



UNIUNEA EUROPEANĂ



GUVERNUL ROMÂNIEI
MINISTERUL MUNCII, FAMILIEI,
PROTECȚIEI SOCIALE ȘI
PERSOANELOR VÂRSTNICE
AMPOSORU



Fondul Social European
POSDRU 2007-2013



Instrumente Structurale
2007-2013



MINISTERUL
EDUCAȚIEI
NAȚIONALE
OFPOSDRU



POSDRU/107/1.5/S

Calitatea și continuitatea formării în cadrul ciclului de studii doctorale ID:76822 TOP ACADEMIC

UNIVERSITATEA „DUNĂREA DE JOS” DIN GALAȚI Școala doctorală de Inginerie



MATERIALE HIBRIDE NANOSTRUCTURATE DIELECTRICE CU APLICAȚII ÎN ELECTRONICĂ

TEZĂ DE DOCTORAT

Doctorand
Vâlcu (Herbei) Elena Emanuela

Conducător științific
Prof univ.dr.chim. **Mușat Viorica-Domnica**

Seria I5: Ingineria Materialelor Nr.2

GALAȚI 2013

Seriile tezelor de doctorat susținute public în UDJG începând cu 1 octombrie 2013 sunt:

Domeniul **ȘTIINȚE INGINEREȘTI**

Seria I 1: **Biotehnologii**

Seria I 2: **Calculatoare și tehnologia informației**

Seria I 3: **Inginerie electrică**

Seria I 4: **Inginerie industrială**

Seria I 5: **Ingineria materialelor**

Seria I 6: **Inginerie mecanică**

Seria I 7: **Ingineria produselor alimentare**

Seria I 8: **Ingineria sistemelor**

Domeniul **ȘTIINȚE ECONOMICE**

Seria E 1: **Economie**

Seria E 2: **Management**

Domeniul **ȘTIINȚE UMANISTE**

Seria U 1: **Filologie- Engleză**

Seria U 2: **Filologie- Română**

Seria U 3: **Istorie**

Cercetările prezentate în teză au fost susținute financiar de proiectele FP7 POINTS-Printable Organic-Inorganic Transparent Semiconductor Devices Nr.263042 și CAPACITĂȚI-M III EU156-POINTS.

Pentru realizarea tezei, autoarea a beneficiat de sprijinului financiar oferit de proiectul POSDRU-Calitatea și continuitatea formării în cadrul ciclului de studii doctorale - TOP ACADEMIC- POSDRU/107/1.5/S/76822.

The research presented in this thesis received financial support from FP7 POINTS-Printable Transparent Organic-Inorganic Semiconductor Devices/Nr.263042 and CAPCITATI-M III EU156-POINTS projects.

For the realisation of the thesis, the author received financial support from the Project HRD-Quality and continuity of training in the doctoral cycle-TOP ACADEMIC- POSDRU/107/1.5/S/76822.



ROMÂNIA
Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați



MINISTERUL
EDUCAȚIEI
NAȚIONALE

07555 / 7.10.2013

C ă t r e

Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați vă face cunoscut că, în data de 06 NOV.2013, ora 12.30, în Sala Senatului UDJG, Str. Domnească 47, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată: **”MATERIALE HIBRIDE NANOSTRUCTURATE DIELECTRICE CU APLICAȚII ÎN ELECTRONICĂ”**, elaborată de doamna/domnul **VĂLCU ELENA-EMANUELA (HERBEI)**, în vederea conferirii titlului științific de doctor în domeniul de doctorat **Ingineria materialelor**.

Comisia de doctorat are următoarea componență :

- | | |
|----------------------------------|--|
| 1. Președinte | Prof.univ.dr.ing. Marian BORDEI
Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați |
| 2. Conducător de doctorat | Prof.univ.dr.Viorica-Domnica MUȘAT
Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați |
| 3. Referent oficial | Prof.univ.dr.ing. Horia IOVU
Universitatea POLITEHNICA București |
| 4. Referent oficial | Dr.ing. Michael JANK
Fraunhofer Institute for Integrated Systems and Device
Technology IISB, Erlangen, Germania |
| 5. Referent oficial | Prof.univ.dr.ing. Laurențiu FRANGU
Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați |

Cu această ocazie vă transmitem rezumatul tezei de doctorat, și vă invităm să participați la susținerea publică. În cazul în care doriți să faceți eventuale aprecieri sau observații asupra conținutului lucrării, vă rugăm să le transmiteți în scris pe adresa universității, str. Domnească nr. 47, 800008 Galați, Fax 0236 / 461353, e-mail rectorat@ugal.ro.



Prof. univ. dr. ing. Iulian Daniel BÎRSAN

MULȚUMIRI **Acknowledgements**

Cele mai sincere mulțumiri și profundă recunoștință doamnei profesor univ. dr. chim. Viorica-Domnica Mușat, coordonatorul științific al acestei lucrări, pentru încrederea acordată de a mă fi acceptat ca doctorand al Domniei sale, pentru profesionalismul, exigența, corectitudinea și îndrumarea competentă acordată pe parcursul elaborării tezei și, totodată, pentru contribuția la formarea mea științifică, căreia îi port o deosebită recunoștință și respect. Sub îndrumarea sa a fost posibilă realizarea acestei lucrări, datorită cunoștințelor, sugestiilor și încurajărilor oferite până în acest moment, am reușit să intru în lumea materialelor hibride nanostructurate.

Alese cuvinte de mulțumire și deosebită recunoștință domnului dr. ing. Michael Jank, pentru oportunitatea oferită de a aborda problematica proprietăților electrice a materialelor hibride în cadrul Institutului Fraunhofer IISB, din Erlangen, în laboratoarele de sinteză și caracterizare, aflate în subordonarea domniei sale. Totodată doresc să mulțumesc doamnei dr. Susanne Oertel precum și tuturor colaboratorilor din cadrul institutului, care m-au ajutat necondiționat la studiul proprietăților electrice.

Mulțumesc Domnului Dr. Tim Leedham de la Multivalent Ltd UK, pentru că mi-a pus la dispoziție precursorii moleculari utilizați în obținerea filmelor dielectrice și pentru discuții privind comportarea acestora.

Adresez mulțumiri Doamnei Prof. Dr. Ing. Elvira Fortunato și Doamnei Dr Rita Branquinho de la Centrul de cercetare CENIMAT/I3N din cadrul Universității NOVA Lisabona, pentru unele caracterizări ale filmelor dielectrice. Mulțumesc tuturor partenerilor din proiectul FP7-POINTS (Printable Organic-Inorganic Transparent Semiconductor Devices) în realizarea cercetărilor prezentate în teză.

Special words of thanks and gratitude to Ph.D. Eng. Michael Jank, for the opportunity of studying the electrical properties of hybrid materials in the laboratories of IISB Fraunhofer Institute from Erlangen. I wish to thank Ph.D. Susanne Oertel and all persons of the Institute who helped unconditionally for the research of my thesis.

Thanks to Ph.D. Tim Leedham from Multivalent Ltd. UK for providing the molecular precursors and for very useful discussion regarding their behaviour.

Many thanks to Professor Elvira Fortunato and Ph.D. Rita Branquinho from CENIMAT/I3N, NOVA University of Lisbon for same characterisations of the dielectric films and many thanks to the partners from FP7-POINTS for the support in the realisation of this thesis.

Alese mulțumiri Domnului Profesor Dr. Ing. Horia Iovu de la Universitatea POLITEHNICA București și Domnului Profesor Dr. Ing. Frangu Laurențiu de la Universitatea Dunărea de Jos, care mi-au făcut deosebita onoare de a accepta recenzarea acestei lucrări și pentru recomandările făcute în vederea îmbunătățirii ei.

De asemenea, doresc să mulțumesc următoarelor persoane:

- *Conf. Dr. Dinică Rodica care m-a îndrumat și de-a lungul carierei de student, pentru*

toată încrederea pe care mi-a oferit-o, pentru sprijinul și ajutorul acordat, dar și pentru pasiunea insuflată pentru tot ceea ce înseamnă activitatea de cercetare științifică în domeniul chimiei organice.

- Conf. Dr. ing. Gurău Ghoerghe și Conf. Dr. Ing. Dima Dumitru pentru ajutorul și încurajarea acordată de-a lungul perioadei de cercetare, în calitate de membri ai comisiei de îndrumare.

- Sl.dr.ing. Alexandru Petrică pentru ajutorul acordat în realizarea instalației de măsurare a proprietăților electrice ale materialelor hibride, pentru implicarea și ajutorul acordat în realizarea diferitelor experimente în cadrul laboratorului, pentru sfaturile bine intenționate, pentru cunoștințele transmise.

- Prof.Dr.Ing. Frangu Laurențiu, Conf. Dr.Ing. Belea Radu, Sl.dr.ing. Silviu Epure pentru ajutorul acordat la realizarea instalației de măsurare a proprietăților electrice ale materialelor studiate și pentru sfaturile profesionale acordate.

- Prof.Dr.Gheorghieș Constantin și Conf. Dr.Tigău Nicolae, pentru caracterizarea XRD și a proprietăților optice.

Muțumesc tuturor cadrelor didactice și conducerii Departamentului SIM și Facultății de Ingineria Materialelor și a Mediului pentru sprijinul acordat.

Doresc să muțumesc colegilor mei care au format și formează echipa Centrului de Nanostructuri și Materiale Funcționale, Ibănescu Mariana, Panaite Viorel, Nechita Violeta, Ghisman Viorica, Danciu Anca, Diaconu Bogdan și Mazilu Monica care m-au încurajat și m-au sprijinit de fiecare dată necondiționat.

Muțumesc proiectului de cercetare FP7 nr. 263042, Printable Organic-Inorganic Transparent Semiconductor Devices, abreviat POINTS și proiectului CAPACITĂȚI MIII-EU156 pentru a fi membru în echipa de cercetare.

Adresez muțumiri proiectului POSDRU –TOP ACADEMIC-78622 pentru sprijinul financiar acordat .

Nu în ultimul rând, doresc să îmi exprim profundele muțumiri și aleasă recunoștință familiei mele-soțului meu, pentru sprijinul moral necondiționat, pentru imensa răbdare și pentru că mi-a fost alături în tot acest timp și nu în ultimul rând părinților și fratelui meu cărora le muțumesc din suflet pentru ceea ce mi-au oferit și fără de care nu aș fi reușit să finalizez această lucrare.

Galați, Noiembrie 2013

Fiz-Chim Vâlcu (Herbei) Elena Emanuela

INTRODUCERE

Materialele hibride sunt în prezent intens studiate deoarece prezintă un interes deosebit, atât sub aspect științific cât și aplicativ. Materialele hibride au apărut ca o necesitate a dezvoltării tehnologiilor de ultima generație, care necesită materiale din ce în ce mai performante și cu funcții multiple, foarte specializate. Cercetările asupra materialelor hibride au cunoscut o creștere explozivă începând din anii 1980, ele prezentând avantajul că îmbină proprietăți specifice pentru două sau mai multe clase de materiale tradiționale (organice, ceramice, metalice).

Interesul științific este legat în special de înțelegerea modului de formare a legăturilor și tipul de interacții dintre componenta organică și anorganică și efectul acestora asupra proprietăților noului material format. Din punct de vedere aplicativ, materialele hibride nanostructurate dielectrice prezintă un interes deosebit pentru electronica transparentă și flexibilă, ca și componentă de bază în structura diferitor tipuri de tranzistori. Acestea reprezintă o clasă de materiale multifuncționale care îmbină proprietăți caracteristice componentei organice (flexibilitate, transparentă), cu proprietăți datorate componentei anorganice (rezistență mecanică excelentă, duritate, stabilitate termică, constantă dielectrică ridicată).

În această lucrare au fost obținute și studiate filme subțiri hibride cu proprietăți dielectrice pe bază de nanoparticule oxidice (SiO_2 , ZrO_2) sau precursori alcoxidici $\text{Ta}(\text{OEt})_5$ în matrice polimerică de PMMA. Tematica tezei se încadrează în tematicile de cercetare ale proiectul FP7, POINTS-Printable Organic-Inorganic Transparent Semiconductor Devices Nr.263042 și Capacitati-MII-EU156-POINTS. Cercetările experimentale prezentate în această teză au fost inițiate și desfășurate în principal în cadrul Centrului de Nanostructuri și Materiale Funcționale (Laboratorul de Nanotehnologii Chimice) din cadrul Facultății de Ingineria Materialelor și a Mediului de la Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați în colaborare cu Departamentul de Electronică și Telecomunicații, Facultatea de Automatică, Calculatoare, Inginerie Electrică și Electronică - UDJG. O parte importantă a studiilor au fost realizate în colaborare cu Catedra de Dispozitive Electronice-Universitatea Friedrich-Alexander (FAU) și Institutul IISB Fraunhofer, Erlangen-Germania, Laboratorul de măsurători electrice, coordonat de domnul Dr.Ing. Michael Jank.

În realizarea acestei teze, autoarea a beneficiat de sprijinul financiar oferit de proiectul POSDRU-Calitatea și continuitatea formării în cadrul ciclului de studii doctorale - TOP ACADEMIC- POSDRU/107/1.5/S/76822.

Obiectivul principal al tezei de doctorat a fost obținerea de noi materiale hibride, sub formă de filme subțiri, cu proprietăți dielectrice adecvate pentru aplicații în electronică în general și în special în dispozitive de tip tranzitor pe bază de filme subțiri. **Obiectivele specifice** au constat în:

- I. Utilizarea precursorilor de tip alcoxidic în obținerea de filme dielectrice oxidice și hibride în matrice de PMMA;
- II. Optimizarea condițiilor de depunere a filmelor polimerice de PMMA;

III. Adaptarea metodei sol-gel în vederea obținerii la temperatură cât mai scăzută (sub 200°C) de filme hibride transparente, omogene și cu constantă dielectrică ridicată, pentru electronica transparentă și flexibilă printată;

IV. Realizarea unei instalații pentru măsurarea caracteristicii I-V și C-V a filmelor subțiri și ultrasubțiri dielectrice.

Metoda sol-gel este una dintre cele mai versatile și utilizate metode chimice din soluție, implementată și la scară industrială pentru anumite aplicații, utilizată în special la obținerea de materiale (filme, pulberi, aerogel etc) oxidice și compozite sau hibride. S-a utilizat metoda sol-gel în sinteza de materiale (filme subțiri) hibride dielectrice deoarece este metoda care permite un control riguros al raportului dintre constituenții organici și anorganici, un control al grosimii filmelor subțiri și ultrasubțiri (au fost obținute filme cu grosimi variind între 50- 500 nm) și în consecință un control al proprietăților dielectrice stabile în timp. Astfel au fost studiate diferite tipuri de materiale plecând inițial de la matricea polimerică în care s-au înglobat nanoparticule și precursori pentru obținerea de materiale hibride dielectrice. Studiile efectuate pe aceste materiale au arătat că prezintă proprietăți dielectrice bune și foarte bune, că sunt stabile în timp și pot fi depuse pe diferite tipuri de substraturi (sticlă, siliciu, polimeri).

Elementele de noutate și originalitate din teza sunt:

- Obținerea de noi materiale hibride nanostructurate dielectrice pe bază de oxizi (SiO_2 , ZrO_2 , Ta_2O_5) și polimeri (PMMA), sub formă de filme subțiri;
- Obținerea de filme hibride dielectrice cu constantă dielectrică ridicată (3-7) la temperaturi sub 200°C, prin modificarea metodei sol-gel adaptabilă la tehnologiile de printare pe substraturi flexibile;
- Obținerea de filme dielectrice cu valori ale pierderilor de curent în domeniul picoamperilor 10^{-13} - 10^{-7} A, pentru aplicații în fabricarea de tranzistori sub forma de filme subțiri (electronica transparentă);
- Adaptarea compoziției chimice a solurilor utilizate la depunerea filmelor pentru un control riguros al grosimii filmelor în intervalul 50-500 nm, pentru omogenitate morfologică și structurală ridicată, cu proprietăți dielectrice stabile în timp.

Motivația alegerii temei de cercetare

- Domeniul materialelor hibride nanostructurate dielectrice cu aplicații în electronică fac parte din **domeniul** emergent al **electronicii transparente flexibile printabile**.
- Materialele hibride studiate la scară nanometrică cu proprietăți dielectrice sunt și vor fi componente de bază în tranzistoare pe bază de filme subțiri (TFT-thin film transistor) utilizate în electronica transparentă și flexibilă.
- Metoda sol-gel este extrem de versatilă și permite, mai mult ca orice metoda chimică, prin modificări adecvate obținerea de materiale noi, din punct de vedere al compoziției chimice și din punct de vedere structural, printr-un control la scară moleculară, prin introducerea de noi funcțiuni;
- Efectuarea de studii și cercetări în acest domeniu științific și tehnic de vârf mi-a adus un mare câștig din punct de vedere profesional.

Teza de doctorat este structurată în șapte capitole, astfel:

Capitolul I, intitulat "**Stadiul actual privind utilizarea filmelor hibride dielectrice în electronică**", cuprinde stadiul actual reflectat în literatura de

specialitate referitor la tipurile de oxizi și polimeri dielectrici utilizați pentru obținerea materialelor hibridelor de tip organic-anorganic prin metoda sol-gel, structura, morfologia și proprietățile acestor materiale, în strânsă legătură cu aplicațiile în diferite dispozitive electrice și electronice.

Capitolul II, intitulat "**Metodologia cercetării**", deschide partea experimentală de contribuții proprii a tezei de doctorat. În acest capitol este prezentat protocolul de lucru experimental pentru sinteza de materiale hibride pe bază de nanoparticule sau precursori alcoxidici, înglobate în matricea polimerică. Metodele utilizate pentru caracterizarea materialelor obținute au fost microscopia electronică de baleiaj (SEM), microscopia de forță atomică (AFM), difracția de raze X (XRD), spectroscopia IR cu transformată Fourier (FTIR), analiza termogravimetrică (TG-DTG) combinată cu calorimetria diferențială (DSC) și analiza Gram Schmidt (GS). Proprietățile dielectrice au fost analizate în structuri de tip Metal-Isolator-Metal (MIM) utilizând echipamente Agilent E4980 precision LCR Meter și Agilent 4156 Precision Semiconductor Parameter Analyzer de la Institutul Fraunhofer IISB, din Erlangen, Germania și instalația "Picoammeter", realizată în Laboratorul de Nanotehnologii Chimice din cadrul Centrului de cercetare CNMF-UDJG.

Capitolul III, intitulat "**Contribuții privind obținerea unor oxizi dielectrici din precursori alcoxidici**", cuprinde rezultatele experimentale asupra formării oxizilor dielectrici prin descompunerea termică a precursorilor de oxizi de siliciu, aluminiu, hafniu sau tantal, utilizând analiza simultană TGA-DSC-GS-FTIR, microscopie optică și difracția de raze X. Se prezintă mecanismul propus pentru descompunerea precursorilor studiați.

Capitolul IV, intitulat "**Contribuții privind obținerea unor filme dielectrice de PMMA**", prezintă un studiu asupra obținerii filmelor de polimetacrilat de metil, ca etapă inițială în obținerea de filme hibride în matrice de PMMA. Se prezintă proprietățile dielectrice ale filmelor polimerice depuse pe siliciu într-o structură tip sandwich (MIM) cu electrozi de Ta și Al, și influența vitezei de depunere a electrozilor asupra stratului dielectric.

Capitolul V, intitulat "**Contribuții privind obținerea unor filme dielectrice hibride cu nanoparticule oxidice**", include aspecte privind obținerea de filme hibride pe bază de nanoparticule de SiO_2 și ZrO_2 în matrice PMMA, morfologia, structura și proprietățile electrice ale acestor filme.

Capitolul VI, intitulat "**Contribuții privind obținerea unor filme hibride Ta_2O_5 -PMMA utilizând precursori alcoxidici**", prezintă rezultatele studiului privind obținerea de filme hibride pe bază de alcoxizi organici (etoxid de tantal) și matrice polimerică (PMMA) depuse pe substrat de siliciu în structură MIM. S-au studiat structura și stabilitatea termică a solurilor utilizate la depunerea filmelor. Proprietățile dielectrice ale filmelor depuse pe substrat de siliciu în structură MIM au fost studiate pe baza curbele I-U și C-U.

Capitolul VII, intitulat "**Concluzii generale. Contribuții personale. Studii de perspectivă**", cuprind alături de cele mai importante concluzii ale cercetărilor proprii efectuate în cadrul stagiului doctoral, o scurtă evidențiere a contribuțiilor originale ale tezei, lista lucrărilor publicate și prezentate și direcții de continuare a studiilor întreprinse de autor în acest domeniu.

INTRODUCTION

Hybrid materials are currently intensively studied because it presents both scientific and applicative interest. The scientific interest is mainly related to understanding the types of interactions between organic and inorganic component and the effect of these interactions on the properties of the new material formed. The applicative interest in hybrid dielectric thin films is mainly related to the new emerging field of transparent flexible and printable electronics. Hybrid nanostructured dielectric materials used for electronics and especially those applicable in structure of different types of transistors represents a new class of multifunctional materials that combine characteristic properties of organic component (flexibility, transparency) with properties of inorganic component (excellent strength, toughness, thermal stability, high dielectric constant).

In this paper were obtained and investigated hybrid thin films with dielectric properties based on SiO_2 and ZrO_2 nanoparticles and based on and tantalum ethoxide precursor in PMMA polymer matrix.

The topics of these thesis are included in the research topics of FP7 project POINTS, Printable Transparent Organic-Inorganic Semiconductor Devices Nr.263042 and CAPACITATI M III-EU156-POINTS. Experimental research presented in this thesis was initiated and carried out mainly in the research Center for Nanostructures and Functional Materials (Laboratory of Chemical Nanotechnology), Faculty of Materials and Environmental in collaboration with the Department of Electronics from the University of "Dunărea de Jos" of Galați. An important part of the studies presented in the thesis have been accomplished at and in collaboration with the Department of Electronic Devices, Friedrich-Alexander University (FAU) and Laboratory for electrical measurements from IISB Fraunhofer Institute, Erlangen, Germany coordinated by senior reseracher Ph.D Michael Jank, during the research stage accomplished by the author of these thesis in the period 15th of May -15th of December 2012 and during other collaboration in the frame of POINTS project.

For the elaboration of this thesis, the author has received financial support from the project HRD – "Quality and continuity of training in the doctoral cycle"-TOP ACADEMIC - POSDRU/107/1.5/S/76822.

The main objective of the thesis was to obtain new hybrid materials, in the form of thin films, with dielectric properties suitable for applications in electronics in general and especially for devices based on thin film transistor.**The specific objectives** were:

- I. Using alkoxidic precursors for the preparation of oxide and hybrid dielectric films in PMMA matrix;
- II. Optimization of PMMA polymer films deposition, as first step in obtaining hybrid films;
- III. Adapting the classical sol-gel chemistry of alkoxides to obtain at low temperature (below 200°C) hybrid transparent films, adherent to various substrates, homogeneous and characterized by high dielectric constant, to be used in transparent and flexible printable electronics;
- IV. Set-up of a home-made equipment to measure I-V and C-V characteristics of thin and ultrathin dielectric hibrid films.

Sol-gel method is one of the most versatile and used solution-based chemical methods, already implemented at industrial scale for various applications, mainly used for production of oxide, composite and hybrid materials (films, powders, aerogel, etc).

Sol-gel method was used in this work for the synthesis of hybrid dielectric materials (thin films) because it is the most suitable method that allows the control of molar ratio between organic and inorganic constituents, thickness of thin and ultrathin films, and therefore allows the control of dielectric properties and stability over time.

Various kinds of materials, starting with the polymer matrix in which nanoparticles and alkoxide precursors are incorporated to give hybrid organic-inorganic materials with dielectric properties were investigated. Stable sols over the time, that can be deposited as thin films on different substrates as glass, silicon, polymers were prepared. Most of the obtained hybrid films shown good and very good dielectric properties.

The novelty and originality of the thesis consist on:

- Obtaining new hybrid nanostructured dielectric materials as thin and ultrathin films;
- Modification of sol-gel method to obtain ultrathin hybrid dielectric films with high structure homogeneity and good dielectric properties at temperature below 200°C suitable for printable electronics;
- Obtaining thin films with low current leakage values, in picoampers domain for thin films transistors applications;
- Using sol-gel modified method allowed us to tightly control the ratio of organic - inorganic ;

Constituents to obtain films with thicknesses in the range 50-500 nm and high morphological and structural homogeneity, and very good dielectric properties, stable over time.

Motivation for choosing the thesis's research topic

- Nanostructured dielectric hybrid materials are key component in thin film based transistors (thin-film transistor TFT) used in the emerging field of transparent flexible printable electronics;
- Sol-gel method is very versatile method and allows, more than any other chemical method, by appropriate changes controlled at molecular scale, to obtain new materials from chemical and structural point of view and to create new properties for new functions;
- The studies and research done in the top scientific and technical field of materials for transparent electronics brought me great gain in my professional background.

The thesis is structured in seven chapters as follows:

Chapter 1, named "Current status on the use of hybrid dielectric films in electronics", includes current state of the data in the literature on types of oxides and polymer dielectrics used to obtain hybrid organic - inorganic, obtaining methods for hybrid materials (sol-gel), study of physical, chemical, electrical, structural and morphological properties for hybrid materials obtained and applications in various electrical and electronic structures.

Chapter II, named "Research Methodology" presents experimental work protocol part of the thesis. This chapter presents experimental work protocol for the synthesis of hybrid materials based on nanoparticles, alkoxide precursors, embedded in the organic polymers. The obtained sols and thin films were characterized using the following analytical techniques: scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) atomic force microscopy (AFM), X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TG - DTG) combined with differential scanning calorimetry (DSC) and analysis of Gram Schmidt (GS). Dielectric properties were analyzed in metal-insulator-metal (MIM) structure based on I-V and C-U curves measurement. These measurements were done mainly at IISB Frunhofer Institute Laboratories, using Agilent E4980 Precision LCR Meter equipment and Agilent 4156 IU Precision Semiconductor Parameter Analyzer. In the last part of the research activity, I-V measurements were made also using the new home-made equipment "Picoammeters", set-up at Chemical Nanotechnology Laboratory from CNMF-UDJG.

Chapter III, named "Contribution on dielectric oxides and alkoxydic precursors preparation", includes experimental results on precursor oxides of silicon, aluminum, hafnium and tantalum that were analyzed using analysis of simultaneous TGA-DSC-GS- FTIR, X-ray diffraction and optical microscopy. Mechanisms for the decomposition of alkoxide precursors used in the preparation of oxide dielectrics are presented.

Chapter IV, named "Contribution to the deposition of PMMA thin films" presents the results on the study on PMMA thin film preparation. The polymer was deposited and thin layer we studied for dielectrics properties in sandwich MIM structure for dielectric properties. The effect of film deposition and post deposition treatment parameters on the dielectric properties is presented.

Chapter V, named "Contribution on preparation of hybrid dielectric films based on oxide nanoparticles" includes aspects of obtaining hybrid films with SiO₂ and ZrO₂ nanoparticles in PMMA polymer matrix. The electrical properties of the films are presented based on I-V and C-V curves were analyzed for the study of dielectric films characterisation.

Chapter VI, named "Contribution on Ta₂O₅-PMMA hybrid films preparation using alkoxydic precursors", includes the preparation of hybrid thin films using tantalum ethoxide and PMMA polymer. Thermal stability issues and structural aspects of the complex hybrid sols used for the film deposition were investigated and presented. The films were deposited on silicon substrate and measured in MIM structure. The dielectric properties of the obtained hybrid films were investigated based on I-U and C-V characteristics.

Chapter VII "General conclusions. Personal contributions. Perspective studies" contains the most important conclusions resulted from research done, the main personal contribution realized during these research and the dissemination of the results in papers published and presented in national and international conferences.

CAPITOLUL 2

METODOLOGIA CERCETĂRII

În acest capitol sunt prezentate detaliile experimentale privind metodele de obținere a solurilor și de depunere a filmelor oxidice și hibride dielectrice pe baza acestor soluri. Sunt de asemenea prezentate metodele și echipamentele utilizate pentru caracterizarea precursorilor moleculari și a solurilor utilizate în realizarea filmelor și pentru caracterizarea morfologică, structurală, optică, electrică și funcțională a filmelor obținute și a unor dispozitive care conțin aceste filme.

2.1 Obținerea solurilor și filmelor subțiri

Pentru obținerea filmelor hibride s-au preparat două tipuri de soluri:

- I. Soluri pe bază de nanoparticule oxidice dielectrice și polimer organic
- II. Soluri pe bază de precursori moleculari și polimer organic

2.1.1 Obținerea solurilor hibride pe bază de nanoparticule oxidice

Soluri hibride pe bază de nanoparticule oxidice de SiO_2 , ZrO_2 , AlOOH și matrice polimerică de PMMA (495k și 950k), în rapoarte molare de 1:1 și 4:1, au fost obținute prin metoda sol-gel modificată. Obținerea materialului hibrid are la bază reacția de condensare dintre grupele OH de pe suprafața nanoparticulelor oxidice și cele ale agentului de funcționalizare.

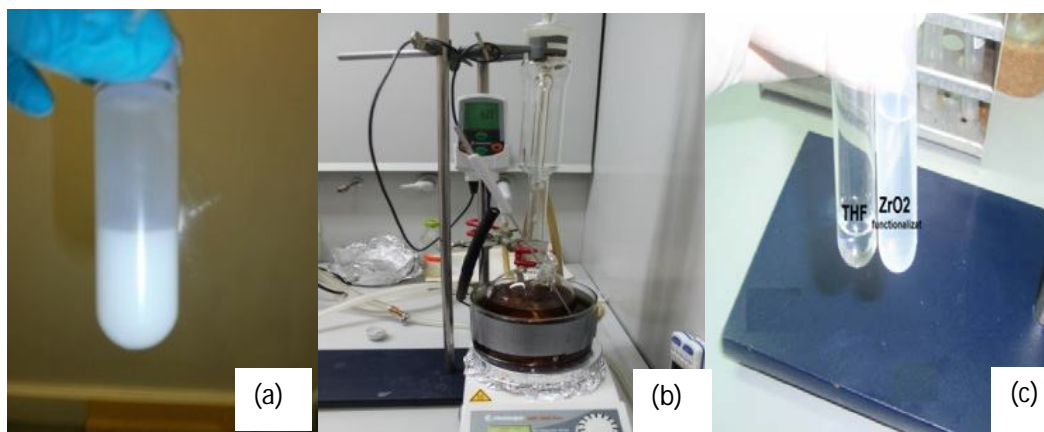


Fig.2.2 (a) Dispersie apoasă de ZrO_2 în apă, (b) Instalație de refluxare pentru funcționalizarea nanoparticulelor, (c) Nanoparticule funcționalizate în solvent

Solurile hibride obținute pe bază de nanoparticule funcționalizate (Fig. 2.4 a-b) au fost utilizate pentru depunerea filmelor subțiri.

2.1.2 Obținerea solurilor hibride pe bază de alcoxi moleculari

Solurile pe bază de precursori moleculari au fost obținute printr-o procedură asemănătoare cu cea pentru obținerea solurilor pe bază de nanoparticule, cu diferența că oxidul metalic a fost generat în situ din precursorul molecular *etoxid de tantal* (Multivalent Ltd UK). S-au preparat filme hibride pe bază de Ta_2O_5 -PMMA, cu rapoarte molare 1:1 și 4:1 (Fig. 2.4 c).

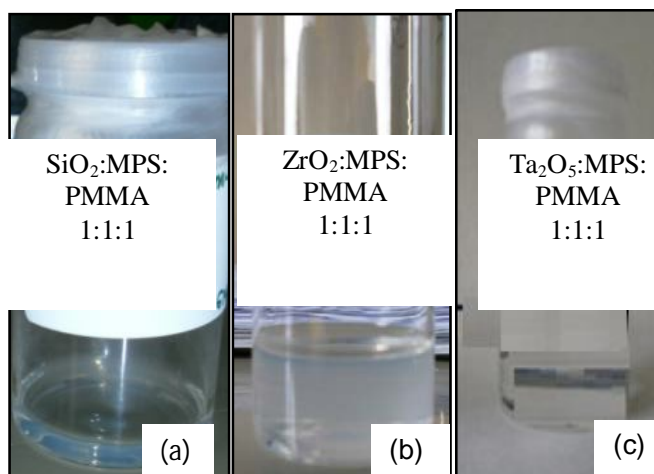


Fig.2.4 Soluripe bază de nanoparticule de SiO_2 (a), ZrO_2 (b) și etoxid de tantal(c)

2.1.3 Depunerea filmelor subțiri

Pregătirea substraturilor. Pentru depunerea și investigarea filmelor s-au utilizat două tipuri de substraturi:

- Substraturi din sticlă Soda Lima Glass de tip lamele microscopice (2x2 cm).
- Substraturi de Siliciu tip *-n* dopate cu POCl_3 , (2x2cm și 2.5x2.5 cm), furnizate de Institutului Fraunhofer IISB din Erlangen, Germania. Substraturile provenite din wafe de siliciu cu diametru de 150 mm dopate *n* (0,01-0,025 Ohm cm) au fost curățate în mai multe etape: spălare cu apă distilată, spălare cu alcool izorpopilic, clătire energetică cu apă distilată, uscare cu azot și uscare pe plită la 120°C .

Depunerea filmelor s-a realizat prin tehnica spin-coating, pe substrate de siliciu și de sticlă Fig 2.7).

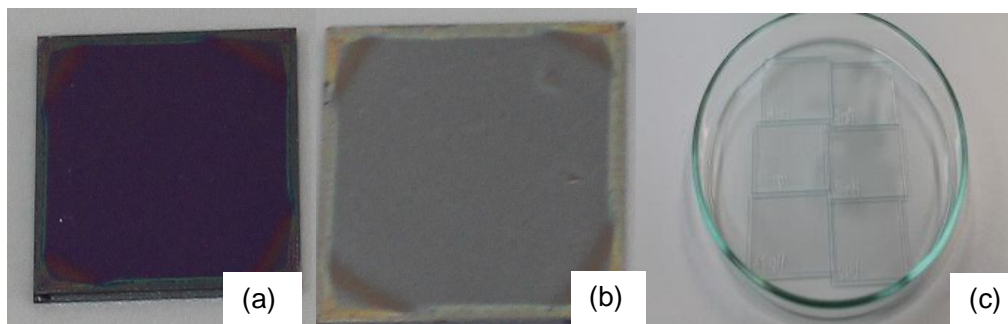


Fig.2.7 (a) Film de Ta_2O_5 -PMMA 1:1 (a), 4:1 (b) depuse pe substrat de siliciu, și filme Ta_2O_5 -PMMA depuse pe substrat de sticlă (c)

2.2 Caracterizarea solurilor

Solurile hibride au fost caracterizate prin metodele termogravimetrică (TGA) și calorimetrie cu scanare diferențială în cadrul Laboratorului de nanotehnologii chimice din CNMF-UDJG (Figurile 2.9- 2.10) și prin metoda de spectroscopie IR cu transformată Fourier (FTIR) la Universitatea Tehnică din Cluj.



Fig.2.9 Echipament mTGA Q5000 IR pentru analiza termogravimetrică(a), detaliu din zona cuptorului (b),

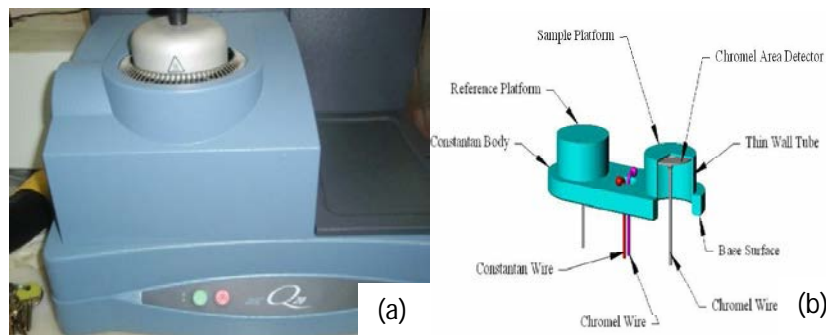


Fig.2.10 Echipament mDSC Q20 pentru calorimetrie cu scanare diferențială (a), detaliu din zona cuptorului T-Zero (b)

2.3 Caracterizarea filmelor subțiri

2.3.1 Caracterizarea morfologică și structurală

Caracterizarea materialelor hibride obținute s-a realizat prin intermediul tehnicilor de analiză morfologică și structurală utilizând microscopia electronică de baleiaj-Sistem EDAX, FEI din UDJ Galați și microscopul electronic de baleiaj cu înaltă rezoluție JEOL JSM-7500F/FAISB Fraunhofer-Erlangen, microscopiade forță atomică (AFM) în cadrul Institutului de Chimie Macromoleculară Petru Poni Iași, microscopia de transmisie electronică (TEM) în cadrul Universității Politehnice București.

2.3.2. Măsurarea proprietăților optice

Spectrele de transmisie optică au fost măsurate în intervalul de lungime de undă 350-1500 nm cu spectrofotometrul UV-VIS Lambda 35 Perkin din UDJ Galați. S-a măsurat absorbția fundamentală corespunzătoare tranziției electronului din banda de valență în banda de conducție și s-au calculat valorile de energie a benzii interzise (E_g).

2.3.3. Măsurarea proprietăților electrice

Pentru determinarea măsurarea proprietăților electrice și determinarea constantei dielectrice, filmele subțiri au fost integrate în structuri sandwich metal/izolator/metal (MIM). Structura MIMa fost realizată pe substrat de siliciu dopat n , pe care a fost depus substrat de tantal de grosime 100 nm prin metoda sputtering, astfel încât siliciul dopat și tantalul să aiba rol de prim electrod. **Etapele înglobării filmului dielectric într-o structură tip MIM**(Fig. 2.13):

- Doparea substratului de Si cu POCl_3 ;
- Depunerea prin Sputtering a stratului de Ta-100nm;
- Depunerea prin spin coating a filmului hybrid (50-500nm) ;
- Stabilizarea termică a filmului;
- Depunerea electrozilor (10 \AA/s) de Al (100-300 nm) pe suprafața filmului dielectric, prin evaporare termică folosind mască de oțel.

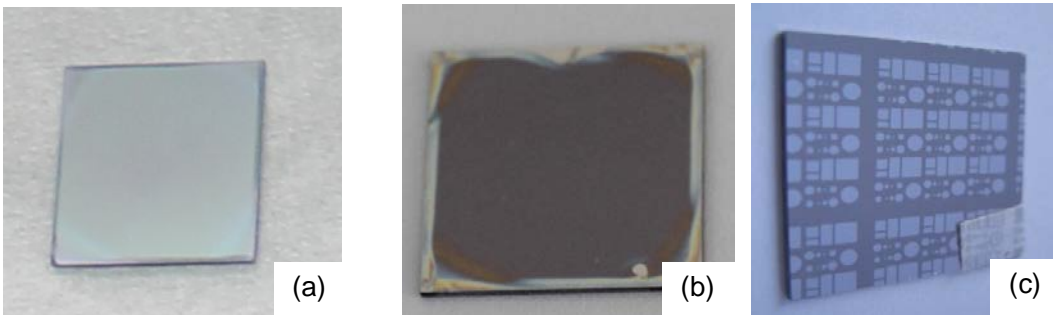
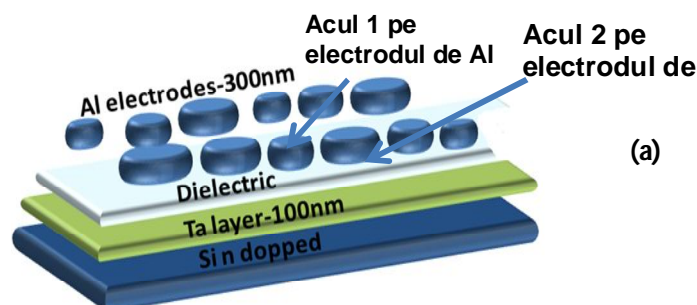


Fig.2.13 Obținerea structurii MIM: substrat de siliciu acoperit cu tantal (a), film de $\text{Ta}(\text{OEt})_5$ -PMMA depus prin spin-coating pe substratul de siliciu (b), electrozi de aluminium de diferite dimensiuni depuși peste filmul hybrid.

Fig 2.15 prezintă o reprezentare schematică în secțiune a unei structuri MIM. Măsurarea proprietăților electrice s-a realizat în două variante:

- I. **Cu două ace între doi electrozi vecini** de aceleași dimensiuni pe suprafața probei Fig.2.15 (a) – însă s-a constatat că străpungerea dielectricului are loc mult mai repede, curbele rezultate sunt foarte zgomotoase, electrozii de aluminium se distrug mult mai rapid, iar tensiunea de străpungere are loc la interval mai mici.
- II. **Cu un singur ac** Fig.2.15 (b) – primul electrod fiind aluminium iar cel de-al doilea fiind format din substratu Si/Ta. În acest caz curbele rezultate sunt lipsite de zgomote, în unele cazuri în funcție de tipul dielectricului existând anumite zgomote, și nu se mai observă străpungeri la intervale mici.



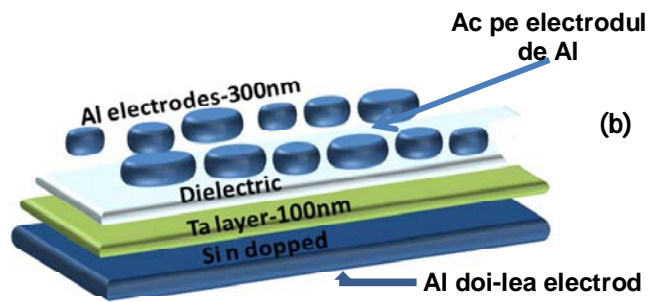


Fig.2.15 Structura MIM în secțiune (a) Structură de măsurare cu două ace – electrozii din aluminiu, (b) structură de măsurare cu un singur ac electrozii din Al și Ta

Pentru a nu distruge electrozii din aluminiu, măsurarea proprietăților electrice s-a realizat cu electrozi din tungsten cu vârful flexibil (Fig.2.15). Modul de măsurare cu un ac respectiv cu două ace este prezentat în Fig. 2.16.

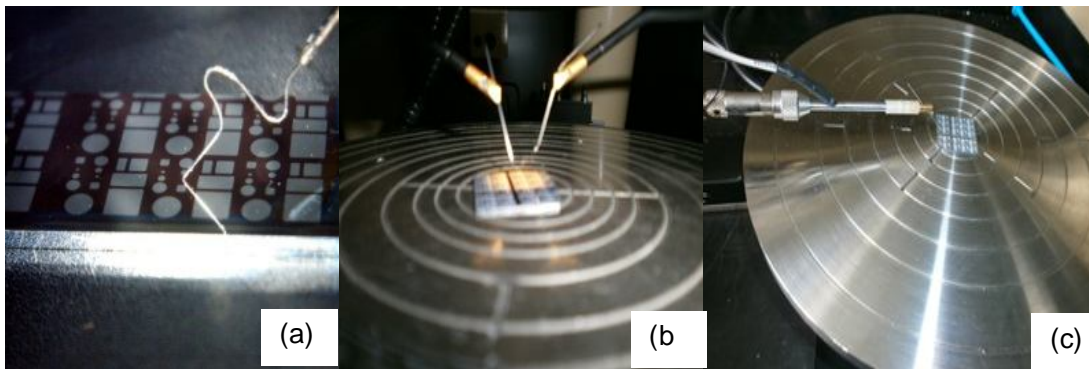


Fig.2.16 Imaginea acului flexibil în contact cu electrodul de aluminiu (cu suprafața cea mai mică) depus pe suprafața filmului hibrid (a). Măsurarea filmelor dielectrice cu două ace (b) și cu un singur ac (c)

Măsurarea caracteristicii I-U în structură MIM la întuneric s-a efectuat cu o instalație Agilent 4156 Precision Semiconductor Parameter Analyzer (Fig. 2.17).

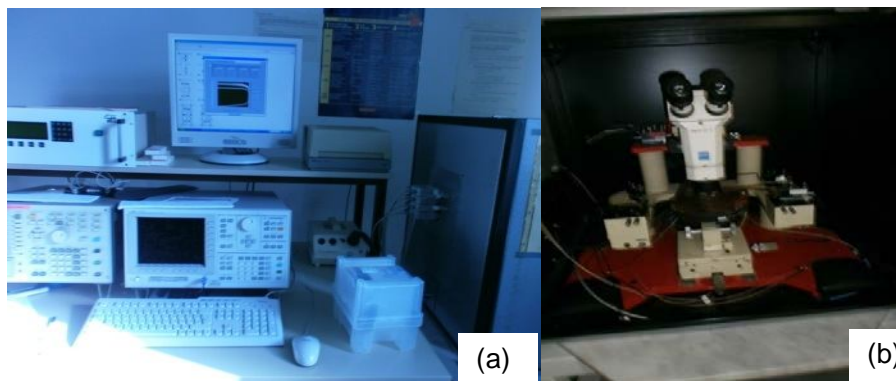


Fig.2.17 Instalația de măsurare a caracteristicii I-U Agilent 4156 Precision Semiconductor Parameter Analyzer (a) și camera aparatului de măsură cu micromanipulatoarele (b).

Măsurarea caracteristicii C-U în structură MIM la întuneric s-a efectuat cu o instalație Agilent 4156 Precision Semiconductor Parameter Analyzer (Fig. 2.18)

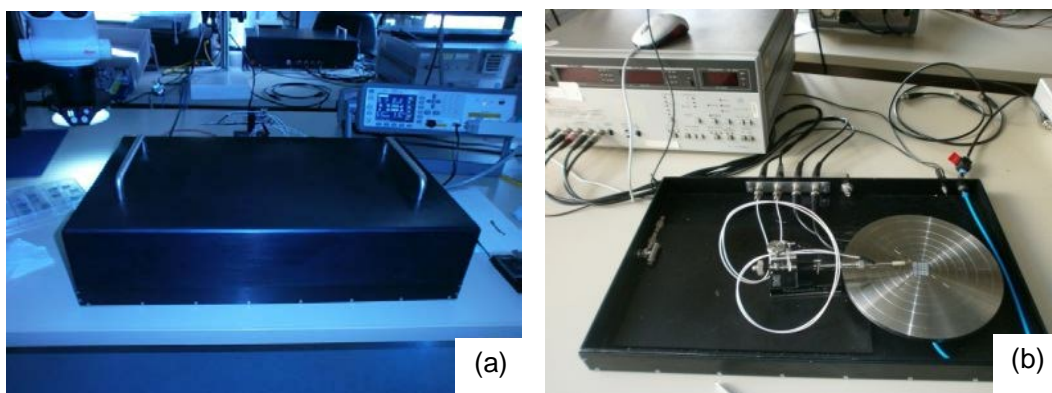


Fig.2.18 Instalația de măsurare a caracteristicii C-U Agilent E4980 A Precision LCR Meter: (a)-camera închisă a probei împcu analizorul și (b) camera aparatului de măsură cu micromanipulatorul.

Măsurarea caracteristicii I-U în structură MIM la întuneric în cadrul laboratorului de Nanotehnologii chimice a centrului CNMF Galați s-a realizat cu instalația *home-made* denumită **“Picoammeter”**. Instalația funcționează pe același principiu ca și Agilent 4156 Precision Semiconductor Parameter Analyzer din cadrul Institutului Fraunhofer. Aparatul de măsură și micromanipulatorul sunt introduse într-o cușcă Faraday pentru eliminarea curenților paraziți. Schema instalației este prezentată în figura 2.20.

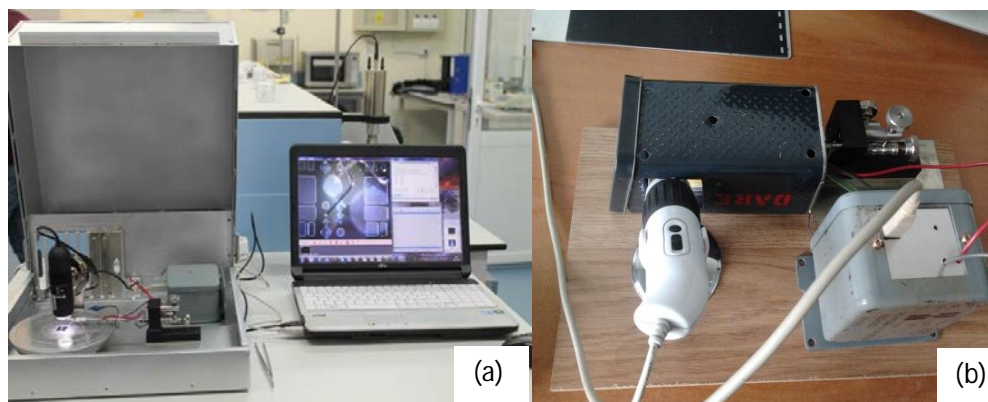


Fig.2.20 Instalația de măsurare a caracteristicii I-U (a) imagine de ansamblu , (b) cutia cu circuitul electric

CAPITOLUL 3

CONTRIBUȚII PRIVIND OBȚINEREA UNOR OXIZI DIELECTRICI DIN PRECURSORI ALKOXIDICI

În acest capitol sunt prezentate rezultatele experimentale ale obținerii oxizilor dielectrici SiO_2 , Al_2O_3 , HfO_2 și Ta_2O_5 prin descompunerea termică a precursorilor moleculari.

3.1 Descompunerea termică a alcoxizilor

Au fost studiați precursori alcoxidici pe bază de siliciu, aluminiu, hafniu și tantal, (furnizați de Multivalent Ltd UK) privind generarea oxizilor corespunzători în atmosferă inertă (azot) și în aer, în intervalul de temperatură 25-600°C prin analize TGA-DSC-GS-FTIR-MS și cu ajutorul aparatului TA Q5000 IR.

3.1.1 Formarea oxidului de siliciu din TTBS

S-a studiat obținerea de oxid de siliciu prin descompunerea termică a precursorului de triterțbutoxisilanol în stare solidă (TTBS-c) și lichidă (TTBS-l), atât în atmosferă inertă cât și în aer uscat, cu o viteză de încălzire de 5K/min. Curbele de decompunere termică a precursorilor TG-DTG și DSC, și analiza de spectrometrie de masă și de infraroșu asupra gazelor rezultate (GS-MS-FTIR) sunt prezentate în Figurile 3.1 și 3.2.

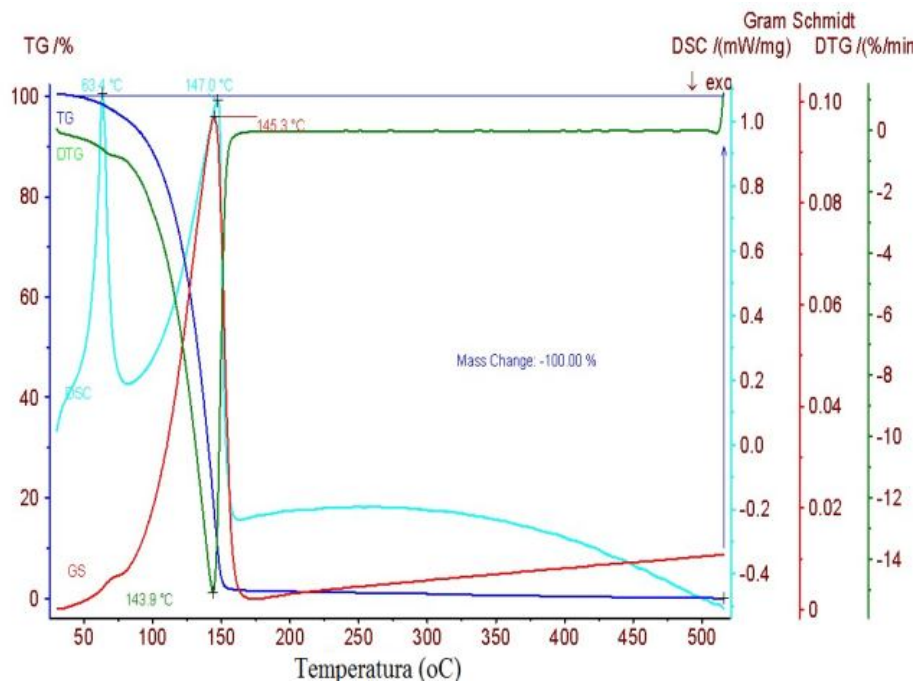


Fig.3.1 Curbele TG-DSC-DTG-GS pentru descompunerea precursorului TTBS-l

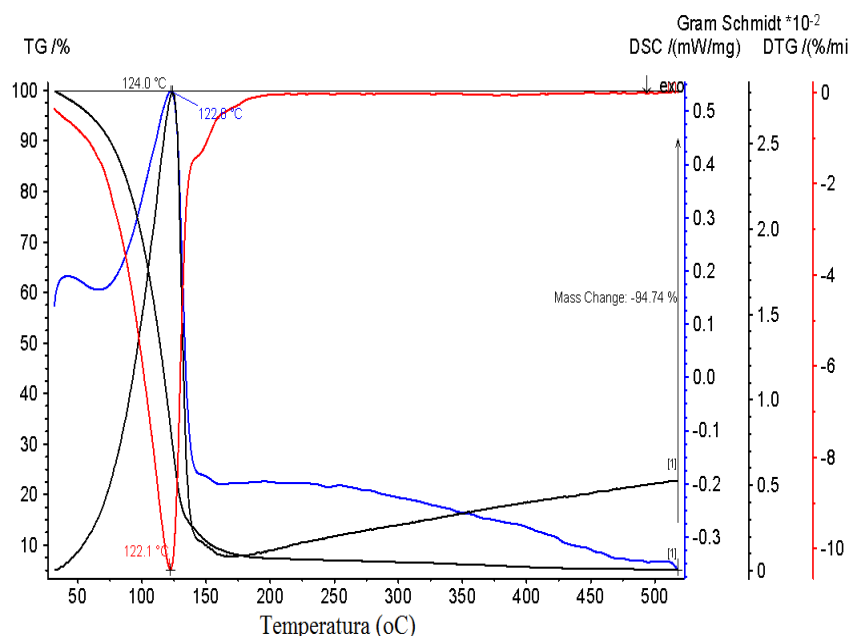


Fig.3.2 Curbele TG-DSC-DTG-GS pentru descompunerea precursorului TTBS-c

Precursorii de TTBS lichid și TTBS solid se descompun în intervalul 40-200 °C. Ambii au pierderi de masă mari; precursorul solid pierde 95% (Fig.3.2) iar cel lichidnu are reziduu (Fig3.1). Ca urmare se recomandă utilizarea lor numai în combinație cu alți compuși.

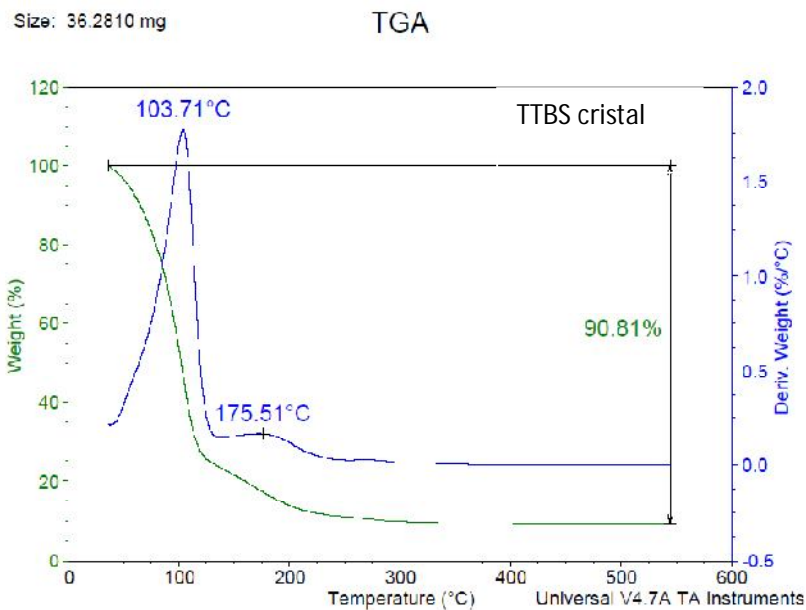


Fig.3.3 Curbele TG-DTG pentru descompunerea precursorului TTBS în aer

În aer pierderea de masă este de 10%(Fig.3.3), descompunerea având loc până la 300 °C, formându-se oxidul de siliciu.

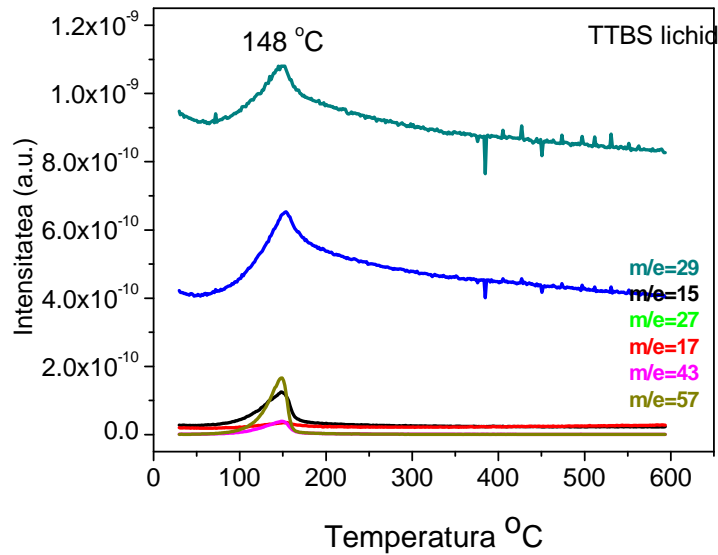


Fig.3.4 Spectre de masă ale gazelor rezultate în urma descompunerii termice a precursorului de TTBS lichid

În figura 3.4 sunt prezentate spectrele de masă ale componentelor volatile rezultate în urma descompunerii termice. Viteza maximă de descompunere este la 147 °C, iar intervalul de pierdere de masă este între 120 și 170°C. În acest interval peak-urile cele mai intense sunt caracteristice radicalilor organici etil, vinil, metil, propil, butil și grupelor hidroxil.

Spectrele de masă ale componentelor volatile rezultate la descompunerea precursorului TTBS lichid ne arată că eliminarea gazelor are loc în intervalul 120-180°C, viteza maximă fiind la 167°C. În acest interval, cele mai importante componente care se elimină sunt etil, vinil, molecule de apă și radicali hidroxil. Se mai elimină și radicali de metil, metilen, propil, butil în procente mai mici.

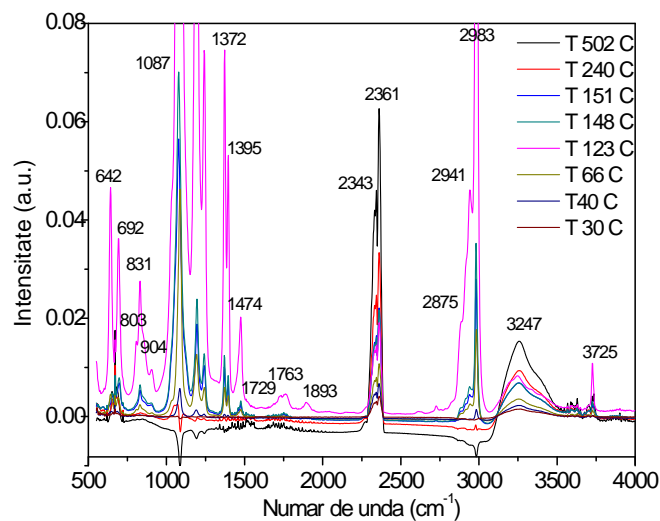


Fig.3.5 Spectre FTIR pentru TTBS lichid suprapuse ale produselor gazoase rezultate la diferite temperaturi: 30, 40, 66, 123, 148, 151,240 și 502°C

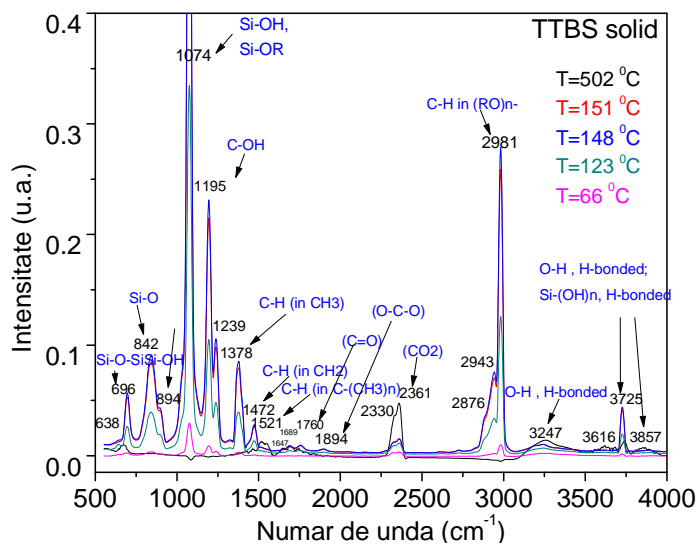


Fig.3.6 Spectre FTIR pentru TTBS cristalin suprapuse ale produselor gazoase rezultate la diferite temperaturi: 66, 123, 148, 151 și 502°C

3.1.2 Formarea oxidului de aluminiu din $Al(TTB)_3$

În Figura 3.8 se prezintă curbele de descompunere termică TG-DTG-DSC pentru precursorul $Al(TTB)_3$.

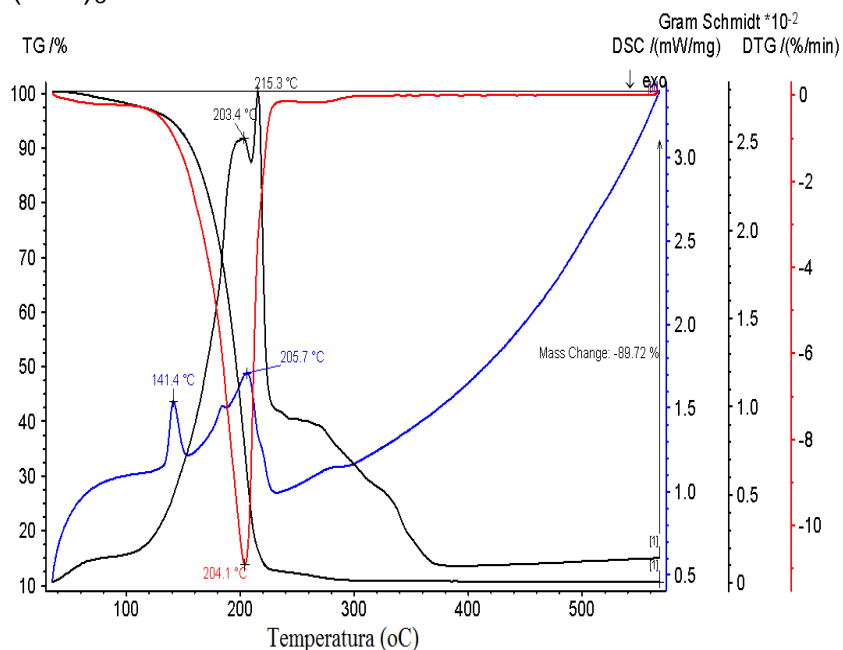


Fig.3.8 Curbele TG-DSC-DTG-GS pentru descompunerea precursorului $Al(TTB)_3$ în azot

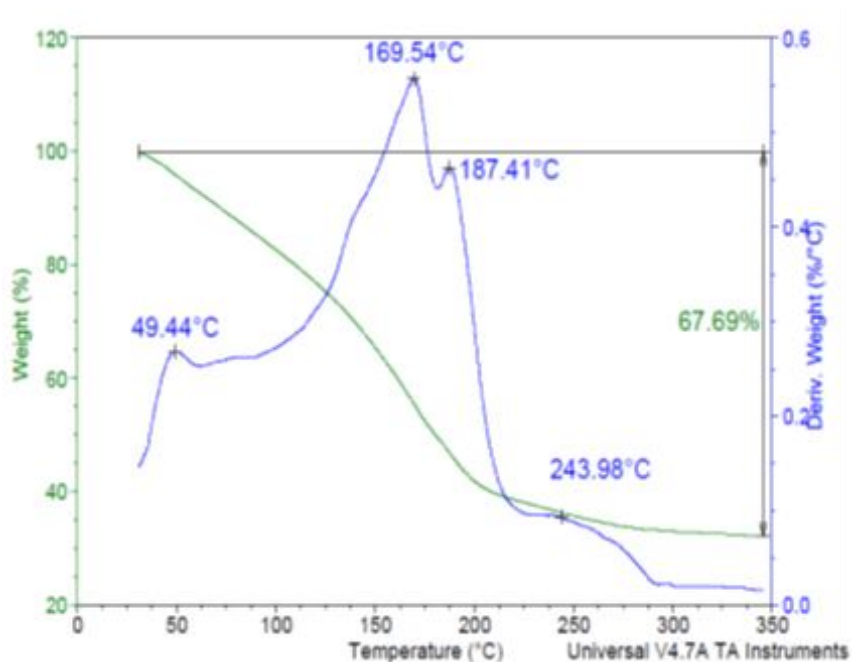


Fig.3.9 Curbele TG-DTG pentru descompunerea precursorului $Al(TTB)_3$ în aer

Din curba TG (Fig 3.8), pierderea de masă a precursorului în atmosferă inertă este de 89%. În aer pierderea de masă este mică de 68%, reziduul rămas fiind de 32%, acest lucru fiind datorat formării oxidului de aluminiu. Procesul de descompunere are loc până la 300 °C.

3.1.4 Formarea oxidului de tantal din $Ta(OEt)_5$

În figura 3.16 este reprezentată descompunerea termică a etoxidului de tantal. Proba a fost analizată atât în atmosferă inertă cât și în aer uscat.

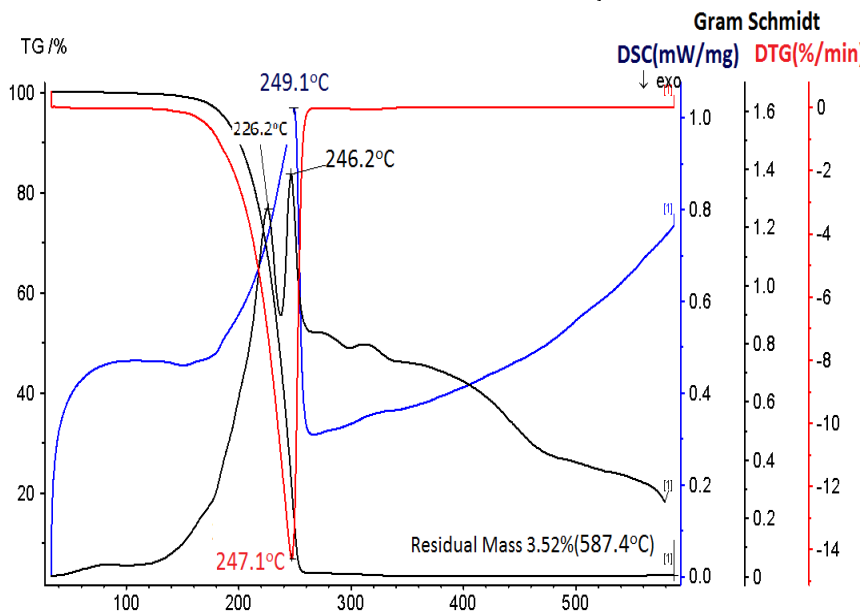


Fig.3.16 Curbele TG-DSC-DTG-GS pentru descompunerea precursorului $Ta(OEt)_5$ în azot

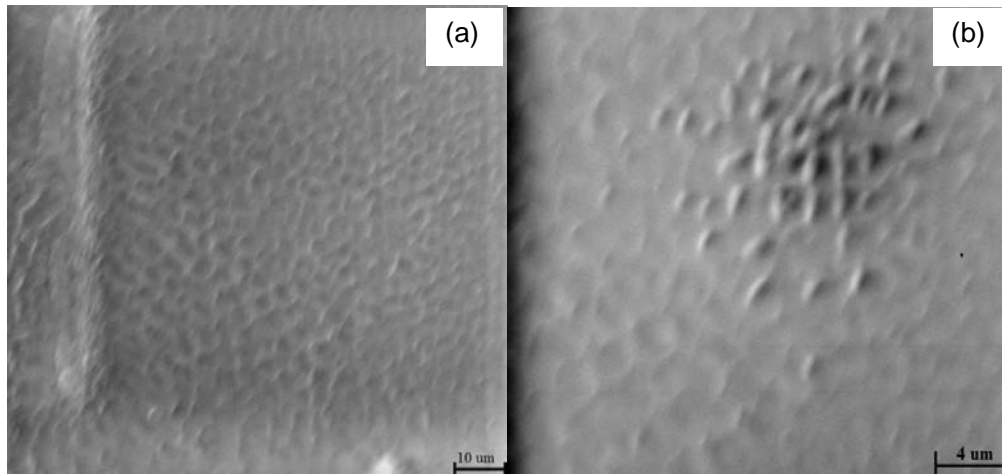


Fig. 4.1 Imagini SEM, pe suprafața stratului de PMMA 950K (a) și detaliu (b)
 Se observă o acoperire uniformă pe întreaga suprafață a substratului. Grosimea filmelor variaza între 500-1000nm. Din imaginile AFM rezultă că rugozitatea filmelor este cuprinsă între 15 și 25 de nm (Fig. 4.2 a și b). Nu există pori. (Fig. 4.3 a, b).

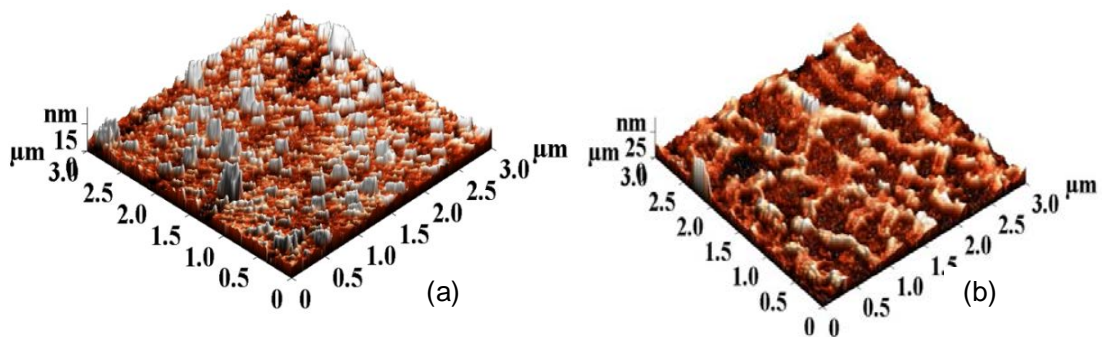


Fig. 4.2 Imagini AFM ale PMMA 950 K zonă centrală (a) și laterală (b) a probei.

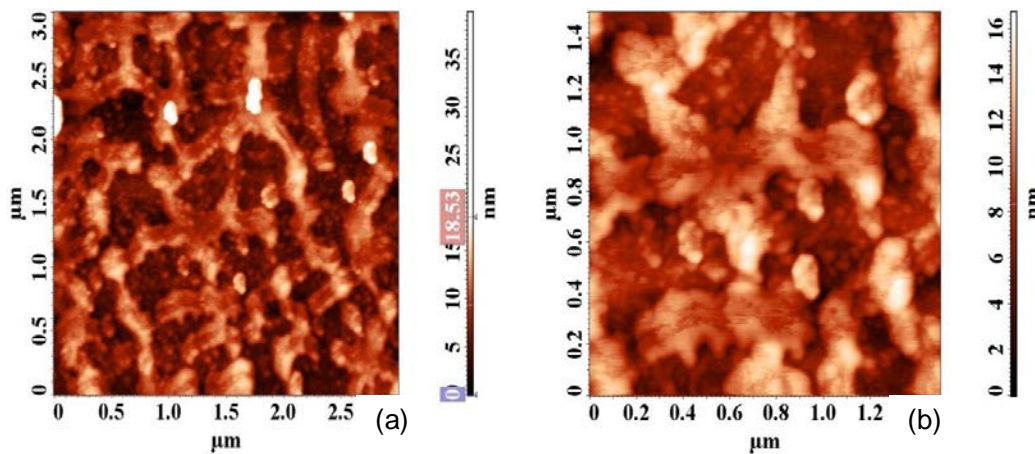


Fig. 4.3 Imagini AFM ale stratului de PMMA 950 K cu diferite rugozități (a), detaliu (b)

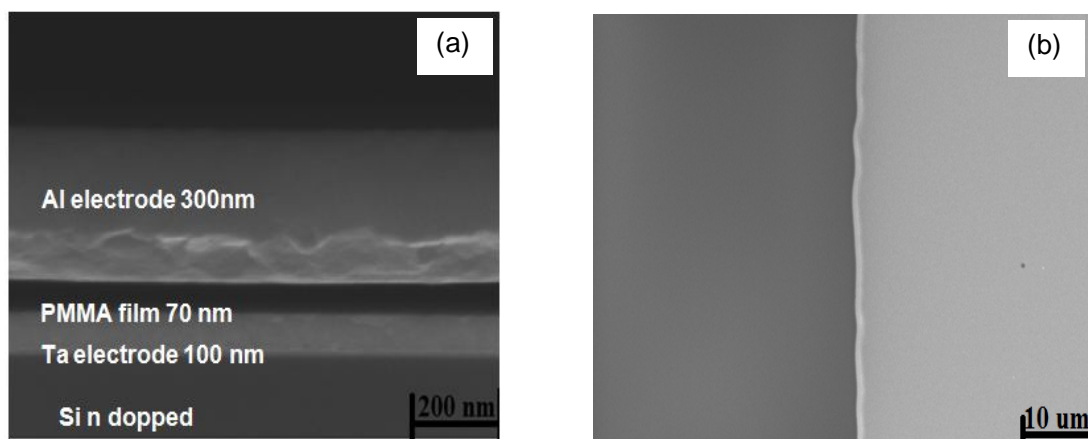


Fig.4.6 Imagini SEM pe suprafața filmului de PMMA (a) și în secțiune (b)

4.3 Proprietăți electrice

Măsurarea proprietăților electrice ale filmelor de PMMA 495 k s-a realizat în cadrul Institutului Fraunhofer IISB, Erlangen, Germania. Pentru analiza acestor filme au fost depuși electrozi de aluminiu prin metoda evaporării termice în diferite condiții:

- 100 nm (10 Å /s)
- 100 nm (5 Å /s)
- 100 nm (5 Å /s și opriri)

Parametrii optimi de depunere ai electrozilor au fost 100 nm (10 Å /s). Curbele I-V și C-V înregistrate au arătat un comportament dielectric bun.

4.3.1 Caracteristica I-U

Caracteristica I-U a filmelor de polimer PMMA 450 K arată un comportament dielectric cu valori ale curenților cuprinse între 10^{-13} și 10^{-9} A pentru un interval al tensiunii cuprins între 0 și ± 5 V. Caracteristica I-U a fost măsurată pe electrozi de aluminiu cu aria $32.17 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2$. Măsurătorile au avut loc pe electrozi cu aceeași arie și în minim 3 puncte ale probei, conform figurii 2.10.

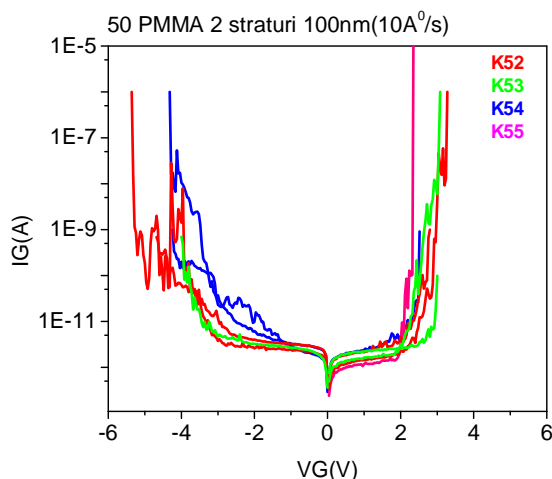


Fig.4.9 Curbe I-U ale filmului de PMMA, cu două straturi măsurate cu electrozi de Al cu grosimea de 100 nm (10 Å/s)

4.3.2 Caracteristica C-U și constanta dielectrică

Măsurătorile de capacitate pentru filmele de PMMA 495 Kindică proprietăți dielectrice foarte bune, cu valoare constantă a capacității dielectrice pe un interval larg de tensiuni aplicate (între -10 și +10 V). Pentru filmele de PMMA depuse într-un singur strat, la măsurătorile de capacitate se observă străpungerea dielectricului. Cel mai probabil, străpungerea s-a datorat grosimii neuniforme a polimerului, sau tehnicii de măsurare (străpungerea prin manipulare neadecvată a acului; electrozii având grosimi foarte mici de 100 nm, există posibilitatea ca străpungerea să aiba loc la atingerea electrodului cu acul).

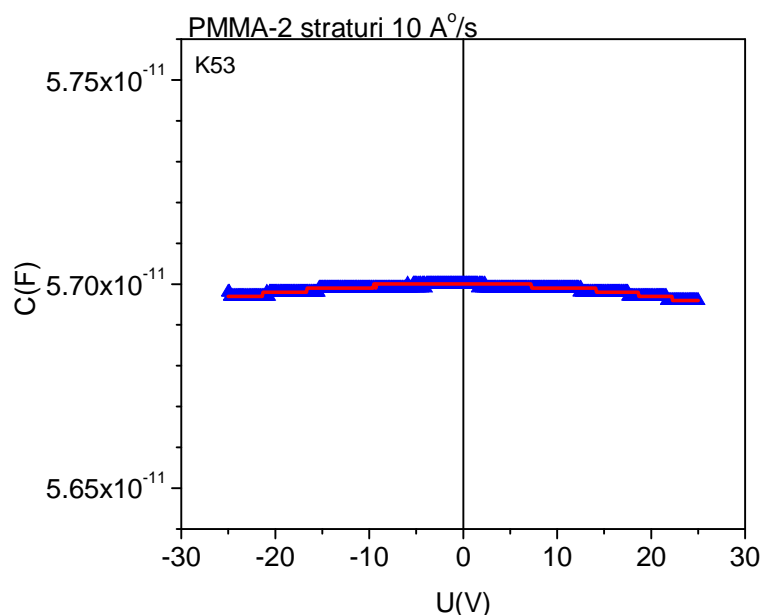


Fig.4.12 Curbe C-U ale filmului de PMMA , două straturi, electrod depus 10 \AA/s

Măsurătorile pe filmele de PMMA cu două straturi s-au putut realiza într-un interval de tensiuni mult mai larg, de la -30 la +30 V, ceea ce arată că probele sunt mult mai omogene, iar străpungerea nu mai are loc.

CAPITOLUL 5

CONTRIBUȚII PRIVIND OBȚINEREA UNOR FILME DIELECTRICE HIBRIDE CU NANOPARTICULE OXIDICE

Acest capitol include rezultate privind obținerea de filme hibride pe bază de nanoparticule comerciale de SiO_2 și ZrO_2 în matrice polimerică de PMMA, în raport molar oxid:polimer de 1:1 și 4:1. Filmele obținute au fost caracterizate din punct de vedere morfologic și structural în vederea corelării cu proprietățile optice și dielectrice.

5.1 Filme SiO₂-PMMA

5.1.1 Caracterizare morfologică și structurală

În Figurile 5.1 și 5.2 se prezintă imaginea filmelor hibride cu nanoparticule de SiO₂ în matrice de PMMA, cu diferite rapoarte molare. Filmele hibride pe bază de SiO₂-PMMA, depuse cu un strat și două straturi au grosimi de aproximativ 250 și respectiv 400 nm. Imaginile SEM pe suprafața filmelor SiO₂-PMMA depuse într-un singur strat (Figurile 5.1 a și 5.2 a) evidențiază un aspect neomogen, discontinuu privind distribuția nanoparticulelor, o rugozitate ridicată a filmului constituit din aglomerate poroase și neuniforme de particule sferice înglobate în masa polimerică. În aceste aglomerate, formate prin înglobarea nanoparticulelor de SiO₂ în polimer organic, se poate distinge forma sferică a nanoparticulelor oxidice inițiale. Rugozitatea conferită de prezența nanoparticulelor afectează și structura electrozilor de aluminiu depuși pe suprafața prin evaporare termică pentru măsurarea proprietăților electrice (Fig. 5.6).

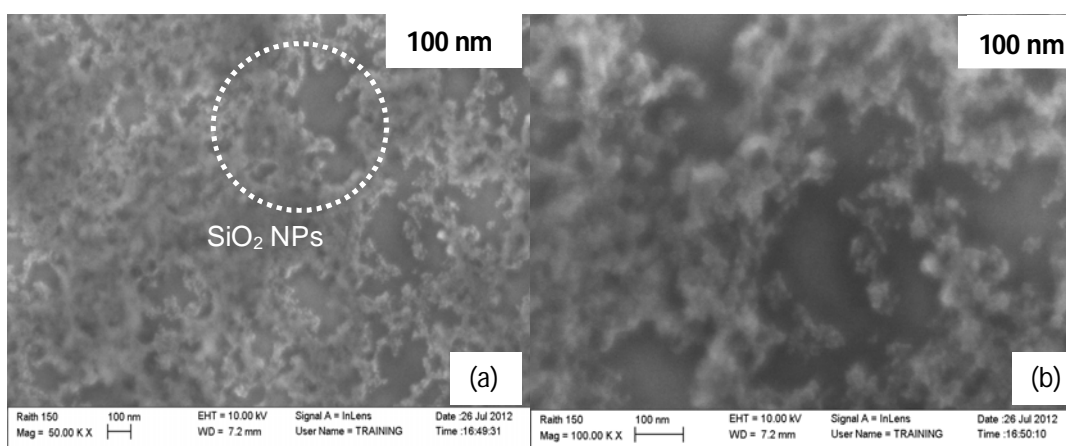


Fig 5.1 Imagini SEM, vedere pe suprafața filmelor SiO₂:PMMA (1:1), un strat, (a) și detaliu (b)

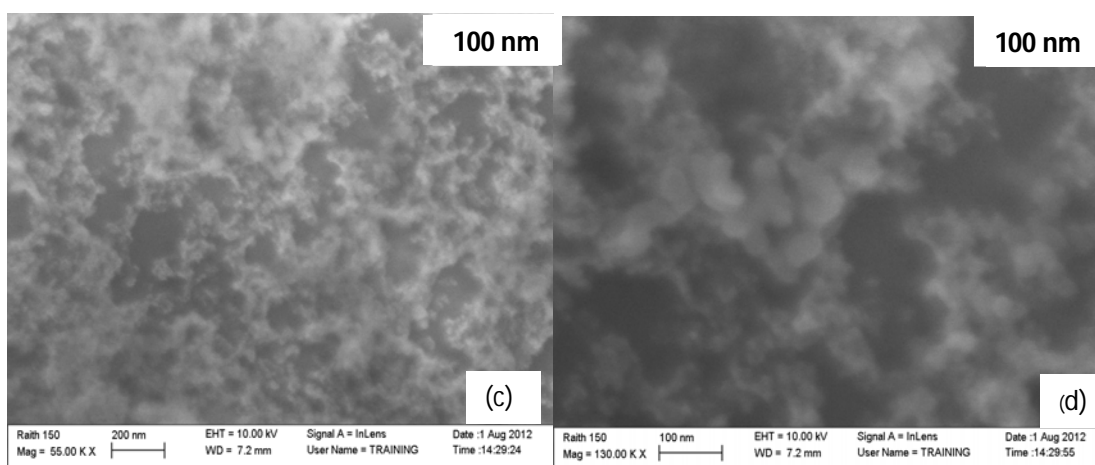


Fig. 5.2. Imagini SEM pe suprafața filmelor SiO₂:PMMA(4:1), un strat, (c) și detaliu (d)

Filmele SiO₂:PMMA depuse cu două straturi, cu raport molar de 1:1 și 4:1, prezintă un grad mai ridicat de acoperire cu nanoparticule oxidice a suprafeței

substratului. Creșterea concentrației de nanoparticule a determinat însă creșterea porozității și neuniformității grosimii filmului (Fig.5.5).

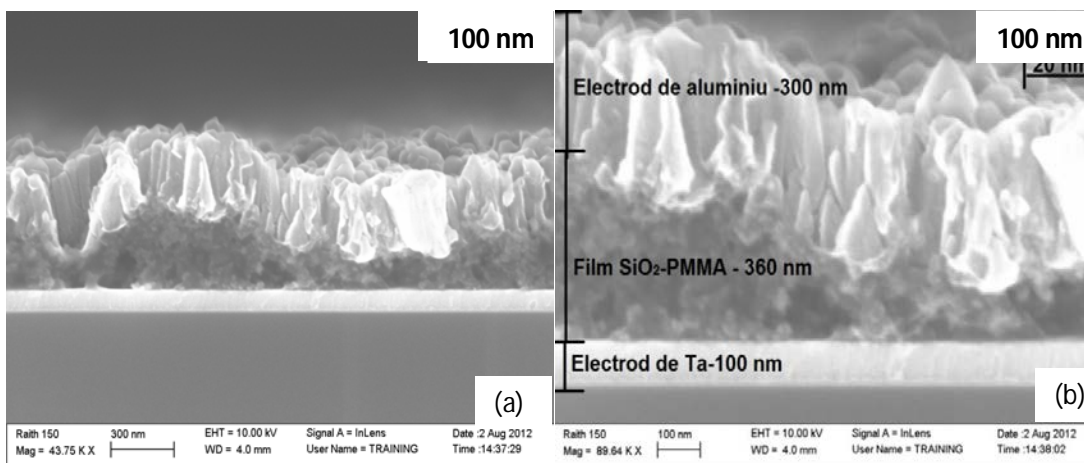


Fig. 5.5. Imagine SEM în secțiunea filmului SiO₂:PMMA (4:1), 2 straturi, (a) și detaliu (b)

5.1.2 Caracterizarea I-U

Au fost investigate proprietățile electrice ale filmelor cu un strat (aprox. 250 nm) și două straturi (400 nm), depuse pe substrat de siliciu dopat-*n* și acoperit cu un film de Ta (100nm), într-o structură de tip metal/izolator/metal (MIM), în care primul electrod este filmul de tantal iar cel de al doilea electrod este reprezentat de insulele de Al cu diferite arii cuprinse $2 \cdot 10^{-8}$ și $128 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2$, depuse pe suprafața filmului (Fig. 4.13 cap 4).

(b)

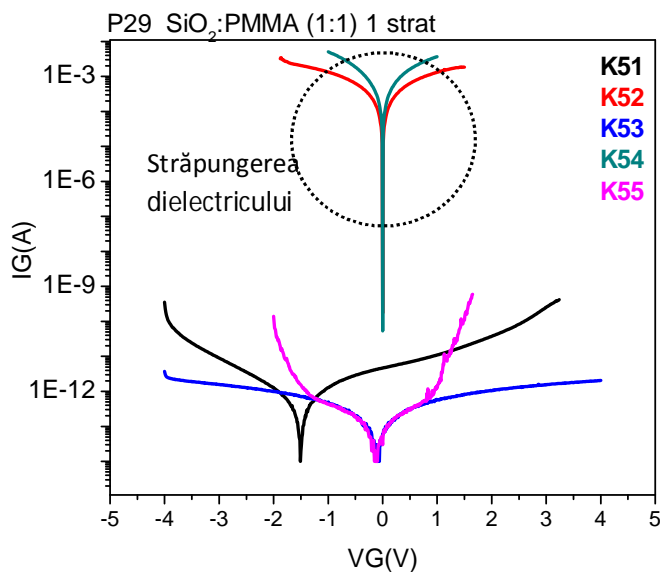


Fig.5.6 Caracteristica volt-amperică a filmelor hibride de SiO₂:PMMA(1:1), cu un strat

5.1.3 Caracteristica C-U și constanta dielectrică

În Figura 5.7 sunt prezentate curbele capacitate-tensiune pentru filmele hibride SiO_2 :PMMA cu raport molar (1:1), depus cu un strat.

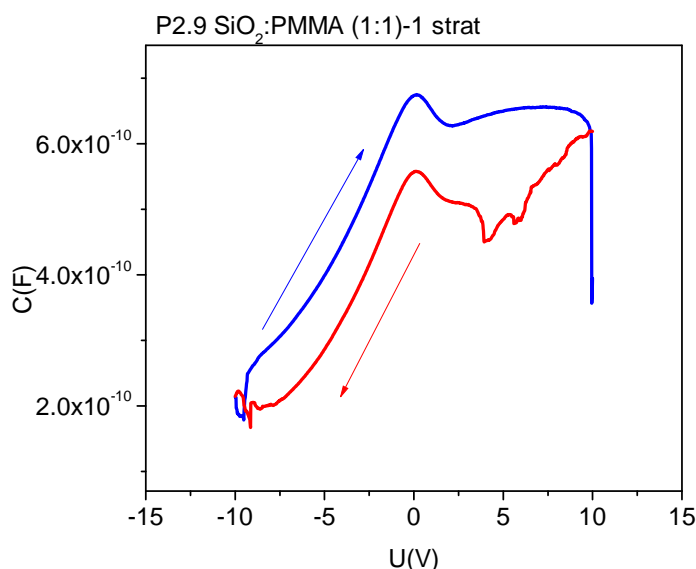


Fig.5.7 Caracteristica capacitate-tensiune a filmelor hibride de SiO_2 :PMMA(1:1), un strat

Din curbele de capacitate se observă că filmele au comportare dielectrică neliniară, în sensul că capacitatea variază în funcție de tensiunea aplicată (Fig 5.7). Astfel, capacitatea are valoare mică la tensiuni negative și în jurul tensiunii de zero și crește foarte rapid la valori pozitive mari ale tensiunii. Această comportare este specifică situației în care moleculele existente în material nu s-au polarizat în prezența câmpului electric, dar se polarizează intens când are loc străpungerea. Prezența unui ciclu de histererezis cu suprafață mică s-ar putea datora și unor străpungeri ale electrodului de către acul cu care s-a efectuat măsurarea.

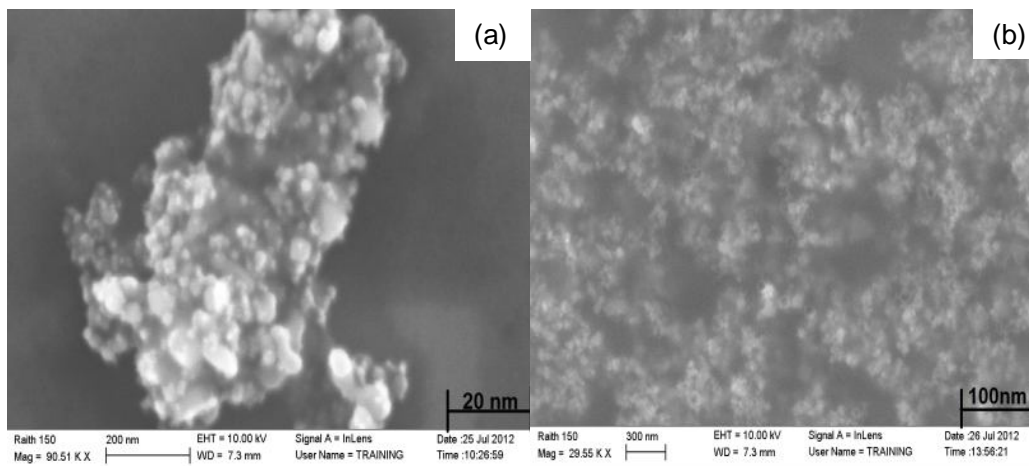
Tabel 5.1 Valorile constantei dielectrice, ϵ_r , pentru filmele hibride SiO_2 -PMMA

Denumirea probei	Raport molar SiO_2 :PMMA/Nr straturi	Grosimea filmului (nm)	Capacitatea , C (F) * 10^{-10} (valoare medie)	ϵ_r
P2.9	(1:1) / 1 strat	170	4.3	1.9
P2.21	(1:1) / 2 straturi	330	4.1	4.7
P2.27	(4:1) / 1 strat	220	3.5	2.3
P2.28	(4:1) / 2 straturi	400	3.2	4.5

5.2 Filme hibride nanocompozite ZrO_2 -PMMA

Au fost investigate din punct de vedere morfologic, structural și dielectric filme pe bază de oxid de zirconiu în matrice polimerică cu raport molar (1:1) și (4:1).

5.2.1 Caracterizare morfologică și structurală



5.9 Imagini SEM pe suprafața filmelor ZrO_2 (a), $ZrO_2:PMMA(1:1)$ (b).

5.2.2 Proprietăți optice

Spectrele de transmisie optică ale filmelor pe bază de oxid de zirconiu și PMMA, măsurate în intervalul de lungime de undă 400-800 nm, sunt prezentate în Figura 5.11. Transmisia optică descrește de la 91% pentru filmul de PMMA la 80% pentru filmul hibrid $ZrO_2:PMMA$ (4:1).

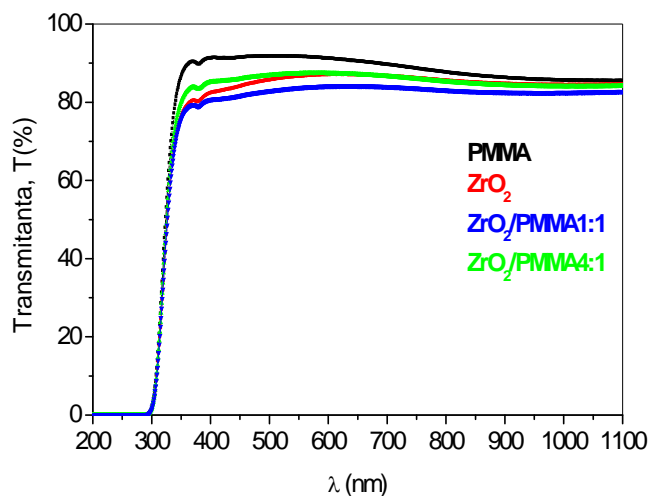


Fig.5.11 Variația transmisiei optice a filmelor de ZrO_2 -PMMA

5.2.3 Caracteristica I-U

Comportarea în câmp electric a filmelor pe bază de nanoparticule de oxid de zirconiu și PMMA, respectiv curbele intensitate-tensiune sunt prezentate în Fig. 5.13.

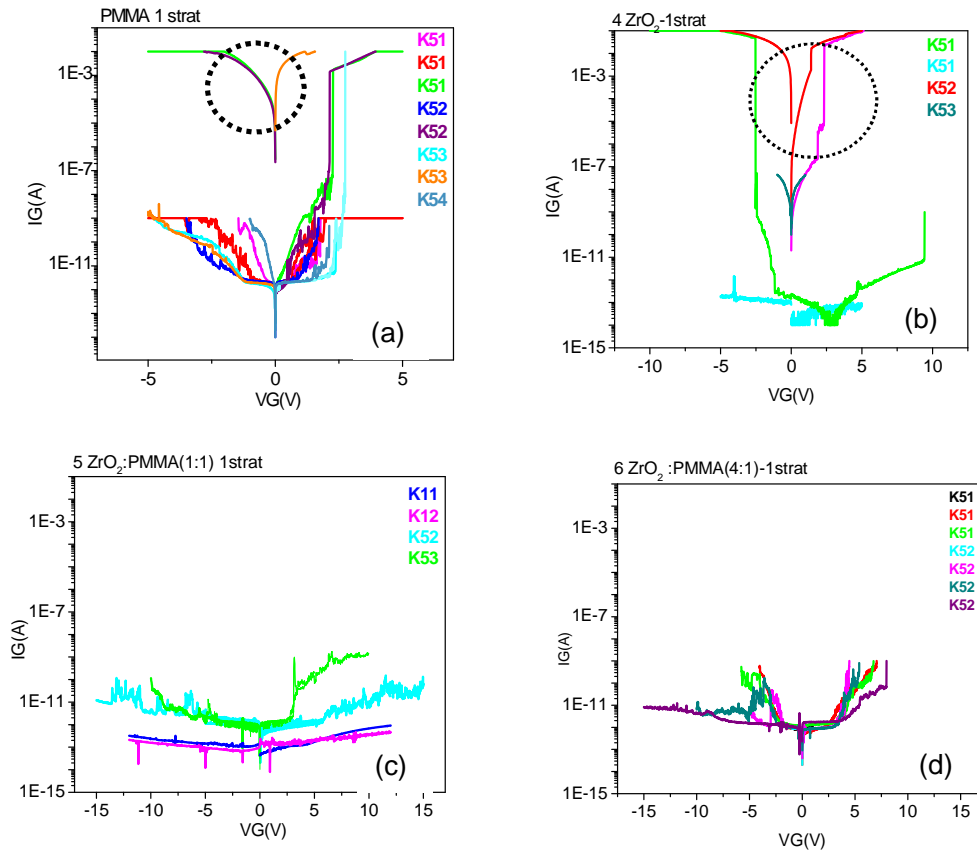


Fig.5.13 Caracteristica volt-amperică a filmelor depuse cu un singur strat: PMMA (a), ZrO_2 (b), $ZrO_2:PMMA(1:1)$, (c) $ZrO_2:PMMA$ (4:1) (d)

5.2.4 Caracteristica C-U și constanta dielectrică

În Figura 5.14 sunt prezentate curbele capacitate-tensiune pentru filmul hibrid ZrO_2 -PMMA cu raport molar (4:1).

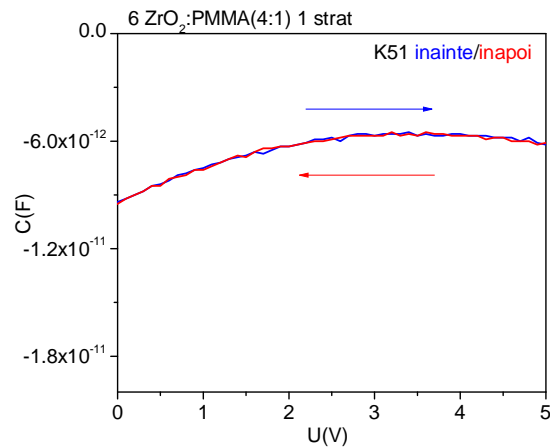


Fig.5.14 Caracteristica capacitate-tensiune a filmelor hibride depuse într-un strat $ZrO_2:PMMA$ (4:1)

Tabel 5.2 Valorile constantei dielectrice, ϵ_r , pentru filmele hibride ZrO_2 -PMMA

Denumirea probei	Raport molar ZrO_2 :PMMA/Nr straturi	Grosimea filmului* (nm)	Capacitatea , C (F) * 10^{-10} (valoare medie)	ϵ_r
P2.9	ZrO_2 , 1 strat	141	6.1	2.97
P2.21	(1:1), 1 strat	200	7.2	5.05
P2.27	(4:1), 1 strat	210	7.4	5.45

Curbele C-V și valorile din Tabelul 5.2 arată îmbunătățire substanțială a proprietăților dielectricea filmelor hibride ZrO_2 :PMMA în raport cu filmul PMMA, constanta dielectrică crește de la aprox 3 la peste 5.

CAPITOLUL 6

CONTRIBUȚII PRIVIND OBTINEREA UNOR FILME HIBRIDE Ta_2O_5 -PMMA UTILIZÂND PRECURSORI ALKOXIDICI

În acest capitol sunt prezentate rezultate privind obținerea de filme hibride pe bază de etoxid de tantal în matrice polimerică. Filmele depuse pe substrat de siliciu în structură MIM au fost caracterizate din punct de vedere morfologic și dielectric prin măsurarea caracteristicilor I-U și C-U. De asemenea, solurile de Ta_2O_5 -PMMA cu concentrația molară 1:1 și 4:1 au fost analizate termogravimetric și cu ajutorul spectroscopiei de infraroșu cu transformata Fourier.

6.1 Caracterizare morfologică și structurală

În Figura 6.1 se prezintă morfologia în secțiune a filmelor pe bază de Ta_2O_5 -PMMA.

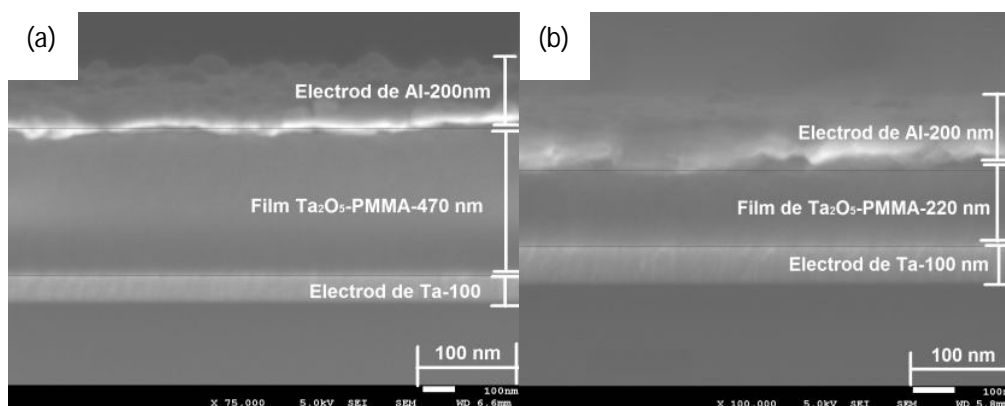


Fig. 6.1 Imagini SEM vedere în secțiune a filmelor Ta_2O_5 :PMMA (4:1) (a) și Ta_2O_5 :PMMA(1:1) (b)

În Figura 6.1 sunt prezentate imaginile de ansamblu pentru filmele hibride Ta_2O_5 -PMMA depuse pe substrat de siliciu prin metoda sol-gel (tehnica centrifugării). Se observă o distribuție omogenă, fără pori. În imaginile în secțiune se poate observa uniformitatea și omogenitatea filmului. Pentru filmul

Ta₂O₅:PMMA(4:1), grosimea este aproximativ de 470 nm, iar în cazul filmelor de Ta₂O₅:PMMA (1:1) grosimea este 220 nm. Grosimea mai mare în cazul concentrației molare de (4:1) se datorează creșterii vâscozității solului la adăugarea unei cantități mai mari de precursor alcoxic.

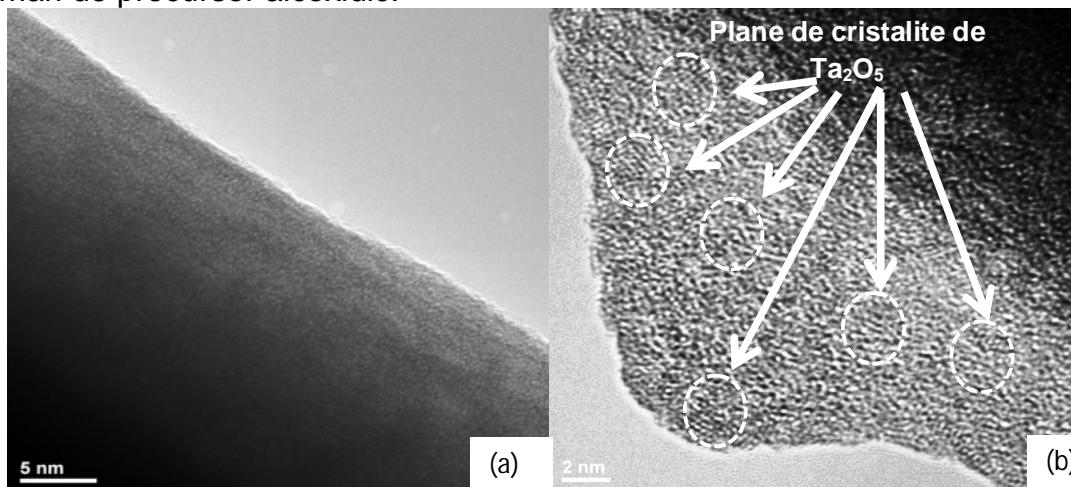
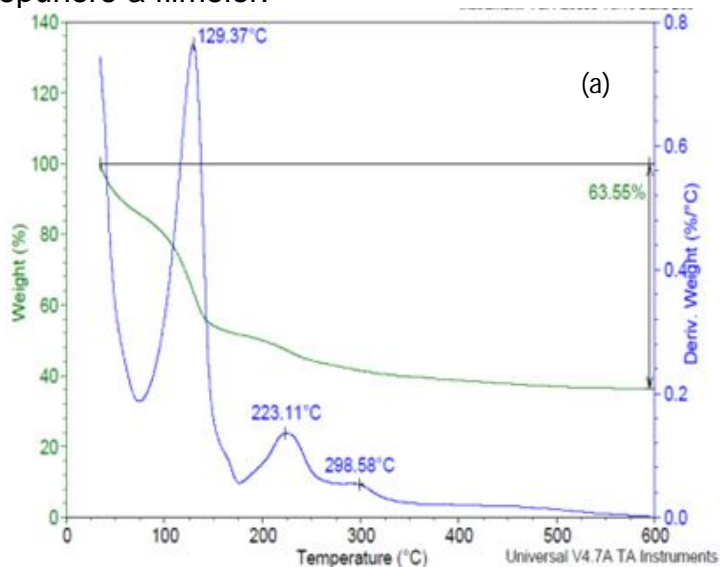


Fig. 6.2. Imagini HR-TEM pentru filmul Ta eth:MMA (4:1) (a), detaliu cu plane de cristelite Ta₂O₅ (b)

Imaginile TEM de rezoluție înaltă (Fig.6.2 a și b) prezintă formarea *in situ* nanocristalitelor de tantalcu dimensiuni medii de 2nm înglobate la scară moleculară, în fază amorfă polimerică.

6.2 Stabilitatea termică a solurilor precursorare

Analiza termogravimetrică a solului de concentrație molară 1:1 a fost realizată în aer de puritate 5.0 și cu o viteză de încălzire de 5K/min. Au fost analizați componenții în sisteme individuale, binare și ternare pentru a putea observa temperaturile la care se produc anumite transformări în vederea stabilirii tratamentului post depunere a filmelor.



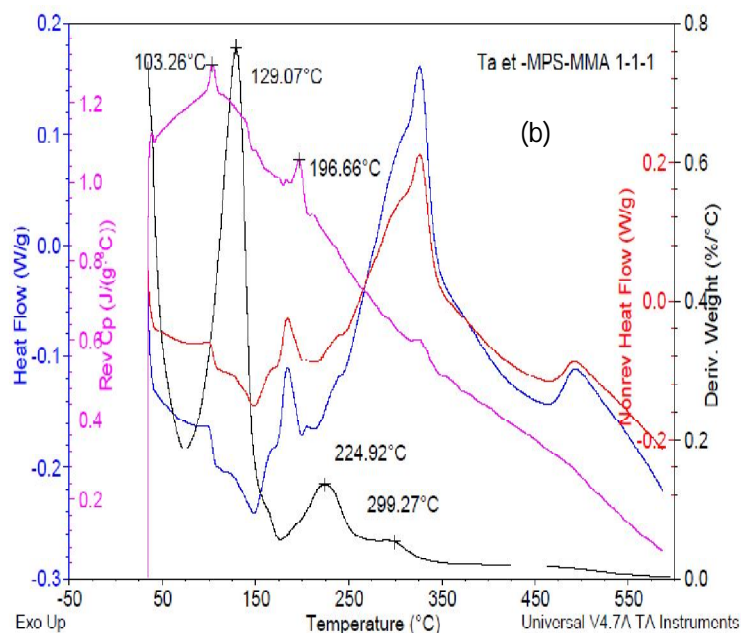


Fig.6.5 Curbe mTG-DTG suprapuse (a) și mDSC (b) pentru sistemul Ta etoxide : MPS:MPS 1:1:1

6.3 Analiza FTIR a solurilor precursorare

Metoda de spectroscopia IR cu transformată Fourier a fost folosită în scopul de a caracteriza structural solurile complexe în vederea obținerii de informații privind modificările acestora în perioada de tratament post-depunere a filmelor.

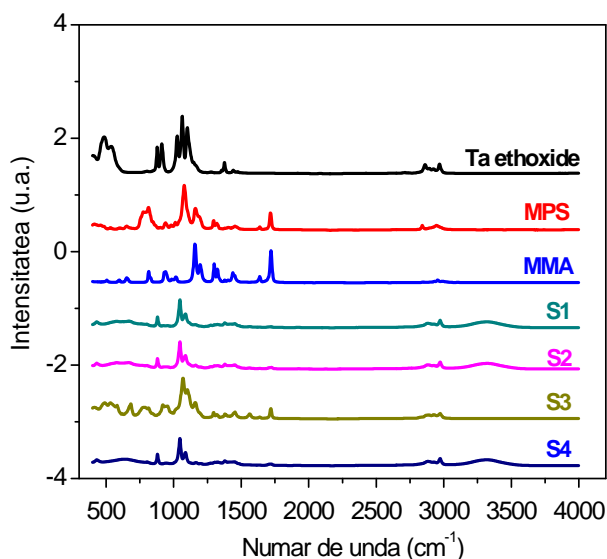


Fig.6.9 Spectre FTIR ale componentelor principali și ai sistemului Taetoxid-MPS-MMA, 400-4000 cm^{-1}

Spectrele FTIR au pus în evidență modificări structurale concludente privind de formarea nanocristalitelor de oxid de tantal prin reacții de policondensare în

timpul tratamentului termic și formarea matricii polimerice amorphe prin reacții de polimerizare în prezența de radiații UV.

6.4 Caracteristica I-U a filmelor hibride Ta₂O₅-PMMA

Au fost investigate proprietățile dielectrice ale filmelor cu un strat, concentrație molară (1:1) cu grosime de 220 nm și (4:1) cu grosime 470 nm, depuse pe substrat de siliciu dopat-*n* și acoperit cu un film de Ta (100nm) în structură MIM. S-au efectuat măsurători în diferite zone ale probei pe electrozi cu aceeași suprafața K5 ($32.17 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2$).

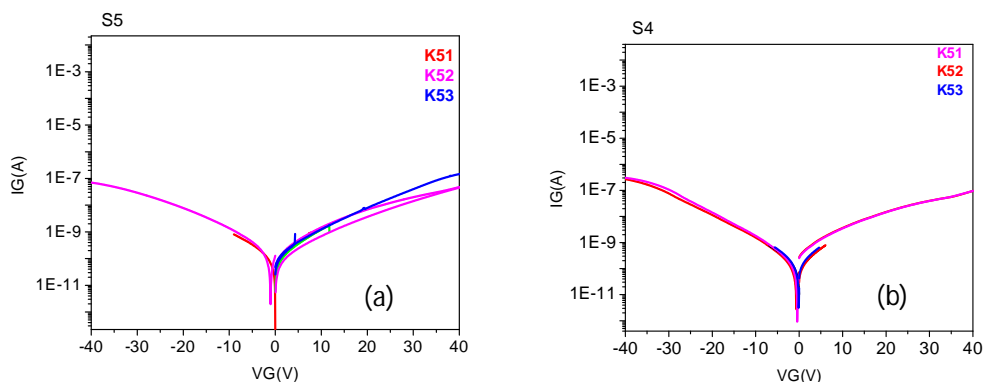


Fig.6.11 Caracteristica volt-amperică a filmelor hibride de Ta₂O₅:PMMA(4:1) (a) și 1:1 (b)

Valorile pierderii de curent sunt cuprinse între 10^{-12} - 10^{-7} A, pentru intervalul de tensiune aplicată de ± 40 V, specific comportamentului de dielectric.

6.5 Caracteristica C-U și constanta dielectrică a filmelor hibride de Ta₂O₅-PMMA

În Figura 6.12 sunt prezentate comparativ curbele capacitate-tensiune pentru filmele hibride Ta₂O₅:PMMA cu rapoarte molare de (1:1) și (4:1), depuse cu un strat.

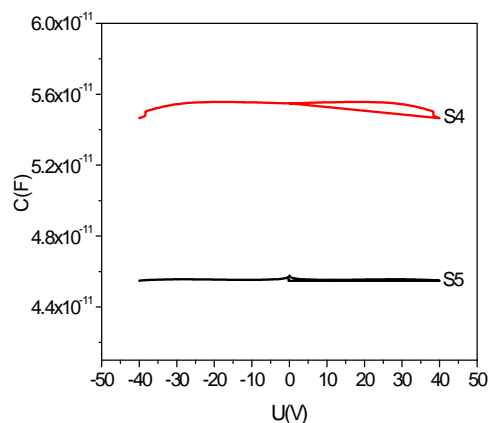


Fig. 6.12 Caracteristica capacitate-tensiune a filmelor hibride de Ta₂O₅:PMMA(1:1) (S4) și (4:1) (S5)

În cazul filmelor pe bază de Ta₂O₅-PMMA, pentru calculul constantei dielectrice s-a luat în considerare o valoare medie a capacității electrice. Valorile calculate ale constantei dielectrice sunt prezentate în tabelul 6.3.

Tabel 6.3. Valorile constantei dielectrice, ϵ_r , pentru filmele hibride Ta₂O₅-PMMA

Denumirea probei	Raport molar Ta ₂ O ₅ -PMMA /Nr straturi	Grosimea filmului (nm)	Capacitatea , C (F) *10 ⁻¹¹ (valoare medie)	ϵ_r
S4	(1:1) /1 strat	220	5.5	4.24
S5	(4:1) / 1 strat	470	4.3	7.50

CAPITOLUL 7

CONCLUZII GENERALE. CONTRIBUȚII PERSONALE. LISTA LUCRĂRILOR. STUDII DE PERSPECTIVĂ

Studiile prezentate în această lucrare fac parte din cercetările întreprinse în cadrul proiectului de cercetare internațională FP7-Printable Organic Inorganic Transparent Semiconductor Devices (POINTS). Această lucrare aduce contribuții la obținerea de noi materiale și structuri hibride sub formă de filme subțiri cu proprietăți dielectrice. Domeniul filmelor subțiri hibride este un domeniu nou, de vârf al materialelor nanostructurate cu aplicații în tehnologia și industria emergentă numită *electronică transparentă și flexibilă*.

7.1 Concluzii generale

• Cu privire la obținerea de oxizi metalici din precursori alcoxidici

- ✚ S-a studiat obținerea oxizilor dielectrici (SiO₂, ZrO₂, Ta₂O₅) prin descompunerea termică a precursorilor alcoxidici terțbutoxisilanol, terțbutoxid de aluminiu, etoxid de hafniu și tantal. Acești precursori au fost furnizați de partenerul Multivalent Ltd din consorțiul POINTS. În acest scop au fost efectuate studii de TGA-DTG-DSC-GS-MS-FTIR.
- ✚ În atmosferă inertă, alcoxizii studiați se descompun în intervalul 122-400°C. Precursorul terțbutoxisilanol și etoxid de tantal au cele mai scăzute temperaturi de descompunere, 175 și respectiv 280 °C
- ✚ Comparativ cu analiza în atmosferă inertă, analiza în aer ne arată că temperaturile de descompunere au valori sub 280 °C
- ✚ Curbele DSC în aer ale probelor analizate indică prezența peak-urilor endoterme și exoterme, care pot fi puse pe seama descompunerii cu

pierdere de masă și formare de reziduu amorf, dar și cristalizării acestor reziduuri cu formare de nanoparticule oxidice.

- ✚ Analizele de spectroscopie de masă indică faptul că toți precursorii pierd aceleași fracțiuni moleculare (etil, metil, vinil, grupe OH, molecule de apă) în timpul descompunerii termice.

- **Cu privire la obținerea filmelor de PMMA**

- ✚ S-a studiat obținerea filmelor de PMMA 950k și 495k pe substraturi de sticlă și de siliciu. S-a optimizat procedura de obținere a filmelor polimerice de PMMA 495k cu grosimi cuprinse între 70 și 90 nm, pe substraturi de sticlă și de siliciu.
- ✚ Analiza AFM și SEM au pus în evidență diferențe de morfologice ale filmelor de PMMA 495 k și 950 k, rugozitatea lor a variat între 10-100 nm. Filmele de PMMA 495k sunt omogene și cu rugozitate mică.
- ✚ Curbele I-U ale filmelor de PMMA 495 k arată un comportament dielectric cu pierderi ale curentului cuprinse între 10^{-13} și 10^{-9} A, pentru tensiuni cuprinse între 0±5 V.
- ✚ Constanta dielectrică a filmelor de PMMA 495 k, calculate din curbe C-U, a variat între 3 și 4, în acord cu datele din literatură.

- **Cu privire la obținerea filmelor hibride de SiO₂-PMMA și ZrO₂-PMMA**

- ✚ S-au obținut filme pe bază de SiO₂:PMMA și ZrO₂:PMMA cu raport molar (1:1) și (4:1), cu grosimi cuprinse între 140 și 500 nm, depuse cu un strat și două straturi.
- ✚ Filmele de SiO₂-PMMA prezintă rugozitate ridicată, în timp ce filmele de ZrO₂-PMMA au o rugozitate foarte mică, fiind mult mai uniforme.
- ✚ Curbele tensiune-curent au arătat că filmele hibride pe bază de SiO₂ și ZrO₂ în matrice polimerică prezintă comportament dielectric; filmele ZrO₂-PMMA prezintă proprietăți dielectrice mai bune decât filmele SiO₂-PMMA.
- ✚ Curbele C-U pentru filmele SiO₂-PMMA nu sunt liniare, prezintă histerezis și creșteri ale valorii capacității atunci când se măsoară în domeniul de tensiuni pozitive, pe când curbele C-U pentru filmele de ZrO₂-PMMA măsurate în domeniul pozitiv prezintă un comportament aproape liniar. Fenomenul de histerezis apare numai în cazul filmelor oxidice de ZrO₂.
- ✚ S-au obținut valori ale constantei dielectrice cuprinse între 1.9 și 4 pentru filmele hibride cu nanoparticule de SiO₂ și între 3 și 5,5 pentru filmele hibride cu nanoparticule de ZrO₂.

- **Cu privire la filmele hibride Ta₂O₅-PMMA obținute cu precursor molecular**

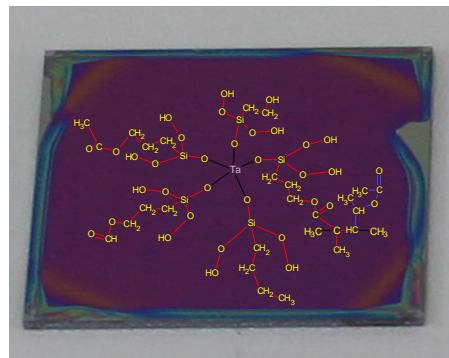
- ✚ Au fost obținute filme subțiri hibride pe bază de etoxid de tantal și PMMA, cu două rapoarte molare, 1:1 și 4:1, depuse într-un singur strat; filmele au grosimi cuprinse între 220 și 470 nm, în funcție de raportul molar.
- ✚ Filmele hibride Ta₂O₅-PMMA sunt uniforme fără aglomerate, fără pori. Filmele cu concentrație 1:1 au grosimi mai mici (până în 220 nm) decât cele de concentrație 4:1 (până în 470 nm).
- ✚ Imaginile TEM de înaltă rezoluție și în câmp luminos arată că în structura filmului hibrid există nanocristalite de Ta₂O₅ cu dimensiuni în jur de 2nm.
- ✚ Curbele tensiune-curent au arătat că filmele hibride pe bază de Ta₂O₅-PMMA prezintă comportament dielectric; cele cu concentrația 1:1 au pierderi de

curent mai mari decat cele cu concentrația 4:1. În cazul filmelor de Ta₂O₅:PMMA (1:1) curentul variaza între 10⁻¹²-10⁻⁷ A, iar pentru Ta₂O₅:PMMA (4:1) variaza între 10⁻¹²-10⁻⁸ A, pentru tensiuni aplicate între -40 și 40 V.

Curbele C-U pentru filmele de Ta₂O₅-PMMA sunt liniare și nu prezintă histererezis. Valorile constantei dielectrice variaza de la 4, pentru Ta₂O₅-PMMA (1:1), la 7, pentru Ta₂O₅:PMMA (4:1).

7.2 Contribuții personale

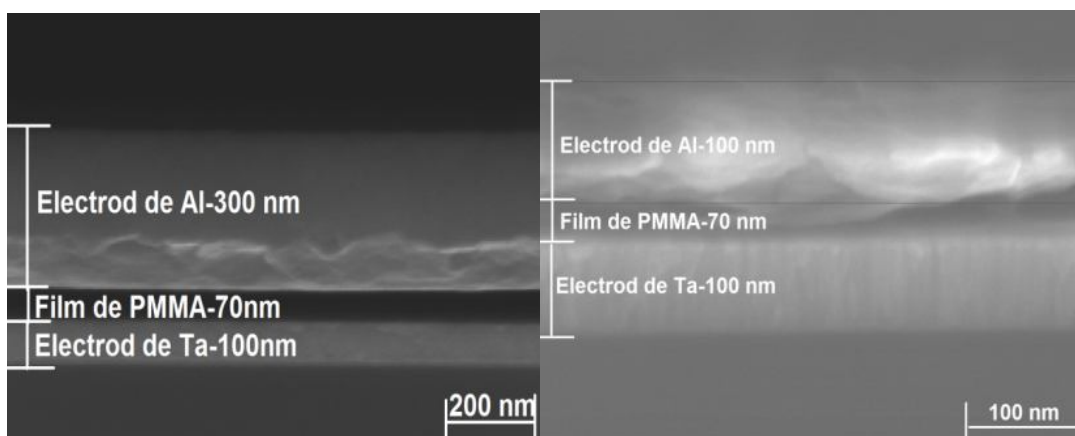
- I. **Adaptarea metodei sol-gel** clasică din chimia alcoxizilor în vederea obținerii filmelor hibride dielectrice la temperaturi sub 200 °C, prin introducerea unui agent de funcționalizare care nu a mai fost utilizat în această combinație și prin optimizarea raportului dintre precursori, fapt care a condus la obținerea unui **material hibrid nou din punct de vedere chimic și structural**.



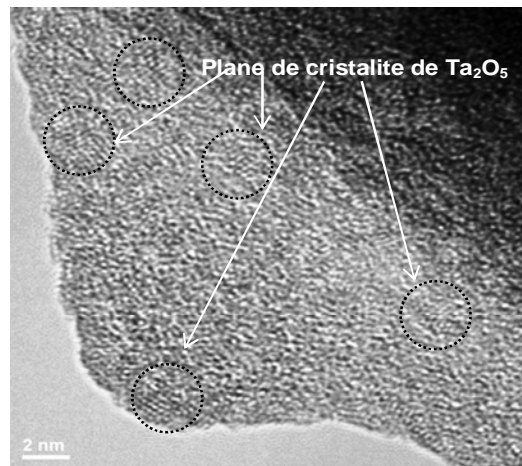
- II. **Optimizarea condițiilor de depunere a filmelor polimerice de PMMA**, ca primă etapă în obținerea filmelor hibride. În urma măsurărilor I-U și C-U s-a optimizat grosimea electrozilor de aluminiu, aceasta fiind scăzută de la 300 la 100 nm. S-a constatat că și pentru grosimi de 100 nm ale electrozilor, filmele hibride pot fi măsurate în structură MIM.

Optimizarea condițiilor de depunere a electrozilor de 100nm (in loc de 300nm folosit anterior) are două consecințe importante:

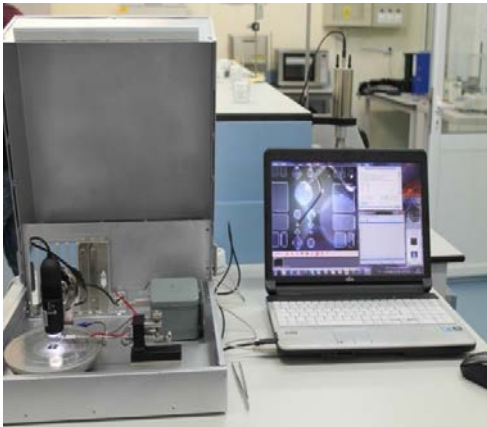
1. Conduce la durate și costuri mai mici pentru depunerea electrozilor;
2. Permite obținerea de tranzistori cu grosimi foarte mici.



III. Obținerea de nanocristalite de Ta₂O₅ la 160 °C, în condițiile în care precursorul utilizat se descompune total cu formare de oxizi la 300 °C.



IV. Realizarea unei instalații (“Picoammeter”) pentru trasarea curbelor I-U pentru materiale dielectrice, înregistrate pentru curenți foarte mici (picoamperi.)



- Tensiunea sursei : – 40V to 40V
- Curent măsurat : 1pA to 1000nA
- Măsurare de caracteristica I-U/
Înregistrarea diagramelor în timp
- Timp/probă până la 20ms
- Puterea sursei și transfer de date: USB
- Detectare de străpungere totală sau partial a probei
- 50Hz rejection

Instalația (“Picoammeter”) a fost realizată în colaborare cu Departamentul de Electronică și Telecomunicații, Facultatea de Automatică, Calculatoare, Inginerie Electrică și Electronică din UDJG.

Studii de perspectivă

- Optimizarea structurii și a tratamentului post depunere aplicat filmelor, pentru scăderea pierderilor de curent
- Utilizarea altor precursori alcoxidici pe baza de Hf, Zr și Ti pentru obținerea de filme hibride
- Implementarea noilor filmelor hibride în tranzistori cu efect de câmp (TFT-FET)
- Dezvoltarea instalației pentru măsurarea caracteristicii C-U

Lista lucrărilor publicate și prezentate

A. Lucrări publicate și trimise spre publicare

1) **Elena Emanuela VALCU (HERBEI)**, Viorica MUSAT, Timothy LEEDHAM-“*Thermal Decomposition Of Hafnium Ethoxide mollecular Precursor For Hafnia Dielectric Thin Films*” , The Annals of Dunarea de Jos University of Galati, Fascicola IX Metalurgy and Materials Sceince, Year XXX (XXXV),no.3/2012, ISSN 1453-083X pp 73-77-**BDI**

2) **Elena Emanuela VALCU (HERBEI)**, Viorica MUSAT, Susanne OERTEL, Michael JANK“*High-K Dielectric Inorganic-Organic Hybrid Thin Films For Field Effect Transistors (FETFT)* “, The Annals of Dunărea de Jos University of Galati, Fascicola IX Metalurgy and Materials Sceince, YEAR XXXI (XXXVI),June 2013, no.2, ISSN 1453-083X pp64-69-**BDI**

3) **Elena Emanuela VALCU (HERBEI)**, Viorica MUSAT, Susanne OERTEL, Michael JANK“*Tantalum oxide-PMMA hybrid dielectric thin films obtained by sol-gel*“, lucrare **trimisă spre publicare** la IOP Nanotechnology, **ISI, IF 3.9.**

4) **Elena Emanuela VALCU (HERBEI)**, Viorica MUSAT, Susanne OERTEL, Michael JANK “*Sol-gel preparation of ZrO₂-PMMA for thin films transistor*“ lucrare acceptată în REVISTA DE CHIMIE Vol 65 , nr.5/ 2014 , **ISI, IF 0.53**

B. Lucrări comunicate (la conferințe naționale și internaționale)

1) **E.E. Valcu (Herbei)**,V. Musat, M. Jank, S.Oertel, P. Alexandru, T.Leedham „*Hybrid dielectric materials obtained by sol-gel method for thin film transistors*” XVII INTERNATIONAL SOL-GEL CONFERENCE 2013 , B. *Sol-Gel Materials for Magnetic, Ferroelectric, Semiconductor, optics and photonic, Graphene-based and Electronic applications*, Madrid, 25-30 August 2013.

2) V. Musat, **E.E. Valcu (Herbei)**, T.Leedham “*Thermal behaviour of complex precursor for sol-gel preparation of dielectric tantalum oxide-PMMA hybrid thin films*” XVII INTERNATIONAL SOL-GEL CONFERENCE 2013 Topic C -*Chemistry and fundamentals of the Sol-Gel Process, non-conventional routes and characterization techniques*, Madrid, 25-30 August 2013.

3) V. Musat, **E.E. Valcu (Herbei)**,P. Alexandru, L. Frangu, “*Nanostrucutred materials for transparent electronics*”, 2013 IEEE 19th International Symposium for Design and Technology in Electronic Packaging-SIITME, Galati, October 24th–27th 2013, <http://www.siitme.ro>.

4) **Vâlcu (Herbei) Elena Emanuela**, Viorica Musat, Michael Jank, Susanne Oertel “*High-k dielectric inorganic-organic hybrid thin films for field effect transistors (TFFET)*” CSSD-UDJG Galati, 16-17 Mai 2013 National Conference

5) Viorica MUȘAT, Petrică ALEXANDRU, **Elena-Emanuela VÂLCU (Herbei)**, Laurentiu FRANGU, Radu BELEA "*Thin solid films for transparent electronics*" 8th International Conference on Materials Science and Engineering, BRAMAT 2013, Brasov, 28 Februarie -2 Martie 2013.

6) **E. Vâlcu**, V. Musat, „*High K Dielectric Polymers For Flexible Transparent Electronics*„, UGALnano2, Galati, 19 Mai 2011.

C.Referate susținute

Proiectul de cercetare științifică : *Materiale hibride nanostructurate dielectrice cu aplicații în electronică*

Raport de cercetare I: *Studiu privind utilizarea oxizilor și polimerilor dielectrice în obținerea materialelor hibride dielectrice cu aplicații în electronică*

Raport de cercetare II: *Utilizarea precursorilor moleculari în obținerea de materiale oxidice cu proprietăți dielectrice*

Raport de cercetare III: *Caracterizarea filmelor subțiri dielectrice cu aplicații în electronică*

Bibliografie selectivă

[1] Clément Sanchez, *Advanced nanomaterials: A domain where chemistry, physics and biology meets. Nanomaterials avance's : un domaine où la chimie, la physique et la biologie serrencontrent* C. R. Chimie 13 (2010) 1–2.

[2] R.P.Feynman, „*There's plenty of Room at the Bottom*”, Engineering and Science, Caltech, 1959. <http://www.zyvex.com/nano/>

[3] N. Taniguchi, „*On the Basic Concept of NanoTechnology*”, *Proc. Intl. Conf. Prod.Eng., Tokyo, 1974*.

[4] M. C. Roco, R. S. Williams, P. Alivasatos, Eds. *Nanotechnology Research Directions: IWGN Workshop Report*, Kluwer Academic Publisher, Norway, 1999.

[5] Robertson, J, *Electronic Structure and Band Offsets of High-Dielectric-Constant Gate Oxides* *MRS Bulletin*, 27, 217-221, 2002.

[6] Neaton, JB, Muller, DA, and Ashcroft, NW, *Physical Review Letters*, 85, 1298-1301, 2000.

[66] Kingon, AI, Maria, JP, and Streiffer, SK, *Nature*, 406, 1032-1038, 2000.

[67] Sergej Paskoa, Liliane G. Hubert-Pfalzgraf, Adulfas Abrutisb, *Synthesis and characterization of hafnium tert-butylacetoacetate as new MOCVD precursor for HfO2 films* *Materials Letters* 59 (2005) 1836– 1840].

[68] Yiqing Hu, Guangxin Gu, Shuxue Zhou*, Limin Wu, *Preparation and properties of transparent PMMA/ZrO2 nanocomposites using 2-hydroxyethyl methacrylate as a coupling agent* *Polymer* 52 (2011) 122-129

[69] V.Musat, *Filme subțiri multifuncționale*, Ed Cerni. Iasi 2007

[70] M. Llusar and C. Sanchez, *Inorganic and Hybrid Nanofibrous Materials Templated with Organogelators*, *Chem. Mater.* 2008, 20, 782

- [71] F.R. Lamastra, A. Bianco, A. Meriggi, G. Montesperelli, F. Nanni, G. Gusmano, *Nanohybrid PVA/ZrO₂ and PVA/Al₂O₃ electrospun mats*, Chemical Engineering Journal 145 (2008) 169–175;
- [72] Ting-Hsiang Huang, Hui-Chen Huang, Zingway Pei, *Temperature-dependent ultra-thin polymer layer for low voltage organic thin-film transistors*; Department of Electrical Engineering, National Chung Hsing University, Taichung 40227, Taiwan, ROC
- [73] Myeon-Cheon Choia, Youngkyoo Kimb, Chang-Sik Haa, *Polymers for flexible displays: From material selection to device applications*, Prog. Polym. Sci. 33 (2008) 581–630
- [75] Yagi I, Tsukagoshi K, Aoyagi Y, *Modification of the electric conduction at the pentacene/SiO₂ interface by surface termination of SiO₂*. Appl Phys Lett 2005;86:103502. 75-82
- [148] Moonkyong Na, Shi-Woo Rhee, *Electronic characterization of Al/PMMA[poly(methyl methacrylate)]/p-Si and Al/CEP(cyanoethyl pullulan)/p-Si structures*, Organic Electronics 7 (2006) 205–212
- [149] Nilgun (DOGAN) BAYDOGAN, Esra (OZKAN) ZAYIM**, *SOLAR CONTROL ON IRRADIATED Ta₂O₅ THIN FILM*, ppt presentation
- [150] Leonidas C. Palilis *, Maria Vasilopoulou, Dimitra G. Georgiadou, Panagiotis Argitis, *A water soluble inorganic molecular oxide as a novel efficient electron injection layer for hybrid light-emitting diodes (HyLEDs)*, Organic Electronics 11 (2010) 887–894
- [151] Muhammad AKRAM, Athar JAVED, Tasneem Zahra RIZVI, *Dielectric Properties of Industrial Polymer Composite Materials*, 29 (2005), 355 - 362.
- [152] Kwang H. Lee, Kimoon Lee, Min Suk Oha, Jeong-M. Choi, Seongil Im, Sungjin Jang, Eugene Kim, *Flexible high mobility pentacene transistor with high-k/low-k double polymer dielectric layer operating at ~ 5 V*, Organic Electronics 10 (2009) 194–198
- [153] Seong Hui Lee, Sunho Jeong, Jooho Moon, *Nanoparticle-dispersed high-k organic–inorganic hybrid dielectrics for organic thin-film transistors*, Organic Electronics 10 (2009) 982–989.
- [154] Myeon-Cheon Choia, Youngkyoo Kimb, Chang-Sik Haa, *Polymers for flexible displays: From material selection to device applications*, Prog. Polym. Sci. 33 (2008) 581–630.
- [155] Li Yuan*, Guozheng Liang, Aijuan Gu, *The thermal and dielectric properties of high performance cyanate ester resins/microcapsules composites*, Polymer Degradation and Stability 96 (2011) 84-90