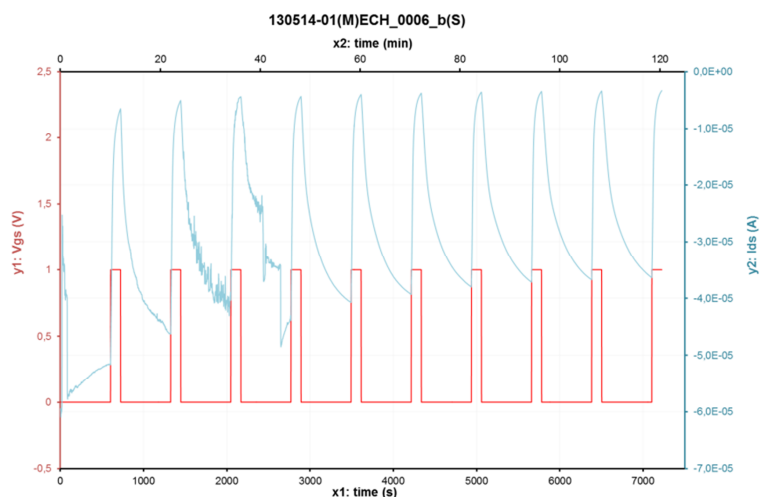
Obr. 6.17 Dynamické spínání OEET, průběhy $V_{ds}(t)$, $I_{gs}(t)$ – vertikální vzorek, varianta C – 30 spínacích cyklů v řadě.

Při zobrazení všech průběhu spínání I_{ds} do časového měřítka jednoho spínacího cyklu je patrná rozdílná dynamika vypnutí kanálu (přechod ON-OFF) a sepnutí kanálu (přechod OFF-ON), viz. obr. 6.18. Tento efekt je v literatuře typicky připisován šíření tzv. redoxní fronty. Jedná se o prostorový efekt daný postupným pronikáním kationtů injektovaných z elektrolytu do vrstvy PEDOT:PSS vlivem kladného potenciálu řídicí elektrody. V dosahu kationtů pak dochází k elektrochemické dedopování (redukci) organického polovodiče. Tímto procesem se redukční mechanismus šíří za hranice fyzického překryvu elektrolytu a kanálu směrem k nezápornějšímu elektrickému pólu, tzn. k elektrodě drain. Při zpětném procesu extrakce přivedením nulového či záporného napětí na řídicí elektrodu dochází k extrakci kationtů zpět do elektrolytu. Jelikož však redoxní fronta zasahuje za hranice elektrolytu, musí být kationty nejprve transportovány zpět pevnou organickou vrstvou s podstatně nižší pohyblivostí, než mají v elektrolytu. Tím se řádově prodlužuje proces zpětné oxidace, spínání a vypínání OEET je tedy časově nesouměrné. Tento efekt byl prakticky pozorován např. v experimentální studii [69].

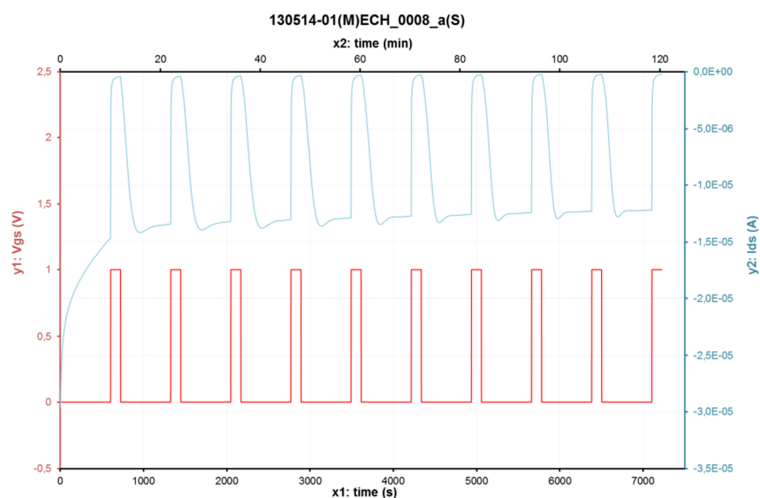


Obr. 6.18 Opakované spínání v časovém měřítku jednoho spínacího cyklu – vertikální vzorek, varianta C – 30 spínacích cyklů v řadě.

Další testování dynamiky bylo zaměřeno na časově nesouměrné spínání a vypínání OECT. Spínací profil byl tedy upraven pro 10 cyklů se střídou 5:1 ve prospěch delšího procesu spínání. Výsledky jsou znázorněny na obr. 6.19 a 6.20. Je zřejmé, že v případě vertikální OECT dochází k ustálení spínacího procesu a stabilizaci proudu I_{ds} , zatímco u laterálního tranzistoru ve zvoleném časovém měřítku dochází pouze poklesu strmosti nárůstu I_{ds} bez zřetelného ustálení..



Obr. 6.19 Dynamické spínání OECT s nesouměrnými dobami v sepnutém a vypnutém stavu – laterální vzorek, varianta B – 10 spínacích cyklů v řadě.



Obr. 6.20 Dynamické spínání OECT s nesouměrnými dobami v sepnutém a vypnutém stavu – vertikální vzorek, varianta C – 10 spínacích cyklů v řadě.

6.3.4 Závěr z testování OECT.v01

Charakterizace první generace elektrochemických tranzistorů přinesla základní poznatky o jejich chování. Tranzistory jsou napěťově říditelné a efektivní oblast jejich převodní charakteristiky s nejvyšší modulační účinností je umístěna ve IV. kvadrantu. Pracují v režimu vodivého kanálu v ochuzovacím módu – zvyšováním kladného řídicího napětí lze snižovat vodivost kanálu při záporném V_{ds} . V dynamickém spínacím režimu vykazuje zřetelně výhodnější vlastnosti vertikální topologie, u níž dochází k podstatně rychlejší odezvě a ustálení proudu I_{ds} v sepnutém i vypnutém stavu.

Pro praktické využití ve funkci elektronického spínače však první generace OECT přesto vykazuje nevyhovující dynamické vlastnosti s časy spínání vypínání v řádu desítek sekund. Hlavní pozornost dalšího vývoje bude soustředěna na zlepšení dynamické odezvy.

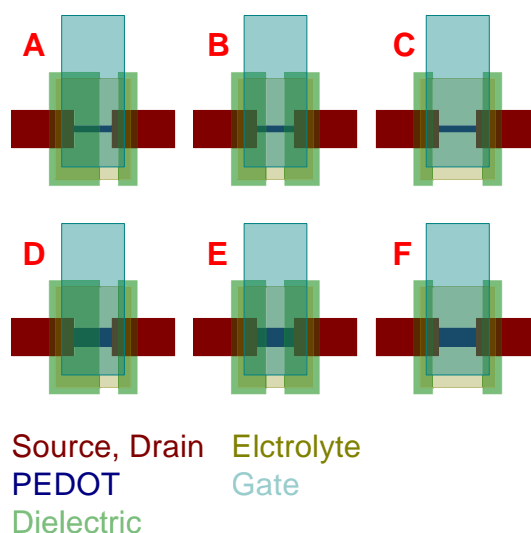
6.4 Druhá generace OECT

Druhá generace OECT (dále jednotně značeno OECT.v02) představovala mezikrok ve vývoji tištěného tranzistoru s vyhovující dynamickou odezvou. Hlavním cílem bylo rychlé ověření možných topologických úprav struktury pro zrychlení spínání, na základě kterého bude stanoven směr další detailnější optimalizace.

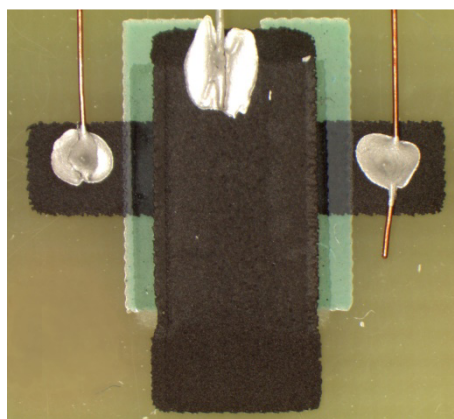
6.4.1 Návrh topologie a příprava vzorků

Základní ideou při návrhu topologie OECT.v02 bylo možné omezení šíření redoxní vlny za hranice rozhraní kanál-elektrolyt. Návrh byl inspirován experimentální studií [2], která se zabývá ověřením vlivu materiálového složení hraniční oblasti rozhraní kanál-elektrolyt na dynamickou odezvu OECT. Bylo zjištěno, že pokud za hranicí rozhraní dále pokračuje oblast kanálu tvořená organickými polovodičem, dochází vlivem redoxní vlny k prodloužení dynamické odezvy. Pokud se však hraniční oblast vymezí materiálem, který nevstupuje s elektrolytem do elektrochemické reakce, výrazně se tím odezva zrychlí.

Tyto poznatky byly využity pro návrh několika variant vertikální topologie OECT.v02. Pro vymezení hraničních oblastí rozhraní kanál-elektrolyt byla do návrhu zavedena nová vrstva s dielektrickou maskou. Všechny elektrody byly realizovány z uhlíkové tiskové formulace, která neinteraguje s elektrolytem. Topologie pracuje se třemi základními variantami možných překryvů elektrolytu, elektrod S, D a vodivého polymeru v kanálu OECT (obr. 6.21). Rozhraní ve variantě A je vymezeno kanálem z PEDOT:PSS (P) a uhlíkovou elektrodou (C) – uspořádání PC; varianta B je oboustranně vymezena pomocí PEDOT:PSS (uspořádání PP); varianta C je pak vymezena z obou stran uhlíkovými elektrodami (uspořádání CC). Tyto základní varianty byly navrženy vždy pro dvě různé šířky polovodičového kanálu. Ukázka reálného vzorku je zobrazena na obr. 6.22



Obr. 6.21 Topologie 2. generace OECT ve vertikálním uspořádání s variací překryvu mezi elektrolytem, elektrodami S, D a aktivním kanálem. Tři hlavní varianty navrženy vždy pro dvě různé šířky kanálu.



Obr. 6.22 Ukázka reálného tištěného vzorku OECT.v02.

Pro testování na KET byly vytištěny celkem 4 sady s variantami A÷F, tzn. 24 vzorků tranzistorových struktur OECT.v02. Tisk probíhal během několika oddělených tiskových procesů, aby mohly být případně vyřazeny vzorky zatížené defekty během daného procesu. Pro následnou charakterizaci byly všechny vzorky připraveny stejně jako první generace (fixace na pevnou podložku, kontaktování koloidní Ag pastou).

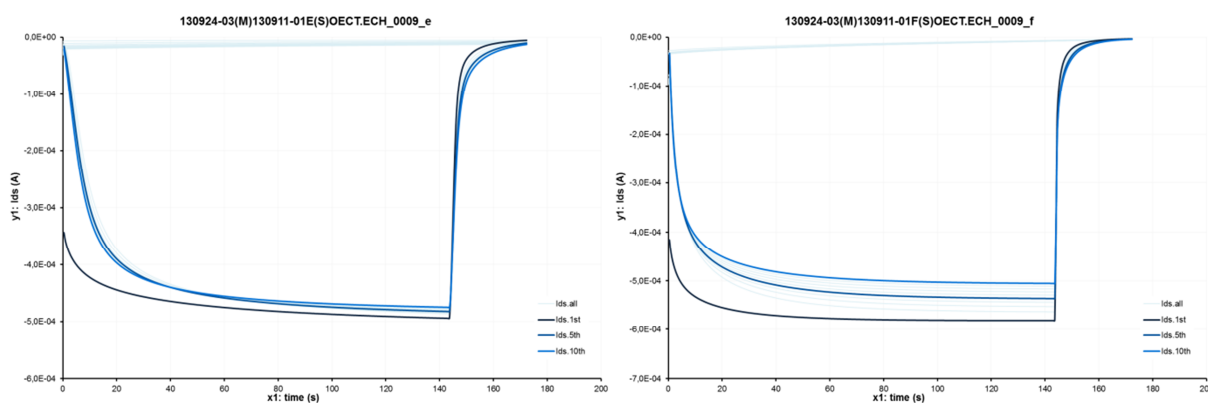
6.4.2 Měření statických charakteristik

Všechny vzorky byly proměřeny standardnímu měření výstupních a převodních charakteristik (zapojení a instrumentace stejné, jako u OECT.v01). Vzhledem k velkému objemu dat nebudou na tomto místě výsledky podrobněji prezentovány. Reprezentativní ukázka statických výstupních a převodních charakteristik pro jednu sadu (resp. polovinu sady, varianty A, B, C) je uvedena v příloze VI. Lze konstatovat, že statické charakteristiky nevykazovaly zřejmý a jasně interpretovatelný vliv jednotlivých variant testované topologie. Nejvýraznější zaznamenaný rozdíl se týká saturace výstupních charakteristik. Zatímco ve variantě PP (odpovídá hraničním podmínkám OECT.v01) byla pro plně otevřený kanál ($V_{gs} = 0$ V) nebyla saturace pozorována (takřka lineární průběh), ve variantách s hranicí rozhraní kanál-elektrolyt jedno- či oboustranně vymezenou uhlíkovou elektrodou (PC, CC)

byla zaznamenána vysoká úroveň saturace všech výstupních charakteristik včetně plně otevřeného kanálu.

6.4.3 Měření dynamických charakteristik

Stěžejním cílem druhé generace OECT bylo prověřit možnou cestu k výraznému zlepšení dynamické odezvy úpravou topologie. Dále byl pro dosažení rychlejšího spínání rozšířen napěťový rozsah V_{gs} i do záporné polarity (tzn. spínání $\langle -1; 1 \rangle$ V), aby byla urychlena zpětná extrakce kationtů z organického polovodiče zpět do elektrolytu. Z veškerých získaných dat z dynamických měření byly vybrány pouze dva výsledky umožňující nejzřetelnější porovnání dynamického chování mezi variantou E (hraniční podmínky PP, obr. 6.23 vlevo) a variantou F (hraniční podmínky CC, obr. 6.23 vpravo).



Obr. 6.23 Průběhy dynamické odezvy I_{ds} pro dvě varianty topologie OECT.v02, průběhy vyneseny z 10-ti spínacích cyklů. (vlevo) Varianta E (PP), (vpravo) varianta F (CC).

Na základě porovnání obou výsledků lze konstatovat, že testovaná varianta F s rozhraním kanál-elektrolyt oboustranně vymezeným uhlíkovými elektrodami vykazuje strmější dynamickou odezvu při spínání i vypínání kanálu a rovněž dochází k lepší stabilizaci proudu (zejména v sepnutém stavu).

6.4.4 Závěr z testování OECT.v02

Výsledky z testování druhé generace OECT potvrdily, že vhodnou topologickou úpravou lze dosáhnout zlepšení dynamické odezvy tranzistoru díky omezení šíření redoxní fronty za hranice překryvu elektrolytu a organického kanálu. V kombinaci s rozšířením rozsahu vstupního spínacího napětí $V_{gs} \langle -1; 1 \rangle$ V pro zrychlení reverzibilního procesu dedopingu se podařilo podstatně zkrátit dobu spínání řádově na jednotky sekund. Toto dynamické chování však stále nespĺňuje stanovené podmínky na parametry tištěného tranzistoru. Jako určující faktor pro zkrácení doby odezvy pod stanovenou hranici 100 ms byla tedy pro další vývoj definována iontová vodivost elektrolytu, která definuje kinetiku transportu iontů vlivem řídicího napětí. Další generace tranzistorů tedy byla zaměřena na otestování vlivu variace materiálového složení na dynamické parametry OECT.

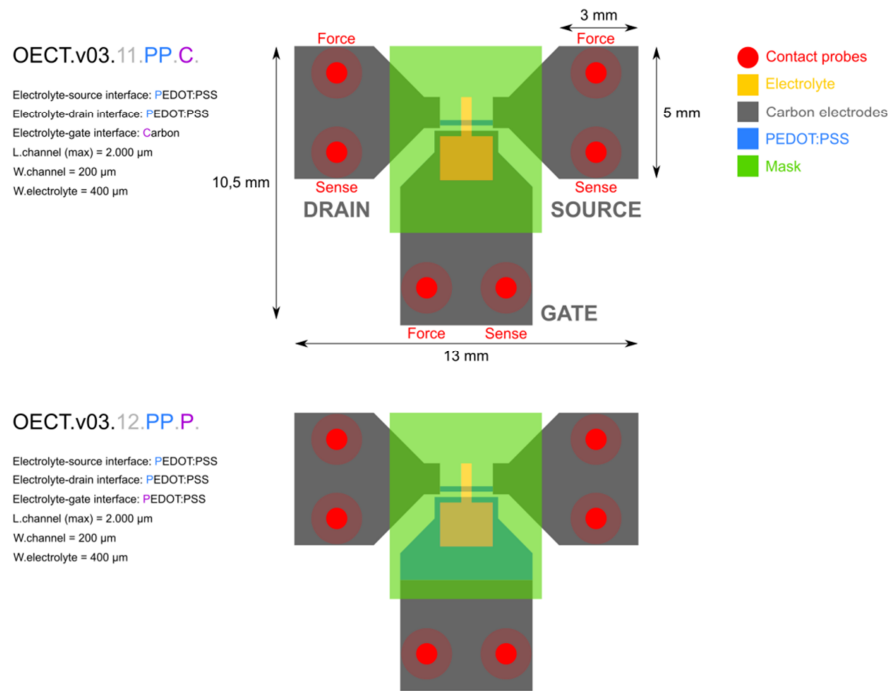
6.5 Třetí generace OECT

První dvě generace OECT byly zaměřeny na rychlé zmapování chování elektrochemického tranzistoru a orientační vymezení limitů geometrie ve vztahu k dynamické odezvě. Jako hlavní linie pro další vývoj a cílené zkrácení odezvy se vyprofilovala potřeba testování vlivu použitých materiálů, zejména elektrolytu. Na základě získaných zkušeností byl navržen koncept variabilní topologie třetí generace umožňující snadnou úpravu geometrie i materiálového složení (dále bude jednotně značeno OECT.v03). Aktuálně poslední generace OECT byla pojata jako komplexnější testovací platforma pro dlouhodobý vývoj a postupnou optimalizaci tištěného tranzistoru. Její součástí je rovněž speciální měřicí komora, na které byl doposud realizován řádově vyšší objem vývojové činnosti, než u předchozích dvou generací.

6.5.1 Návrh topologie a příprava vzorků

Nevýhodou prvních dvou generací OECT byla vysoká pracnost, a tedy i časová náročnost přípravy vzorků pro měření. Pro podstatné zefektivnění dalšího vývoje byl při návrhu topologie třetí generace uplatněn systémový přístup zahrnující nejen samotnou funkční součástkovou strukturu, ale rovněž prostředky pro rychlé kontaktování minimalizující možnost chyby a vzniku defektů manuální depozicí koloidní Ag pasty. Pro topologii OECT.v03 bylo pevně definováno základní rozložení tří kontaktních terminálů pro elektrody S, D, G. Každý terminál byl dimenzován pro mechanické kontaktování dvěma kontaktními pružinovými jehlami, tak aby bylo možné připojit vzorek čtyřbodovým měřicím zapojením na vstupní i výstupní bráně.

Prostor mezi elektrodami byl definován s dostatečnou rozměrovou rezervou pro možnou variaci geometrických poměrů funkční struktury v realisticky očekávatelných rozsazích pro praktické uplatnění součástky. Již v prvním návrhu topologie bylo navrženo 12 ilustrativních variant geometrického uspořádání zahrnujících změnu šířky a délky kanálu, vzdálenosti kanálu a elektrody gate, plochy rozhraní kanál-elektrolyt i hraniční podmínky PP, CP a CC. Topologii lze samozřejmě využít pro vertikální uspořádání s umístěním elektrody gate na vrstvě elektrolytu. Ukázka návrhu dvou variant lišících se materiálovým složením elektrody gate je znázorněna na obr. 6.24. Ve stručnosti byla tedy celá topologie navržena tak, aby bylo možné libovolně měnit všechny klíčové geometrické parametry tranzistoru dle potřeb dalšího vývoje. Materiálové složení je pak otázkou volby konkrétní tiskové formulace pro daný element topologie.



Obr. 6.24 Návrh topologie OECT.v03 ve dvou ukázkových variantách s rozdílným materiálem elektrody gate: nahoře uhlíková pasta (C), dole PEDOT:PSS (P).

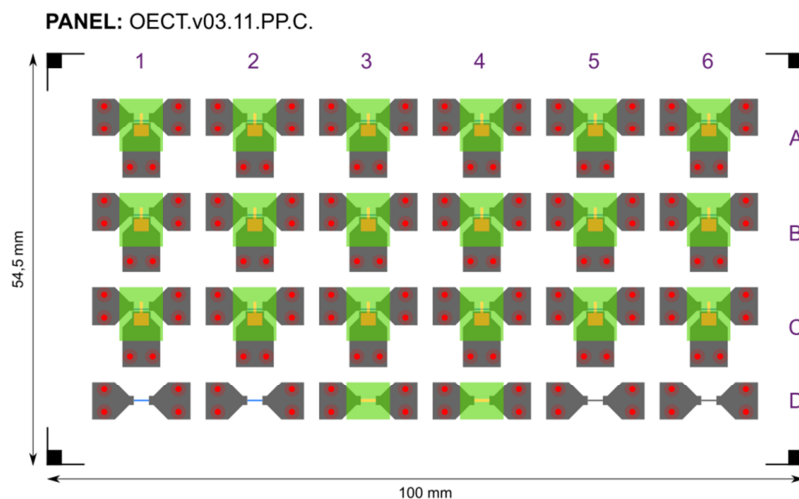
Skladba vícevrstvé struktury OECT.v03 je znázorněna na obr. 6.25 vlevo. Na základní flexibilní PET substrát je nejprve natištěn kanál tranzistoru spolu s aktivní částí elektrody gate. Tyto dva elementy jsou záměrně navrženy pro společný tisk v jednom motivu, aby byla zajištěna přesně definovaná vzdálenost mezi kanálem a řídicí elektrodou, která významným způsobem ovlivňuje dynamickou odezvu (obecná zákonitost potvrzená řadou experimentálních studií). V případě jiného materiálového složení aktivní plochy gate musí být tato natištěna v další vrstvě, přičemž se zvyšuje rozptyl vlastností různých sad tranzistorů v důsledku omezené přesnosti sesazení jednotlivých tiskových vrstev. Po depozici kanálu jsou v další vrstvě natištěny kontaktní terminály všech elektrod S, D, G. Požadavkem na tuto vrstvu je dostatečná mechanická odolnost pro fyzické kontaktování pružinovými jehlami. V další vrstvě je natištěna vymežovací dielektrická maska, která má pasivní úlohu a vymezuje přesnou plochu pro elektrolyt. V posledním kroku je natištěn samotný elektrolyt.



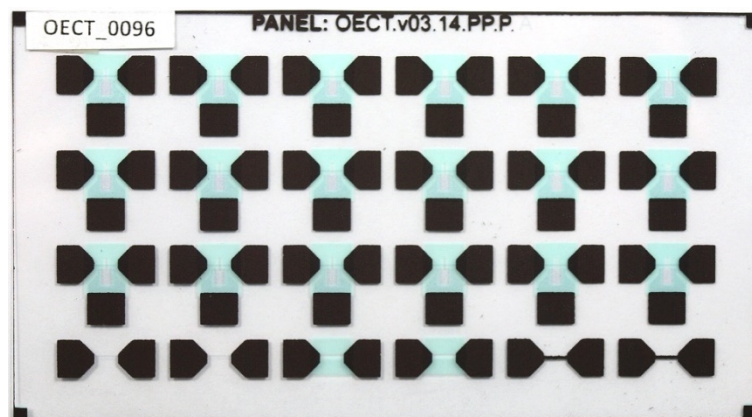
Obr. 6.25 Skladba vícevrstvé topologie OECT.v03 a znázornění dvoubodového kontaktování každého kontaktního terminálu tranzistoru pružinovými jehlami.

Takto zvolená skladba vrstev byla záměrně navržena v laterálním uspořádání, které umožňuje vynechat poslední tiskový krok a využít manuální depozice elektrolytu do plochy vymezené maskou. Tento koncept je velice efektivní pro operativní testování různých variant elektrolytů. Právě elektrolyt byl identifikován jako klíčová složka definující rychlost spínání, proto je potřeba při dalším vývoji otestovat širší spektrum možných materiálů. Pro tyto účely je využita předtištěná struktura, do níž je mikropipetou deponován přesný objem elektrolytu a v okénku masky ručně rozetřen. Po experimentální nalezení vhodných elektrolytů a vyřešení přípravy jejich tiskové formulace lze s výhodou využít dalšího zrychlení dynamické odezvy ve vertikální topologii a přetisknout řídicí elektrodu přes elektrolyt.

Pro systematické testování je však s ohledem na očekávanou variabilitu vlastností OEECT vlivem rozptylu parametrů tisku potřebné charakterizovat širší sadu vzorků z každého tiskového procesu. Proto byla navržena panelizace obsahující celkem 18 individuálních tranzistorových struktur a 6 testovacích struktur pro možné ověření vlastností dílčích materiálových vrstev. Testovací struktury tak umožňují odhalit případné negativní interakce jednotlivých materiálových vrstev např. vlivem vzájemného rozpouštění. Návrh panelizace a fotografie skutečného tištěného panelu jsou zobrazeny na obr. 6.26 a 6.27.



Obr. 6.26 Návrh panelizace topologie OEECT.v03. obsahující 18 tranzistorových struktur (řady A, B, C) a 6 testovacích struktur (řada D).

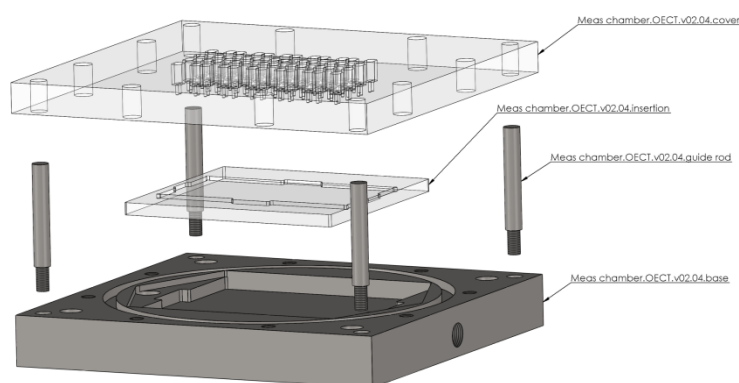


Obr. 6.27 Ukázka reálného panelu OEECT.v03. plně tištěného sítotiskem na PET substrátu.

Takto definované tranzistorové panely se v třetí generaci staly základní tiskovou jednotkou pro přípravu kompletních sad vzorků. V případě potřeby lze panel snadno rozdělit na jednotlivé struktury, které budou na základě charakterizace vyhodnoceny jako funkčně vyhovující, a ty dále zapojit do testovacích tranzistorových obvodů.

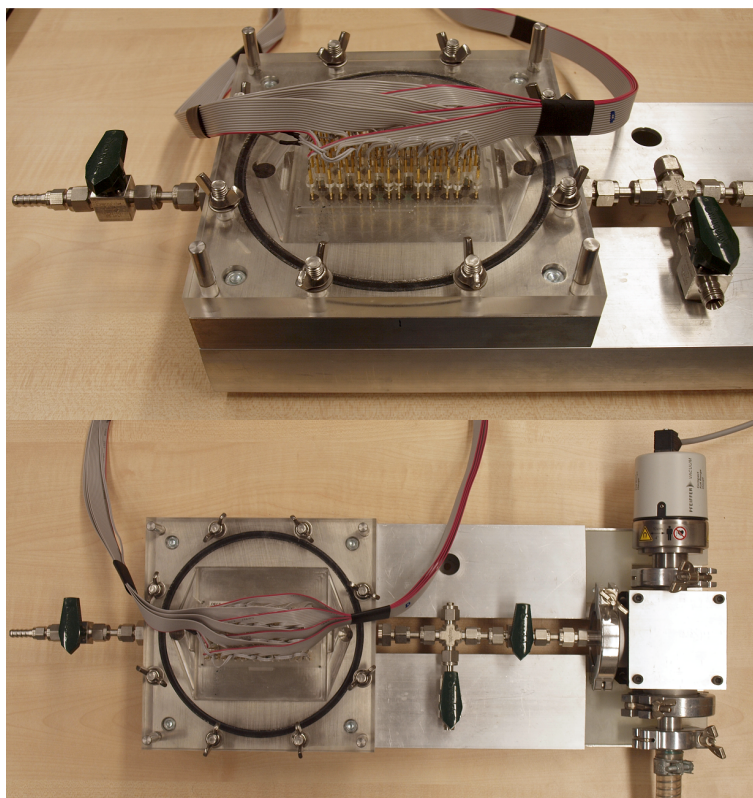
6.5.2 Testovací komora s jehlovým polem

Pro potřeby hromadného kontaktování celého panelu OECT.v03 byla navržena speciální testovací komora s jehlovým polem umožňujícím samostatné dvoubodové kontaktování každého terminálu jednotlivých tranzistorových struktur (tzn. vždy 6 kontaktních pružinových jehel na každý tranzistor). Komora byla koncipována pro měření v podtlaku nebo v inertní atmosféře umožňující vymezení vlivu běžných atmosférických podmínek na funkčnost a stabilitu OECT.



Obr. 6.28 Návrh testovací komory pro OECT s jehlovým polem, vyměnitelným lůžkem pro přesné sesazení vzorků a vstupy pro vakuovou vývěvu a inertní plyn.

Víko komory je osazeno celkem 132 pružinovými jehlami s korunkovou hlavou, které umožňují paralelní kontaktování všech tranzistorových i testovacích struktur na panelu. Ve vnitřním prostoru komory je uložena PMMA vložka s přesně vyfrézovaným lůžkem pro sesazení vzorků s testovacími jehlami. Pro přesné usazení víka slouží čtyři precizní vertikální vodící sloupky ve všech rozích komory. Pro překonání odporu pružinových jehel a konečné usazení víka na těsnící o-kroužek je využito podtlaku vytvořeného membránovou vývěvou, který po lehkém manuálním přitlačení k těsnění plně přitáhne víko v celé ploše. Dva boční vstupy jsou vybaveny jednoduchým plynovým rozvodem s manuálními ventily, kterými je možné řídit odčerpání vnitřního objemu komory, zaplnění inertním plynem (argon nebo dusík) nebo naopak přivedení běžné okolní atmosféry.

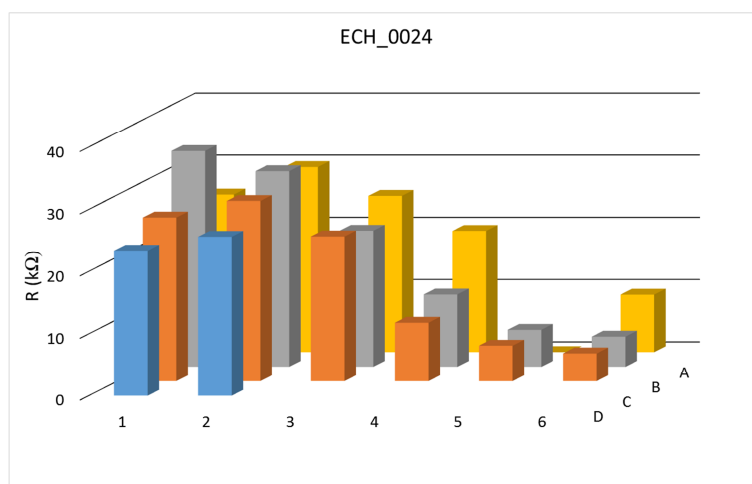


Obr. 6.29 Realizovaná testovací komora pro měření OEET osazená jehlovým polem, manuálními ventily pro řízení odčerpání a plnění vnitřní atmosféry, elektronickým měřidlem podtlaku a přívodem pro membránovou vývěvu.

Individuální kontaktovací jehly jsou hromadnou kabeláží přivedeny na kontaktovací přípravek umožňující flexibilní připojení vnějších měřicích zařízení i vzájemné propojování tranzistorů do testovacích obvodů. V budoucnu je plánováno vyřešení hromadné automatizované charakterizace s využitím budovaného měřicího systému popsaného v kap. 6.2.4.

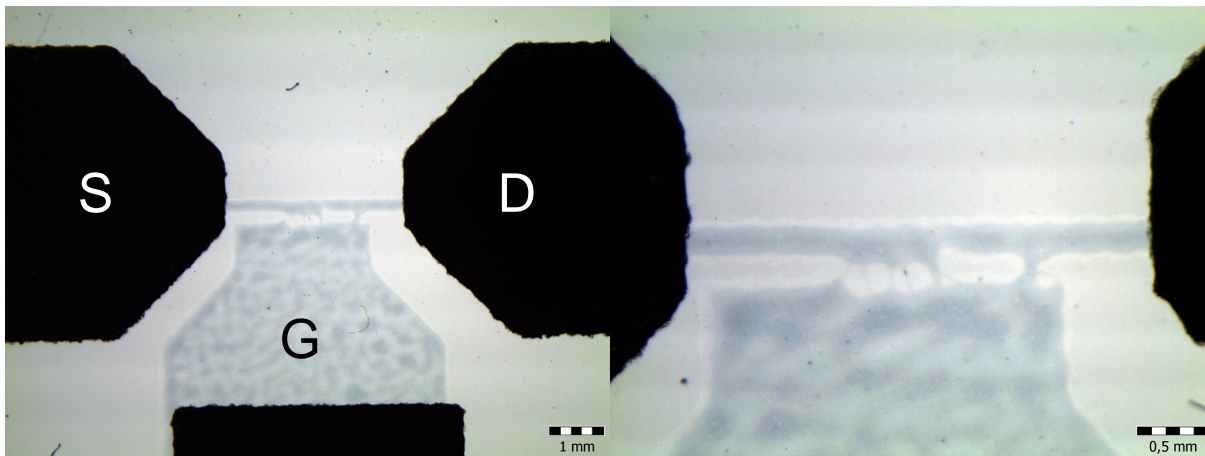
6.5.3 Optimalizace tisku

První fáze testování třetí generace OEET byla zaměřena na stabilizaci kvality tisku funkčních vrstev. Každý tiskový proces vyžaduje vyladění procesních parametrů za účelem minimalizace rozptylu vlastností výsledných tištěných motivů. Panely z prvních sérií OEET.v03 se potýkaly zejména s nepříjemně vysokou variabilitou odporu kanálu (v řádu až stovek procent). Na obr. 6.30 je znázorněna ukázka rozložení hodnot odporu v ploše panelu, na němž je patrný prudký pokles rezistance podél delší osy panelu.



Obr. 6.30 Ukázka výrazně nerovnoměrného rozložení hodnoty odporu kanálu z PEDOT:PSS v ploše vybraného tištěného panelu OECT.v03 s jasně patrným prudkým poklesem podél delší osy panelu.

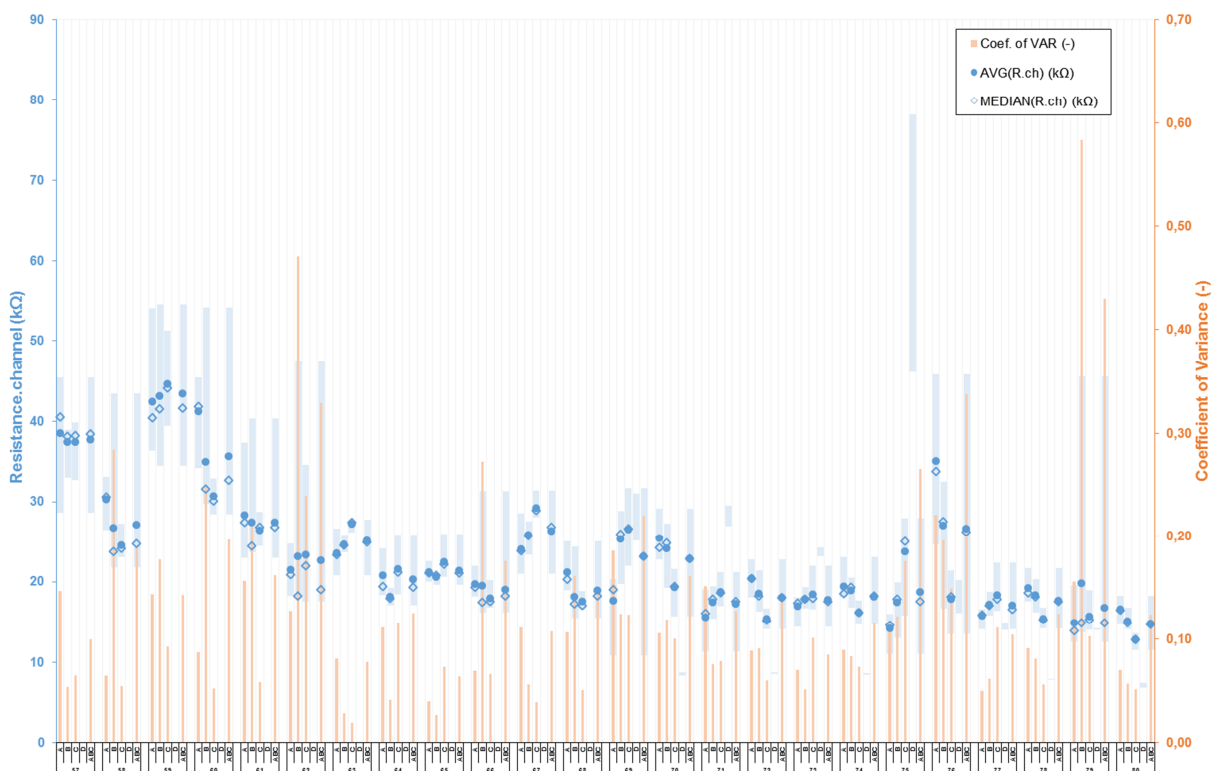
Mimo nekonzistentní úroveň odporu kanálu způsobené zejména nehomogenitou vrstvy PEDOT:PSS byla optickou inspekcí odhalena řada dalších defektů. Poměrně typickým problémem bylo slévání motivů kanálu a funkční části elektrody gate, způsobující vodivé zkraty (obr. 6.31). Tento typ defektů byl způsoben rozdílnými povrchovými vlastnostmi v ploše substrátu, které ovlivňovaly smáčivost vodní tiskové formulace PEDOT:PSS. Pro zlepšení smáčecích charakteristik a filmotvornosti bylo s úspěchem užito příměsí isopropanolu a ethylenglykolu. Podíl na těchto typech defektů však měly také nedokonalosti a vady tiskových šablon na depozičních sítích.



Obr. 6.31 Ukázka tiskového defektu slévání oblasti kanálu a gate z PEDOT:PSS na vzorku OECT_0035_A5 v konfiguraci PP.P, celkový pohled (vlevo) a detail kanálu (vpravo).

Postupná optimalizace kvality tisku probíhala plně na straně KPF na základě zpětné vazby z elektrické a optické inspekce na KET. Na obr. 6.32 je znázorněn přehled vývoje statistických ukazatelů variability odporu kanálu z PEDOT:PSS na celkem 24 panelech OECT.v03 postupně připravených po odstranění fatálních typů defektů popsaných výše. Na těchto panelech byly testovány „jemnější“ optimalizace procesních parametrů síťotisku (rychlosti pohybu těrky, náklon, velikost přítlaku atd.). Data jsou na horizontální ose rozdělena pro jednotlivé panely, v rámci každé panelu pak dále na jednotlivé řady vzorků (A÷D) spolu se souhrnem všech dat z daného panelu. Modrou barvou jsou znázorněny

rozsahy hodnot odporu kanálů s vyznačením střední hodnoty a mediánu. Oranžovou barvou jsou vyznačeny koeficienty variace pro všechny jednotlivé soubory hodnot.

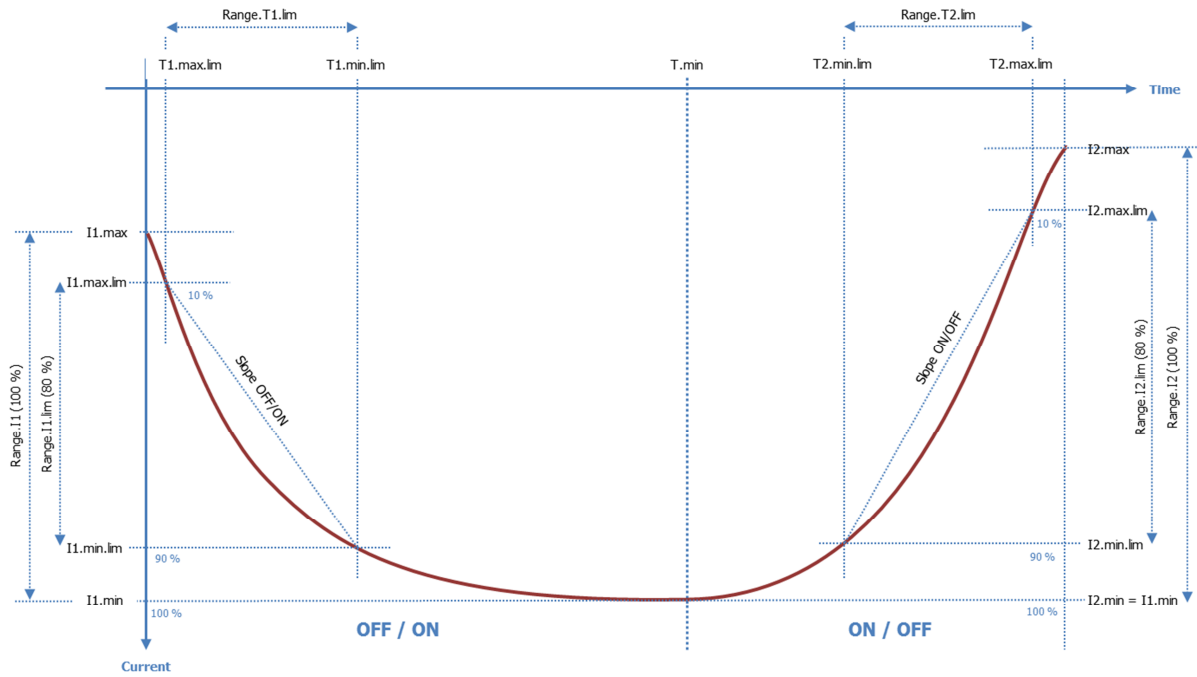


Obr. 6.32 Přehled vývoje statistických ukazatelů variability odporu kanálu z PEDOT:PSS na celkem 24 panelech OECT.v03 postupně připravených s cílem optimalizace kvality tisku. Data rozdělena pro jednotlivé panely vždy na skupiny v jednotlivých řadách vzorků (A-D) a souhrnně pro celý statistický soubor v rámci panelu.

Nejkonzistentnější tiskové kvality bylo dosaženo na testovacích panelech 63 a 65. Následujících sady sice vykazovaly opět zvýšení variability, ale zároveň se dařilo žádoucím způsobem postupně snižovat absolutní hodnoty odporu kanálu. Kvalita tisku reprezentovaná posledními sadami v pravé části grafu tedy byla pro další vývoj akceptována, aby nedošlo k neúměrnému prodloužení dalšího vývoje s minimálním absolutním zlepšením parametrů.

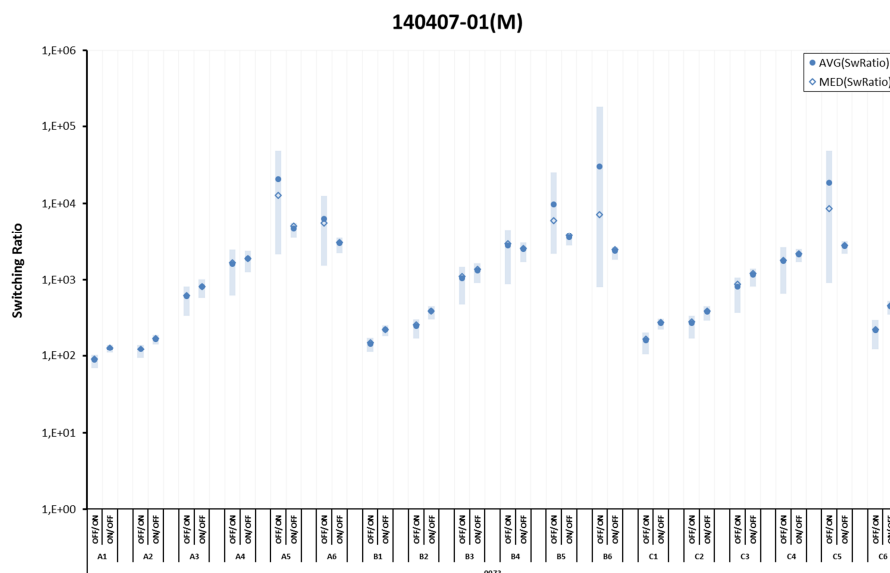
6.5.4 Systematická charakterizace dynamické odezvy OECT.v03

Za účelem dlouhodobého vývoje tištěných OECT struktur a postupné optimalizace jejich vlastností bylo vypracováno jednotné vyhodnocování klíčových spínacích parametrů z naměřených dat: spínacího poměru a spínací rychlosti. Vzhledem k rozdílné dynamice OECT při přechodu kanálu z vodivého (oxidovaného) stavu do nevodivého (redukovaného) byl pro účely vyhodnocování každý spínací cyklus rozdělen na tyto dvě fáze. Spínací poměr byl definován jako podíl maximální a minimální úrovně proudu v dané fázi. Spínací rychlost pak byla dána časovou strmostí změny proudu mezi 10-ti a 90-ti procenty proudového spínacího rozsahu. Graficky jsou v rámci jednoho spínacího cyklu všechny vyhodnocované parametry znázorněny na obr. 6.33.

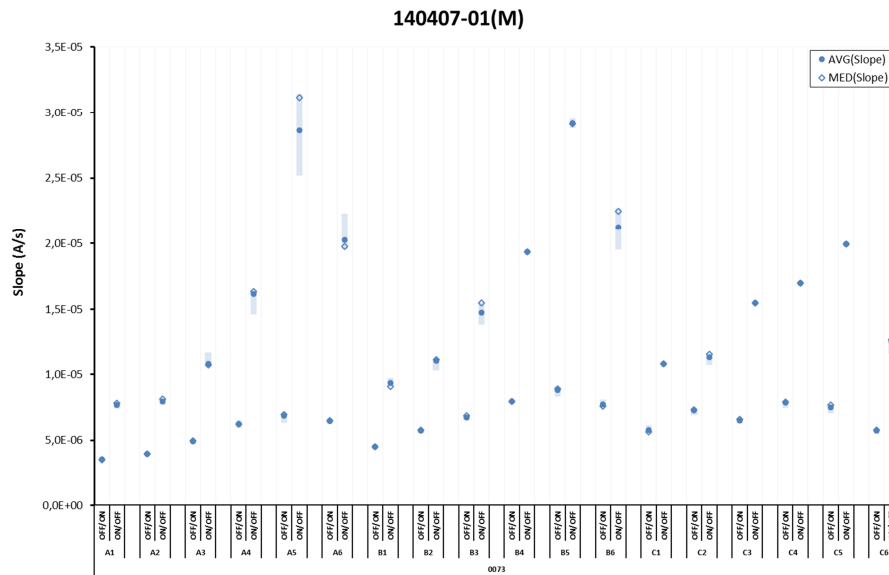


Obr. 6.33 Definovaná pravidla pro jednotné vyhodnocování dynamických vlastností OECT z naměřených dat.

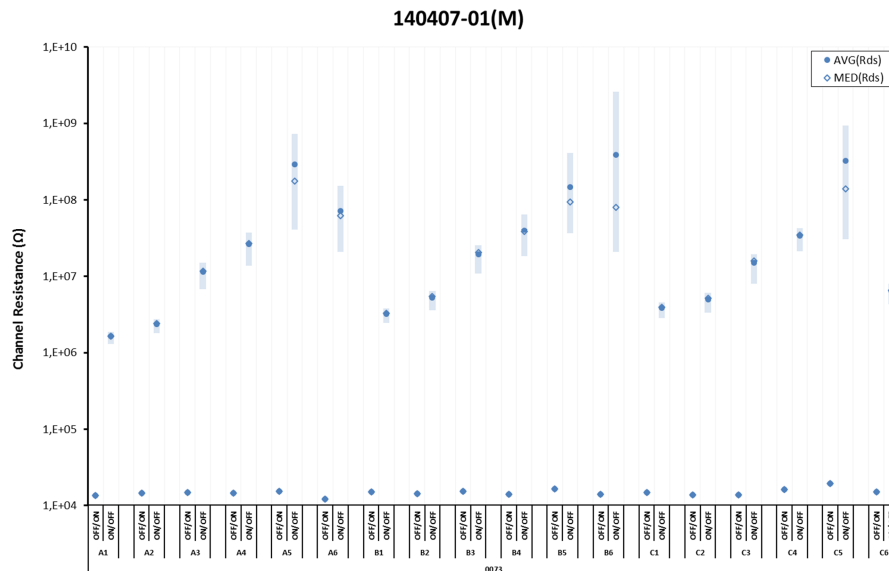
Každá OECT struktura byla pro účely vymezení definovaných spínacích poměrů podrobena měření cyklického pulzního spínání v počtu 10-ti spínacích cyklů (interně definováno jako standardní dynamický profil). Z takto získaných dat byly v každém cyklu samostatně vymezeny hodnoty spínacích parametrů, s nimiž bylo následně pracováno jako s individuálními statistickými soubory. Níže jsou na obr. 6.34 ÷ 6.36 znázorněny příklady přehledového zobrazení těchto souborů hodnot pro data z panelu 73 (vždy zobrazeno celkové variační rozpětí, střední hodnota a medián).



Obr. 6.34 Porovnání spínacích poměrů všech OECT struktur na panelu 0073.



Obr. 6.35 Porovnání rychlosti spínání všech OECT struktur na panelu 0073.



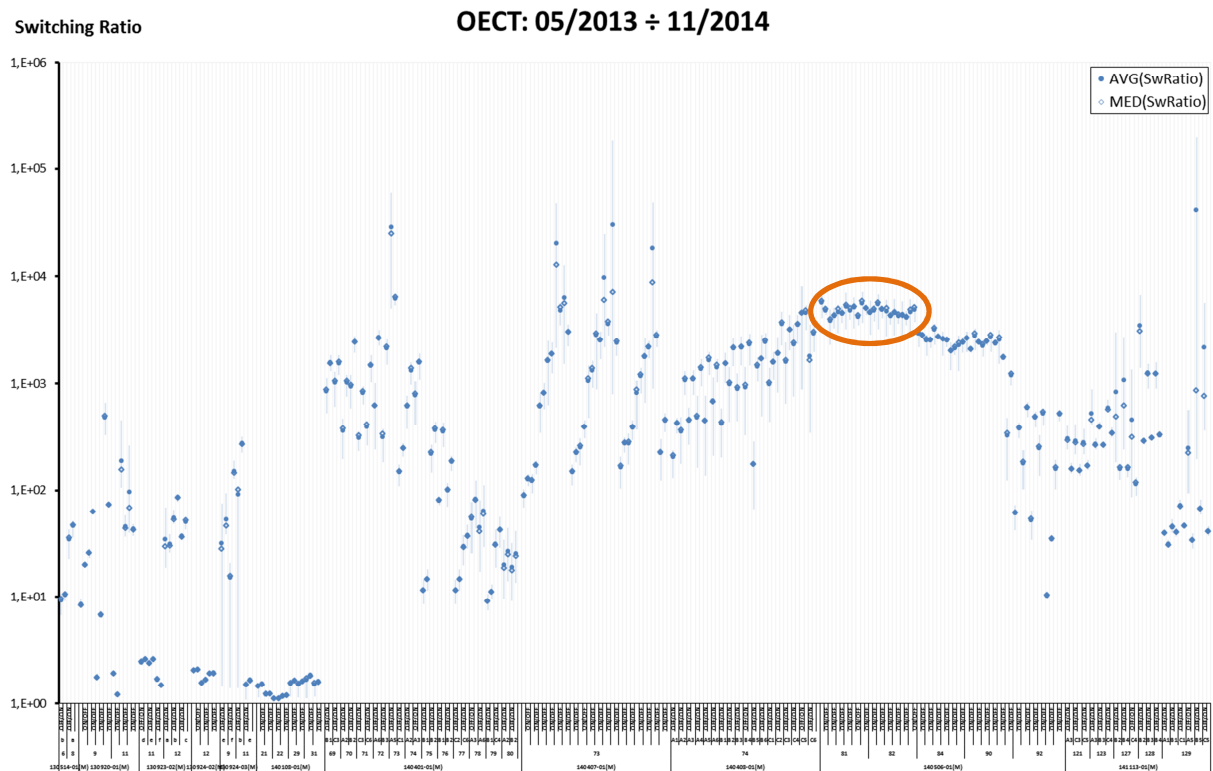
Obr. 6.36 Porovnání odporů kanálů všech OECT struktur na panelu 0073 v sepnutém (ON) a vypnutém (OFF) stavu.

Výše uvedené ukázky vyhodnocení spínacích parametrů byly záměrně vybrány pro znázornění obvyklého typu nedokonalosti tisku, při němž podél delší osy panelu dochází k postupnému nárůstu hodnoty odporu kanálu. Prakticky to znamená, že během síťotisku se postupně snižovala míra přenosu tiskové formulace PEDOT:PSS, a tedy klesala tloušťka výsledné vrstvy. Z funkčního hlediska však pokles tloušťky znamená zlepšení spínacích parametrů ve smyslu spínacího poměru i rychlosti. Tento fakt souvisí s objemovým charakterem elektrochemického dopování v OECT (na rozdíl od povrchového elektrostatického dopování v OFET). V menší tloušťce vrstvy PEDOT:PSS dochází k efektivnějšímu a rychlejšímu prostupu kationtů z elektrolytu, čímž je podpořena intenzita a rychlost modulačního efektu.

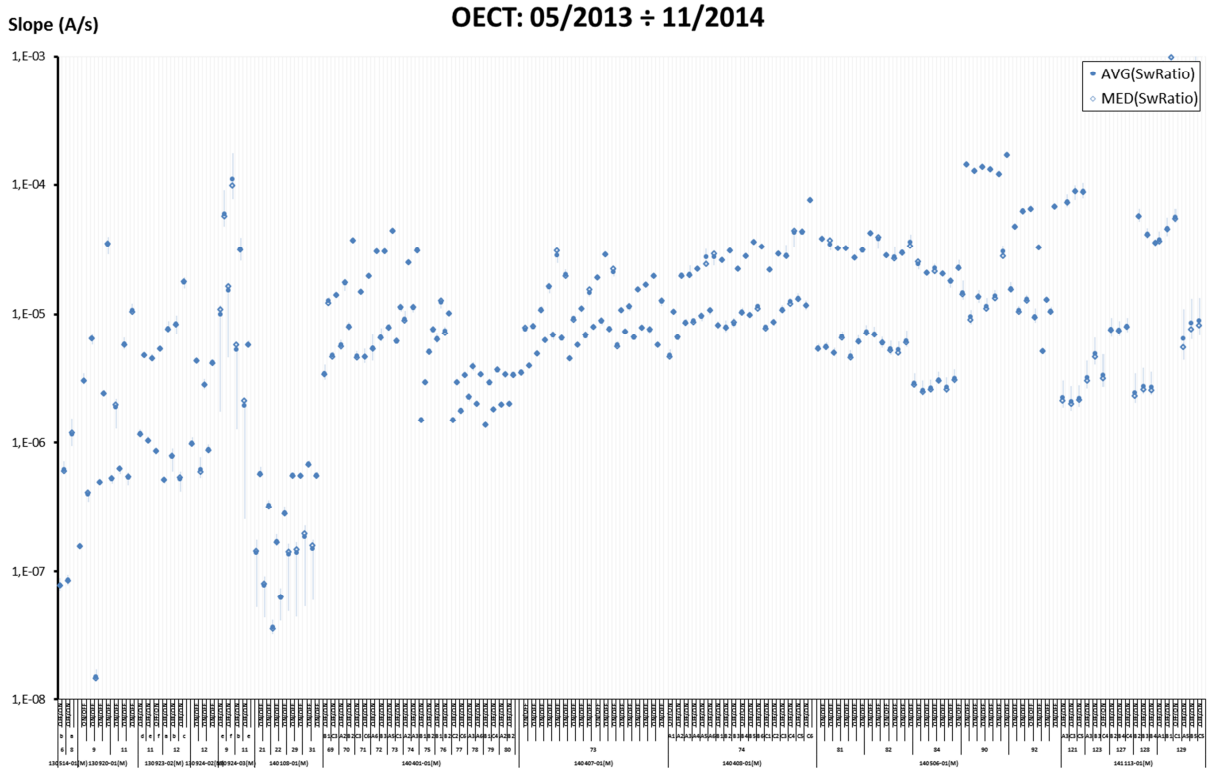
6.5.5 Výsledky měření plně tištěných OECT.v03

V předchozích kapitolách byly postupně představeny jednotlivé aspekty vývoje a testování tištěných tranzistorových struktur topologie OECT.v03. Vzhledem k tomu, že tato fáze probíhala od května 2013 a připraveno bylo celkem 130 tranzistorových panelů, budou v této kapitole prezentovány pouze souhrnné výsledky a trendy realizovaného vývoje.

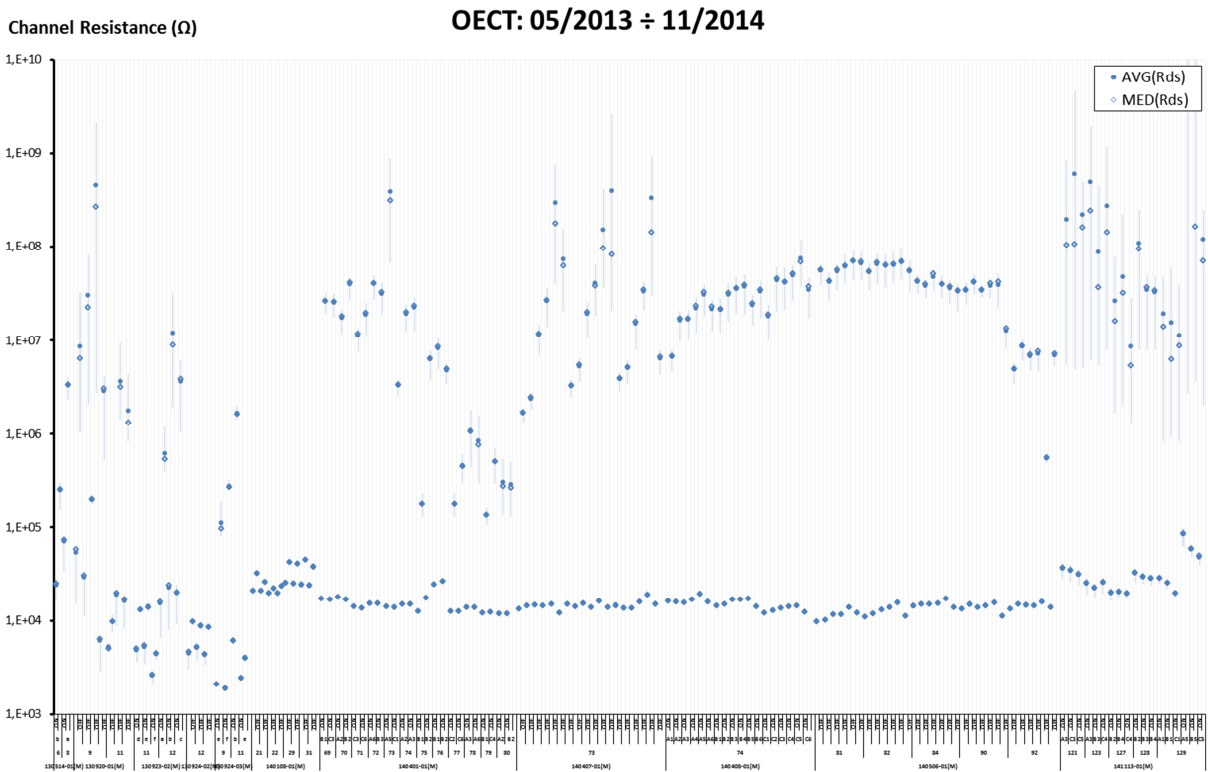
Vývoj OECT.v03 představuje nejpropracovanější fázi realizace plně tištěného tranzistoru splňujícího definované požadavky a po celou dobu byl kladen velký důraz na systematický sběr dat z testování. Cílem bylo vyhodnocení dlouhodobých trendů vývoje klíčových spínacích parametrů umožňující definovat správné směry k dosažení cíle a naopak včas se vyvarovat chybných kroků. Dále jsou na obr. 6.37 ÷ 6.39 znázorněny souhrnné grafické přehledy postupného vývoje sledovaných dynamických parametrů OECT.v03. Vzhledem k velkému objemu informací v grafech jsou pro lepší čitelnost uvedeny ve větším měřítku rovněž v přílohách. Detailní informace s popisky jednotlivých testovaných panelů však nejsou pro znázornění celkového vývojového trendu potřebné.



Obr. 6.37 Souhrn spínacích poměrů všech plně funkčních tištěných panelů OECT.v03. Vyznačena oblast nejlepších a nejstabilnějších parametrů.



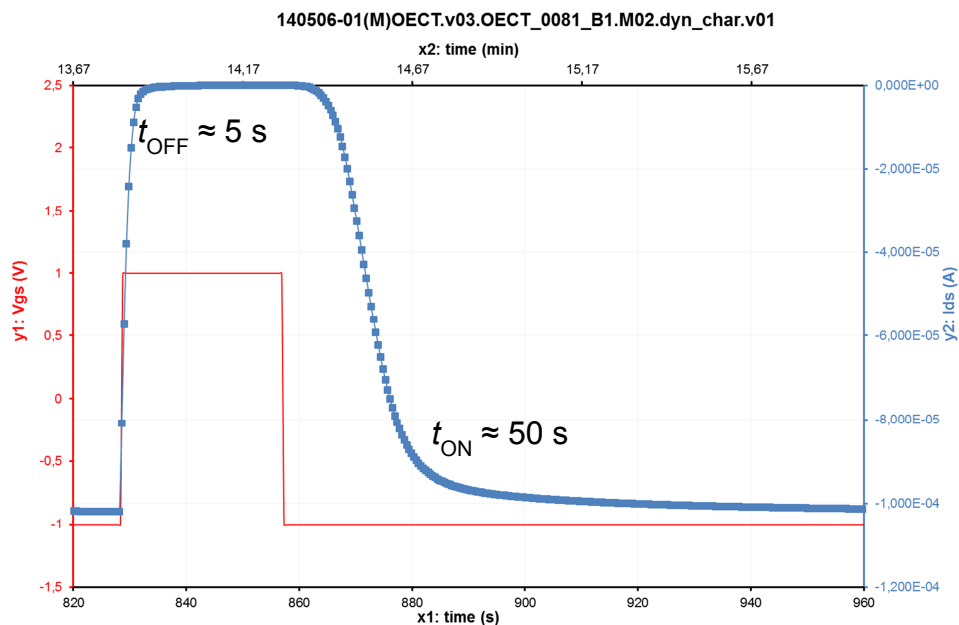
Obr. 6.38 Souhrn rychlostí spínání a vypínání všech plně funkčních tištěných panelů OECT.v03.



Obr. 6.39 Souhrn odporů kanálů v sepnutém a vypnutém stavu všech plně funkčních tištěných panelů OECT.v03.

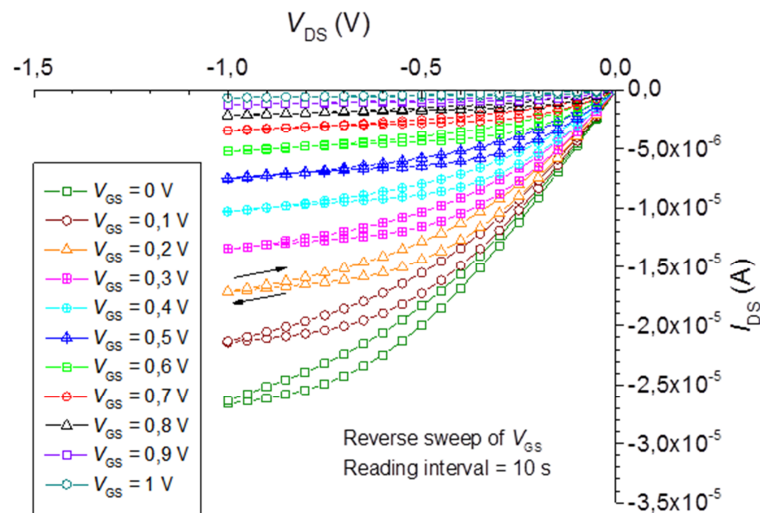
Klíčovým poznatkem z výše uvedených souhrnných grafů je, že se postupnou optimalizací tisku a materiálového složení OECT podařilo nalézt konfiguraci vykazující

nejlepší dosažené spínací poměry v řádu jednotek tisíc při strmosti spínacích charakteristik v řádu desítek $\mu\text{A/s}$ při vypínání a jednotek $\mu\text{A/s}$ při spínání (platí pro panely 81 a 82). Na obr. 6.40 je pak znázorněna typická dynamická charakteristika tranzistorů z těchto panelů. Rychlosti vypínání se pohybují na úrovni 5 s, spínání na úrovni 50 s. Tyto výsledky lze v době finalizace této práce považovat za nejlepší dosažené pro plně tištěné elektrochemické tranzistory s pevným elektrolytem. Pro srovnání, studie [2] pak uvádí pro plně tištěné OEET s hraničními podmínkami typu PP na okrajích rozhraní kanál-elektrolyt spínací čas cca 5 s a vapínací čas $<500 \mu\text{s}$, ovšem bez uvedení použité geometrie. Vzhledem k ostatním publikacím autorského kolektivu z univerzity v Norrköpingu lze předpokládat podstatně menší délku kanálu v jejich topologii, čemuž by odpovídaly uváděné kratší doby spínání a vypínání.



Obr. 6.40 Typická dynamická charakteristika pro nejlepší dosažené plně tištěné tranzistory v rámci topologie OEET.v03.

Velmi zásadní faktorem je rovněž dlouhodobá stabilita OEET. V tomto ohledu se v případě plně tištěných OEET.v03 s pevným elektrolytem podařilo dosáhnout neočekávaně dobrých výsledků. Na obr. 6.41 je znázorněna statická výstupní charakteristika tranzistoru z jednoho z nejlepších panelů (OEET.v03_0082) změřená po 12-ti měsících od tisku. Panel byl skladován v běžných podmínkách. Charakteristiky nevykazují významné známky degradace, pouze došlo poklesu proudových úrovní oproti původnímu stavu cca o 50 %. V takto dlouhém časovém horizontu lze tento výsledek v kontextu tištěné elektroniky považovat za ukázkou velmi dobré stability. Pro srovnání lze uvést studii využití EGOFET v konstrukci kruhové oscilátoru, kde byl po 30-ti minutách provozu od přípravy vzorků zjištěn pokles vodivosti o 90 % [67].



Obr. 6.41 Statická výstupní charakteristika plně tištěného tranzistoru s pevným elektrolytem z panelu OECT.v03_0082 po 12-ti měsíčním skladování v běžných podmínkách.

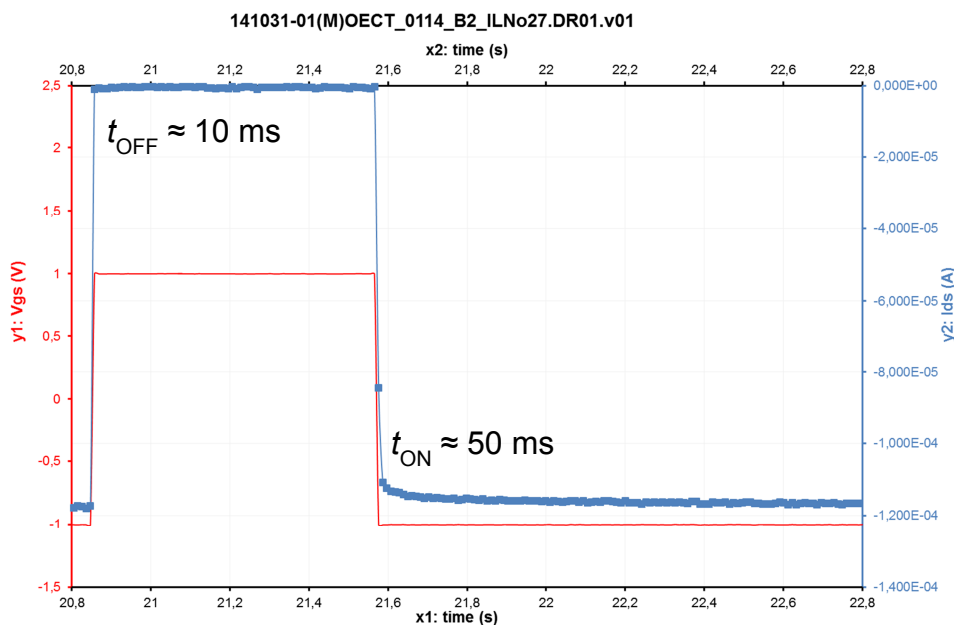
6.5.6 Využití iontových kapalin

Topologie OECT.v03 byla cíleně navržena nejen pro plné využití tisku všech funkčních vrstev, ale rovněž pro kombinovanou depozici s tiskem spodních vrstev až po krycí izolační masku a následnou manuální depozici elektrolytu. Tato koncepce vycházela z předpokladu, že klíčový vliv na výslednou funkčnost tranzistoru má volba vhodného elektrolytu, a bude tudíž nutné experimentálně ověřit širší spektrum iontových materiálů. Takto bylo možné nejprve dostatečně optimalizovat kvalitu tisku všech ostatních vrstev a následně na předtištěných panelech prověřit další potenciálně vhodné typy elektrolytů bez nutnosti jejich komplikovaného zpracování ve formě tiskové formulace. Bylo tak možné ověřit jejich vliv v základním nekontaminovaném stavu, jelikož příprava tiskové formulace vždy vyžaduje přidavek technologických aditiv pro dosažení potřebných reologických charakteristik pro kvalitní přenos materiálu sítotiskem, čímž může dojít k posunu elektrických vlastností materiálů.

Z hlediska cílů práce bylo s ohledem na dosavadní vývoj shledáno jako kritické splnění požadavku na spínací časy kratší než 100 ms. V případě plně tištěných OECT.v03 s pevným dielektrikem se špičkové spínací časy pohybují na úrovni desítek, resp. jednotek sekund při spínání a vypínání. Na základě poznatků z řady publikovaných experimentálních studií (viz teoretická část práce) se jako vhodná skupina elektrolytů pro dosažení řádového zkrácení odezvy OECT vyprofilovaly iontové kapaliny (IL). Pro testování bylo vybráno celkem 18 typů potenciálně vhodných IL na bázi imidazolu a pyrrolidinu s různými variantami proti-aniontů. Podrobný přehled všech použitých IL a jejich složení jsou uvedeny v tabulce v příloze X a XI. Ze všech byly laboratorně připraveny vzorky manuální depozicí IL na předtištěné panely OECT.v03 a provedena charakterizace jejich statických i dynamických vlastností.

Ze všech variant byly z hlediska stability a rychlosti spínání dosaženy nejlepší výsledky s IL #04 (*1-butyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate*). Na obr. 6.42 je znázorněn klíčový výsledek s průběhem dynamické charakteristiky vykazující zrychlení

odezvy o 3 řády oproti nejlepšímu OECT s pevným elektrolytem. Využitím vhodné iontové kapaliny se tak podařilo splnit stanovený cíl práce s požadavkem spínacích časů kratších než 100 ms. Nejlepší dosažené časy se pohybují v řádu desítek ms. Pro srovnání, ve studii [70] se podařilo realizovat plně tištěný organických elektrochemický tranzistor se spínací rychlostí cca 150 ms. V našem případě jsou dosažené výsledky lepší za cenu dodatečné manuální depozice IL, u níž lze po zpracování do tiskové formulace předpokládat snížení vodivosti, a tedy prodloužení dynamické odezvy.



Obr. 6.42 Dynamická charakteristika s nejkratšími dosaženými spínacími časy na laboratorních vzorcích OECT.v03 s manuálně deponovanou iontovou kapalinou IL04.

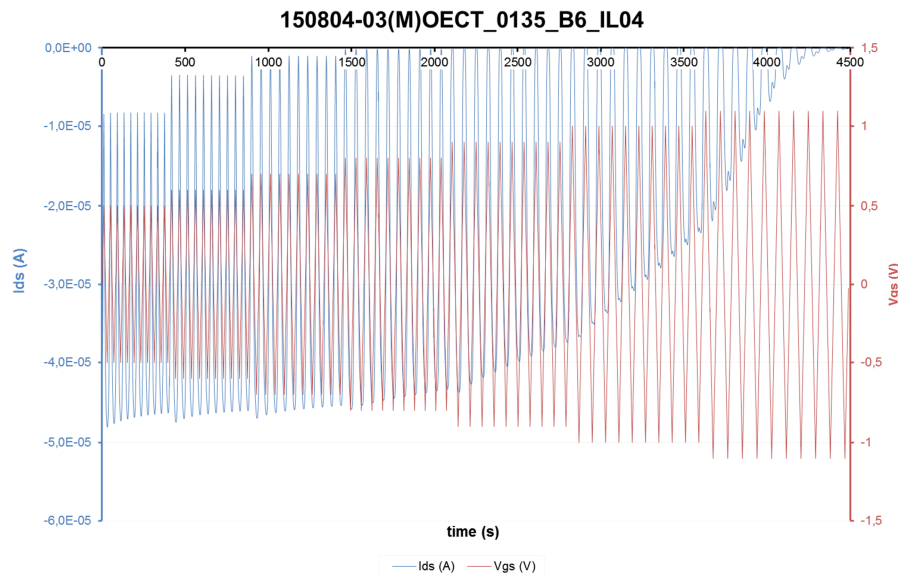
6.5.7 Testování stability OECT.v03 s iontovou kapalinou

Důležitou otázkou pro praktickou použitelnost elektrochemického tranzistoru s iontovou kapalinou je stabilita jeho vlastností při cyklickém elektrickém namáhání. K prověření stability byla provedena řada měření s nejrůznějšími konfiguracemi cyklických napěťových profilů. V této kapitole budou prezentovány pouze nejnázornější výsledky z provedených testů elektrické stability.

Pro testování byly použity napěťové profily obdobné metodě cyklické voltametrie (CV), která se využívá pro potenciodynamická elektrochemická měření. Podstatou je cyklické lineární rozmítání napětí s danou strmostí nárůstu i poklesu v definovaném rozsahu. Cílem tohoto testování však nebylo uplatnit klasickou CV metodu s odpovídajícím vyhodnocením průběhu redoxních reakcí, ale prakticky vyšetřit schopnost OECT reagovat na tento typ elektrického namáhání prostřednictvím jeho proudové odezvy a odvozených parametrů určujících funkční kvality tranzistoru.

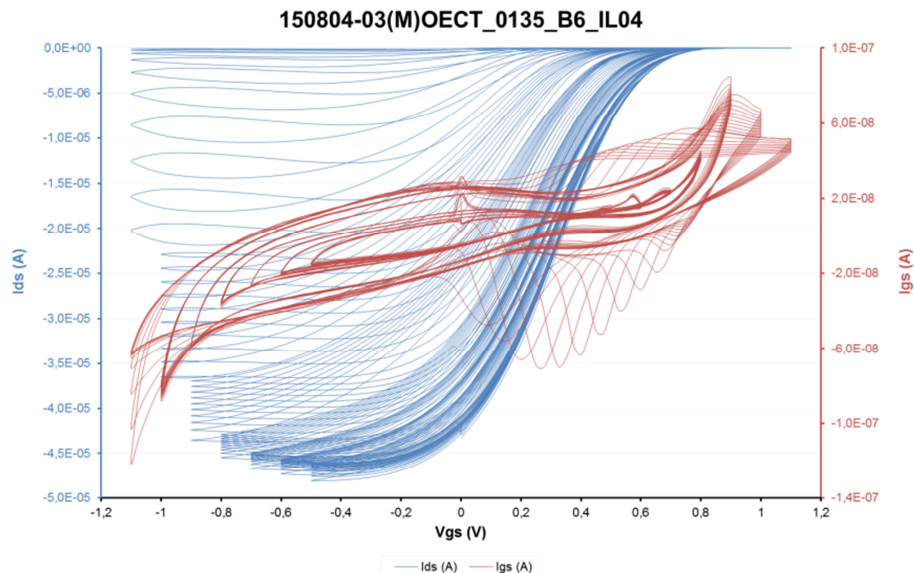
Průběh vybraného testu cyklického napěťového namáhání je znázorněn na obr. 6.43. Na tranzistoru bylo udržováno konstantní napětí $V_{ds} = -0,5 \text{ V}$. Řídicí napětí V_{gs} pak bylo cyklicky rozmítáno v symetrickém rozsahu kolem 0 V s postupně rostoucím rozsahem od $\pm 0,5 \text{ V}$ do $\pm 1,1 \text{ V}$. Na každém rozsahu bylo provedeno vždy 10 cyklů rozmítání ($0 \rightarrow V_{max}$

→ $-V_{\max}$ → 0) V rychlostí 50 mV/s, každý další rozsah byl rozšiřován s inkrementem 0,1 V v obou polaritách.



Obr. 6.43 Časový průběh cyklického rozmítání V_{gs} s postupně rostoucími rozsahy (symetricky kolem 0 V) a odpovídající proudová odezva I_{ds} pro vzorek OECT.v03 s IL04. Napětí $V_{ds} = -0,5$ V.

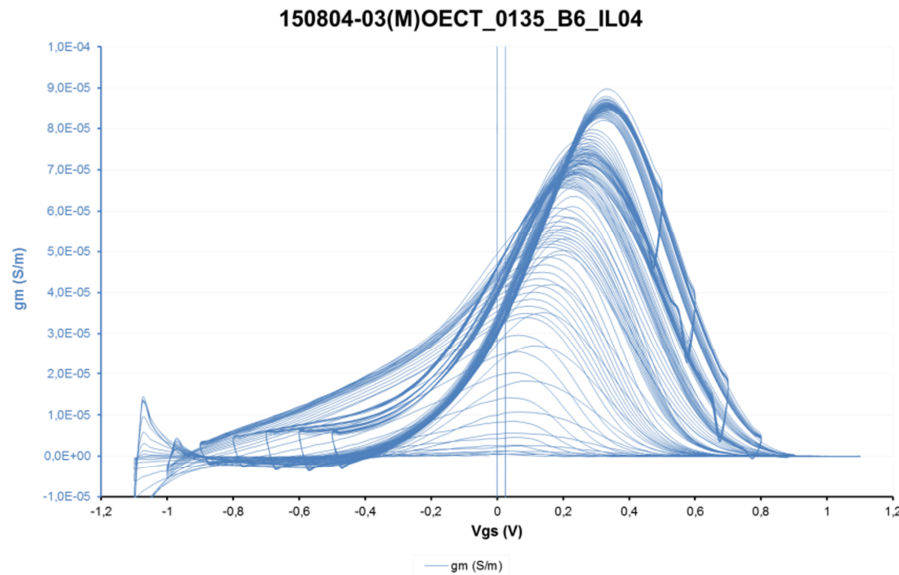
Z časového průběhu proudové odezvy na obr. 6.43 je patrné, že v rozsazích řídicího napětí ($\pm 0,5 \div \pm 0,7$) V tranzistor vykazuje poměrně stabilní chování. V rámci dané sady cyklů sice dochází k mírnému poklesu max. hodnoty I_{ds} , nicméně koncové hodnoty I_{ds} jsou na všech třech rozsazích srovnatelné. S dalším nárůstem napětí je však patrná stále vyšší strmost poklesu proudové odezvy až jejímu plnému zániku. Zřetelně dochází k nevratné degradaci elektrických vlastností tranzistorové struktury.



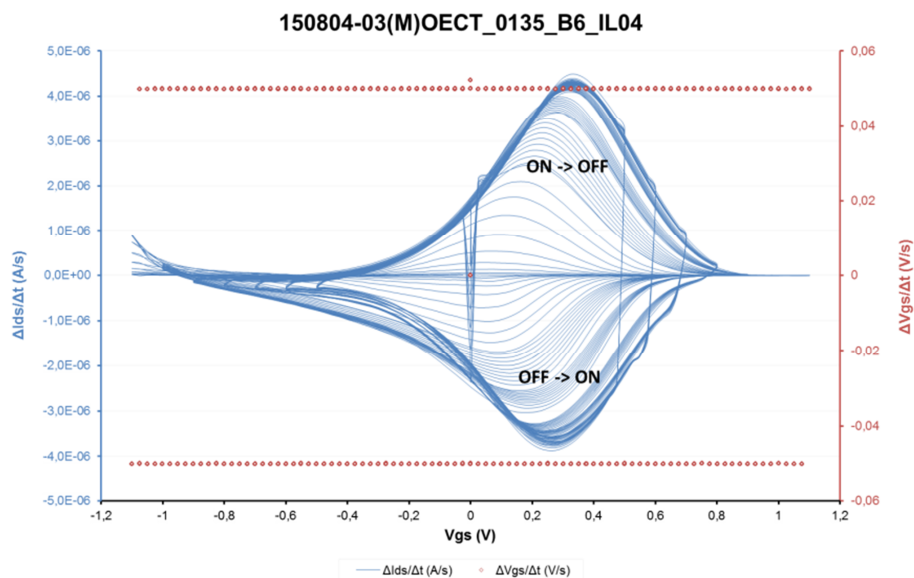
Obr. 6.44 Závislosti $I_{ds}(V_{gs})$ a $I_{gs}(V_{gs})$ při cyklickém rozmítaném spínání OECT.v03 s IL04.

Při zobrazení časových průběhu do převodní ($I_{ds}(V_{gs})$) a vstupní charakteristiky ($I_{gs}(V_{gs})$) je patrný postupný pokles transkonduktance s rostoucím vstupního napětí.

V průběhu I_{gs} lze identifikovat oxidační peak při $V_{gs} \approx 0,8$ V, který se při dalším růstu napětí mírně posouvá a jeho výše klesá.



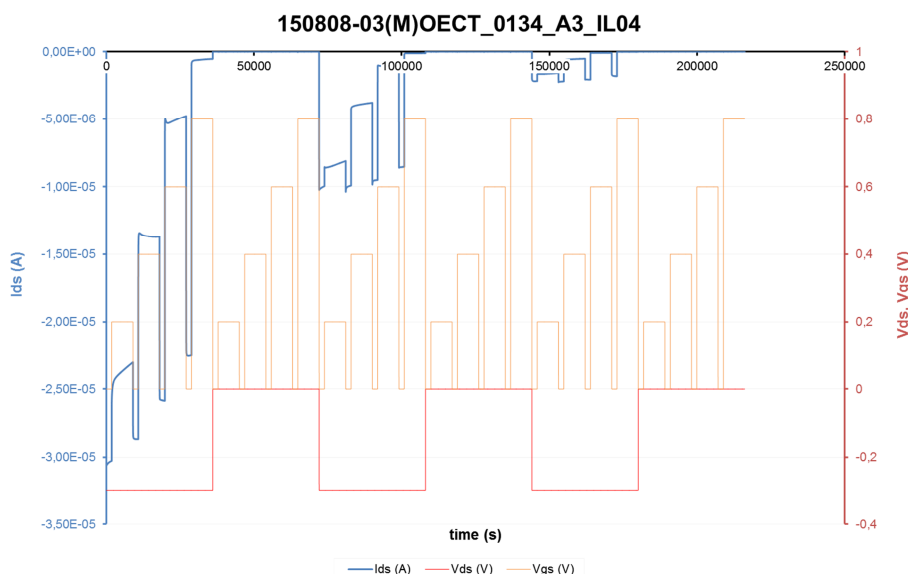
Obr. 6.45 Vývoj transkonduktance při cyklickém rozmítaném spínání. OECT.v03 s IL04.



Obr. 6.46 Vývoj rychlosti spínání při cyklickém rozmítaném spínání OECT.v03 s IL04.

Ze závislostí transkonduktance a rychlosti spínání na vstupním napětí lze vyvodit, že nejlepšími hodnotami dosahuje tranzistor při $V_{gs} \approx 3,5$ V. Tato hodnota představuje střed v nejvíce lineární části převodní charakteristiky, kterou lze v praktických obvodech využít pro zesilovací účely. Na obr. 6.46 je patrné, že rychlosti spínání a vypínání jsou navzájem velmi vyrovnané, takže při zvolené strmosti změny napětí 50 mV/s stihala proudová odezva kopírovat napěťové změny a neprojevila se nesymetrie v dynamice spínacího a vypínacího procesu.

Kromě testu stability při cyklickém namáhání byla dále prověřena stabilita OECT.v03 s IL při dlouhodobém DC zatěžování. Vytvořen byl napěťový profil s definovanými konstantními úrovněmi V_{gs} od 0,2 V do 0,8 V při dvou různých úrovních V_{ds} (0 V a -0,3 V), celý profil byl opakován celkem 3×. Průběhy napětí i proudová odezva jsou znázorněny na obr. 6.48. Na první pohled je zřetelná postupná degradace vodivosti OECT s postupným poklesem I_{ds} již při první kombinaci napětí $V_{ds} = -0,3$ V a $V_{gs} = 0,2$ V. Velmi dobře je degradace rovněž patrná na postupném poklesu vodivosti plně otevřeného kanálu v pravidelně opakovaných intervalech s $V_{gs} = 0$ V.



Obr. 6.47 Ukázka degradace OECT.v03 s IL04 při dlouhodobém DC namáhání.

Z tohoto pohledu je zřejmé, že aktuální verze OECT s iontovou kapalinou IL04 není vhodná pro provoz při statickém elektrickém namáhání. Stabilní provoz je potenciálně možný v režimu dynamického spínání v max. rozsahu vstupního řídicího napětí $\pm 0,7$ V.

6.5.8 Závěr z vývoje OECT.v03

Aktuálně poslední vývojová fáze přinesla díky systematické optimalizaci tištěných tranzistorových struktur zásadní zlepšení dynamických parametrů a významně rovněž přispěla k odladění technologie tisku. Nejlepší plně tištěné varianty OECT s pevným elektrolytem sice stále vykazují z pohledu konvenční elektroniky značně dlouhé spínací časy minimálně v řádu jednotek sekund, ale již tento výsledek je potenciálně využitelný v nenáročných spínacích aplikacích, u nichž není dynamika kritická (např. aktivace elektrochromního displeje s fixním obrazovým motivem na inteligentním štítku pro zobrazení doplňkové informace pro uživatele).

Na laboratorní úrovni se však v rámci třetí generace OECT podařilo na základě selekce vhodných typů iontových kapalin dosáhnout velmi zásadního zrychlení dynamické odezvy o 3 řády. Aktuálně je tedy možné pro testovací účely připravit tranzistory se spínacími časy v řádu jednotek až desítek ms. Vzhledem k tomu, že celý zbytek tranzistorové struktury zůstává plně tištěný, lze tento výsledek považovat za doklad úspěšného směřování vývojového trendu.

Velmi dobrá dynamika experimentálních struktur na bázi IL je však v současné době vykoupena problematickou stabilitou při elektrickém namáhání. V další fázi vývoje bude tedy pozornost soustředěna zejména na stabilizaci vrstev IL z pohledu jejich dlouhodobé funkčnosti a rovněž s ohledem na zvládnutí jejich depozice tiskovými postupy. Jako cesta se nabízí stabilizace IL s využitím gelačních činidel, příp. polymeračním zesíťováním. Dle poznatků z odborné literatury lze s velmi malým podílem stabilizačních aditiv (v řádu jednotek %) dosáhnout stabilní gelovité konzistence elektrolytu při velmi nízké úrovni zhoršení elektrických parametrů (zejména pokles iontové vodivosti).

Na závěr lze konstatovat, že třetí generace OECT přinesla funkční parametry splňující požadavky zadání této práce. Pro praktické využití plně tištěných tranzistorových struktur však bude nutné v dalších fázích vývoje vyřešit řadu otázek dlouhodobé stability a technologické schůdnosti jejich přípravy. Velkou výzvou bude zejména zvládnutí integrace tištěných tranzistorů s dalšími nezbytnými komponentami do společné tištěné platformy, umožňující realizaci funkčních elektronických obvodů.

7 Splnění cílů práce

Na základě poznatků shrnutých v realizační části práce lze hlavní cíl vytyčený v kap. 2 považovat za splněný v celém rozsahu s následujícím komentářem k jednotlivým požadavkům na vlastnosti tištěného tranzistoru:

1) Unipolární konstrukce:

Realizovaná konstrukce tranzistoru topologicky vychází z modelového uspořádání MOSFET, resp. OFET. Zásadní rozdíl spočívá v oddělení hradlové elektrody od polovodičového kanálu pomocí elektrolytu namísto konvenční dielektrické vrstvy. Ačkoliv je zachováno napěťové řízení součástky, principiálně je modulační efekt změny vodivosti kanálu docílen elektrochemicky inicializovanými reverzibilními redoxními procesy v organické vrstvě. Nejlepší dosažené úrovně transkonduktance v převodní charakteristice se aktuálně pohybují na úrovni desítek μS .

2) Nízkonapěťový provoz:

Zásadní výhodou zvolené koncepce elektrochemického tranzistoru oproti OFET je pracovní napětí v řádu stovek mV vyhovující požadavkům na bateriové napájení. Při těchto napěťových úrovních je dosaženo dostatečné injekce kationtů z elektrolytu do polovodičové vrstvy PEDOT:PSS, aby bylo dosaženo účinné změny její vodivosti až o čtyři řády. Naproti tomu u OFET se pracovní napětí nutná pro dosažení dostatečné intenzity pole a akumulace vodivého kanálu typicky pohybují v řádu desítek V, u vysoce pokročilých a technologicky odladěných konstrukcí pak v řádu jednotek V.

3) Vyhovující dynamické vlastnosti:

Koncepce elektrochemického tranzistoru obecně zatížena pomalejší odezvou z důvodu nutnosti fyzického transportu iontů mezi elektrolytem a organickým polovodičem pro dosažení elektrochemického dopování, přesto se postupnou optimalizací podařilo zkrátit dynamickou odezvu při spínání OECT pod stanovenou hranici 100 ms. V případě plně tištěné varianty tranzistoru třetí generace v kombinaci s manuálně deponovanou iontovou kapalinou se dosažené spínací a vypínací časy pohybují v řádu desítek ms.

4) Stabilita v běžných atmosférických podmínkách:

Výhodou elektrochemického tranzistoru je jeho vyhovující funkčnost s použitím materiálů, kterou jsou v běžných podmínkách dostatečně stabilní. V realizovaných tranzistorových strukturách nebyla pozorována nežádoucí degradace během skladování v důsledku vzájemných interakcí jednotlivých materiálových složek. Plně tištěná varianta realizovaného OECT vykazovala vyhovující stabilitu i při elektrickém namáhání, což splňuje hlavní cíl práce. V případě experimentální konstrukce s iontovou kapalinou byla při dlouhodobějším elektrickém zatěžování ve statickém i dynamickém režimu zjištěna postupná degradace vodivosti a zánik modulačního efektu. V tomto případě existuje prostor pro výraznou optimalizaci v rámci dalšího vývoje součástky. Nabízí se zejména stabilizace iontové kapaliny ve formě iontového gelu s polymeračními příměsemi. Tím by bylo možné zachovat výborné dynamické vlastnosti dané vysokou vodivostí iontové kapaliny spolu

s technologickým benefitem v podobě tisknutelného gelovitého elektrolytu, který by byl mechanicky dostatečně stabilní.

5) Realizace tiskovými metodami vhodnými pro průmyslový up-scaling:

Realizací funkčního plně tištěného tranzistoru pomocí sítotisku bylo dosaženo jednoho z klíčových cílů celé této práce v souladu s hlavním zaměřením projektu Flexprint na tištěnou elektroniku. Oproti řadě publikovaných variant tištěných tranzistorových konstrukcí však byl v tomto případě od počátku vývoje kladen velký důraz na využití tiskových postupů vhodných pro hromadnou průmyslovou výrobu. Specificky bylo přihlíženo k dostupné výrobní infrastruktuře ve společnosti Obchodní tiskárny Kolín, a.s. Tisková depozice tak byla cílena zejména na sítotiskové a hlubotiskové postupy. V rámci této práce byla příprava tištěných tranzistorů realizována sítotiskem. Paralelně však probíhají tiskové zkoušky na modulární tiskové lince Galus osazenou rovněž rotační hlubotiskovou technologií. Hlavní zásluhu na řešení technologických požadavků na tisk funkčních materiálů nese Ing. Tomáš Syrový, Ph.D. působící na specializovaném pracovišti Katedry polygrafie a fotofyziky Univerzity v Pardubicích.

8 Další vývoj tištěného tranzistoru

Tato práce shrnuje pouze velmi úzkou část výzkumných a vývojových aktivit realizovaných v rámci projektu Flexprint s cílem vytvořit plně tištěnou platformu elektronických komponent pro realizaci funkčních elektronických systémů. Na základě poznatků a zkušeností z dosavadního vývoje tištěného tranzistoru a z odborné literatury se vyprofilovalo několik stěžejních oblastí, které bude během dalšího vývoje nutné řešit:

1. Využití potenciálu iontových kapalin pro plně tištěný tranzistor.
2. Miniaturizace topologie tranzistoru.
3. Rozšíření metod charakterizace tranzistorových struktur.
4. Detailnější studium stability tištěných tranzistorů z hlediska dlouhodobého stárnutí v běžné atmosféře a vlivem degradace při elektrickém zatížení.
5. Využití tranzistorů v jednoduchých elektronických obvodech.

Velmi pozitivní výsledky získané s použitím iontových kapalin jednoznačně otevírají cestu k jejich uplatnění v plně tištěné variantě tranzistoru. V tomto ohledu bude nezbytné zejména zvládnout přípravu tiskové formulace s gelovitou konzistencí, která po vytištění vytvoření dostatečně stabilní vrstvy. Další možností je tisk iontové kapaliny s nižší viskozitou a její následný přetisk fixační vytvrditelnou polymerní vrstvou.

Dosavadní testované topologie tranzistoru skýtají velké rezervy pro jejich optimalizaci. Testované geometrie byly navrženy často zejména s ohledem na jejich zvládnutelný tisk. S rostoucími zkušenostmi a zlepšováním kvality výstupu tiskového procesu tak lze uvažovat o úpravě geometrie s cílem dalšího výrazného posunu funkčních vlastností. Velmi zjednodušeně lze z mnoha kvalitních publikovaných studií vyvodit závěr, že cestou k celkovému zlepšení dynamických parametrů a zvýšení proudové propustnosti kanálu je celková miniaturizace tranzistorové struktury. Tento směr je logický i z hlediska potenciální integrace do funkčních obvodů. Hlavním omezením je zde rozlišení a opakovatelnost tisku. Žádoucí je příprava kanálu s výrazně pod-čtvercovou geometrií (tzn. velkým poměrem šířky k délce) a velmi malou tloušťkou usnadňující rychlý průběh elektrochemických procesů v celém objemu vrstvy. Experimentální studie rovněž doporučují minimalizovat objem vrstvy elektrolytu. Pozitivní vliv na dynamiku má také vertikální uspořádání OECT, které bude v další fázi více uplatňováno.

Cílená optimalizace funkčnosti i stability tranzistoru bude vyžadovat rozšíření dostupných metod charakterizace. V tomto směru je opět velkou inspirací mnoho poznatků z dostupné literatury publikované v posledních sedmi letech. Žádoucí je zavést metodiku, která umožní systematický sběr více parametrů pro každou tranzistorovou strukturu, aby bylo možné lépe prozkoumat souvislosti jednotlivých kroků materiálové, topologické a technologické optimalizace a jejich vliv nejen na vnější funkčnost, ale rovněž na interní mechanismy probíhající uvnitř tranzistoru. Účelné bude zavedení metod pro charakterizaci frekvenční a napěťové závislosti kapacity MIS struktury (typicky se řeší samostatnými kapacitními vzorky mimo strukturu celého tranzistoru), vyhodnocení pohyblivosti nosičů náboje, určení hustoty indukovaných nosičů náboje na rozhraní kanál-elektrolyt pomocí

metody DCM (*displacement-current measurement*; poskytuje částečné vodítko k vymezení elektrostatického nebo elektrochemického režimu provozu tranzistoru) a rozšíření charakterizace dynamických parametrů např. měřením šířky pásma s určením mezní pracovní frekvence. Zavedení těchto postupů a podstatné rozšíření možností detailnějšího zkoumání fungování OECT je potřebné nejen z hlediska interního vývoje, ale rovněž pro obecnou komunikaci dosažených výsledků např. ve formě publikací. Otázka vhodné způsobu reportování parametrů progresivních tranzistorových struktur je ve vědecko-výzkumné sféře intenzivně diskutována. Čím komplexnější obrázek o vlastnostech lze při publikování uvést, tím hodnotnější mají publikované studie přínos.

Stabilita je klíčovým problémem všech funkčních struktur v segmentu tištěné elektroniky. Ve vědecko-výzkumné sféře není většinou této otázce věnována dostatečná pozornost, protože studium stability je časově náročné a vyžaduje dlouhodobé testování součástí za definovaných podmínek. Vzhledem k výrazně aplikačnímu zaměření projektu Flexprint však je nezbytné otázku stability řešit a zavést v první fázi zjednodušený testovací protokol, který umožní alespoň orientačně vymezení životnosti testovaných tranzistorů. Pracoviště KET disponuje vybavením pro realizaci krátkodobých klimatických testů za definované teploty a vlhkosti a dlouhodobého stárnutí za zvýšené teploty, proto bude pozornost zaměřena tímto směrem. Dále bude nutné definovat zjednodušenou interní metodiku pro jednotné testování stability struktur při DC a AC elektrickém namáhání. Vzhledem k elektrochemickému principu funkce OECT je navíc žádoucí řešit i specifické projevy těchto materiálových interakcí. Základem zde může být metoda klasické cyklické voltametrie pro vymezení napěťových oken elektrochemické stability. Mimo to bude nutné modifikací této metody vyšetřovat i potenciální vzájemné interakce dílčích materiálových složek ve vícevrstvé struktuře. Určité obavy v tomto směru vzbuzuje zejména využití iontových kapalin, které v řadě případů fungují jako značně agresivní rozpouštědla.

V neposlední řadě bude nutné rozšířit aktivity směrem k potenciálnímu využití tištěných tranzistorových struktur. Doposud byl vývoj zaměřen zejména na rychlé dosažení elementární funkčnosti a potlačení kritických identifikovaných nedostatků. V další fázi vývoje lze očekávat dosažení dostatečné funkčnosti pro realizaci jednoduchých elektronických obvodů. Vzhledem k některým specifickým funkčním rysům OECT (např. omezené pásmo napěťové stability nebo potřeba pracovních napětí obou polarit) však bude nutné nalézt vhodný přístup k návrhu funkčních obvodů za hranicemi metod pro konvenční elektroniku. V tomto směru lze uvažovat o potenciálním přínosu parametrických modelů a obvodových simulačních nástrojů, pomocí nichž lze ověřit širší škálu potenciálních konceptů s danými parametry tranzistorů a jejich reálným rozptylem. Řešení návrhu obvodů čistě experimentálně by zřejmě nebylo časově zvládnutelné.

Z uvedeného stručného nástinu dalších potřebných kroků ve vývoji tištěného tranzistoru je zřejmé, že řada úkolů bude otázkou přípravy vhodného zázemí pro detailnější analýzu a testování struktur a zvládnutí technologických výzev jejich přípravy vyžadující velkou dávku inženýrské práce. Souběžně bude nutné reflektovat aktuální publikované

poznatky postupně odhalující další materiálové a funkční souvislosti vnitřních mechanismů OECT a efektivně je využívat pro směřování vývoje perspektivními směrem.

9 Závěr

Tato práce shrnuje dosažené výsledky a poznatky z vývoje plně tištěného tranzistoru, který je součástí širšího záměru realizace celé součástkové základny pro přípravu tištěných elektronických obvodů v rámci národního projektu Flexprint. Představen byl dosavadní průběh několika fází postupného vývoje od počátečních experimentů až k aktuální třetí generaci tištěné tranzistorové struktury. Na základě stanovených požadavků na funkční vlastnosti tranzistoru bylo zvoleno řešení postavené na elektrochemickém spínacím principu.

Využitím zvoleného konceptu organického elektrochemického tranzistoru se podařilo realizovat funkční spínací součástku s pracovním napětím pod úrovní 1 V a s dynamickými parametry dovolujícími spínání v časech kratších než 100 ms. Klíčovým technologickým úspěchem je zvládnutí přípravy většiny vrstev těchto funkčních struktur na flexibilním polymerním substrátu metodou sítotisku, která je vhodná pro hromadnou průmyslovou výrobu. Řešení zvolené pro dosažení cílů práce představuje dostatečně funkčně robustní a technologicky zvládnutelný koncept, který během uplynulých dvou let umožnil v rámci dostupných zdrojů rychlý postup zlepšování základních funkčních parametrů tranzistoru.

Prezentované výsledky však zejména otevírají cestu pro další fázi vývoje tištěného elektrochemického tranzistoru, která bude vyžadovat prohloubení studia fundamentálních funkčních mechanismů a rozšíření metod charakterizace jeho vlastností. Otevřená zůstává rovněž otázka využití potenciálu iontových kapalin a zvládnutí jejich zpracování tiskovými metodami. Výrazné zlepšení dynamických vlastností tranzistorové struktury díky vysoké iontové vodivosti těchto kapalin je totiž spjato se zhoršenou stabilitou při elektrickém zatížení. Hledání cest k potlačení tohoto negativního efektu bude nutné provázat s řešením mechanické stabilizace funkční vrstvy z iontové kapaliny a její zpracování v gelové podobě. Tento krok bude kritický pro dosažení plně tištěného tranzistoru při zachování příznivých spínacích vlastností.

Tato práce přinesla praktické poznatky a nastínila potřebný směr dalšího vývoje tištěných tranzistorových struktur, které spadají do dlouhodobého vědecko-výzkumného zaměření pracovní skupiny materiálového výzkumu v rámci Regionálního inovačního centra elektrotechniky v Plzni. Její realizace by však nebyla možná bez úzké spolupráce a vzájemného propojení znalostí a zkušeností lidí napříč partnerskými pracovišti, což velmi dobře odráží realitu celého nově se rozvíjejícího odvětví tištěné elektroniky. Výroba funkčních a plně tištěných elektronických systémů bude vyžadovat zvládnutí náročných technologických výzev, které se neobejde bez kooperace výzkumníků a inženýrů od úrovně základního materiálového výzkumu až po aplikaci vhodných technologických postupů výroby. V tomto ohledu je nejcennějším výstupem této práce prohloubení vzájemné spolupráce lidí, kteří chtějí dosahovat společného cíle.

Literatura

- [1] *Projekt Flexprint - Flexibilní tištěná mikroelektronika s využitím organických a hybridních materiálů* [online]. 2012 [cit. 27. srpen 2015]. Dostupné z: <http://www.flexprint.cz/index.php/cz/>
- [2] ANDERSSON ERSMAN, Peter, David NILSSON, Jun KAWAHARA, Göran GUSTAFSSON a Magnus BERGGREN. Fast-switching all-printed organic electrochemical transistors. *Organic Electronics: physics, materials, applications* [online]. 2013, roč. 14, č. 5, s. 1276–1280 [vid. 17. březen 2015]. ISSN 15661199. Dostupné z: doi:10.1016/j.orgel.2013.02.027
- [3] CLEMENS, Wolfgang, Donald LUPO, Klaus HECKER a Sven BREITUNG. *OE-A Roadmap for Organic and Printed Electronics*. 6th vyd. B.m.: OE-A, 2015. ISBN 978-3-8163-0673-3.
- [4] LEGER, J. M. Organic Electronics: The Ions Have It. *Advanced Materials* [online]. 2008, roč. 20, č. 4, s. 837–841 [cit. 3. duben 2015]. ISSN 09359648. Dostupné z: doi:10.1002/adma.200701874
- [5] YE, J.T., S. INOUE, K. KOBAYASHI, Y. KASAHARA, H.T. YUAN, H. SHIMOTANI a Y. IWASA. Gate induced superconductivity in layered material based electronic double layer field effect transistors. *Physica C: Superconductivity* [online]. 2010, roč. 470, s. S682–S684 [cit. 31. červenec 2015]. ISSN 09214534. Dostupné z: doi:10.1016/j.physc.2009.10.140
- [6] ANDERSSON, P., R. FORCHHEIMER, P. TEHRANI a M. BERGGREN. Printable All-Organic Electrochromic Active-Matrix Displays. *Advanced Functional Materials* [online]. 2007, roč. 17, č. 16, s. 3074–3082 [cit. 24. duben 2015]. ISSN 1616301X. Dostupné z: doi:10.1002/adfm.200601241
- [7] CICOIRA, Fabio, Michele SESSOLO, Omid YAGHMAZADEH, John A DEFRANCO, Sang Yoon YANG a George G MALLIARAS. Influence of device geometry on sensor characteristics of planar organic electrochemical transistors. *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)* [online]. 2010, roč. 22, č. 9, s. 1012–6 [cit. 19. březen 2015]. ISSN 0935-9648. Dostupné z: doi:10.1002/adma.200902329
- [8] TANG, Hao, Prajwal KUMAR, Shiming ZHANG, Zhihui YI, Gregory De CRESCENZO, Clara SANTATO, Francesca SOAVI a Fabio CICOIRA. Conducting polymer transistors making use of activated carbon gate electrodes. *ACS applied materials & interfaces* [online]. 2015, roč. 7, č. 1, s. 969–73 [cit. 21. duben 2015]. ISSN 1944-8252. Dostupné z: doi:10.1021/am507708c
- [9] BERNARDS, Daniel A., Daniel J. MACAYA, Maria NIKOLOU, John A. DEFRANCO, Seiichi TAKAMATSU a George G. MALLIARAS. Enzymatic sensing with organic electrochemical transistors. *J. Mater. Chem.* [online]. 2008, roč. 18, č. 1, s. 116–120 [cit. 11. duben 2015]. ISSN 0959-9428. Dostupné z: doi:10.1039/B713122D
- [10] TARABELLA, Giuseppe, Anna Giulia BALDUCCI, Nicola COPPEDÈ, Simone MARASSO, Pasquale D'ANGELO, Stefano BARBIERI, Matteo COCUZZA, Paolo COLOMBO, Fabio SONVICO, Roberto MOSCA a Salvatore IANNOTTA. Liposome sensing and monitoring by organic electrochemical transistors integrated in microfluidics. *Biochimica et biophysica acta* [online]. 2013, roč. 1830, č. 9, s. 4374–80 [cit. 23. červenec 2015]. ISSN 0006-3002. Dostupné z: doi:10.1016/j.bbagen.2012.12.018
- [11] TARABELLA, Giuseppe, Farzaneh MAHVASH MOHAMMADI, Nicola COPPEDÈ, Francesco BARBERO, Salvatore IANNOTTA, Clara SANTATO a Fabio CICOIRA. New opportunities for organic electronics and bioelectronics: ions in action. *Chemical Science* [online]. 2013, roč. 4, č. 4, s. 1395 [cit. 1. srpen 2015]. ISSN 2041-6520. Dostupné z: doi:10.1039/c2sc21740f
- [12] BROWN, A.R., C.P. JARRETT, D.M. DE LEEUW a M. MATTERS. Field-effect transistors made from solution-processed organic semiconductors. *Synthetic Metals* [online]. 1997, roč. 88, č. 1, s. 37–55 [cit. 19. duben 2015]. ISSN 03796779. Dostupné z: doi:10.1016/S0379-6779(97)80881-8
- [13] HOROWITZ, Gilles. Organic Field-Effect Transistors. *Advanced Materials* [online]. 1998, roč. 10, č. 5, s. 365–377 [cit. 19. duben 2015]. ISSN 0935-9648. Dostupné z: doi:10.1002/(SICI)1521-4095(199803)10:5<365::AID-ADMA365>3.0.CO;2-U
- [14] KOCH, Norbert. Organic electronic devices and their functional interfaces. *ChemPhysChem* [online]. 2007, roč. 8, č. 10, s. 1438–1455 [cit. 8. duben 2015]. ISSN 14394235. Dostupné z: doi:10.1002/cphc.200700177
- [15] MEI, Jianguo, Ying DIAO, Anthony L APPLETON, Lei FANG a Zhenan BAO. Integrated materials design of organic semiconductors for field-effect transistors. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 2013, roč. 135, č. 18, s. 6724–46 [cit. 23. srpen 2015]. ISSN 1520-5126. Dostupné z: doi:10.1021/ja400881n
- [16] DU, Haiwei, Xi LIN, Zhemi XU a Dewei CHU. Electric double-layer transistors: a review of recent progress. *Journal of Materials Science* [online]. 2015, roč. 50, č. 17, s. 5641–5673 [cit. 24. červen 2015]. ISSN 0022-2461. Dostupné z: doi:10.1007/s10853-015-9121-y

- [17] KIM, Se Hyun, Kihyon HONG, Wei XIE, Keun Hyung LEE, Sipei ZHANG, Timothy P. LODGE a C. Daniel FRISBIE. Electrolyte-gated transistors for organic and printed electronics. *Advanced Materials* [online]. 2013, roč. 25, č. 13, s. 1822–1846. ISSN 09359648. Dostupné z: doi:10.1002/adma.201202790
- [18] FUJIMOTO, Takuya a Kunio AWAGA. Electric-double-layer field-effect transistors with ionic liquids. *Physical chemistry chemical physics : PCCP* [online]. 2013, roč. 15, č. 23, s. 8983–9006 [cit. 31. červenec 2015]. ISSN 1463-9084. Dostupné z: doi:10.1039/c3cp50755f
- [19] CAIRONI, Mario a Yong-Young NOH. *Large Area and Flexible Electronics* [online]. B.m.: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2015 [cit. 23. červenec 2015]. ISBN 978-3-527-68000-9. Dostupné z: <http://eu.wiley.com/WileyCDA/WileyTitle/productCd-3527336397.html>
- [20] VANMAEKELBERGH, D., A.J. HOUTEPEN a J.J. KELLY. Electrochemical gating: A method to tune and monitor the (opto)electronic properties of functional materials. *Electrochimica Acta* [online]. 2007, roč. 53, č. 3, s. 1140–1149 [cit. 28. březen 2015]. ISSN 00134686. Dostupné z: doi:10.1016/j.electacta.2007.02.045
- [21] BRATTAIN, W. H. a C. G. B. GARRETT. Experiments on the Interface between Germanium and an Electrolyte. *Bell System Technical Journal* [online]. 1955, roč. 34, č. 1, s. 129–176 [cit. 26. červenec 2015]. ISSN 00058580. Dostupné z: doi:10.1002/j.1538-7305.1955.tb03766.x
- [22] BERGVELD, P. Development of an Ion-Sensitive Solid-State Device for Neurophysiological Measurements. *IEEE Transactions on Biomedical Engineering* [online]. 1970, roč. BME-17, č. 1, s. 70–71 [cit. 30. červenec 2015]. ISSN 0018-9294. Dostupné z: doi:10.1109/TBME.1970.4502688
- [23] WHITE, Henry S., Gregg P. KITTLESEN a Mark S. WRIGHTON. Chemical derivatization of an array of three gold microelectrodes with polypyrrole: fabrication of a molecule-based transistor. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 1984, roč. 106, č. 18, s. 5375–5377 [cit. 9. březen 2015]. ISSN 0002-7863. Dostupné z: doi:10.1021/ja00330a070
- [24] PAUL, Elizabeth W., Antonio J. RICCO a Mark S. WRIGHTON. Resistance of polyaniline films as a function of electrochemical potential and the fabrication of polyaniline-based microelectronic devices. *The Journal of Physical Chemistry* [online]. 1985, roč. 89, č. 8, s. 1441–1447 [cit. 5. červen 2015]. ISSN 0022-3654. Dostupné z: doi:10.1021/j100254a028
- [25] THACKERAY, James W., Henry S. WHITE a Mark S. WRIGHTON. Poly(3-methylthiophene)-coated electrodes: optical and electrical properties as a function of redox potential and amplification of electrical and chemical signals using poly(3-methylthiophene)-based microelectrochemical transistors. *The Journal of Physical Chemistry* [online]. 1985, roč. 89, č. 23, s. 5133–5140 [cit. 30. červenec 2015]. ISSN 0022-3654. Dostupné z: doi:10.1021/j100269a048
- [26] CHAO, Shuchi a Mark S. WRIGHTON. Solid-state microelectrochemistry: electrical characteristics of a solid-state microelectrochemical transistor based on poly(3-methylthiophene). *Journal of the American Chemical Society* [online]. 1987, roč. 109, č. 7, s. 2197–2199 [cit. 1. srpen 2015]. ISSN 0002-7863. Dostupné z: doi:10.1021/ja00241a057
- [27] CHO, Jeong Ho, Jiyoul LEE, Yu XIA, BongSoo KIM, Yiyong HE, Michael J. RENN, Timothy P. LODGE a C. DANIEL FRISBIE. Printable ion-gel gate dielectrics for low-voltage polymer thin-film transistors on plastic. *Nature Materials* [online]. 2008, roč. 7, č. 11, s. 900–906 [cit. 29. květen 2015]. ISSN 1476-1122. Dostupné z: doi:10.1038/nmat2291
- [28] YUEN, Jonathan D, Anoop S DHOOT, Ebinazar B NAMDAS, Nelson E COATES, Martin HEENEY, Iain MCCULLOCH, Daniel MOSES a Alan J HEEGER. Electrochemical doping in electrolyte-gated polymer transistors. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 2007, roč. 129, č. 46, s. 14367–71 [cit. 22. červen 2015]. ISSN 0002-7863. Dostupné z: doi:10.1021/ja0749845
- [29] KAAKE, L G, Y ZOU, M J PANZER, C D FRISBIE a X-Y ZHU. Vibrational spectroscopy reveals electrostatic and electrochemical doping in organic thin film transistors gated with a polymer electrolyte dielectric. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 2007, roč. 129, č. 25, s. 7824–30 [cit. 10. srpen 2015]. ISSN 0002-7863. Dostupné z: doi:10.1021/ja070615x
- [30] LEE, Jiyoul, Loren G. KAAKE, Jeong Ho CHO, X.-Y. ZHU, Timothy P. LODGE a C. DANIEL FRISBIE. Ion Gel-Gated Polymer Thin-Film Transistors: Operating Mechanism and Characterization of Gate Dielectric Capacitance, Switching Speed, and Stability. *The Journal of Physical Chemistry C* [online]. 2009, roč. 113, č. 20, s. 8972–8981 [cit. 17. duben 2015]. ISSN 1932-7447. Dostupné z: doi:10.1021/jp901426e
- [31] SHIMOTANI, Hidekazu, Gildas DIGUET a Yoshihiro IWASA. Direct comparison of field-effect and electrochemical doping in regioregular poly(3-hexylthiophene). *Applied Physics Letters* [online]. 2005, roč. 86, č. 2, s. 022104 [cit. 1. červenec 2015]. ISSN 00036951. Dostupné z: doi:10.1063/1.1850614

- [32] DEMELAS, M., E. SCAVETTA, L. BASIRICÒ, R. ROGANI a A. BONFIGLIO. A deeper insight into the operation regime of all-polymeric electrochemical transistors. *Applied Physics Letters* [online]. 2013, roč. 102, č. 19. ISSN 00036951. Dostupné z: doi:10.1063/1.4804423
- [33] HERLOGSSON, Lars. Electrolyte-Gated Organic Thin-Film Transistors [online]. B.m., 2011. Linköping University. Dostupné z: <http://su.diva-portal.org/smash/record.jsf?pid=diva2:432465>
- [34] HERLOGSSON, Lars, Yong-Young NOH, Ni ZHAO, Xavier CRISPIN, Henning SIRRINGHAUS a Magnus BERGGREN. Downscaling of Organic Field-Effect Transistors with a Polyelectrolyte Gate Insulator. *Advanced Materials* [online]. 2008, roč. 20, č. 24, s. 4708–4713 [cit. 29. květen 2015]. ISSN 09359648. Dostupné z: doi:10.1002/adma.200801756
- [35] DHOOT, Anoop S, Jonathan D YUEN, Martin HEENEY, Iain MCCULLOCH, Daniel MOSES a Alan J HEEGER. Beyond the metal-insulator transition in polymer electrolyte gated polymer field-effect transistors. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* [online]. 2006, roč. 103, č. 32, s. 11834–7 [cit. 9. březen 2015]. ISSN 0027-8424. Dostupné z: doi:10.1073/pnas.0605033103
- [36] PANZER, Matthew J., Christopher R. NEWMAN a C. Daniel FRISBIE. Low-voltage operation of a pentacene field-effect transistor with a polymer electrolyte gate dielectric. *Applied Physics Letters* [online]. 2005, roč. 86, č. 10, s. 103503 [cit. 9. červenec 2015]. ISSN 00036951. Dostupné z: doi:10.1063/1.1880434
- [37] MISRA, Rajiv, Mitchell MCCARTHY a Arthur F. HEBARD. Electric field gating with ionic liquids. *Applied Physics Letters* [online]. 2007, roč. 90, č. 5, s. 052905 [cit. 14. srpen 2015]. ISSN 00036951. Dostupné z: doi:10.1063/1.2437663
- [38] ONO, S., S. SEKI, R. HIRAHARA, Y. TOMINARI a J. TAKEYA. High-mobility, low-power, and fast-switching organic field-effect transistors with ionic liquids. *Applied Physics Letters* [online]. 2008, roč. 92, č. 10, s. 103313 [cit. 29. květen 2015]. ISSN 00036951. Dostupné z: doi:10.1063/1.2898203
- [39] CHO, J. H., J. LEE, Y. HE, B. S. KIM, T. P. LODGE a C. D. FRISBIE. High-Capacitance Ion Gel Gate Dielectrics with Faster Polarization Response Times for Organic Thin Film Transistors. *Advanced Materials* [online]. 2008, roč. 20, č. 4, s. 686–690 [cit. 6. duben 2015]. ISSN 09359648. Dostupné z: doi:10.1002/adma.200701069
- [40] LEE, Keun Hyung, Sipei ZHANG, Yuanyan GU, Timothy P LODGE a C Daniel FRISBIE. Transfer printing of thermoreversible ion gels for flexible electronics. *ACS applied materials & interfaces* [online]. 2013, roč. 5, č. 19, s. 9522–7 [cit. 31. červenec 2015]. ISSN 1944-8252. Dostupné z: doi:10.1021/am402200n
- [41] HERLOGSSON, Lars, Xavier CRISPIN, Steve TIERNEY a Magnus BERGGREN. Polyelectrolyte-gated organic complementary circuits operating at low power and voltage. *Advanced materials* (Deerfield Beach, Fla.) [online]. 2011, roč. 23, č. 40, s. 4684–9 [cit. 15. květen 2015]. ISSN 1521-4095. Dostupné z: doi:10.1002/adma.201101757
- [42] PAL, Bholu N., Bal Mukund DHAR, Kevin C. SEE a Howard E. KATZ. Solution-deposited sodium beta-alumina gate dielectrics for low-voltage and transparent field-effect transistors. *Nature materials* [online]. 2009, roč. 8, č. 11, s. 898–903 [cit. 1. srpen 2015]. ISSN 1476-1122. Dostupné z: doi:10.1038/nmat2560
- [43] CARLBERG, C. Ionic transport and electronic structure in poly(3,4-ethylenedioxythiophene). *Solid State Ionics* [online]. 1996, roč. 85, č. 1-4, s. 73–78 [cit. 12. srpen 2015]. ISSN 01672738. Dostupné z: doi:10.1016/0167-2738(96)00043-4
- [44] NILSSON, D., Miaoxiang CHEN, Thomas KUGLER, Tommi REMONEN, Mårten ARMGARTH a Magnus BERGGREN. Bi-stable and dynamic current modulation in electrochemical organic transistors. *Advanced Materials* [online]. 2002, roč. 14, č. 1, s. 51–54. ISSN 09359648. Dostupné z: doi:10.1002/1521-4095(20020104)14:1<51::AID-ADMA51>3.0.CO;2-#
- [45] ANDERSSON, P., D. NILSSON, P.-O. SVENSSON, M. CHEN, A. MALMSTRÖM, T. REMONEN, T. KUGLER a M. BERGGREN. Active Matrix Displays Based on All-Organic Electrochemical Smart Pixels Printed on Paper. *Advanced Materials* [online]. 2002, roč. 14, č. 20, s. 1460–1464 [cit. 11. duben 2015]. ISSN 09359648. Dostupné z: doi:10.1002/1521-4095(20021016)14:20<1460::AID-ADMA1460>3.0.CO;2-S
- [46] ZHANG, Shiming, Prajwal KUMAR, Amel Sarah NOUAS, Laurie FONTAINE, Hao TANG, Fabio CICOIRA, Shiming ZHANG, Prajwal KUMAR, Amel Sarah NOUAS a Laurie FONTAINE. Solvent-induced changes in PEDOT : PSS films for organic electrochemical transistors. *APL Materials* [online]. 2015, roč. 014911, č. 1, s. 014911 [cit. 30. leden 2015]. ISSN 2166-532X. Dostupné z: doi:10.1063/1.4905154

- [47] ROMEO, Agostino, Giuseppe TARABELLA, Pasquale D'ANGELO, Nicola COPPEDÈ, Francesca ROSSI, Roberto MOSCA a Salvatore IANNOTTA. Detection of nano-structured particles with organic electrochemical transistors. *physica status solidi (c)* [online]. 2015, roč. 12, č. 1-2, s. 164–167 [cit. 27. březen 2015]. ISSN 18626351. Dostupné z: doi:10.1002/pssc.201400195
- [48] BERNARDS, Daniel a. a George G. MALLIARAS. Steady-state and transient behavior of organic electrochemical transistors. *Advanced Functional Materials* [online]. 2007, roč. 17, č. 17, s. 3538–3544 [cit. 26. listopad 2014]. ISSN 1616301X. Dostupné z: doi:10.1002/adfm.200601239
- [49] ROBINSON, Nathaniel D., Per-Olof SVENSSON, David NILSSON a Magnus BERGGREN. On the Current Saturation Observed in Electrochemical Polymer Transistors. *Journal of The Electrochemical Society* [online]. 2006, roč. 153, č. 3, s. H39 [cit. 29. duben 2015]. ISSN 00134651. Dostupné z: doi:10.1149/1.2172534
- [50] CAMPANA, Alessandra, Tobias CRAMER, Daniel T SIMON, Magnus BERGGREN a Fabio BISCARINI. Electrocardiographic recording with conformable organic electrochemical transistor fabricated on resorbable bioscaffold. *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)* [online]. 2014, roč. 26, č. 23, s. 3874–8 [cit. 7. leden 2015]. ISSN 1521-4095. Dostupné z: doi:10.1002/adma.201400263
- [51] CHEN, Miaoxiang. Printed Electrochemical Devices Using Conducting Polymers as Active Materials on Flexible Substrates. *Proceedings of the IEEE* [online]. 2005, roč. 93, č. 7, s. 1339–1347 [cit. 3. srpen 2015]. ISSN 0018-9219. Dostupné z: doi:10.1109/JPROC.2005.851532
- [52] NILSSON, D. An all-organic sensor–transistor based on a novel electrochemical transducer concept printed electrochemical sensors on paper. *Sensors and Actuators B: Chemical* [online]. 2002, roč. 86, č. 2-3, s. 193–197 [cit. 25. březen 2015]. ISSN 09254005. Dostupné z: doi:10.1016/S0925-4005(02)00170-3
- [53] BRAGA, Daniele, Mingjing HA, Wei XIE a C. Daniel FRISBIE. Ultralow contact resistance in electrolyte-gated organic thin film transistors. *Applied Physics Letters* [online]. 2010, roč. 97, č. 19, s. 193311. ISSN 00036951. Dostupné z: doi:10.1063/1.3518075
- [54] OUYANG, Jianyong, Qianfei XU, Chi-Wei Wei CHU, Yang YANG, Gang LI a Joseph SHINAR. On the mechanism of conductivity enhancement in poly(3,4- ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate) film through solvent treatment. *Polymer* [online]. 2004, roč. 45, č. 25, s. 8443–8450 [cit. 10. červenec 2014]. ISSN 00323861. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymer.2004.10.001
- [55] NARDES, Alexandre Mantovani, René A. J. JANSSEN a Martijn KEMERINK. A Morphological Model for the Solvent-Enhanced Conductivity of PEDOT:PSS Thin Films. *Advanced Functional Materials* [online]. 2008, roč. 18, č. 6, s. 865–871 [cit. 19. květen 2015]. ISSN 1616301X. Dostupné z: doi:10.1002/adfm.200700796
- [56] WEI, Qingshuo, Masakazu MUKAIDA, Yasuhisa NAITOH a Takao ISHIDA. Morphological change and mobility enhancement in PEDOT:PSS by adding co-solvents. *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)* [online]. 2013, roč. 25, č. 20, s. 2831–6 [cit. 31. červenec 2015]. ISSN 1521-4095. Dostupné z: doi:10.1002/adma.201205158
- [57] LACROIX, J.C., K. FRAOUA a P.C. LACAZE. Moving front phenomena in the switching of conductive polymers. *Journal of Electroanalytical Chemistry* [online]. 1998, roč. 444, č. 1, s. 83–93 [cit. 12. květen 2015]. ISSN 15726657. Dostupné z: doi:10.1016/S0022-0728(97)00561-5
- [58] JOHANSSON, Tomas, Nils-Krister PERSSON a Olle INGANÄS. Moving Redox Fronts in Conjugated Polymers Studies from Lateral Electrochemistry in Polythiophenes. *Journal of The Electrochemical Society* [online]. 2004, roč. 151, č. 4, s. E119 [cit. 22. květen 2015]. ISSN 00134651. Dostupné z: doi:10.1149/1.1649749
- [59] D'ANGELO, Pasquale, Nicola COPPEDE, Giuseppe TARABELLA, Agostino ROMEO, Francesco GENTILE, Salvatore IANNOTTA, Enzo Di FABRIZIO a Roberto MOSCA. Liquid electrolyte positioning along the device channel influences the operation of Organic Electro-Chemical Transistors. *Organic Electronics* [online]. 2014, roč. 15, č. 11, s. 3016–3023. ISSN 1566-1199. Dostupné z: doi:10.1016/j.orgel.2014.08.029
- [60] HERLOGSSON, L., X. CRISPIN, N. D. ROBINSON, M. SANDBERG, O.-J. HAGEL, G. GUSTAFSSON a M. BERGGREN. Low-Voltage Polymer Field-Effect Transistors Gated via a Proton Conductor. *Advanced Materials* [online]. 2007, roč. 19, č. 1, s. 97–101 [cit. 24. duben 2015]. ISSN 09359648. Dostupné z: doi:10.1002/adma.200600871
- [61] FABIANO, Simone, Slawomir BRAUN, Mats FAHLMAN, Xavier CRISPIN a Magnus BERGGREN. Effect of Gate Electrode Work-Function on Source Charge Injection in Electrolyte-Gated Organic Field-Effect Transistors. *Advanced Functional Materials* [online]. 2014, roč. 24, č. 5, s. 695–700 [cit. 7. únor 2015]. ISSN 1616301X. Dostupné z: doi:10.1002/adfm.201302070

- [62] KERGOAT, Loïg, Lars HERLOGSSON, Benoit PIRO, Minh Chau PHAM, Gilles HOROWITZ, Xavier CRISPIN a Magnus BERGGREN. Tuning the threshold voltage in electrolyte-gated organic field-effect transistors. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* [online]. 2012, roč. 109, č. 22, s. 8394–9 [cit. 29. leden 2015]. ISSN 1091-6490. Dostupné z: doi:10.1073/pnas.1120311109
- [63] BASIRICÒ, L., P. COSSEDDU, A. SCIDÀ, B. FRABONI, G.G. G. MALLIARAS a A. BONFIGLIO. Electrical characteristics of ink-jet printed, all-polymer electrochemical transistors. *Organic Electronics: physics, materials, applications* [online]. 2012, roč. 13, č. 2, s. 244–248 [cit. 27. březen 2015]. ISSN 15661199. Dostupné z: doi:10.1016/j.orgel.2011.11.010
- [64] BADHWAR, Shruti a K. S. NARAYAN. Optimum Design of Organic Electrochemical Type Transistors for Applications in Biochemical Sensing. *Journal of Sensors* [online]. 2008, roč. 2008, s. 1–5. ISSN 1687-725X. Dostupné z: doi:10.1155/2008/702161
- [65] RIVNAY, J., P. LELEUX, M. FERRO, M. SESSOLO, A. WILLIAMSON, D. A. KOUTSOURAS, D. KHODAGHOLY, M. RAMUZ, X. STRAKOSAS, R. M. OWENS, C. BENAR, J.-M. BADIÉ, C. BERNARD a G. G. MALLIARAS. High-performance transistors for bioelectronics through tuning of channel thickness. *Science Advances* [online]. 2015, roč. 1, č. 4, s. e1400251–e1400251 [cit. 28. květen 2015]. ISSN 2375-2548. Dostupné z: doi:10.1126/sciadv.1400251
- [66] LEE, Keun Hyung, Sipei ZHANG, Timothy P LODGE a C Daniel FRISBIE. Electrical impedance of spin-coatable ion gel films. *The journal of physical chemistry. B* [online]. 2011, roč. 115, č. 13, s. 3315–21 [cit. 30. červenec 2015]. ISSN 1520-5207. Dostupné z: doi:10.1021/jp110166u
- [67] HA, Mingjing, Yu XIA, Alexander A GREEN, Wei ZHANG, Mike J RENN, Chris H KIM, Mark C HERSAM a C Daniel FRISBIE. Printed, sub-3V digital circuits on plastic from aqueous carbon nanotube inks. *ACS nano* [online]. 2010, roč. 4, č. 8, s. 4388–95 [cit. 31. červenec 2015]. ISSN 1936-086X. Dostupné z: doi:10.1021/nn100966s
- [68] CRAMER, T., A. KYNDIAH, M. MURCIA, F. LEONARDI, S. CASALINI a F. BISCARINI. Double layer capacitance measured by organic field effect transistor operated in water. *Applied Physics Letters* [online]. 2012, roč. 100, č. 14, s. 143302 [cit. 12. květen 2015]. ISSN 00036951. Dostupné z: doi:10.1063/1.3699218
- [69] BLAUDECK, Thomas, Peter Andersson ERSMAN, Mats SANDBERG, Sebastian HEINZ, Ari LAIHO, Jiang LIU, Isak ENGQUIST, Magnus BERGGREN a Reinhard R. BAUMANN. Simplified Large-Area Manufacturing of Organic Electrochemical Transistors Combining Printing and a Self-Aligning Laser Ablation Step. *Advanced Functional Materials* [online]. 2012, roč. 22, č. 14, s. 2939–2948 [cit. 17. březen 2015]. ISSN 1616301X. Dostupné z: doi:10.1002/adfm.201102827
- [70] KAWAHARA, Jun, Peter ANDERSSON ERSMAN, David NILSSON, Kazuya KATOH, Yasukazu NAKATA, Mats SANDBERG, Marie NILSSON, Göran GUSTAFSSON a Magnus BERGGREN. Flexible active matrix addressed displays manufactured by printing and coating techniques. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* [online]. 2013, roč. 51, č. 4, s. 265–271 [cit. 8. červenec 2015]. ISSN 08876266. Dostupné z: doi:10.1002/polb.23213
- [71] INGANÄS, Olle. Hybrid electronics and electrochemistry with conjugated polymers. *Chemical Society Reviews* [online]. 2010, roč. 39, č. 7, s. 2633 [cit. 12. květen 2015]. ISSN 0306-0012. Dostupné z: doi:10.1039/b918146f
- [72] BÜRGI, L., R. H. FRIEND a H. SIRRINGHAUS. Formation of the accumulation layer in polymer field-effect transistors. *Applied Physics Letters* [online]. 2003, roč. 82, č. 9, s. 1482 [cit. 11. srpen 2015]. ISSN 00036951. Dostupné z: doi:10.1063/1.1556564
- [73] TU, Deyu, David NILSSON a Robert FORCHHEIMER. Electrochromic Electrochemical Transistors Gated With Polyelectrolyte-Decorated Amyloid Fibrils. *Journal of Display Technology* [online]. 2013, roč. 9, č. 9, s. 755–759 [cit. 18. březen 2015]. ISSN 1551-319X. Dostupné z: doi:10.1109/JDT.2013.2278015
- [74] SENANAYAK, Satyaprasad P. a K. S. NARAYAN. Strategies for Fast-Switching in All-Polymer Field Effect Transistors. *Advanced Functional Materials* [online]. 2014, roč. 24, č. 22, s. 3324–3331 [cit. 29. květen 2015]. ISSN 1616301X. Dostupné z: doi:10.1002/adfm.201303374

Seznam publikací autora

Publikace vztahující se k předmětu disertační práce

Článek v impaktovaném časopise

- [1] SYROVÝ, T., KUBERSKÝ, P., SAPURINA, I., PRETL, S., BOBER, P., SYROVÁ, L., HAMÁČEK, A., STEJSKAL, J. Gravure-printed ammonia sensor based on novel polyaniline colloids. *Sensors & Actuators: B. Chemical*.

- Článek přijat s žádostí o menší doplnění dle komentářů hodnotitelů.

Článek v časopise

- [2] DŽUGAN, T., HAMÁČEK, A., PRETL, S. ORGANICKÁ ELEKTRONIKA. *Jemná mechanika a optika*, 2011, roč. 56, č. 6, s. 180-183. ISSN: 0447-6441

Stat' ve sborníku

- [3] MRAČEK, L., PRETL, S., SYROVÝ, T., HAMÁČEK, A. Ionic liquid as an electrolyte for organic electrochemical transistor. In Proceedings of the 2015 38th International Spring Seminar on Electronics Technology (ISSE 2015). Piscataway: IEEE, 2015. s. 1-5. ISBN: 978-963-313-177-0
- [4] PRETL, S., HAMÁČEK, A., ŘEBOUN, J., ŠTULÍK, J. Contact properties of PEDOT based metal-organic heterojunctions. In Large-area, Organic & Printed Electronics 2012. Mnichov, 2012. s. 217-221. ISBN: 978-3-00-038122-5
- [5] PRETL, S., HAMÁČEK, A., ŘEBOUN, J., ŠTULÍK, J. Contact properties of PEDOT:PSS. In 2012 4TH ELECTRONIC SYSTEM-INTEGRATION TECHNOLOGY CONFERENCE (ESTC). 345 E 47TH ST, NEW YORK, NY 10017 USA: IEEE, 2012. s. 1-6. ISBN: 978-1-4673-4645-0
- [6] PRETL, S., HAMÁČEK, A., ŘEBOUN, J., DŽUGAN, T., HROMADKA, K. Planar heterostructures based on organic semiconductor. In Proceedings of the International Spring Seminar on Electronics Technology. Piscataway, NJ: Technical University of Košice, 2011. s. 73-78. ISBN: 978-1-4577-2112-0, ISSN: 2161-2528
- [7] PRETL, S., HAMÁČEK, A., KROUPA, M., DŽUGAN, T., ŘEBOUN, J., ČENGERY, J. Characterization of the organic field-effect transistor based on solution processed P3HT. In ISSE 2010. Warsaw: Warsaw University of Technology, 2010. s. 1-6. ISBN: 978-1-4244-7850-7
- [8] PRETL, S., HAMÁČEK, A., ŘEBOUN, J., ČENGERY, J., DŽUGAN, T., KROUPA, M. Electrical characterization of PEDOT:PSS. In Electronics System Integration Technology Conference ESTC 2010 in Berlin. Berlín: Fraunhofer IZM, 2010. s. 1-4. ISBN: 978-1-4244-8553-6
- [9] PRETL, S. Heteropřechody na bázi PEDOT:PSS. In Elektronika a informatika 2010; část první - Elektrotechnika. Plzeň: Západočeská univerzita v Plzni, 2010. ISBN: 978-80-7043-914-2

Prototyp, funkční vzorek

- [10] ČENGERY, J., PRETL, S. Kontaktovací přípravek pro měření OFET struktur. 2014.
- [11] HAMÁČEK, A., ŘEBOUN, J., DŽUGAN, T., KROUPA, M., KUBERSKÝ, P., PRETL, S. Vakuový systém pro měření elektrických vlastností organických polovodičů. 2009.

Seznam publikací autora

Publikace nevztahující se k předmětu disertační práce

Statě ve sborníku

- [1] DŽUGAN, T., HAMÁČEK, A., ŘEBOUN, J., KUBERSKÝ, P., PRETL, S., VIK, R. Organic materials for humidity detection. In 34th International Spring Seminar on Electronics Technology. Bratislava: Technická univerzita v Košiciach, 2011. s. 22-26. ISBN: 978-1-4577-2111-3 , ISSN: 2161-2528
- [2] PRETL, S. Testování kvality mikrodrátkových spojů. In Elektronika a informatika 2011; část první - Elektrotechnika. Plzeň: Západočeská univerzita v Plzni, 2011. s. 103-104. ISBN: 978-80-261-0016-4

Prototyp, funkční vzorek

- [3] ŘEBOUN, J., HAMÁČEK, A., FREISLEBEN, J., PRETL, S., VIK, R. Fotoinicuační systém pro ochranu řezných kapalin. 2014.
- [4] BAXA, M., SOUKUP, R., BRAŠNA, V., KOŽELUH, J., SYROVÁTKA, F., ŘEBOUN, J., BLECHA, T., KAŠPAR, P., PRETL, S., VIK, R. Flexibilní sběrníkový systém integrovaný v textilií s přípojnými body. 2014.
- [5] HAMÁČEK, A., ŘEBOUN, J., PRETL, S., FREISLEBEN, J. Laboratorní zařízení pro depozici vrstev z roztoku ponorem. 2011.
- [6] ČENGERY, J., BLECHA, T., ŘEBOUN, J., HAMÁČEK, A., PRETL, S. Bezdrátový senzor vlhkosti a teploty WiHTS-I. 2010.

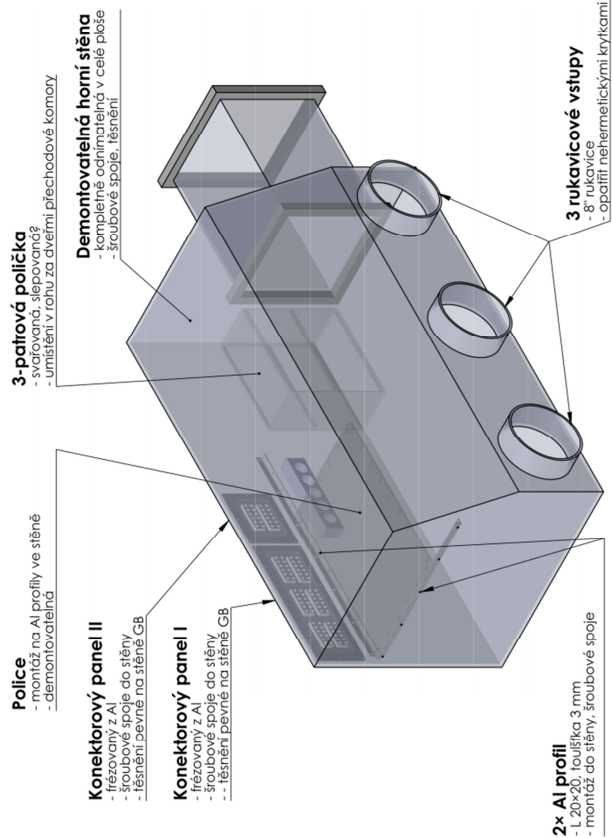
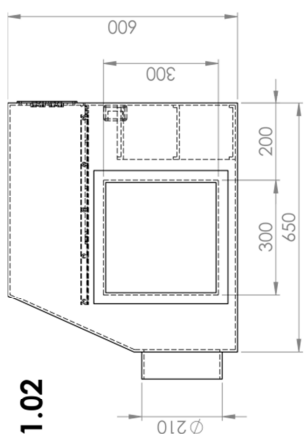
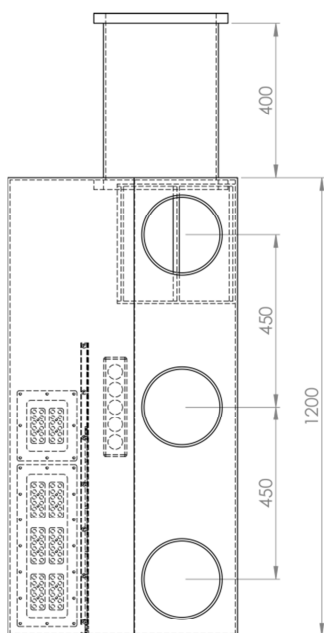
Přílohy

Následující část obsahuje přílohy, které kvůli svému rozsahu nemohly být začleněny do hlavního textu práce.

Příloha I Přehled parametrů vzorků OFET připravených depozicí roztoků organických polovodičů na Si substrát OF.FRG4.

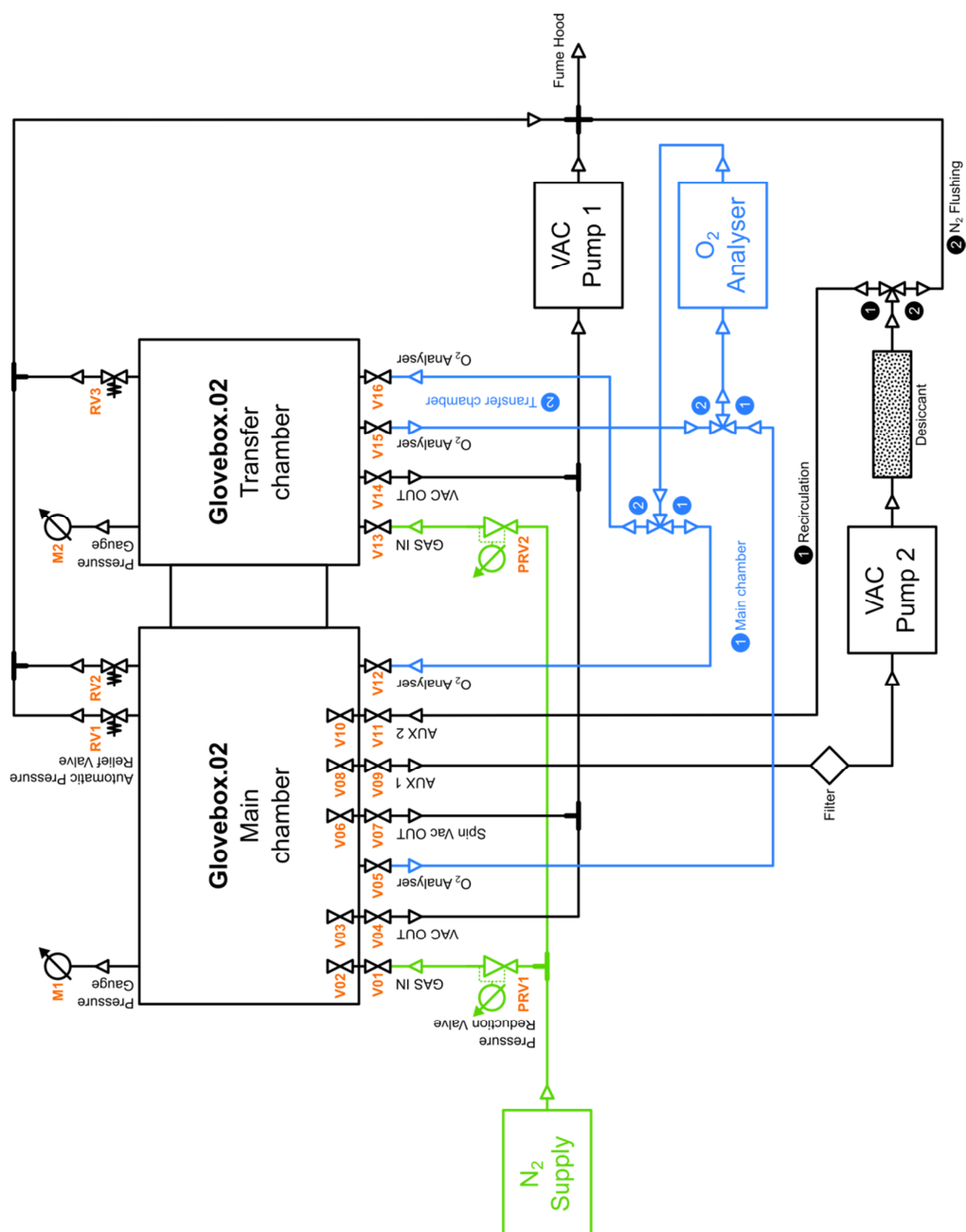
Inter. ID vzorku	Substrát				Aktivní vrstva				Depozice				Result	Měření
	Konf.	Typ	Parametry	Čištění subs.	ID materiálu	Aktivní látka	Rozpouštědlo	Koncentrace	Typ	Parametry	Prostředí	Pozn.	Kvalita vrstvy	ID
OF_0001	BGBC	OF.FRG4	Au IDE 230 nm SiO2	30 min var v acetonu (strip rezistu) 60 min dočištění v parách acetonu před každou depozicí	B43	NIFTC(O-Bu)8	Chloroform (CHCl3)	5 % 10,5 mg / 200 ul	spin-coating	2000 RPM centr.	normal	Depozice v plné rychlosti	Velmi nerovnoměrná Jasně patrná spirála - zasychání během rotace	140425-01(M)
OF_0002	BGBC	OF.FRG4	Au IDE 230 nm SiO2	30 min var v acetonu (strip rezistu) 60 min dočištění v parách acetonu před každou depozicí	B44	ZnPc(O-EtHex)8	1. Chloroform (CHCl3) 2. Toluen (C7H8)	5 % 15,7 mg / 200 ul / 100 ul	spin-coating	2200 RPM centr.	normal	Depozice v plné rychlosti	Toluen použit pro zvýšení bodu varu. Stále nedostatečná rovnoměrnost - patrná spirála ve vrstvě. Tenčí vrstva, než předchozí.	140429-01(M) 140430-01(M)
OF_0003	BGBC	OF.FRG4	Au IDE 230 nm SiO2	30 min var v acetonu (strip rezistu) 60 min dočištění v parách acetonu před každou depozicí	B44	ZnPc(O-EtHex)8	Toluen (C7H8)	2 % 17,5 mg / 860 ul	spin-coating	3500 RPM centr.	normal	Depozice v plné rychlosti	Opticky kvalitnější, homogenější a tenčí vrstva, než předchozí.	140430-02(M) 140512-01(M)
OF_0004	BGBC	OF.FRG4	Au IDE 230 nm SiO2	60 min var v acetonu (strip rezistu) > 120 min dočištění v parách acetonu před každou depozicí	B44	ZnPc(O-EtHex)8	Toluen (C7H8)	1 % 6,5 mg / 645 ul	spin-coating	3500 RPM centr.	normal	Depozice v plné rychlosti	Opticky nerovnoměrná - oblast kolem středu odlišná od zbytku	140512-02(M)
OF_0005	BGBC	OF.FRG4	Au IDE 230 nm SiO2	> 60 min var v acetonu - opakované čištění po stripu > 120 min dočištění v parách acetonu před každou depozicí	B44	ZnPc(O-EtHex)8	Toluen (C7H8)	1 % 13 mg / 1287 ul	spin-coating	4500 RPM centr. [2,0 s / →30 s / ↓5,0 s	normal	Statická depozice (nakápnutí, spin)	Opticky relativně rovnoměrná vrstva, patrné defekty - nedokonalé čištění	140513-01(M)
OF_0006	BGBC	OF.FRG4	Au IDE 230 nm SiO2	> 60 min var v acetonu - opakované čištění po stripu > 120 min dočištění v parách acetonu před každou depozicí ponor do toluenu 10 min	B43	NIFTC(O-Bu)8	Toluen (C7H8)	2 % 8,5 mg / 420 ul	spin-coating	4500 RPM centr. [2,0 s / →30 s / ↓5,0 s	normal	Před depozicí dočištění toluenem: - 100 ul toluen staticky, spin 2000 RPM - celkem 3x Akt. vrstva: - statická depozice (nakápnutí, spin)	Opticky relativně rovnoměrná vrstva, oblast kolem středu vsy opticky odlišná - zřejmě vliv stat. depozice	140514-01(M)
OF_0007	BGBC	OF.FRG4	Au IDE 230 nm SiO2	> 60 min var v acetonu - opakované čištění po stripu > 120 min dočištění v parách acetonu před každou depozicí ponor do toluenu 10 min	B46	PdFTC(t-Bu)4	Toluen (C7H8)	2 % 12,0 mg / 588 ul	spin-coating	4600 RPM centr. [2,0 s / →30 s / ↓3,0 s	normal	Před depozicí dočištění toluenem: - 100 ul toluen staticky, spin 2000 RPM - celkem 3x Akt. vrstva: - statická depozice (nakápnutí, spin)	Matná vrstva	140514-02(M)

glovebox.02.assembly.v01.02

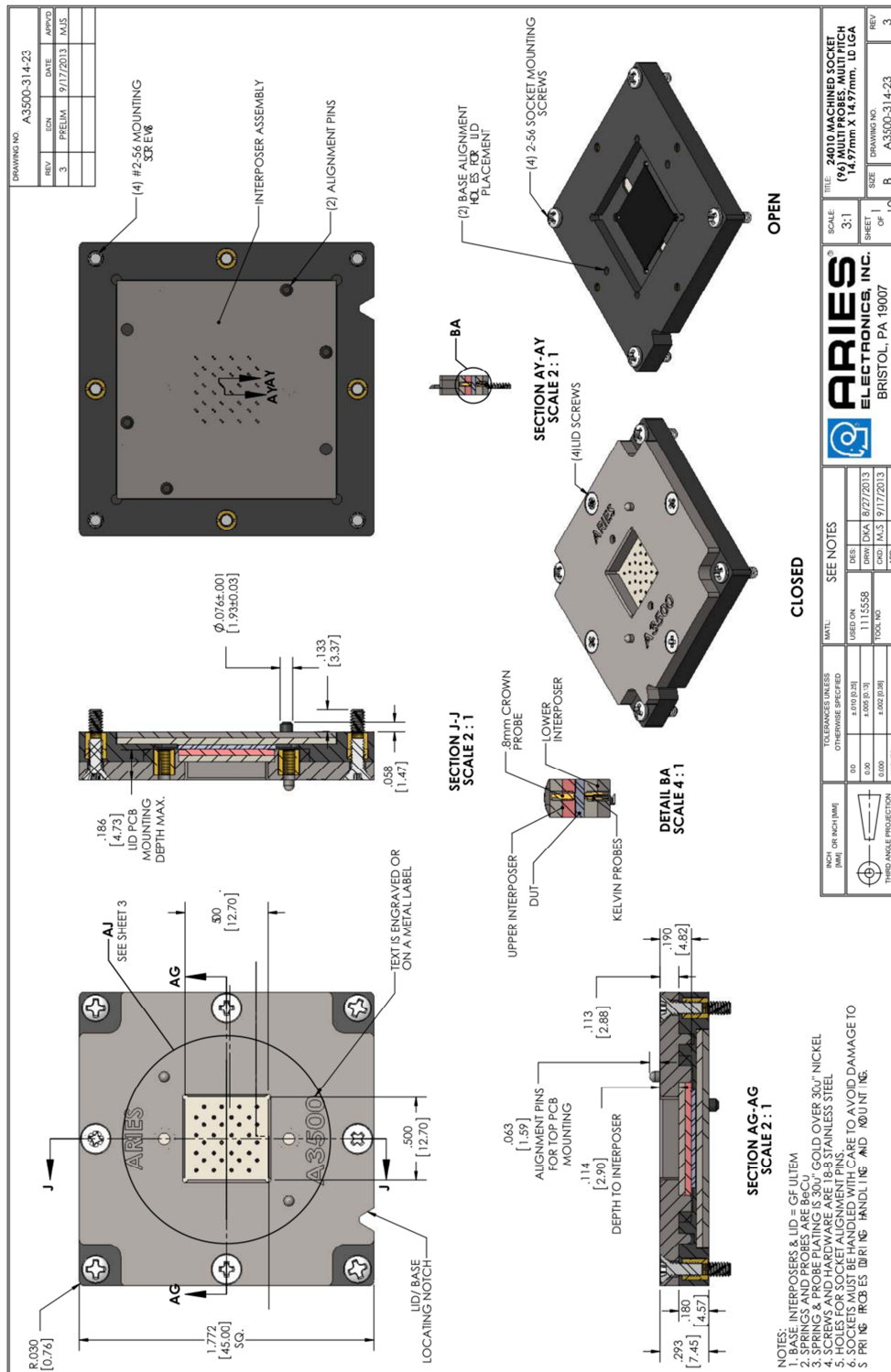


Příloha III Návrh rukavícového boxu pro testování OFET a citlivých organických materiálů v inertní atmosféře. Box je vybaven přechodovou komorou pro manipulaci s materiálem mezi vnitřním a vnějším prostředím bez narušení inertní atmosféry. Třírukavícová koncepce rozděluje vnitřní prostor na část pro přípravu vzorků (příprava roztoků, depozice pomocí spin coateru, sušení s nuceným vyhříváním) a část pro měření a charakterizaci. Zadní stěna je osazena speciálně navrženým konektorovým panelem pro hromadné připojení nízkošumové triaxiální měřicí kabeláže.

Subject: **Glovebox.02 pneumatic connection**
 Filename: Glovebox.02.pneu_connection_schematic.v01.05.svg
 Version: 01.05
 Date: 22.09.2014
 Name: Silvan Pretl
 Company: University of West Bohemia

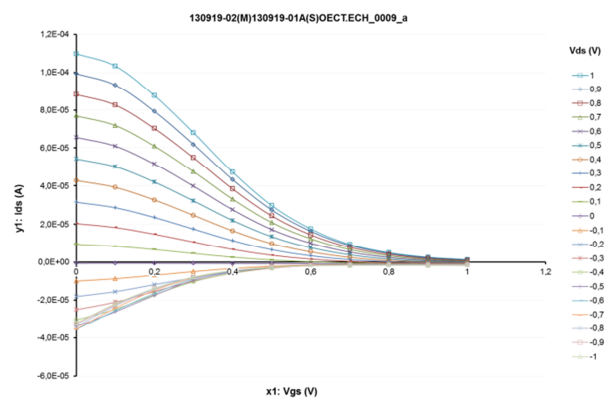
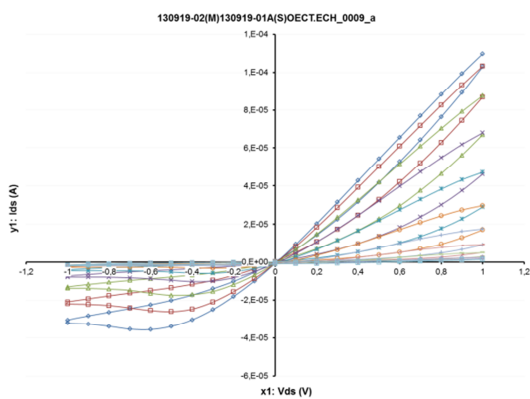


Příloha IV Návrh pneumatického rozvodu rukavicového boxu pro testování OFET v inertních podmínkách. Systém zahrnuje přívod N₂, recirkulační okruh s filtrem a desikantem pro snížení úrovně RH vnitřní atmosféry, rozvod pro monitoring úrovně zbytkového O₂ ve vnitřní atmosféře, přetlakové ventily pro udržení optimálního tlakového práhu ve vnitřním prostoru pro bezpečný provoz a rozvod pro odčerpání vnitřního objemu hlavní i přetlakové komory.

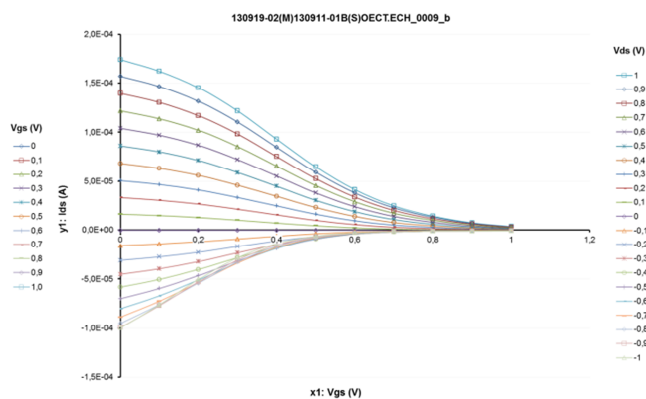
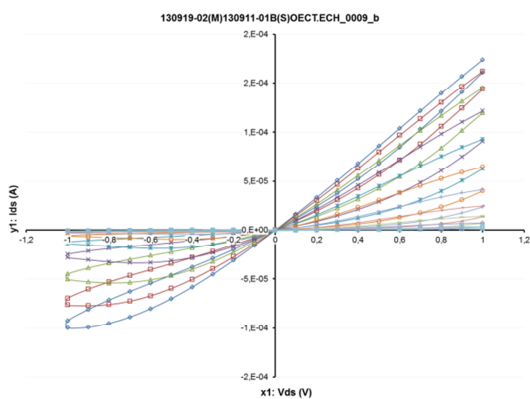


Příloha V Konstrukce testovacího socketu pro rychlé hromadné kontaktování všech individuálních tranzistorových struktur na kvazi-standardním substrátu OF.FRG4. Socket je osazen speciálními dvoubodovými pružinovými kontakty pro každou kontaktní plošku substrátu (Kelvin Probes).
Dodavatel: Aries Electronics, USA.

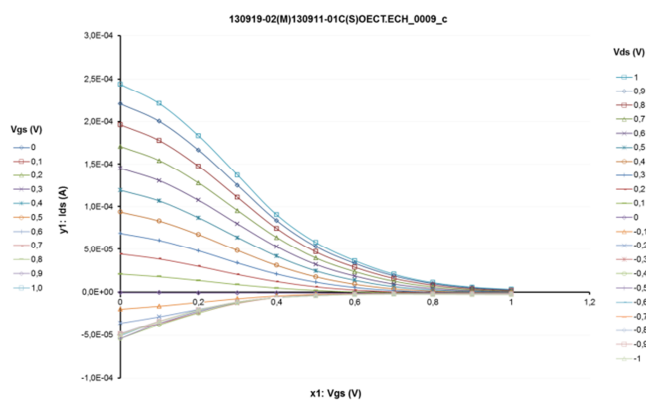
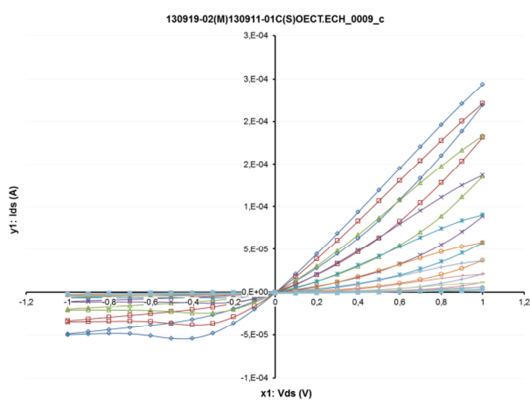
OECT.v02 - varianta A



OECT.v02 - varianta B

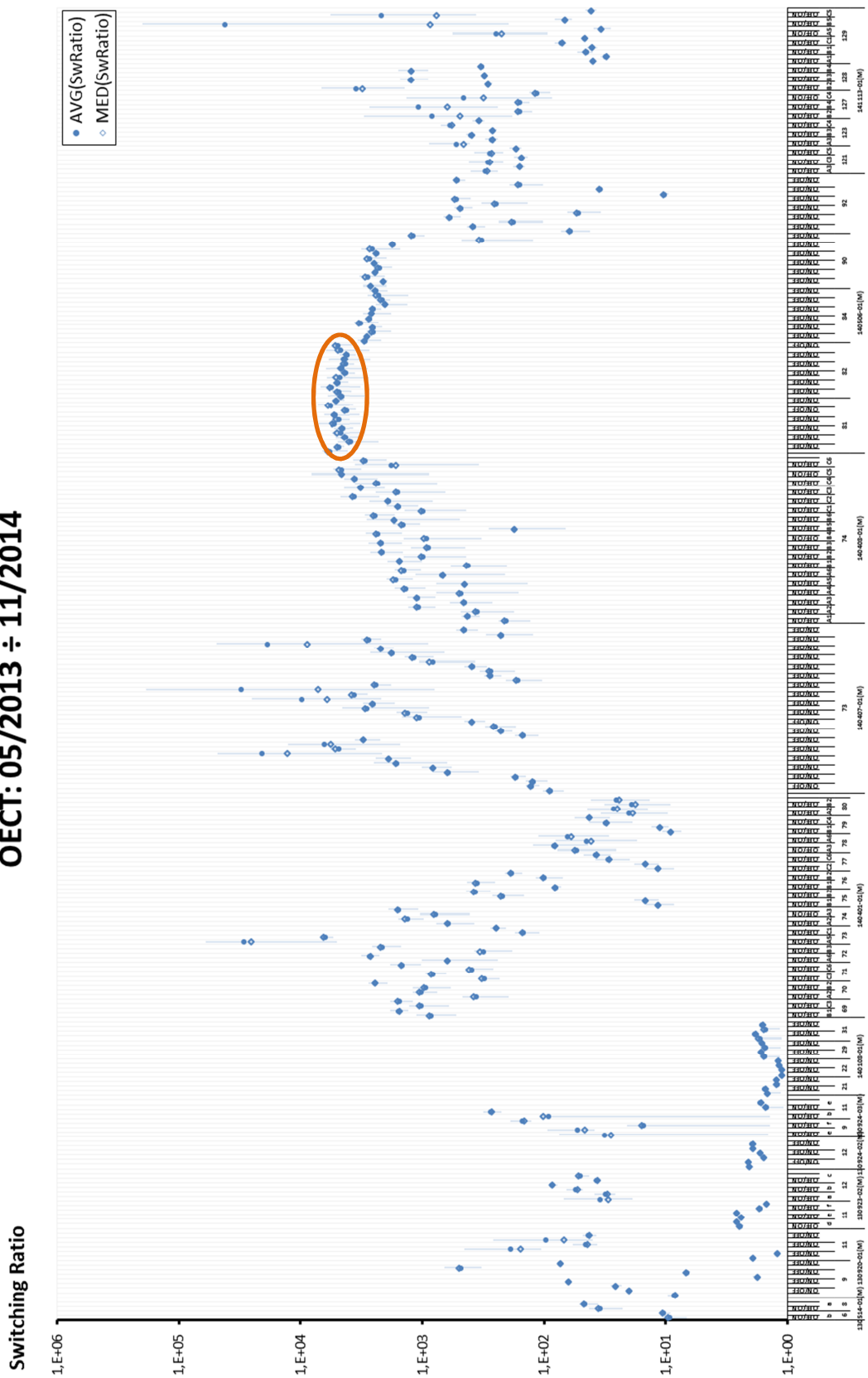


OECT.v02 - varianta AC



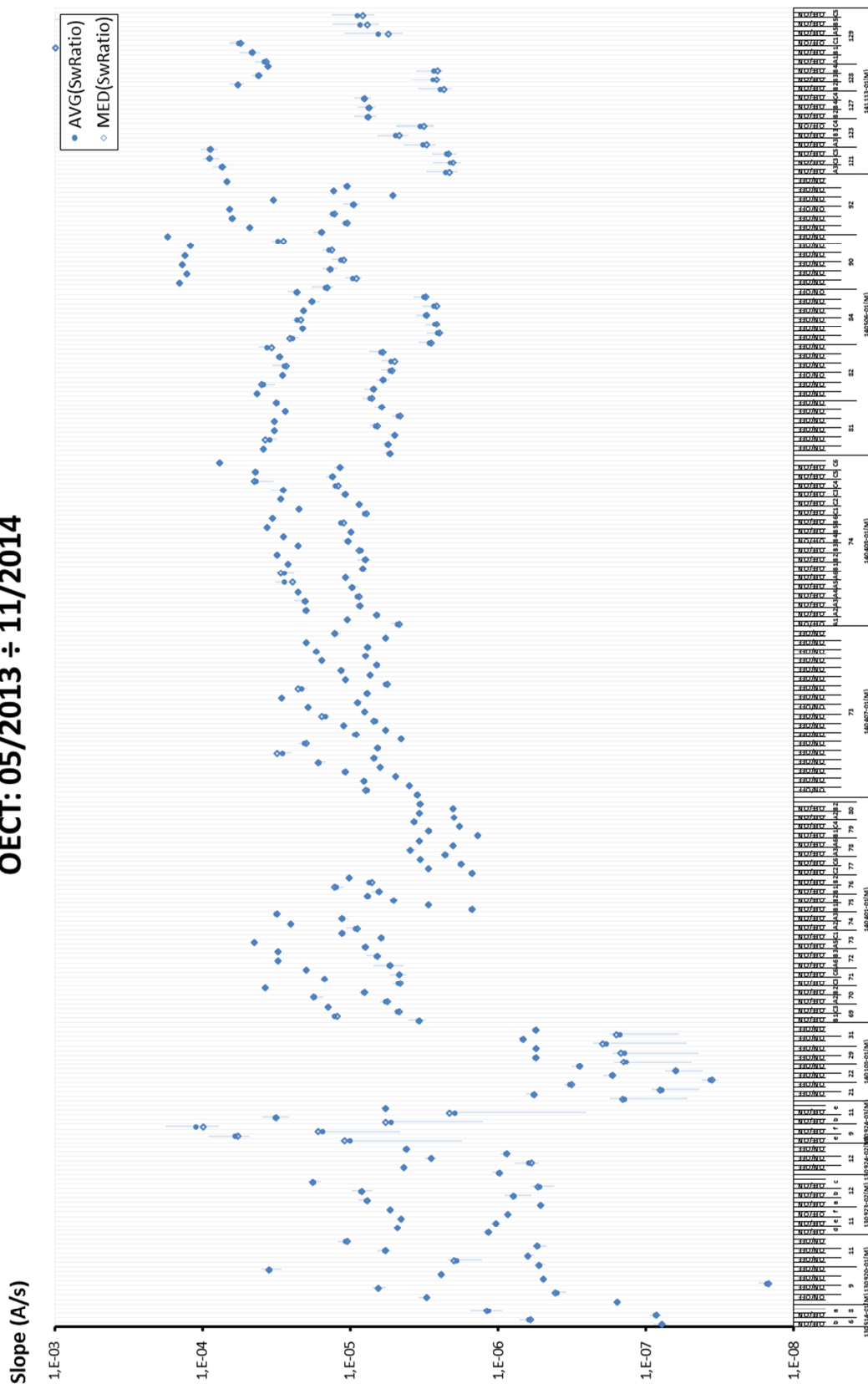
Příloha VI Ukázka výsledků měření statických charakteristik jedné sady OECT.v02, varianty A, B, C, (vlevo) výstupní charakteristiky, (vpravo) převodní charakteristiky.

OECT: 05/2013 ÷ 11/2014



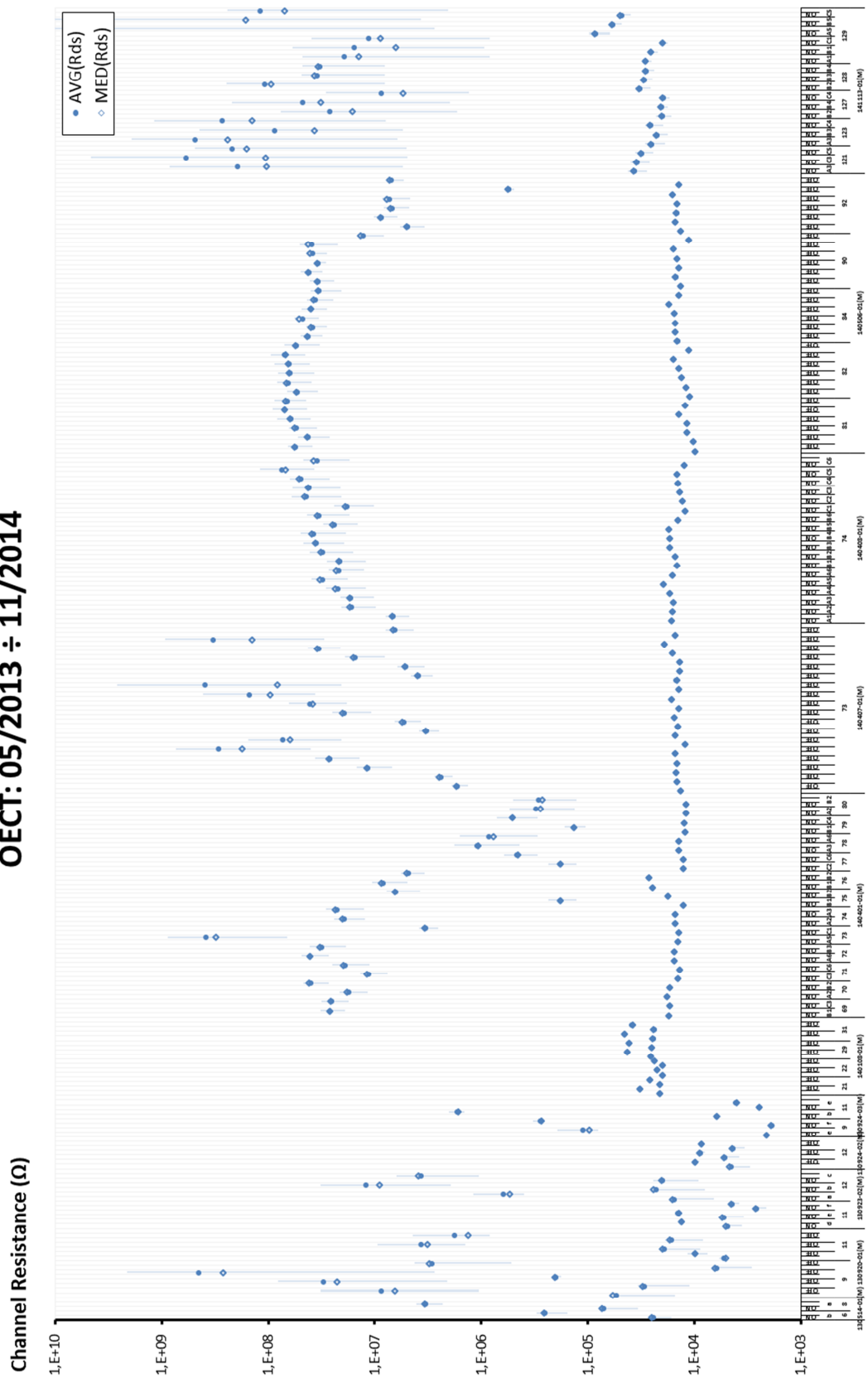
Příloha VII Souhrn spínacích poměrů všech plně funkčních tištěných panelů OECT.v03. Vyznačena oblast nejlepších a nejstabilnějších parametrů.

OECT: 05/2013 ÷ 11/2014

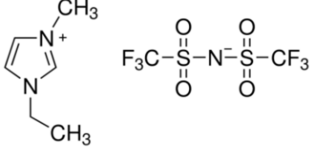
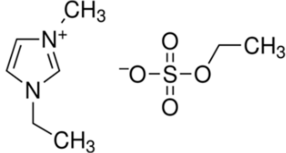
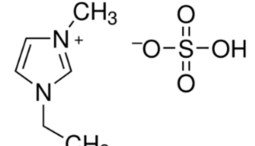
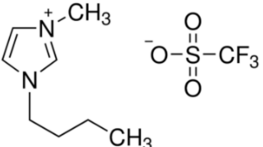
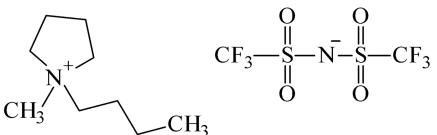
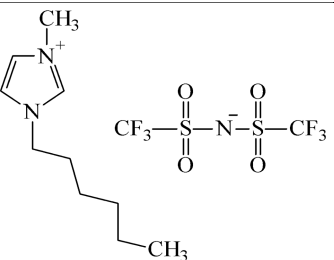
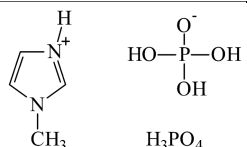
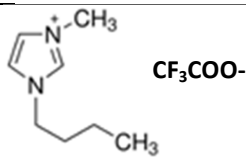
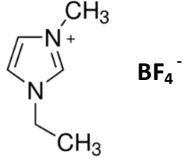


Příloha VIII Souhrn rychlostí spínání a vypínání všech plně funkčních tištěných panelů OECT.v03.

OECT: 05/2013 ÷ 11/2014



Příloha IX Souhrn odporů kanálu v sepnutém a vypnutém stavu všech plně funkčních tištěných panelů OECT.v03.

1	1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide	
2	1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate	
3	1-ethyl-3-methylimidazolium hydrogen sulfate	
4	1-butyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate	
5	1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide	
6	1-hexyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide	
7	1-methylimidazolium phosphate + phosphoric acid	
8	1-butyl-3-methylimidazolium trifluoroacetate	
9	1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate	

Příloha X Přehled iontových kapalin experimentálně testovaných v OEET.v03 (1. část).

10	1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethylsulfonate	
11	1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate	
15	Poly(vinylimidazolium ethyl bromide)	
16	Poly(vinylimidazolium butyl bromide)	
17	Poly(vinylimidazolium methyl iodide)	
21	Poly(vinylimidazolium butyl trifluoromethane sulfonate)	
22	Poly(vinylimidazolium butyl trifluoroacetate)	
23	Poly(vinylimidazolium butyl tetrafluoroborate)	
24	Poly(vinylimidazolium butyl hexafluorophosphate)	

Příloha XI Přehled iontových kapalin experimentálně testovaných v OECT.v03 (2. část).