

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS**

ELIANA ANTUNES MACIEL AQUINO VAN ETEN

**FABRICAÇÃO DE TRANSISTOR ORGÂNICO DE EFEITO DE CAMPO SOBRE
SUBSTRATO PLÁSTICO FLEXÍVEL**

Porto Alegre

2017

ELIANA ANTUNES MACIEL AQUINO VAN ETTEN

**FABRICAÇÃO DE TRANSISTOR ORGÂNICO DE EFEITO DE CAMPO
SOBRE SUBSTRATO PLÁSTICO FLEXÍVEL**

**Tese submetida ao Programa
de Pós-Graduação em
Engenharia de Minas,
Metalúrgica e de Materiais da
Universidade Federal do Rio
Grande do Sul, como requisito
parcial à obtenção do título de
Doutor em Engenharia.**

Orientadora: Profa. Dra. Maria Madalena de Camargo Forte

Co-orientador: Prof. Dr. Henri Boudinov

Porto Alegre

2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Reitor: Dr. Rui Vicente Oppermann
Vice-Reitor: Dra Jane Fraga Tutikian

ESCOLA DE ENGENHARIA
Diretor: Dr. Luiz Carlos Pinto da Silva Filho
Vice-Diretora: Dra. Carla Schwengber Ten Caten

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
Coordenador: Dr. Carlos Pérez Bergmann
Vice-Coodenador: Dr. Afonso Reguly

ELIANA ANTUNES MACIEL AQUINO VAN ETTEN
FABRICAÇÃO DE TRANSISTOR ORGÂNICO DE EFEITO DE CAMPO
SOBRE SUBSTRATO PLÁSTICO FLEXÍVEL/ ELIANA ANTUNES
MACIEL AQUINO VAN ETTEN – 2017
113 f. II, 30 cm

Tese de Doutorado – Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
Escola de Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de
Minas, Metalúrgica e de Materiais. Porto Alegre, BR-RS, 2017.

Orientador Prof. Dra. Maria Madalena de Camargo Forte
Co-orientador Prof. Dr. Henri Boudinov

1. Eletrônica Orgânica. 2. OFET. 3. PVA. 4. P3HT.

ELIANA ANTUNES MACIEL AQUINO VAN ETTEN

**FABRICAÇÃO DE TRANSISTOR ORGÂNICO DE EFEITO DE CAMPO SOBRE
SUBSTRATO PLÁSTICO FLEXÍVEL**

Esta Tese foi analisada e julgada adequada para obtenção do título de Doutor em Engenharia na área de concentração de Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador, Co-orientador, e pela Banca Examinadora designada pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Orientador: Prof.^a Dra. Maria Madalena de Camargo Forte

Co-orientador: Prof. Dr. Henri Boudinov

Coordenador: Dr. Carlos Pérez Bergmann

Aprovada em: 23 / 06 / 2017

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr Hamilton Duarte Klimach – UFRGS/EE/DELET

Prof. Dr. Luigi Carro – UFRGS/INF

Prof. Dr. Willyan Hasenkamp- UNISINOS/

AGRADECIMENTOS

Com certeza este trabalho não teria sido possível sem o apoio magnífico de “algumas” pessoas.

Agradeço de coração também à minha super orientadora Maria Madalena Camargo Forte. A Madalena confiou que seria possível, e acreditou mesmo quando todos os fatos pareciam mostrar o contrário. Ela tem o dom de transformar um texto em arte.

Eu não teria saído do lugar se não fosse meu fantástico Co-orientador Henri Boudinov, que só faltou me levar pelas mãos para o laboratório. O Henri esteve sempre presente, sempre disponível, sempre com ideias mirabolantes e também sempre com críticas construtivas que me fizeram enxergar o mundo orgânico com outros olhos.

Um grande obrigado aos meus colegas de laboratório, em especial ao Éder e Gabriel, com quem trabalhei, concordei e discuti afincamente; e que contribuíram enormemente para esse trabalho. Obrigada aos meus colegas de CEITEC, que foram sempre flexíveis e me incentivaram a não desistir; aos meus amigos da vida, porque a vida não é colorida sem eles.

À minha família, um gigante “Thank you”. Talvez eu não tenha demonstrado ao longo desta caminhada como foi importante o apoio do meu marido Scott Van Etten. Ele segurou à barra e não deixou a peteca cair; ele me manteve calma. Eu prometi que não mudaria, mas ele me fez uma pessoa melhor a cada dia ao seu lado. Meus filhos ainda não sabem, eles me deram (dão) energia pra seguir em frente, mesmo que a passos de formiguinhas. Nada valeria a pena sem eles.

Sou imensamente grata aos meus pais. Além de todas as ajudas práticas, além de todos os conselhos eficientes, além de todo conhecimento, eles me ensinaram a gostar de aprender. Tenho sorte de ter origens tão nobres e prometo tentar manter a tradição - Quando você ensina seu filho, ensina também o filho do seu filho (Talmud), e o filho do filho do seu filho, assim até o final das gerações.

“The journey of a thousand miles begins with one step.”

Lao Tzu

PUBLICAÇÕES EM PERIÓDICOS E ANAIS DE CONGRESSOS

Artigos em Periódicos:

ETTEN, E. A. V.; XIMENES, E. S.; TARASCONI, L. T.; GARCIA, I. T. S.; FORTE, M. M. C.; BOUDINOV, H. Insulating Characteristics of Polyvinyl Alcohol for Integrated Electronics, Thin Solid Films, p. 1-27, 2014.

LEITE, G. V.; ETTEN, E. A. V.; FORTE, M. M. C.; BOUDINOV, H. Degradation of current due to charge transport in top gated P3HT, Synthetic Metals 229, p.33-38, 2017

Artigos em Congressos:

ETTEN, E. A. V.; XIMENES, E. S.; TARASCONI, L. T.; GARCIA, I. T. S.; FORTE, M. M. C.; BOUDINOV, H. Polivinil álcool como dielétrico de porta para eletrônica orgânica. In: 12º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2013, Florianópolis. CD 12º CBPOL. Florianópolis: ABPOL, 2013. v. 1. p. 1

ETTEN, E. A. V.; XIMENES, E. S.; TARASCONI, L. T.; GARCIA, I. T. S.; FORTE, M. M. C.; BOUDINOV, H. Thermal and Electrical Characterization of Polyvinyl Alcohol focusing on Organic Electronics Applications. In: CHIP, 2013, Curitiba. CHIP in Curitiba 2013. São Paulo: SBMicro 2013/SBCCI 2013/Sforum 2013/WCAS 2013, 2013.

ETTEN, E. A. V.; LEITE, G. V.; VOGT, M. A. H.; BOUDINOV, H; Study of the source/drain contact resistance effect in Ni/P3HT/PVA/Al OFETs on flexible substrates. In: CHIP, 2017, Fortaleza. CHIP on the Sands 2017.

LEITE, G. V.; VOGT, M. A. H.; ETTEN, E. A. V.; BOUDINOV, H. Photolithographic and Plasma Etching Technique to Fabricate Top Gate-Bottom Contacts Organic Field Effect Transistors. In: CHIP, 2017, Fortaleza. CHIP on the Sands 2017.

RESUMO

Transistores orgânicos de efeito de campo (OFETs), componentes elementares da eletrônica orgânica, vêm sendo desenvolvidos e integrados para realização de dispositivos eletrônicos de baixo custo, alto volume e flexíveis. Nesta tese foi proposta uma tecnologia para a construção de OFETs sobre substrato flexível e a caracterização destes dispositivos foi feita. Transistores com diferentes comprimentos de canal ($L = 5, 10, 20$ e $40 \mu\text{m}$) foram construídos e avaliados. As características e configuração do poli (álcool vinílico) (PVA) como dielétrico de porta foram definidas através da otimização da reticulação, grau de hidrólise e peso molecular. O PVA utilizado como dielétrico de porta foi de alto peso molecular, hidrolização incompleta e reticulado com dicromato de amônia. O desafio de compatibilização entre os filmes de PVA e poli (3-hexiltiofeno) (P3HT) com diferentes polaridades foi superado e abriu caminho para construção de OFETs e capacitores, estes últimos usados para extrair a capacitância por unidade de área do conjunto PVA-P3HT. Os processos desenvolvidos de fotolitografia e de oxidação por plasma de oxigênio possibilitaram a construção de transistores flexíveis inéditos de Ni-P3HT-PVA-Al com uma arquitetura top-gate, bottom-contacts. Os transistores apresentaram boas características de saída, baixa tensão de operação ($< | -6 \text{ V} |$), boa mobilidade ($0,015 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$) e razões $I_{\text{ON}}/I_{\text{OFF}}$ aceitáveis (~ 300). A resistência de contato e mobilidade efetiva foram obtidas através do método de linhas de transmissão. Uma boa estabilidade temporal foi atingida, porém ocorreram instabilidades na operação quando os transistores foram testados. A corrente do transistor não se manteve estável, primeiramente aumentou e depois diminuiu com a realização de sucessivas medidas. As razões deste comportamento foram discutidas. Inversores foram demonstrados e caracterizados. O aperfeiçoamento da tecnologia desenvolvida possibilitará a construção de circuitos orgânicos analógicos e digitais para aplicações cotidianas que demandem baixo custo e alto volume.

Palavras-chave: Eletrônica orgânica, OFET, PVA, P3HT.

ABSTRACT

Organic field effect transistors (OFETs), the elementary components of organic electronics, are constantly developed and integrated to realize low cost, high volume, flexible electronic devices. In this thesis a technology for creating OFETs on flexible substrates is proposed and their characterization is performed. Flexible transistors with different channel lengths ($L = 5, 10, 20$ and $40 \mu\text{m}$) were built and evaluated. The characteristics and configurations of the poly (vinyl alcohol) (PVA) as gate dielectric were defined through the optimization of crosslinking, the degree of hydrolysis and the molecular weight. The chosen PVA is cross-linked with ammonium dichromate, has a high molecular weight and incomplete hydrolyzation. The challenge of integrating polymers of different polarities: PVA and poly (3-hexyl thiophene) (P3HT), the chosen organic semiconductor, was overcome and opened a path to the construction of OFETs and capacitors. From the later capacitance per unit area was extracted. The developed processes of photolithography and oxygen plasma etching allowed the construction of unprecedented Ni-P3HT-PVA-Al flexible top-gate, bottom-contacts transistors. The transistors showed good output characteristics, low operation voltages ($< | -6 \text{ V} |$), acceptable carrier mobilities ($0,015 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$) and $I_{\text{ON}}/I_{\text{OFF}}$ fractions (~ 300). Contact resistance and effective mobility were extracted through transmission line method. The transistors showed great temporal stability, but when operated instabilities occurred. The transistor output current first increased and later degraded with successive testing. Organic PMIS inverters were demonstrated and characterized. The optimization of this technology may lead to construction of flexible logic organic devices for everyday applications.

Keywords: Organic Electronics, OFET, PVA, P3HT.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema ilustrativo de configurações típicas de OFETs.	23
Figura 2: Estrutura química e aspecto físico do PVA.	28
Figura 3: Esquema reacional da transesterificação do PVAc para PVA	28
Figura 4: Representação do PVA com diferentes graus de hidrólise [48]	29
Figura 5: Mecanismo de reação do PVA com ADC [50].	31
Figura 6: Complexos formados a partir da reticulação do PVA com ADC [50].	31
Figura 7: Estrutura química do P3HT	33
Figura 8: Esquema estrutural (a) do empacotamento do P3HT régio-regular e (b) de repulsões estéricas no P3HT régio-irregular [69].	34
Figura 9: Exemplos de curvas de (a) transferência e (b) saída de OFETs [95].	41
Figura 10: Estrutura química dos agentes de reticulação	46
Figura 11: Imagem ilustrativa do capacitor MIS após deposição de Al.	48
Figura 12: Filmes de PVA sobre P3HT (1) sem (2) com aquecimento prévio da solução	50
Figura 13: Layout das três máscaras e sobreposição destas em escala 30:1.	51
Figura 14: Esquemático da secção transversal do transistor construído.	52
Figura 15: Fluxograma do processo de fabricação dos OFETs.	52
Figura 16: Comportamento isolante de filmes de PVA reticulados com BSo, GA e ADC.	57
Figura 17: Curvas e derivadas de curvas de TGA (a; b) PVA (c; d) PVA-ADC.	58
Figura 18: Curvas de DSC endotérmicas dos filmes de PVA.	60
Figura 19: Variação de E' e E'' com a temperatura dos filmes PVA-3 e PVA-3-ADC.	61
Figura 20: Variação de Tan δ com a temperatura dos filmes PVA-1-ADC e PVA-3-ADC.	62
Figura 21: Características I- V dos filmes de PVA.	63
Figura 22: Influência da frequência e temperatura na constante dielétrica relativa do PVA.	65
Figura 23: Influência da frequência e temperatura no tan δ do PVA.	65
Figura 24: Curvas C- V medidas da acumulação para inversão e da inversão para acumulação dos filmes de PVA.	67
Figura 25: Corte transversal do filme de P3HT sobre lâmina de silício.	68

Figura 26: Curva C-V típica de capacitores obtida com frequência de 100 kHz.	68
Figura 27: Curva de histerese C- V dos capacitores Ni-P3HT-PVA-Al em três frequências.....	69
Figura 28: Curvas de saídas dos OFETs com $w = 1$ mm e diferentes L.	70
Figura 29: Curvas de transferência obtidas a partir de dados das curvas de saída dos OFETs com $w = 1$ mm e diferentes L.	71
Figura 30: Curvas I_{GS} - V_{GS} dos transistores com diferentes L.....	73
Figura 31: Curvas de transferência com $V_{GS} = V_{DS}$ de OFETs com diferentes L.	74
Figura 32: Curvas I_{DS} - V_{GS} para extração de V_{TH}	76
Figura 33: Resistência total (R_T) em função do comprimento do canal (L) para diferentes valores de V_{DS} e V_{GS}	78
Figura 34: Variação da R_C normalizada com $V_{GS} - V_{TH}$ para diferentes valores de V_{DS}	79
Figura 35: Variação da resistência de folha com $V_{GS} - V_{TH}$ para diferentes V_{DS} . 81	
Figura 36: Variação da mobilidade efetiva com V_{GS} para diferentes V_{DS}	82
Figura 37: Curvas de três conjuntos de medidas obtidos com $V_{GS} = -6$ V em que V_{DS} variou de zero à -6 V de OFET com $L = 10$ μ m. Na parte superior curvas V_{DS} - I_{DS} , na parte inferior curvas V_{DS} - I_{GS}	83
Figura 38: Redução exponencial de I_{GS} máxima com a sequência de medidas.	84
Figura 39: Curvas de três conjuntos de medidas obtidos com $V_{GS} = -6$ V para OFET com $L = 10$ μ m. (a) e (b) V_{DS} variou de zero à -60 mV e (c) V_{DS} variou de zero à -6V. Na parte superior curvas V_{DS} - I_{DS} , na parte inferior curvas V_{DS} - I_{GS}	85
Figura 40: Curvas isoladas dos conjuntos de medidas obtidos em diferentes dias. (a) primeiras curvas (b) trigésimas curvas I_{DS} - V_{DS}	86
Figura 41: Evolução de I_{GS} máxima (quando $V_{DS} = 0$) dos conjuntos medidos em diferentes dias com a sequência de medidas.....	87
Figura 42: 90 curvas I_{DS} - V_{DS} com $V_{GS} = -6$ V do transistor de $L = 10$ μ m.....	88
Figura 43: I_{DS} máxima em função da carga integral que atravessa o canal do transistor de $L = 10$ μ m.	89
Figura 44: Curvas V_{DS} - I_{DS} dos OFETs sobre vidro e sobre PEN.....	91
Figura 45: Curvas V_{DS} - I_{GS} dos OFETs sobre vidro e sobre PEN.....	92

Figura 46: Variação de I_{DS} máxima de OFETs sobre vidro e sobre PEN com a sequência de medidas.	93
Figura 47: Variação da resistência na região linear de OFETs sobre vidro e sobre PEN com a sequência de medidas.	94
Figura 48: Representação do esforço mecânico de flexão a que os OFETs sobre PEN foram submetidos.	95
Figura 49: Curvas V_{DS} - I_{DS} de OFET sobre PEN antes e após o esforço mecânico.	95
Figura 50: Variação de I_{DS} máxima de OFET sobre PEN com a sequência de medidas antes e após o esforço mecânico.	96
Figura 51: Desenho esquemático do modelo (a) e do layout do inversor construído (b) com representação das tensões aplicadas.	97
Figura 52: Curvas de saída do TC e curva de transferência do TL quando $V_{DS} = V_{GS}$ (a), e curva formada pela intersecção destas curvas (b), que representa a CTT do inversor.....	98
Figura 53: Curvas característica de transferência de tensão e ganho de tensão do inversor.....	98
Figura 54: CTT utilizada para obtenção de parâmetros do inversor (a) tensão de inversão (b) margem de ruído.	99
Figura 55: CTT dos inversores com resistor de 100 M Ω e diferentes TC.....	100
Figura 56: Variação de I_{DD} com V_{IN} para inversores com $L = 10$ e $40 \mu\text{m}$	101
Figura 57: Variação de I_{IN} com V_{IN} para inversores com $L = 10$ e $40 \mu\text{m}$	101
Figura 58: Evolução da resposta do inversor com a sequência de medidas. (a) 5 primeiras medidas e (b) 5 medidas após um intervalo de 10 min.	102

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Metais mais utilizados em contatos e funções de trabalho [22].	26
Tabela 2: Características físicas do PVA	46
Tabela 3: Composição e denominação das amostras.	47
Tabela 4: Faixa e temperatura de degradação máxima (T_{max}), percentual de perda de massa e resíduo a 900 °C dos filmes de PVA.	59
Tabela 5: Propriedades Térmicas dos filmes de PVA obtidas por DSC.	60
Tabela 6: Percentual de absorção de água dos filmes de PVA.	62
Tabela 7: Espessura dos filmes de PVA e concentração das soluções formadoras	63
Tabela 8: Concentração de folha de cargas móveis nos filmes de PVA.	67
Tabela 9: Parâmetros característicos dos OFETs das curvas de saída da Figura 29	72
Tabela 10: Parâmetros características de OFETs construídos com P3HT e PVA.	73
Tabela 11: Características dos OFETs extraídas das curvas de transferência (aplicado $V_{DS} = V_{GS}$) e de curvas de saída (passos de V_{DS} de 0,1 V).	75
Tabela 12: Valores de V_{TH} dos OFETs com diferentes L.	77
Tabela 13: Contribuição da R_C em R_T para $V_{DS} = -2$ V, $V_{GS} - V_{TH} = -3$ V	80
Tabela 14: Variação de I_{GS} máxima de OFETs sobre vidro e sobre PEN com a sequência de medidas	93
Tabela 15: Parâmetros de diferentes inversores orgânicos	99

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIações

ADC – Dicromato de amônia
BS – Efeito devido ao esforço de tensão na porta
BSo – Benzoato de Sódio
C – Capacitância
 C_i – Capacitância do dielétrico
CTT- Características de transferência de tensão
DMA – Análise dinâmico-mecânica
DSC – Calorimetria diferencial de varredura
 E' – Módulo de armazenamento
 E'' – Módulo de perda
 E_p - Potencial padrão do eletrodo
F – Campo elétrico
GA – Glutaraldeído
 I_{DD} – Corrente no eletrodo DD
 I_{DS} – Corrente Dreno-Fonte
 I_{GS} – Corrente Porta-Fonte (corrente de fuga)
 I_{IN} – Corrente de entrada no inversor
 I_{OFF} – Corrente no transistor em modo desligado
 I_{ON} – Corrente no transistor em modo ligado
 I_{OUT} – Corrente de Saída do Inversor
L – Comprimento do canal do transistor
MIS – Metal-Isolador-Semicondutor
MOS – Metal-Óxido de silício- Silício
 M_w – Massa Molecular ponderal média
 μ - Mobilidade dos portadores
 μ_{FET} - Mobilidade dos portadores obtida na saturação
 μ_{eff} – Mobilidade efetiva dos portadores
 η - Viscosidade
OFET – Transistor orgânico de efeito de campo
OSC – Semicondutor orgânico
OTFT – Transistor orgânico de filmes finos
P3HT – Poli (3-hexiltiofeno)

PEN – Poli (naftalato de etileno)
PVA – Poli (álcool vinílico)
 R_C – Resistência de Contato
 R_{CH} – Resistência específica do canal
 R_S – Resistência de folha
 R_T – Resistência total do transistor
TD – Transistor de comando
t - Espessura
 T_g – Temperatura de transição vítrea
TGA – Análise Termogravimétrica
TL – Transistor de carga
 T_m – Temperatura de fusão
TLM – Método de Linhas de Transmissão
 v – Velocidade
 V_C – Queda de Tensão devido aos contatos
 V_{CH} – Queda de tensão específica sobre o canal
 V_{DD} – Tensão no eletrodo DD
 V_{DS} – Tensão entre fonte e dreno
 V_{GS} – Tensão entre gate e fonte
 V_{IN} – Tensão de entrada do inversor
 V_M – Tensão de inversão do inversor
 V_{OUT} – Tensão de saída do inversor
 V_{TH} – Tensão Limiar
 ω – Velocidade de rotação
w – Largura do canal do transistor
 W_f – Função de Trabalho
 ΔH – Variação de Entalpia

SUMÁRIO

RESUMO.....	8
ABSTRACT.....	9
LISTA DE FIGURAS.....	10
LISTA DE TABELAS.....	13
LISTA DE SIMBOLOS E ABREVIATURAS.....	14
1. Introdução	18
2. Revisão Bibliográfica	21
2.1 Transistores Orgânicos de Efeito de Campo	21
2.2 Arquitetura e Componentes de um OFET	23
2.2.1 Eletrodos Fonte, Dreno e Porta	24
2.2.2 Material Dielétrico	26
2.2.3 Semicondutor Orgânico	32
2.2.4 Substrato	35
2.3 Etapas de Fabricação de OFET	36
2.3.1 Deposição de Filmes por <i>Spin Coating</i>	37
2.3.2 Fotolitografia	38
2.3.3 Corrosão por Plasma de Oxigênio.....	40
2.4 Parâmetros de Semicondutores Orgânicos	40
3. Objetivos	45
4. Materiais e Métodos	46
4.1 Filmes de PVA e Estruturas Si-PVA-Al.....	46
4.1.1 Soluções de PVA.....	46
4.1.2 Preparação dos Filmes de PVA.....	47
4.1.3 Análise dos Filmes de PVA	47
4.1.4 Construção da Estrutura MIS	48
4.2 Fabricação de Capacitores de Ni-P3HT-PVA-Al	49
4.3 Fabricação de OFET	50
4.3.1 Fabricação das Máscaras	50
4.3.2 Fabricação dos Transistores	52
4.3.2.1 Formação dos Contatos de Fonte e Dreno	53
4.3.2.2 Formação da Área Ativa.....	53
4.3.2.3 Formação da Porta.....	54

4.4	Análise das Propriedades Elétricas	54
5.	Resultados e Discussões	56
5.1	Características Dielétricas do PVA para Uso na Eletrônica Integrada ...	56
5.2	Análise dos Capacitores Ni-P3HT-PVA-Al	68
5.3	Caracterização do OFET	70
5.3.1	Curvas de Saída.....	70
5.3.2	Curvas de Transferência	74
5.3.3	Resistência de Contato e Mobilidade	75
5.3.4	Estabilidade Operacional dos OFETs.....	82
5.3.5	Comparação de OFETs Construídos sobre Vidro e sobre PEN	90
5.4	Inversores.....	96
5.4.1	Inversores com Dois Transistores	96
5.4.2	Inversores com Resistor de Carga	100
6.	Conclusões.....	103
7.	Trabalhos Futuros	105
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	107

1. Introdução

Nos últimos 30 anos, transistores orgânicos de efeito de campo (OFET) evoluíram de estruturas utilizadas para caracterização de transporte de carga em materiais orgânicos com baixa condutividade para componentes elementares de tecnologia emergente que permite a integração de diferentes funcionalidades eletrônicas em diversos substratos para as mais variadas aplicações. O crescimento do interesse por semicondutores orgânicos (OSC) se deu tanto na área acadêmica quanto industrial. Na pesquisa básica, materiais com ligações π conjugadas se apresentam como sistemas fascinantes. Através deles, uma grande quantidade de novos conceitos que relacionam estrutura eletrônica com geométrica foram estabelecidos. Empresas como Sumimoto, DuPont, Solvay, BASF, Ciba, Merck, Fujifilm Dimitax, Bayer Materialscience AG, Heliatek, Evonik entre outras estão envolvidas no desenvolvimento de materiais para aplicações da microeletrônica orgânica [1] [2]. Esse rápido desenvolvimento foi fruto do esforço multidisciplinar, abrangendo química, física, ciência dos materiais e engenharias, para desenvolver materiais, processos e estruturas para os dispositivos.

A microeletrônica orgânica vem se desenvolvendo a partir de avanços sistemáticos, que embora notáveis, não são comparáveis aos avanços da tecnologia convencional do silício. Em vinte e cinco anos, o número de transistores em um processador passou de 275 mil (Intel 80386) para 2,6 bilhões (Intel Xeon). Integrações em larga escala de OFETs foram recentemente demonstradas em circuitos com funções de 8-bits, 64-bit e 128-bits para aplicações como etiquetas de identificações por rádio frequência (RFID) [3]. A comparação com tecnologia do silício é importante já que grande parte dos conceitos aplicados a OFETs derivam de modelos de semicondutores inorgânicos. Contudo, o objetivo do desenvolvimento de OFETs não é competir com o Si em aplicações de alto desempenho, mas sim abrir oportunidades em diversas novas aplicações, como por exemplo, na área da biomedicina com dispositivos bioabsorvíveis e biodegradáveis.

Tal foi o avanço dos OSC, que atualmente mobilidades (μ) comparáveis a do silício amorfo hidrogenado (a-Si) (cerca $1 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$) foram demonstradas [4] [5]. Entretanto para uma grande parte dos dispositivos publicados, a baixa

mobilidade dos OSCs continua sendo uma limitação importante, que leva ao uso de altas tensões de funcionamento, a perdas elevadas e a um alto consumo de energia. O desempenho do dispositivo depende não só da eficiência com que portadores de carga se movem no material com ligações π conjugadas, mas também da injeção de cargas para dentro do semicondutor. Muitas vezes, o impacto do processo de injeção de cargas na interface do metal com o OSC é mais dominante que o transporte de carga no interior do semicondutor.

Uma parte chave para desenvolvimento de dispositivos orgânicos eficientes é o desenvolvimento e otimização dos processos de fabricação e estrutura. A fim de se aproveitar a vantagem de custo do uso de polímeros, é desejável que o processo de padronização tenha alta capacidade, baixo custo e possibilidade de gerar estruturas em substratos flexíveis. A fotolitografia se oferece como uma solução imediata, compatível e eficiente para a fabricação de dispositivos orgânicos; e pavimenta os caminhos para o desenvolvimento e integração de processos de impressão. A fabricação de dispositivos orgânicos apresenta desafios importantes que serão analisados no decorrer deste trabalho.

As mesmas características que tornam os dispositivos eletrônicos atraentes são aquelas que limitam seu desempenho. A fraca força de ligação entre moléculas permite processos de fabricação de baixa energia associada, como dispersão de moléculas em solventes orgânicos, evaporação e recozimento de moléculas a baixas temperaturas. Esse fraco acoplamento eletrônico também impede um transporte de carga eficiente, impõe limitações severas de desempenho e também faz com que os dispositivos criados sejam susceptíveis a variações do meio, que muitas vezes não são controladas ou entendidas. A falta de entendimento teórico de todas as fontes de variação, a grande variedade de materiais, estruturas e processos tornam desafiadora a criação de modelos físicos de OFET.

Nesta tese foi proposta uma tecnologia para a construção de transistores orgânicos de efeito campo sobre substrato flexível e a caracterização destes dispositivos. Os materiais e métodos foram definidos de acordo com suas propriedades, disponibilidade e compatibilidade entre si. O poli(álcool vinílico) (PVA), que está entre os polímeros mais aplicados para uso como dielétricos de porta em OFETs [6], tem alta versatilidade, alta solubilidade em água, baixo custo e boas características elétricas, tais como ótimas propriedades de

isolamento e alta permissividade dielétrica. A escolha pelo poli (3-hexiltiofeno) (P3HT) como material semicondutor ocorreu devido à suas excelentes propriedades de formação de filmes e as boas propriedades elétricas. Polímeros conjugados baseados em tiofenos deram origem a pesquisa de dispositivos orgânicos, com a publicação do primeiro OFET por Kozueka e colab. em 1987, sendo o rr-P3HT o representante mais estudado desta classe. O Níquel foi escolhido devido a sua alta função de trabalho, o Alumínio devido a sua fácil processabilidade e o substrato de poli (naftalato de etileno) (PEN) devido a sua baixa rugosidade, resistência química e estabilidade térmica.

Na primeira parte do trabalho são apresentadas a caracterização e a aplicação do PVA como dielétrico de porta. O efeito do peso molecular (M_w), do grau de hidrólise e da reticulação nas características do PVA como dielétrico são avaliadas. Para tanto foram caracterizadas estruturas de Al-PVA-Si e filmes de PVA. Os filmes foram analisados por termogravimetria (TGA), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e análise dinâmico-mecânica (DMA). A análise elétrica foi feita através de curvas corrente-tensão (I-V), capacitância-tensão (C-V) e espectroscopia dielétrica (DS). A relação estrutura comportamento elétrico do PVA como dielétrico de porta é estudada. Em uma segunda etapa, o material semicondutor P3HT é adicionado aos estudos. Pesquisas quanto à manipulação e a compatibilização entre os materiais são realizadas. Na sequência, a tecnologia para construção de dispositivos é desenvolvida. Processos de deposição por spin coating para a formação de filmes, fotolitografia para formação de padrões e corrosão por plasma formam partes do processamento. Uma atenção especial é aplicada à contribuição da resistência de contato (R_c) e a extração da mobilidade efetiva (μ_{eff}), ambos obtidos pelo método de linhas de transmissão. A estabilidade do dispositivo é analisada e as causas para esse comportamento são discutidas.

Para finalizar o trabalho, inversores com dois transistores e inversores com resistores são demonstrados, apresentando o potencial para construção de circuitos integrados complexos.

2. Revisão Bibliográfica

A revisão bibliográfica cria uma base de conhecimento para discussões e propostas realizadas nesta tese. Neste capítulo são apresentados os conceitos e o estado da arte da tecnologia OFET. Primeiramente são descritos os desenvolvimentos e a evolução da tecnologia do dispositivo. Posteriormente, as diferentes arquiteturas que transistor orgânico pode assumir e um apanhado detalhado dos materiais que compõem o dispositivo e suas propriedades são apresentados. Uma descrição mais detalhada é feita com relação ao PVA e de P3HT, sendo estes os componentes chave da tecnologia proposta neste trabalho. A terceira parte do capítulo mostra as etapas de fabricação do OFET, dando ênfase àquelas que caracterizaram esse desenvolvimento: deposição de filmes por spin coating, fotolitografia e corrosão por plasma de oxigênio. Fechando esta revisão, os parâmetros chave que descrevem o funcionamento e caracterização dos transistores orgânicos são apresentados e discutidos.

2.1 Transistores Orgânicos de Efeito de Campo

A estrutura de transistores de efeito de campo é utilizada como ferramenta no estudo e caracterização de novos materiais, pois permite o estudo do transporte de carga e o cálculo da mobilidade dos portadores (μ_{FET}). Exemplos de avanços que se originaram da análise de FETs são o uso do silício amorfo hidrogenado em matrizes ativas de cristais líquidos, desenvolvimento de dielétricos high-k que permitiram a redução das dimensões dos dispositivos e a tecnologia da microeletrônica orgânica.

Aproximadamente 40 anos após as primeiras patentes de FET, os primeiros trabalhos explorando semicondutores orgânicos em dispositivos começaram a serem publicados. Em 1987, Kozueka e colab. reportaram o primeiro FET utilizando polímero baseado em tiofeno como material semicondutor [7]. Esses dispositivos, que hoje estão na vitrine da microeletrônica, ficaram conhecidos como transistores de efeito de campo orgânicos. OFET adotam uma arquitetura de transistores de filmes finos, que se mostrou adaptável a materiais de baixa condutividade, particularmente no caso de silício amorfo hidrogenado (a-Si) [8]. Por isso, OFET são referidos com muita frequência como transistores de filmes finos orgânicos (OTFT). O grande avanço

nas pesquisas possibilitou uma melhora do desempenho dos transistores orgânicos, mostrando que eles são capazes de atingir, e em alguns casos, até ultrapassar o desempenho dos transistores de silício amorfo [9] [10] [11], que em aplicações de baixo custo e substratos flexíveis são preferidos em relação ao silício monocristalino.

A extensa pesquisa com intuito de integrar semicondutores orgânicos na eletrônica está baseada em diversas prerrogativas, tais como:

- Possibilidade de construção de circuitos eletrônicos flexíveis;
- Menor custo de produção;
- Ausência de limitação de área;
- Possibilidade de construir circuitos biodegradáveis e biocompatíveis.

Dentre as aplicações em foco estão controladores de displays de matriz ativa, smart cards de baixo custo, etiquetas de identificação por rádio frequência (RFID) e outros circuitos eletrônicos flexíveis [12].

OFETs são compostos de, no mínimo, três materiais com distintas propriedades e funções. São eles: material condutor que compõe os três terminais (fonte, dreno e porta), material dielétrico e material semiconductor. Existem ainda diversos outros materiais que podem ser adicionados à arquitetura do transistor para melhorar seu desempenho, como camadas compatibilizantes e diferentes substratos.

Fonte e Dreno são conectados através de um semiconductor orgânico, onde se formará um canal condutor. As cargas são injetadas pela fonte e coletadas pelo dreno. A porta está eletricamente separada do semiconductor e dos outros terminais por um material dielétrico. A influência da porta sobre o canal pode ser entendida considerando o transistor como um capacitor de placas paralelas, sendo o semiconductor e a porta como placas paralelas. Quando uma tensão é aplicada na porta, cargas livres do semiconductor se acumularão na interface. Quando a tensão é positiva, o acúmulo na interface semiconductor-dielétrico é de elétrons, quando a tensão é negativa o acúmulo na interface semiconductor dielétrico é de lacunas.

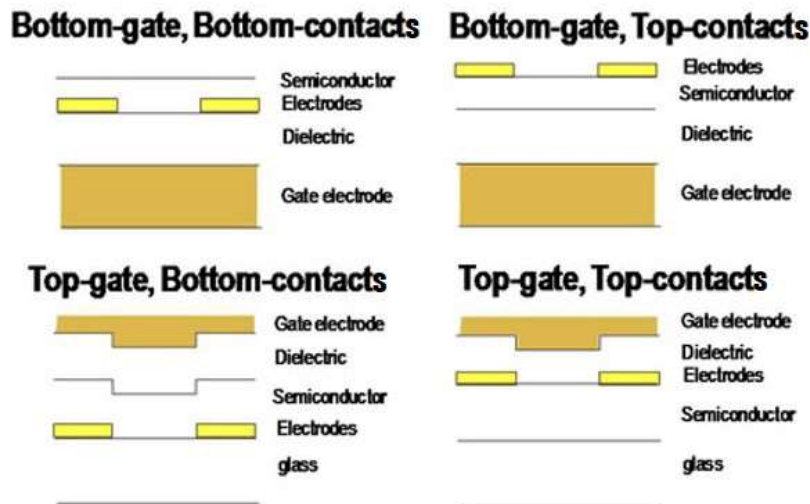
Em semicondutores do tipo n, elétrons são transportados pelo canal formado próximo à interface OSC- dielétrico, formando canais do tipo n. Em semicondutores do tipo p, lacunas exercem essa função e formam canais do tipo

p. Devido à natureza da ligação covalente, semicondutores orgânicos do tipo p são mais abundantes.

2.2 Arquitetura e Componentes de um OFET

Esquemas ilustrativos de quatro configurações reportadas para OFETs podem ser vistos na Figura 1. A porta pode ser construída diretamente sobre o substrato caracterizando as arquiteturas de porta inferior (bottom-gate - BG), ou sobre o dielétrico como última estrutura no empilhamento caracterizando as arquiteturas porta superior (top-gate - TG). A posição dos contatos também caracteriza dois tipos de estruturas. Quando fonte e dreno são posicionados sob o material semicondutor, a estrutura é chamada contato inferior (bottom-contacts -BC). Quando eles são montados sobre a camada semicondutora, a estrutura é chamada contato superior (top-contacts - TC).

Figura 1: Esquema ilustrativo de configurações típicas de OFETs.



Também é possível classificar as estruturas em coplanares ou “staggered” de acordo com a posição relativa do canal com os eletrodos de fonte e dreno. Em geometrias coplanares, o canal está no mesmo plano que os contatos (bottom-gate, bottom-contacts e top-gate, top-contacts). Em estruturas “staggered” (top-gate, bottom-contacts e bottom-gate, top-contacts), o canal está em um plano diferente. Os contatos estão separados do canal pelo corpo do material semicondutor [13].

Uma grande parte dos OFETs reportados é construída sobre a superfície lisa de uma lâmina de silício dopada, utilizando-se de sua baixa rugosidade e alta estabilidade e condutividade. OFETs típicos utilizam Si altamente dopado como porta e SiO₂ como camada dielétrica. A deposição e padronização dos eletrodos de fonte ocorre antes da deposição do material semiconductor.

Existem vantagens e desvantagens para cada uma das configurações. Estruturas bottom-contacts tem a vantagem de que a padronização dos contatos pode ser realizada antes da deposição do semiconductor, evitando danos à este. Mas, essas estruturas também estão sujeitas problemas de contato, já que o filme policristalino de OSC ao ser depositado pode apresentar desordem molecular nas proximidades dos eletrodos metálicos. Estruturas top-contacts, em que os eletrodos fonte e dreno são depositados sobre semiconductor orgânico, tendem a apresentar uma menor resistência de contato [10].

Em geral, semicondutores orgânicos são instáveis em condições ambientes (exposição ao oxigênio, umidade e luz), por isso estruturas que protejam o semiconductor das ações do ambiente e dos produtos químicos oxidantes utilizados durante o processo são de grande valia. Nas geometrias top-gate, bottom-contacts, que são basicamente aquelas descritas e analisadas neste trabalho, a camada dielétrica cobre a camada semicondutora, protegendo-a. A grande dificuldade que limita a utilização destas estruturas está em sua construção. Semicondutores são vulneráveis ao ataque de solventes orgânicos e condições de plasma utilizadas para deposição e padronização da camada dielétrica [14].

2.2.1 Eletrodos Fonte, Dreno e Porta

Esses três componentes são formados necessariamente de materiais condutores. Eles podem ser fabricados com metais, óxidos condutores e/ou polímeros condutores. Entre os metais, os materiais mais comumente usados estão o ouro, alumínio, prata, cromo e silício fortemente dopado. Entre os óxidos mais usados estão óxido de índio e de estanho (ITO) e óxido de zinco dopado com alumínio (AZO). Polímeros condutores são em geral menos usados, devido à sua difícil conformação. A polianilina (PANI) [15] [16] e o poli(3,4-etileno-dioxitiofeno) (PEDOT) [17] são os polímeros que vêm sendo pesquisados com mais frequência para uso como eletrodos.

Em geral, quanto maior a condutividade, melhor o funcionamento dos eletrodos. O eletrodo porta tem a função de gerar um campo elétrico para formação do canal e está isolado eletricamente do semicondutor. A fonte e o dreno são responsáveis pela injeção/ extração de cargas no canal. Sendo a corrente do dispositivo formada predominantemente pela injeção de cargas, os materiais que compõem fonte e dreno tem papel fundamental por estarem em contato direto com o material semicondutor [18] [19].

A compatibilidade dos eletrodos com o material semicondutor é um dos fatores mais importantes no projeto do dispositivo, tanto em termos de processamento quanto em termos de otimização de desempenho. Alguns pesquisadores atribuem à injeção de carga um impacto tão importante no desempenho do dispositivo quanto o seu transporte no OSC [20]. A barreira para injeção de cargas na interface entre metal e material orgânico é dada pela diferença de energia entre o nível de Fermi do metal e banda de energia do semicondutor orgânico. Equalizar a função de trabalho (W_f) dos eletrodos com orbital molecular de maior energia (HOMO) do OSC tipo-p ou com orbital molecular de menor energia (LUMO) do OSC tipo-n é um fator chave para controlar a injeção de carga.

Devido à alta densidade de defeitos, o nível de Fermi do metal tende a estar preso entre o gap energético de HOMO-LUMO, resultando em uma barreira de injeção considerável na maioria das interfaces metal-OSC [19]. Esse problema de injeção se reflete diretamente nas características do transistor, gerando uma resistência de contato. A diferença entre a W_f e nível HOMO (OSC tipo-p) nem sempre representa exatamente a barreira de injeção de uma determinada estrutura, já que esta pode ser suficientemente afetada pelos diferentes estados energéticos no gap do polímero [21]. Dipolos de interface formados por moléculas orgânicas adsorvidas sobre eletrodos metálicos podem gerar um aumento da altura da barreira, pois modificam o alinhamento do nível de vácuo entre semicondutores orgânicos e eletrodo metálico. Tabela 1, obtida de [22], apresenta as W_f dos metais mais usados em contatos de OFETs.

Ouro é o material mais utilizado como eletrodos, pois além de alta W_f também apresenta excelente condutividade elétrica, estabilidade e compatibilidade com fotolitografia. O alto custo deste metal, US\$ 50,000 por kg, levou a diversos grupos de pesquisa a buscarem alternativas. D.X. Long e colab.

apresentaram o uso de Mo funcionalizado com pentóxido de vanádio como alternativa de menor custo aos eletrodos de metais nobres. Eles relatam que a resistência de contato diminui consideravelmente devido a funcionalização, chegando a atingir valores da mesma ordem que dispositivos construídos com eletrodos de ouro [23].

Tabela 1: Metais mais utilizados em contatos e suas funções de trabalho [22].

Metais	Funções de Trabalho (W_f)
Pt	5.12 – 5.93 eV
Au	5.1 – 5.47 eV
Ni	5.04 – 5.35 eV
Cu	4.53 – 5.10 eV
Mo	4.36 – 4.95 eV

Kumatani e colab., analisaram diversos contatos entre pentaceno e diferentes metais, tais como: Au, Ni, Be, Al, Ag e Cu. O grupo de pesquisa propõe que não só a W_f do metal deve ser levada em consideração, mas também o potencial padrão do eletrodo (E_p), principalmente quando o dispositivo está exposto à atmosfera não controlada, dado que E_p representa a tendência de oxidação natural do metal, e que a presença de uma camada fina de óxido pode alterar de forma considerável a injeção de cargas. O trabalho de Kumatani e colab. é um dos únicos que considera o uso de Ni como material formador dos eletrodos fonte e dreno. Ni apresenta uma alta W_f e, entre os metais estudados, apresentou umas das menores resistências de contatos [20]. Ni é de fácil processamento, compatível com processos de fotolitografia e corrosão úmida, e tem boa adesão sobre substratos poliméricos.

2.2.2 Material Dielétrico

Um dielétrico é um isolante elétrico que pode ser polarizado quando aplicado um campo elétrico. Quando um dielétrico é colocado em um campo elétrico, cargas elétricas não fluem através do material, como acontece em um condutor, mas ocorrem pequenas variações na posição média de equilíbrio destas, gerando a polarização dielétrica. Devido a essa polarização, cargas positivas são deslocadas na direção do campo e cargas negativas na direção oposta. Isso cria um campo elétrico interno que reduz o campo total no dielétrico.

A função do material dielétrico no FET é evitar que exista passagem de corrente do eletrodo fonte ou dreno para o eletrodo porta e permitir a aplicação de campo vertical para que exista efeito de campo no semicondutor orgânico. Desta forma, uma das medidas que atesta a qualidade de um dielétrico é o valor da corrente de fuga entre o eletrodo porta e o eletrodo fonte que flui através da camada isolante, I_{GS} [24].

Semicondutores orgânicos são pouco sensíveis ao efeito de campo elétrico, portanto altas V_{GS} são necessárias (V_{GS} pode exceder -50 V em alguns OFETs). A perda de energia destes dispositivos é alta. O material dielétrico pode impactar o desempenho do transistor através do termo capacitância (C_i) que é dado pela Eq. 1, sendo A é área do eletrodo de porta, d a espessura do dielétrico, ϵ_0 e ϵ_r é a permissividade do vácuo e a constante dielétrica relativa do material respectivamente.

$$C_i = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{d}$$

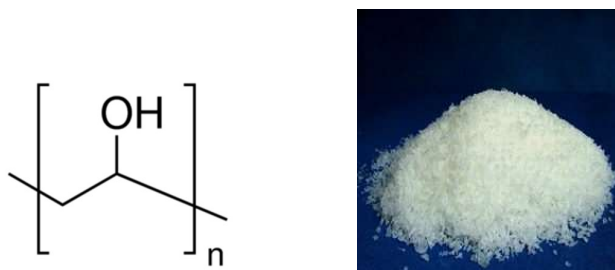
Eq. 1

Uma camada mais fina do dielétrico ou uma alta permissividade irá resultar em tensões de operação menores. O uso de dielétricos extremamente finos já foi testado, garantindo tensões de operação abaixo de $|-1\text{ V}|$ e baixas I_{GS} . Entretanto a produção desses filmes é muito complexa e não pode ser aplicada à grandes áreas, o que inviabiliza a produção de dispositivos flexíveis de baixo custo [10]. A utilização de materiais com alta constante dielétrica na criação dos OFETs é uma alternativa que permite filmes dielétricos mais espessos.

Camadas dielétricas com diferentes estruturas já foram propostas, dentre elas: monocamadas auto organizadas [25] [26], camadas foto alinhadas [27], multicamadas [28], estruturas de bicamadas com inorgânicos de alta constante dielétrica e orgânicos [29] [30], eletrólitos poliméricos e íon gel [31] [32]. A integração da maioria destas estruturas adiciona complexidade, aumentando o custo de fabricação e sacrificando flexibilidade do dispositivo. Uma camada de dielétrico simples é desejada para permitir uma solução simples de baixo custo e de processamento a baixas temperaturas [33]. Uma grande variedade de polímeros vem sendo testada, os mais estudados são PVA [34] [35], PVP [36] [37], poli(imida) [38] [39] [40], poli(metil metacrilato) [41] [42] [43], poli(vinil pirrolidona) [44].

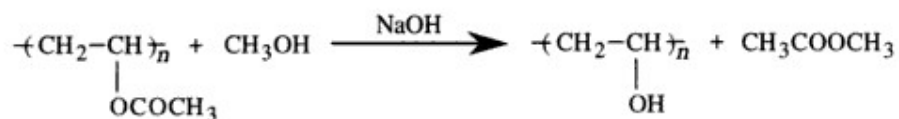
O PVA é um candidato promissor para uso como dielétrico em OFETs, principalmente devido a suas características elétricas, mas também devido a sua alta solubilidade em água, baixo custo, grande disponibilidade comercial, não toxicidade, transparência e versatilidade. Sua biocompatibilidade e capacidade de bioabsorção torna o polímero propício ao uso na microeletrônica orgânica aplicada à biomedicina. O PVA já foi utilizado em uma ampla gama de dispositivos biomédicos para aplicações clínicas [45] e é aprovado pelo órgão regulamentador americano (FDA) para uso em biodispositivos. A estrutura química e aspecto físico podem ser vistos na Figura 2. O PVA é obtido na forma de grânulos branco, e não apresenta odor ou gosto. O PVA é solúvel em água, pouco solúvel em etanol, e insolúvel na maior parte dos solventes orgânicos [46].

Figura 2: Estrutura química e aspecto físico do PVA.



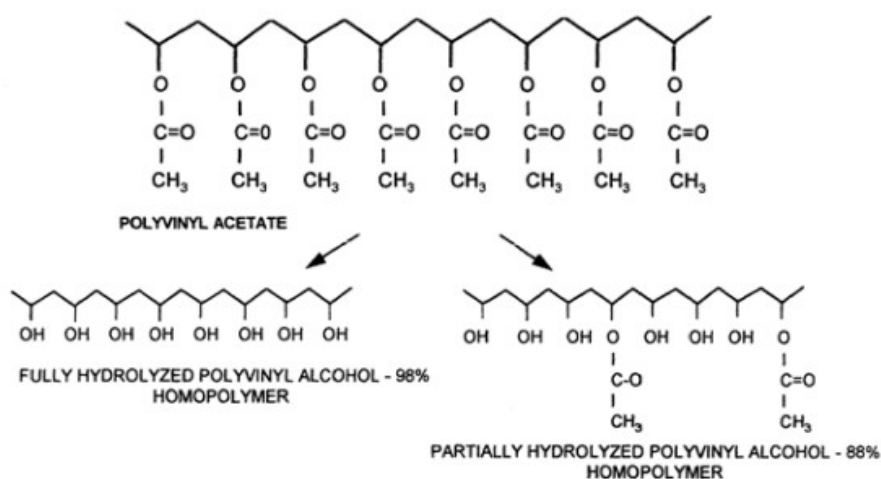
O PVA é fabricado a partir do poli(acetato de vinila) (PVAc) obtido pela polimerização do acetato de vinila, com ácidos minerais ou hidróxido de sódio como catalizadores. A conversão do PVAc em PVA ocorre através da hidrólise, também chamada de saponificação segundo o esquema de reação apresentado na Figura 3. O acetato de sódio que é formado durante o processo de fabricação, se apresenta comumente como contaminação no polímero comercial. Ele pode ser extraído com lavagens com metanol ou água, dependendo do tratamento térmico que sofreu o polímero [47].

Figura 3: Esquema reacional da transesterificação do PVAc para PVA



Parcialmente hidrolisado, o PVA possui blocos de vinil acetato e vinil álcool distribuídos aleatoriamente em suas cadeias, e completamente hidrolisado com conversão maior que 98% de acetato em hidroxilas. Essas configurações estão apresentadas na Figura 4. As características do polímero é controlada pela variação do grau residual de acetato vinílico, e propriedades tais como tensão interfacial, compatibilidade, reologia, cinética das reações e solubilidade são fortemente influenciadas pelo grau de hidrólise do PVA.

Figura 4: Representação do PVA com diferentes graus de hidrólise [48]



Os grupos OH agem como sítios de ligações cruzadas físicas, pois formam pontes de hidrogênio entre cadeias adjacentes, gerando uma rede tridimensional consideravelmente estável [12]. Quanto maior o número destas ligações, menos solúvel em água é o polímero resultante. Desta forma, polímeros com mais alto grau de hidrólise são mais resistentes a solubilização em água. Todos os tipos de PVA podem ser reticulados através hidroxila funcional presente na cadeia de PVA. Essa reticulação química pode ocorrer através de calor ou irradiação ultravioleta, fazendo com que sua estabilidade térmica e propriedades mecânicas sejam melhoradas consideravelmente [12]. Através de reticulação química, até mesmo PVA com baixo grau de hidrólise pode se tornar insolúvel em água. Existe uma ampla gama de agentes reticulantes disponíveis comercialmente: aldeídos (glicoxal, glutaraldeído (GA), hidroxiadipaldeído), resinas termorrígidas (uréia-formaldeído e melamina-

formaldeído), Sais de ânions multivalentes (carbonato duplo de amônio e zircônio, dicromato de amônia (ADC) e benzoato de sódio) [46].

A reação de reticulação do PVA com GA é simples e mais comumente utilizada dentre as reações de reticulação do PVA. Essa reticulação foi extensivamente analisada em diferentes grupos de pesquisa [49]. Wang e colab. obtiveram resultados satisfatórios com PVA reticulado termicamente com GA, que demonstram a flexibilidade estrutural do polímero [12]. Entretanto, a capacidade isolante da camada dielétrica fica limitada.

A reticulação com ADC foi descrita por Grimm e colab. [50]. Os mecanismos de reação para um poliálcool estão apresentados resumidamente na Figura 5. A formação de complexos (Figura 6) resulta na reticulação do PVA. Esse processo de reticulação foi patenteado pela Phillips Corp. em 1971, para uso destes compostos fotossensível como fotoresistências [51].

Alguns parâmetros importantes do PVA como dielétrico de porta têm sido estudados. O efeito de impurezas foi discutido por Egginger e colab. Contaminações agem como cargas móveis, interferem no desempenho do dielétrico e prejudicam o funcionamento do transistor na forma de histerese. Os pesquisadores recomendam extensivas purificações para minimizar esse efeito [6] [52]. Uma comparação entre PVA e PVP indicou que as características dos dispositivos são afetadas significativamente pela concentração de grupamentos OH [36]. A reticulação do PVA foi analisada por Bettinger e colab. que concluíram que dispositivos com PVA não reticulado apresentam melhor desempenho [45]. Entretanto, Machado e colab. propuseram que as propriedades de isolamento do polímero podem ser significativamente melhoradas através do processo de reticulação, aumentando também a imunidade à umidade e solventes [53]. A concentração e a composição do agente reticulante também já foram avaliadas [53] [54]. Além disso, o estudo detalhado da dinâmica molecular do PVA por espectroscopia dielétrica (DS) e análise mecânico-dinâmica (DMA) em uma larga faixa de temperatura esclareceu os movimentos moleculares do PVA [55]. Apesar de existir uma boa quantidade de trabalhos envolvendo PVA em projetos de OFET, trabalhos detalhados que exploram a influência das diversas formas do PVA nas suas características elétricas são menos prevalentes. As características elétricas de muitos materiais isolantes, incluindo o PVA são apenas parcialmente entendidas.

Figura 5: Mecanismo de reação do PVA com ADC [50].

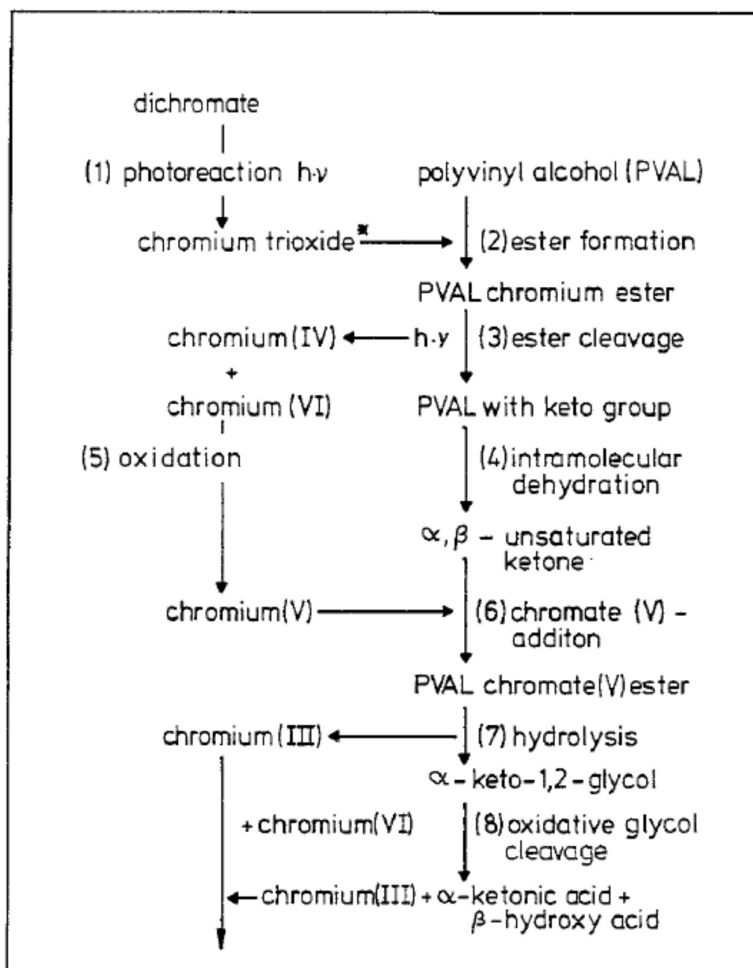
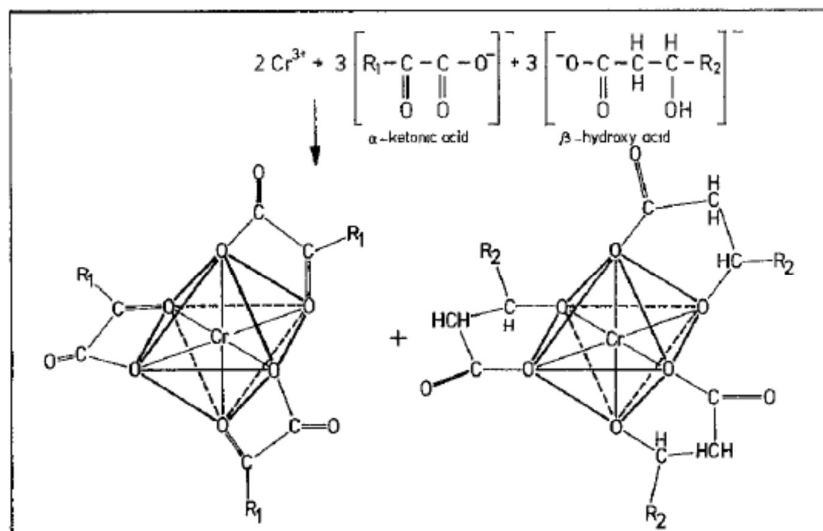


Figura 6: Complexos formados a partir da reticulação do PVA com ADC [50].



2.2.3 Semicondutor Orgânico

Semicondutores orgânicos (OSCs) são baseados nas propriedades não usuais dos átomos de carbono. Entre outras configurações, átomos de carbono formam hibridizações do tipo sp^2 . Carbonos com essa configuração formam ligações σ e ligações π . Nas ligações σ ocorre a sobreposição de dois orbitais. A diferença de energia entre esses orbitais de ligação ocupados e os orbitais de não-ligação não ocupados é muito grande. Desta forma, longas cadeias de carbonos ligados por ligação sigma apresentam um grande gap entre o orbital molecular ocupado mais alto (HOMO) e o orbital molecular não ocupado mais baixo (LUMO), o que conseqüentemente leva a propriedades isolantes. Entretanto, no caso da hibridização sp^2 , os orbitais pz formam adicionalmente ligações do tipo π . Quando um material é formado por ligações σ e π alternadas, formam-se unidades de conjugação- π , resultantes do deslocamento dos elétrons π fracamente ligados. Desta forma, esses materiais apresentam diferenças energéticas entre o HOMO e LUMO consideravelmente menores, gerando propriedades semicondutoras. Os semicondutores orgânicos abrem a possibilidade de construção de dispositivos flexíveis de baixo custo, como matriz ativa de diodo orgânico emissor de luz (AMOLED) [56], diodos orgânicos emissores de luz (OLED) [57], displays orgânicos de cristal líquido (OLCD) [58], etiquetas orgânicas de identificação por radiofrequência (O-RFID) [59], *smart cards* [60], células fotovoltaicas orgânicas (OPV) [61] e sensores [62]. Essas moléculas orgânicas possuem características vantajosas frente aos semicondutores tradicionais (Si, Ge), entre elas: propriedades eletrônicas únicas baseadas na deslocalização, facilidade de alteração da estrutura, boa solubilidade e ausência de limitação de área cobertura [12]. A grande distinção entre semicondutores orgânicos e inorgânicos está na ligação entre moléculas. Nos primeiros as ligações entre moléculas são de van der Waals fracas, enquanto, em semicondutores inorgânicos, as ligações entre átomos em todo bulk são ligações covalentes fortes.

Os semicondutores orgânicos podem ser classificados em dois grupos: pequenas moléculas e polímeros conjugados. Pequenas moléculas formam filmes policristalinos com cristais em escala micrométrica. A densidade de carga está confinada a uma molécula ou a um grupo de moléculas. Os tipos mais

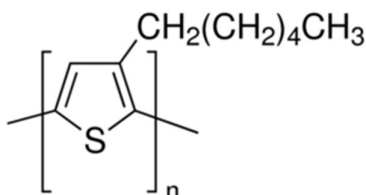
comuns são os tetracenos, pentacenos, tips-pentacenos. Polímeros formam filmes amorfos ou semicristalinos, com cristais em escala submicrométrica. A densidade de carga está confinada a uma cadeia polimérica ou a um grupo de cadeias.

O transporte de carga em OSC é feito por *hopping* e tunelamento assistido por fônons. Desta forma, é importante que o polímero ou a pequena molécula esteja bastante organizado. As regiões amorfas limitam a passagem de corrente [2]. Diversos estudos vêm mostrando que a cristalinidade do polímero influencia de forma expressiva a mobilidade de cargas no semicondutor [63] [14] [64]. Além da cristalinidade, a condutividade dos polímeros pode ser ajustada através da manipulação química da cadeia, do uso de dopantes e da mistura com outros polímeros. [12]

Polímeros conjugados baseados em tiofenos deram origem ao interesse na condutividade de polímeros e suas aplicações em eletrônica orgânica. Os registros mais antigos datam de 1883 e apresentam uma descrição rudimentar de um composto deste tipo [65]. Sínteses com volume significativo e com baixa concentração de impurezas começaram a ser divulgadas em 1980. Esses polímeros apresentavam uma grande dificuldade de processamento, devido às fortes interações entre as ligações conjugadas. Até que Elsenbaumer, em 1986, publicou a síntese de poli(alquil-tiofenos) (PAT) facilmente processáveis [66]. Soluções de PAT formam filmes finos que exibem condutividade consideráveis, porém limitadas pela desorganização das cadeias. A configuração régio-randômica das cadeias laterais não permite o empacotamento.

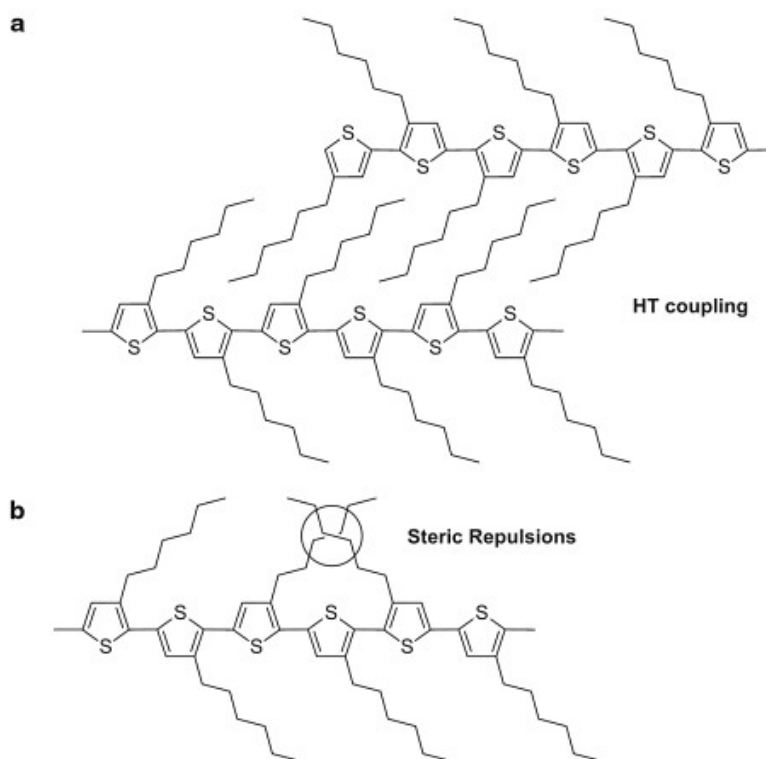
Em 1992, Rick McCullough, sintetizou o poli (3-hexiltiofeno) régio regular, cuja estrutura está apresentada na Figura 7. O rr-P3HT se tornou o polímero semicondutor mais utilizado e caracterizado em dispositivo orgânico por possuir complexas propriedades eletrônicas e de auto-empacotamento, e ser de relativamente fácil processamento.

Figura 7: Estrutura química do P3HT



A síntese proposta por McCullough utiliza o método de Kumada com catalizador $\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$ e gera polímeros altamente régio-regulares (91% ligação HT) e com alta condutividade (até 10^5 S/m) [67]. No mesmo ano, Chen e Rieke também reportaram um método para síntese de P3HT altamente régio-regular (98% ligações cabeça-cauda) [68]. Ambos os métodos de síntese representaram um grande avanço na geração de polímeros semicondutores com boas propriedades térmicas e elétricas. Entretanto, as temperaturas criogênicas exigidas em ambos os métodos, limitaram a produção em larga escala [69]. Em 1999 McCollough descobriu uma rota mais simples e eficiente com o uso de metátese de Grignard sem a exigência de temperaturas criogênicas [70]. Em 2004, o grupo de pesquisa de Yokozawa mostrou evidências que esta síntese envolve o mecanismo de crescimento de cadeia. O grupo mostrou ser possível a síntese de P3HT com peso molecular controlado e uma estreita polidispersidade (estreita distribuição de peso molecular) [71]. A Figura 8 ilustra esquematicamente as configurações régio-regular e régio-irregular do P3HT.

Figura 8: Esquema estrutural (a) do empacotamento do P3HT régio-regular e (b) de repulsões estéricas no P3HT régio-irregular [69].



A estrutura química régio-irregular introduz repulsões estéricas no polímero que impedem o empacotamento no estado sólido. O P3HT regio irregular apresenta desordem tensional e irregularidades no empacotamento, de forma que o espaçamento inter-cadeias atinge valores entre 4 e 4,5 Å (determinados por padrões de difração de RX à temperatura ambiente) [72]. A forma régio-regular, quando as ligações entre monômeros se dão cabeça a cauda (cabeça-cauda), permite a formação de domínios cristalinos bem formatados, pois ocorre o empilhamento das ligações π - π entre as cadeias separadas por camadas isolantes compostas pelas cadeias laterais de alquil. O polímero assume uma estrutura helicoidal e forma filmes semicristalinos com domínios microcristalinos dispersos em uma matriz amorfa. Devido à alta cristalinidade e forte interação entre as cadeias, a mobilidade das cargas é alta, pois as cargas não ficam confinadas a uma única cadeia.

O P3HT é polimórfico, i.e., adquire diferentes estruturas cristalinas conforme suas condições de processamento. A forma I que é observada após recozimento, é a estrutura mais comum encontrada na maioria dos estudos de OFET e OPV. Esta estrutura apresenta uma célula cristalina monoclinica com $a=1,60$ nm, $b=0,78$ nm e $c=0,78$ nm (dados obtidos por difração de RX). A cristalização do polímero em um filme fino a partir de uma solução é um processo exotérmico complexo, que envolve muitas variáveis. A estrutura pode ser afetada pelas propriedades do substrato e da solução, tais como a capacidade térmica, eficiência de transferência de calor, solubilidade, taxa de evaporação, concentração, e quantidade de solução utilizada [10]. Além de apresentar alta solubilidade, mobilidade e facilidade de obtenção de filmes, o P3HT também é um material biocompatível e fotossensível. P3HT é considerado um dos materiais fotossensíveis mais promissores para uso em medicina regenerativa. A biocompatibilidade do P3HT foi demonstrada em estudo tendo como substrato adequado para ancoramento de células a poli(caprolactana) [73].

2.2.4 Substrato

Uma das grandes vantagens da tecnologia orgânica é que o OFET pode ser construído sobre qualquer substrato, inclusive substratos orgânicos flexíveis. Dispositivos orgânicos (transistores, sensores, células fotovoltaicas e etc.) vêm sendo apresentados tanto sobre polímeros naturais quanto sobre polímeros

sintéticos, dentre os polímeros utilizados estão o poli(tereftalato de etileno), poli(naftalato de etileno) (PEN), poliimida, polietersulfona, celulose, e fibroina de seda [45].

Bao e colab. investigaram estratégias para produção de OFETs biodegradável, utilizando pequenas moléculas como material semicondutor combinadas com dielétricos poliméricos e substrato biodegradáveis. Foi construído um dispositivo com desempenho estável após exposição à água e após uma quantidade determinada de ciclos foi reabsorvido em um ambiente de degradação *in vitro*. O substrato compõe 99,89% da massa total do dispositivo, comprovando a importância do emprego de um substrato biodegradável para construção de circuitos também biodegradáveis [45].

A escolha do polímero que irá compor o substrato é essencial já que este influencia o processamento restante do dispositivo. Coeficiente de expansão térmica, transição vítrea e solubilidade em solventes orgânicos são propriedades que devem ser consideradas, pois podem limitar ainda mais as condições de processamento do dispositivo. Em arquiteturas *top-gate*, o semicondutor é depositado diretamente sobre o substrato. As características da interface substrato-OSC influenciam a morfologia e estrutura molecular do OSC. A rugosidade das superfícies é o parâmetro mais avaliado. O poli(naftalato de etileno) já foi utilizado em diversos dispositivos orgânicos. Sheraw e colab., em 2002, apresentaram um display de cristal líquido flexível controlado com OFETs construído sobre PEN. Antes da construção do dispositivo, o filme transparente de 125 μm de espessura foi montado sobre substrato vítreo e aquecido a 150°C por duas horas para redução do encolhimento nos processos subsequentes [58].

2.3 Etapas de Fabricação de OFET

Apesar do progresso, o processamento de semicondutores orgânicos continua sendo um desafio. São grandes as diferenças nas propriedades físico-químicas destes materiais em relação ao silício cristalino ou mesmo amorfo, de forma que a maioria dos processos convencionais não podem ser diretamente utilizados. As propriedades elétricas dos filmes semicondutores são bastante sensíveis a exposição à atmosferas oxidantes, umidade, solventes orgânicos, a plasma de oxigênio, a reveladores de fotoresiste, entre outros. O orçamento

térmico também é muito restrito. A transformação cristalográfica do pentaceno quando exposto a álcool isopropílico, é um exemplo destas dificuldades [18].

Uma grande variedade de métodos alternativos tem sido reportada. A maioria destes métodos são complexos, tem resolução limitada ou ainda interferem negativamente no desempenho do dispositivo. A adaptação de técnicas convencionais de fabricação de dispositivos semicondutores inorgânicos tem sido apresentada como uma alternativa viável nesta fase de consolidação da tecnologia.

2.3.1 Deposição de Filmes por *Spin Coating*

A deposição de soluções ou suspensões por centrifugação ou *spin coating* para formação de filmes finos é o método predominante para a aplicação de fotoresiste e formação de filmes poliméricos em geral sobre superfícies lisas e planas [74]. É um processo simples e de baixo custo para deposição homogênea de materiais viscosos. *Spinners* são equipamentos que se utilizam de bases giratórias sobre as quais o substrato é preso por vácuo. A velocidade de rotação pode atingir valores de até dez mil rpm. Gotas de solução do polímero são depositadas sobre a superfície plana da lâmina, e o líquido é distribuído radialmente pela superfície até formar um filme fino uniforme. O processo é seguido de um estágio de secagem em uma chapa quente ou em um forno convencional [75]. Os parâmetros principais para controle da espessura do filme (t) são viscosidade e a velocidade de rotação de acordo com a relação da Eq. 2, dado que η representa a viscosidade do polímero e ω a velocidade de rotação do spinner.

$$t \propto \sqrt{\frac{\eta}{\omega}}$$

Eq. 2

A viscosidade é dependente do conteúdo sólido do material diluído (concentração) e da temperatura. A taxa de evaporação dos solventes contribui para homogeneidade do filme. O processo de *spin coating* gera filmes com ótima uniformidade. Em filmes finos de até 1 μ m, uma variação máxima de 5nm pode ser alcançada. À medida que a espessura do filme aumenta, a uniformidade vai se degradando [76]. Dentre as limitações deste processo estão: a necessidade

de substratos circulares e planos, desperdício de solução e a restrição em relação ao tamanho do substrato, não sendo acessível a grandes áreas [77].

A alta velocidade de rotação e a evaporação rápida do solvente resultam no alinhamento aleatório das cadeias e pouca ordem molecular do polímero depositado por *spin coating*, como foi reportado para o P3HT. Analogamente, através da deposição por gotejamento da solução (*drop casting*), a taxa mais lenta de evaporação do solvente facilita o crescimento lento do filme que gera um melhor alinhamento das cadeias, microcristalitos grandes e maior ordenamento do polímero [12]. Portadores de carga tem maior mobilidade em filmes de P3HT com maior cristalinidade.

2.3.2 Fotolitografia

Existe uma série de aplicações que podem se beneficiar dos processos robustos da fotolitografia no estágio do desenvolvimento, embora muitos autores apostem na impressão por jato de tinta como sendo a chave para o desenvolvimento da eletrônica orgânica [3] [78] [79]. Fotolitografia é a utilização de métodos óticos para a transferência de padrões de circuitos para uma superfície lisa a partir de imagens mestre, chamadas de máscaras ou retículos. O processo envolve solventes para revelação e remoção do fotoresiste. Essa técnica é utilizada na padronização de quase todos os circuitos integrados fabricados atualmente [80]. Embora a fotolitografia não seja, certamente, o único processo tecnicamente importante e desafiador no fluxo de manufatura de circuitos integrados, historicamente os avanços na litografia promoveram avanços de performance e diminuição de custos dos projetos de circuitos integrados como um todo [81].

A grande maioria dos dispositivos orgânicos descritos na literatura é fabricada através de processos usando *shadow masks*. Essa técnica, além da baixa produtividade, limita o tamanho das linhas a um mínimo de 50 μm [82]. Impressão por microcontato (*microcontact printing*), impressão por transferência em nanoescala (*nanoscale transfer printing*), impressão através de metal (*metal-transfer printing*), litografia por feixe de elétrons (*electron beam lithography*) e transferência por soldagem a frio (*cold welding metals transfer*) são técnicas alternativas também demonstradas para estruturação de dispositivos orgânicos [83] [84]. Diferentes limitações são apresentadas para cada uma destas técnicas,

sendo a dificuldade na integração de dispositivos e o alto custo associado as mais importantes.

A fotolitografia se apresenta como uma técnica consolidada de alta resolução que facilita a criação de dispositivos que incorporam mais de uma função (integração de capacitores, transistores e diodos no mesmo fluxo produtivo). O processo litográfico ideal deve ter alta capacidade, baixo custo e capacidade de gerar estruturas micrométricas. O maior desafio deste processo quando aplicado à dispositivos orgânicos é a incompatibilidade química entre os materiais orgânicos e os solventes envolvidos nos processos. Os solventes usados na deposição e remoção de camadas de polímero não são sempre seletivos, e podem estragar outras camadas orgânicas já existentes no dispositivo. Para resolver estes problemas diferentes soluções criativas foram propostas.

Jang e colab. utilizaram fotolitografia ortogonal, uso de fotoresiste fluorado e seus solventes exclusivos, para fabricar OFET e inversores em substrato flexível de poliéster. Addae- Mensah e colab. utilizaram PVA como camada de sacrifício para remoção do fotoresiste SU-8 em estruturas de MEMS [85]. Como foi demonstrado por Wang e colab., o PVA também pode atuar como camada protetora e máscara para padronização para evitar o contato do fotoresiste com biomoléculas sensíveis. [86]. S. Jung e colab. demonstraram um processo de *lift-off* utilizando bicamada de PVA/SU-8 para a fabricação de OTFT [87].

Kuo e colab. também reportaram o uso de fotolitografia na construção de dispositivos OFET. Eles desenvolveram um processo de *lift-off* com perfil fotolitográfico reentrante para inserção dos contatos sobre a camada semicondutora. O processo descrito envolve quatro camadas distintas de filmes orgânicos e permite uma resolução menor que 10 μm . Entretanto, o desempenho dos dispositivos com menor comprimento do canal fica limitado pela resistência dos contatos [18]. Uma outra técnica alternativa é a modificação dos materiais que compõem o dispositivo. Grupos de pesquisadores vêm desenvolvendo compostos que combinam alta mobilidade e estabilidade química. Esta robustez química contribui para redução da complexidade dos processos produtivos, além de aumentar do tempo de vida dos dispositivos [88].

2.3.3 Corrosão por Plasma de Oxigênio

Plasma é a geração de íons reativos, no caso de plasma de oxigênio representa geração de radicais livres de oxigênio atômico. A remoção de material ocorre devido à oxidação ou reação química destes radicais com o polímero a ser removido. Os produtos da reação são voláteis e carregados por um fluxo de gás; a câmara de plasma é mantida em vácuo constante. A corrosão por plasma de oxigênio é também conhecida como corrosão seca ou *dry etching* e apresenta certas vantagens em relação a corrosão úmida como por exemplo: possibilidade de corrosão anisotrópica (construção de padrões com grande razão de aspecto), baixo consumo de químicos, facilidade de disposição dos produtos de reação.

Assim como a fotolitografia, o uso de plasma de oxigênio está consolidado na indústria da microeletrônica. Os primeiros relatos de Irving e colab. discutem o uso de plasma de oxigênio para remoção do fotoresiste na construção de circuitos integrados [89]. O plasma de oxigênio pode também ser usado para modificação de superfícies de polímeros, otimizar molhabilidade e capacidade de ligação com outros materiais.

A técnica de remoção de material por corrosão com plasma de oxigênio é pouco aplicada à semicondutores orgânicos. A exposição ao oxigênio e a plasmas oxidantes pode afetar o desempenho do semicondutor orgânico [90]. X.F. Lu e colab. utilizaram plasma de oxigênio para remover P3HT, PTAA e PQT-12 após a fotolitografia. Foi reportado pelo grupo que a concentração de portadores no PQT-12 aumenta nas extremidades do polímero quando exposto ao plasma [91]. C. Balocco e colab. utilizaram solventes orgânicos para remoção do P3HT após a fotolitografia. Em casos de melhor adesão do polímero ao substrato (devido ao uso de compatibilizantes), corrosão por plasma foi utilizada para remoção do polímero incrustado na superfície [92]. Huang e colab. demonstraram o uso de corrosão por plasma associado a padronização por NIL de um sanduíche de PANI e PMMA [93].

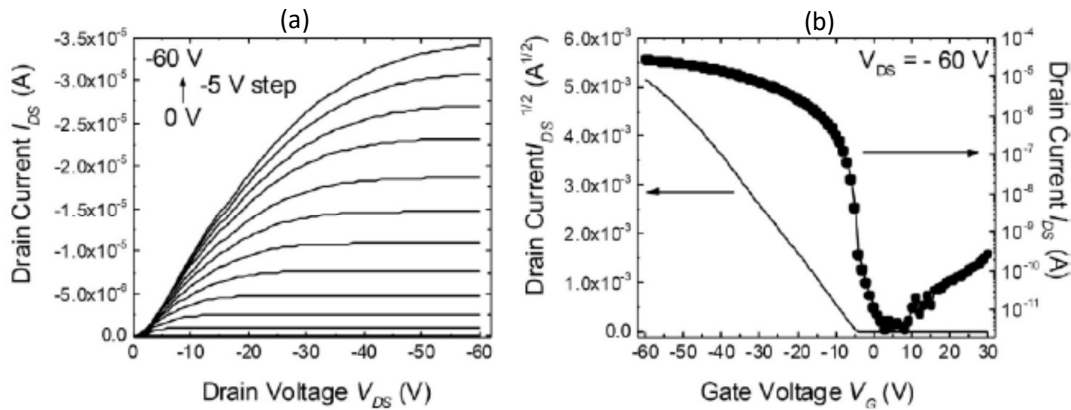
2.4 Parâmetros de Semicondutores Orgânicos

Existem duas formas típicas de analisar o comportamento I- V de um OFET: através das curvas de saída (*output*) e de transferência (*transfer*). Na Figura 9 estão apresentados dois exemplos destes tipos de curvas, obtidos de [94]. Curvas I- V de saída são obtidas quando tensão porta-fonte (V_{GS}) é mantida

constante e somente é modificada a tensão entre dreno-fonte (V_{DS}). A corrente dreno-fonte (I_{DS}) é monitorada para todos os valores de tensão. Curvas I- V de transferência são obtidas quando a tensão dreno-fonte é mantida constante e somente é modificada a tensão entre porta-fonte.

O funcionamento de OFETs pode ser separado em dois regimes: linear e de saturação, analogamente a transistores inorgânicos. Quando a diferença de tensão entre fonte e dreno é menor que a tensão aplicada na porta, o transistor opera no regime linear. Quando a tensão dreno-fonte aumenta e se torna maior do que a tensão na porta, o transistor opera na saturação [94].

Figura 9: Exemplos de curvas de (a) transferência e (b) saída de OFETs [95].



Em geral, a caracterização dos OFETs se utiliza das equações de corrente que derivam de modelo simplificado MOSFET. De acordo com esse modelo, tanto no regime linear quanto na saturação, I_{DS} pode ser definida através da Eq. 3 ou Eq. 4, respectivamente.

$$I_{DS} = \mu C_i \frac{w}{L} [(V_{GS} - V_{TH})V_{DS}] \quad \text{Eq. 3}$$

$$I_{DS} = \frac{1}{2} \mu C_i \frac{w}{L} (V_{GS} - V_{TH})^2 \quad \text{Eq. 4}$$

Onde w e L são largura e comprimento do canal; e C_i é a capacitância por área do dielétrico. Em realidade, OFETs não preenchem as condições idealizadas para construção do modelo. As equações partem das seguintes premissas [96]:

1. A estrutura da porta corresponde a capacitor ideal. Não existem armadilhas de cargas na interface ou cargas móveis no dielétrico.
2. Não existe condutividade para $V_{GS} < V_{TH}$ (apenas a corrente de deriva é considerada).
3. Semicondutor está dopado homoganeamente.
4. Corrente de fuga é desprezível.
5. O campo elétrico ao longo do canal é muito menor que o campo elétrico perpendicular a ele, proveniente da aplicação de tensão na porta. Isso acontece quando o comprimento do canal é muito maior que a espessura do isolante. Essa condição é conhecida como aproximação do canal gradual.
6. A mobilidade dos portadores deve ser constante, considerando que não existam armadilhas profundas no semicondutor.
7. Ausência de resistência de contato.

OFETs reais não apresentam dependência linear de $\sqrt{I_{DS(sat.)}}$ com V_{GS} . Sua mobilidade não é constante e tem uma forte relação com V_{GS} . A condutividade para $V_{GS} < V_{TH}$ é relativamente alta e resistência do contato pode chegar ou até superar a resistência do canal. Apesar disso, essas equações são utilizadas amplamente como ferramentas de caracterização de OFETs, porque elas permitem fácil acesso à mobilidade de portadores na saturação (μ_{FET}) e tensão limiar do dispositivo (V_{TH}), parâmetros que são usados para comparar dispositivos apresentados por diferentes grupos de pesquisa.

A tensão limiar ou *threshold voltage*, que também pode ser denominada como *switch on voltage*, é definida como a tensão na porta necessária para que uma quantidade suficiente de portadores se acumule e seja capaz de gerar corrente. Dado que OFETs trabalham em regime de acumulação e não em inversão, G. Horowitz define V_{TH} como a tensão na porta na qual a condutância do canal (à baixas V_{DS}) é igual àquela de toda camada semicondutora. Em semicondutores inorgânicos, V_{TH} é dado pela Eq. 5, onde q é a carga do elétron, N é a densidade de centros dopantes, d a espessura do semicondutor e C_i é a capacitância do dielétrico. Eq. 5 assume que todos os centros dopantes são ionizados, o que não é verdadeiro para boa parte dos OSC [97].

$$V_{TH} = \frac{qNd}{C_i}$$

Eq. 5

Mobilidade é um parâmetro chave para a caracterização do transporte de carga no OSC. Na ausência de potencial externo, o transporte de cargas é puramente difusivo. Neste caso, a mobilidade das cargas está relacionada ao coeficiente de difusão, de acordo com equação de Einstein-Smoluchowski. Com a aplicação de um campo elétrico externo, um movimento de deriva das cargas é induzido. Neste caso a mobilidade é dada pela razão entre a velocidade das cargas (v) e amplitude do campo elétrico (F), como na Eq. 6. Movimento de deriva é efeito que domina a migração de cargas através da camada orgânica nos dispositivos. Mobilidade dos portadores de carga é expressa em $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, o que corresponde a razão entre a velocidade e o campo elétrico.

$$\mu = \frac{v}{F}$$

Eq. 6

Em OFET, as cargas migram dentro de um canal muito fino, de alguns nanômetros de profundidade, na interface entre o material semiconductor e dielétrico, criado a partir da tensão na porta. Esse transporte é afetado por defeitos estruturais dentro da camada orgânica na interface, pela topologia da superfície e polaridade do dielétrico; e pela presença de armadilhas na interface (o que depende da estrutura química da superfície do dielétrico). Assim, frequentemente a premissa de uma mobilidade constante não é alcançada.

Também a resistência de contato (R_C) entre o metal que compõe fonte e dreno tem um papel importante no desempenho do OFET. A resistência de contato se torna mais importante quanto menor o comprimento do canal, e quanto menor o campo elétrico em que opera o transistor. R_C pode ser comparável com ou até maior que a resistência do canal. [98]. As propriedades do contato em OFETs são descritas através da teoria de Schottky-Mott. OFETs de alto desempenho são na maioria construídos com eletrodos com altas W_f .

A razão de corrente ON e OFF (I_{ON}/I_{OFF}) dos transistores é outro parâmetro importante que define o desempenho de um OFET. Ela indica a capacidade do transistor em se desligar e é muito importante em aplicações de displays de matriz ativa e circuitos lógicos. Quanto maior a razão I_{ON}/I_{OFF} , melhor o desempenho do transistor. Razões na faixa de 10^5 - 10^6 são consideradas ideais para a maioria das aplicações de OFETs, mas a grande maioria dos dispositivos apresentados tem I_{ON}/I_{OFF} na faixa de 10^3 [99]. OFETs trabalham em

acumulação, não existe zona de depleção e não há isolamento do canal do restante de camada semicondutora. Desta forma, baixas I_{OFF} são garantidas exclusivamente devido à baixa condutividade do OSC. Brown e colab. mostraram que a mobilidade de politiofeno solúvel pode aumentar através da dopagem do polímero. Entretanto, esse aumento vem acompanhado de um aumento de condutividade. Consequentemente o ganho de mobilidade vem a despeito da diminuição da razão I_{ON}/I_{OFF} , diminuindo o interesse tecnológico no dispositivo [97].

3. Objetivos

O objetivo geral desta tese foi fabricar dispositivos orgânicos do tipo OFET usando o PVA e P3HT sobre substrato flexível. Para tanto este trabalho teve como objetivos específicos:

1. Correlacionar a estrutura do PVA com suas características elétricas, na busca por maximização das propriedades dielétricas que serão úteis nas aplicações de eletrônica orgânica, tais como baixa densidade de corrente, alta constante dielétrica e baixa histerese.
2. Construir e avaliar capacitores de PVA-P3HT. Obter através desta análise, a capacitância por unidade de área do conjunto dos polímeros para ser usada na caracterização dos OFETs.
3. Propor uma tecnologia para fabricação de OFETs.
4. Avaliar os dispositivos fabricados e correlacionar suas propriedades com outras estruturas apresentadas na literatura.
5. Indicar pontos fortes e fracos da tecnologia e dos dispositivos; e sugerir modificações e soluções.

4. Materiais e Métodos

4.1 Filmes de PVA e Estruturas Si-PVA-AI

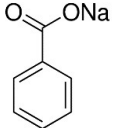
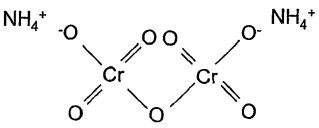
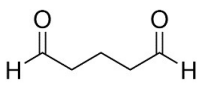
4.1.1 Soluções de PVA

Quatro diferentes tipos de PVA com alto grau de pureza (99,7%) foram obtidos da empresa Sigma Aldrich, com diferentes massa molar e grau de hidrólise (Tabela 2). Os valores de massa molar e grau de hidrólise foram escolhidos por representarem pontos extremos destas propriedades em polímero capaz de formar filmes por *spin coating*. Como agentes de reticulação foram testados Benzoato de Sódio (BSO), Sigma Aldrich, Dicromato de Amônia (ADC), B. Herzog e Glutaraldeído (GA), Sigma-Aldrich. Esses materiais foram utilizados como recebidos. Figura 10 apresenta a estrutura química destes compostos.

Tabela 2: Características físicas do PVA

Tipo de PVA	Massa Molar $\times 10^3$ (g/mol)	Grau de Hidrólise (%)
PVA – 1	31 – 50	87 – 89
PVA – 2	31 – 50	99
PVA – 3	146 – 186	87 – 89
PVA – 4	146 – 186	99

Figura 10: Estrutura química dos agentes de reticulação

Benzoato de Sódio	Dicromato de Amônia	Glutaraldeído
$C_7H_5NaO_2$	$(NH_4)_2Cr_2O_7$	$CH_2(CH_2CHO)_2$
		

Os polímeros foram diluídos em água deionizada ($\rho > 18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$) em circuito fechado a uma concentração 5% em altas temperaturas (60 – 80°C). Após a dissolução, as soluções foram filtradas em papel filtro. A parte dessas

soluções, agentes de reticulação foram adicionados nas concentrações de 0.8%. A denominação completa das amostras está descrita na Tabela 3.

Tabela 3: Composição e denominação das amostras

Sem reticulação	PVA-1	PVA-2	PVA-3	PVA-4
Com ADC	PVA-1-ADC	PVA-2-ADC	PVA-3-ADC	PVA-4-ADC
Com BS	PVA-1-BSo	PVA-2-BSo	PVA-3-BSo	PVA-4-BSo
Com GA	PVA-1-GA	PVA-2-GA	PVA-3-GA	PVA-4-GA

4.1.2 Preparação dos Filmes de PVA

Filmes de PVA foram preparados com 5 ml de solução vertidos em placas de Petri de poliestireno e secos a 60 °C por 36 h em estufa. Após a secagem os filmes foram facilmente destacados das placas de Petri. Posteriormente, os filmes foram submetidos a um recozimento em estufa por 90 °C por 24 h.

4.1.3 Análise dos Filmes de PVA

Os filmes foram avaliados por termogravimetria (TGA), calorimetria diferencial de varredura (DSC), análise dinâmico-mecânica (DMA) e grau de inchamento em água. A análise termogravimétrica das amostras de PVA (20 mg) foi realizada em equipamento TGA 2050 da TA Instruments, e permite avaliar a degradação térmica dos diferentes polímeros. As análises foram realizadas sob fluxo de nitrogênio na faixa de 25 a 900 °C, sob taxa de aquecimento de 20 °C/min. As propriedades térmicas, tais como temperatura de fusão (T_f) e temperatura de transição vítrea (T_g) foram determinadas em equipamento DSC 2910 da TA Instruments. Amostras de filmes (5 mg) foram aquecidas a 110 °C e mantidas nesta temperatura por 7 min (primeira corrida), resfriadas a 20 °C e, novamente aquecidas a 250 °C (segunda corrida) sob taxa de 10 °C/min. A calibração da temperatura e da linha de base foram feitas com padrão de índio ($T_m = 156.6$ °C e fluxo de calor = 28.5 J/g). A análise dinâmico-mecânica (DMA) de filmes de PVA foi realizada em equipamento DMA 2980 da TA Instruments, utilizando modo tensão. A análise foi realizada sob frequência constante de 1 Hz de 30°C até 200°C sob taxa de aquecimento de 5 °C/min.

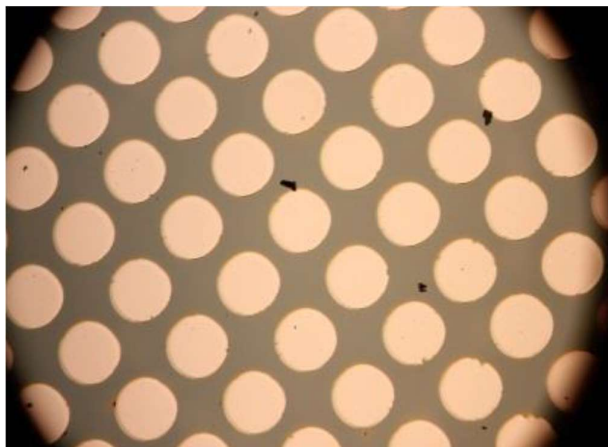
Para o teste de inchamento, filmes de PVA (~ 50 mg; em triplicata) foram imersos em água deionizada à temperatura ambiente por 5 min. O grau de absorção de água (em percentual) foi determinado pela diferença entre a massa da amostra antes (inicial) e após (final) a imersão, dividida pela massa inicial.

4.1.4 Construção da Estrutura MIS

Capacitores de estrutura MIS foram preparados através da deposição por *spin coating* das soluções descritas na seção 4.1.1 em lâminas de silício (100). A velocidade e tempo de rotação utilizados foram de 2000 rpm e 50 s, respectivamente. As estruturas foram recozidas imediatamente após a deposição a 90 °C por 2 h em prato quente. A espessura do filme foi medida por elipsometria e técnicas de refletância ótica em equipamentos disponíveis no Instituto de Física da UFRGS.

Contatos circulares de Al (diâmetro de 200 µm e espessura de 0.5 µm) foram depositados por evaporação térmica de alumínio através de máscara mecânica sobre o filme de PVA. A técnica utilizada consiste de um cadinho de tungstênio em câmara de vácuo (~10⁻⁶ torr) que ao ser percorrido por uma corrente controlável se aquece e funde o alumínio fazendo com que este evapore e se deposite na amostra fixada na parte superior da câmara. A Figura 11 mostra uma imagem da superfície do capacitor MIS. Uma liga de índio-gálio foi aplicada na parte posterior da lâmina para que houvesse contato ôhmico.

Figura 11: Imagem ilustrativa do capacitor MIS após deposição de Al.



4.2 Fabricação de Capacitores de Ni-P3HT-PVA-AI

Capacitores de Ni-P3HT-PVA-AI foram construídos sobre substrato polimérico flexível e sobre vidro. O substrato polimérico foi cortado, montado e preso sobre uma placa de vidro com fita dupla-face, para garantir estabilidade. Filmes de níquel com espessura de 150 nm foram depositados sobre os substratos por *sputtering* com um equipamento AJA Orion-8 UHV. Os parâmetros e condições da deposição foram 20°C, pressão de 7×10^{-8} Torr, fluxo de argônio de 20 cm³/min, potência RF de 300 W, diâmetro do alvo de 2 pol, diferença de potencial de 450 V e taxa de deposição de 0,3 nm/s. Uma pequena área do filme de Ni foi protegida com fita crepe para servir como contato inferior, já que o restante do filme foi coberto com P3HT e PVA.

P3HT com regiorregularidade maior 90 % (Sigma Aldrich) foi dissolvido em cloro-benzeno na concentração de 5 %, e a solução filtrada em papel filtro. Os filmes de P3HT sobre o Ni foram obtidos por *spin coating* desta solução com velocidade de rotação de 1000 rpm por 50 s. Os filmes foram recozidos por 5 min sobre prato quente à 100 °C.

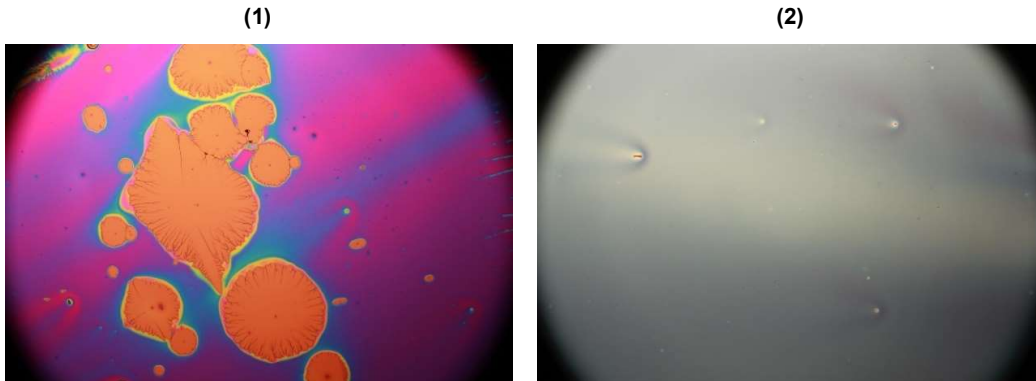
A formação dos filmes de PVA sobre filmes de P3HT exigiram adaptação do processo descrito anteriormente. Os capacitores Ni-P3HT-PVA-AI foram construídos com PVA-3, com massa ponderal molar média (M_w) de 146.000 a 186.000 g/mol e grau de hidrólise de 87 a 89 %. O PVA-3 foi diluído em água deionizada à concentração de 2,5 %. ADC foi adicionado à solução de PVA na concentração de 0,4 %. A redução na concentração da solução de PVA teve como objetivo reduzir a espessura do filme dielétrico.

A estrutura substrato-Ni-P3HT e uma porção da solução de PVA-3 (2 ml) foram aquecidos a 100°C sobre prato quente por 2 min. Esse aquecimento se faz necessário para melhor compatibilização entre a superfície hidrofóbica do semicondutor e a solução hidrofílica do PVA. Imediatamente após o aquecimento, solução de PVA foi aplicada por *spin coating* sobre o filme de P3HT com velocidade de rotação de 4000 rpm por 50 s.

A Figura 12 apresenta micrografias dos filmes de PVA, as quais permitem verificar diferenças nos mesmos, quando depositados sem e com aquecimento prévio da solução e do substrato. O sanduíche substrato-P3HT-PVA foi recozido

por 5 min em prato quente a 100 °C. Sobre o filme de PVA foi evaporado alumínio através de máscara mecânica, como descrito na secção 4.1.4.

Figura 12: Filmes de PVA sobre P3HT (1) sem (2) com aquecimento prévio da solução



4.3 Fabricação de OFET

4.3.1 Fabricação das Máscaras

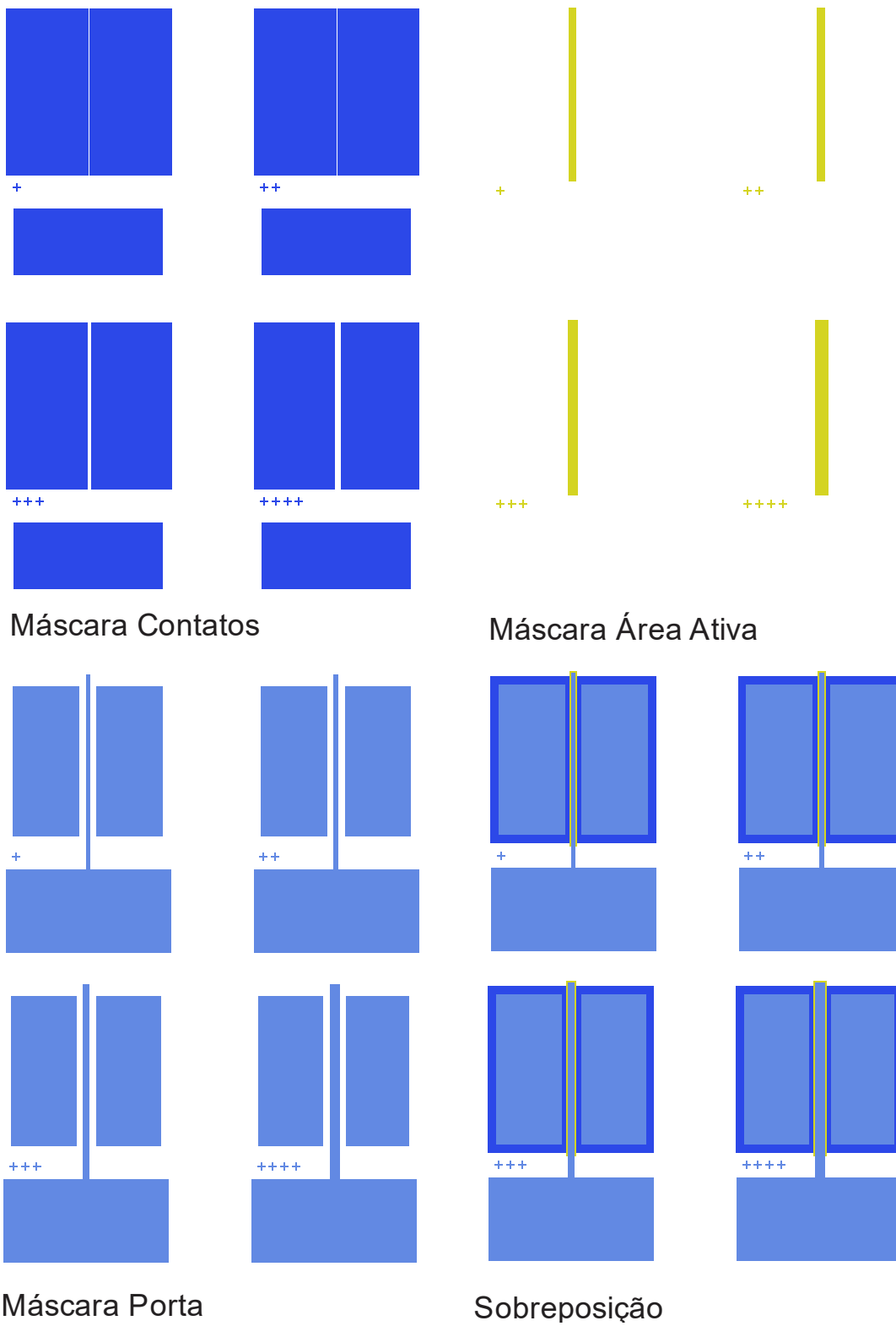
As máscaras são responsáveis pela formação das estruturas dos dispositivos. Placas de vidro com cromo previamente depositado foram cobertas com fotoresiste e expostas para cura em equipamento μ PG, Heidelberg Instruments. O equipamento imprime com um laser um desenho pré-definido (layout) sobre fotoresiste. O fotoresiste exposto foi revelado, deixando áreas de cromo expostas, o qual foi eliminado através de corrosão úmida. Após a corrosão, o resiste não revelado foi eliminado em acetona. As máscaras foram então limpas e secas.

O layout dos dispositivos bem como o desenho de cada máscara foi criado em editor gráfico "LayoutEditor". As três máscaras desenvolvidas foram (1) Contatos, (2) Área Ativa e (3) Porta, que definiram os seguintes dispositivos:

- Transistores com canal de largura de 1 μ m e comprimento de 5, 10, 20 e 40 μ m;
- Inversores com transistores de carga com canal de 40 μ m e transistores de controle de 5 μ m.

A Figura 13 apresenta os layouts de cada máscara individualmente e a sobreposição destas formando o dispositivo completo.

Figura 13: Layout das três máscaras e sobreposição destas em escala 30:1.



4.3.2 Fabricação dos Transistores

A fotolitografia foi utilizada como técnica para gerar padrões e dar forma às diferentes estruturas que compõem o dispositivo.

A Figura 14 apresenta desenho esquemático da secção transversal do transistor construído, e a

Figura 15 o fluxograma do processo de fabricação dos transistores. Para geração dos dispositivos foram usadas três etapas de fotolitografia, a saber: padronização dos contatos de fonte e dreno, padronização da área ativa orgânica e padronização da porta.

Figura 14: Esquemático da secção transversal do transistor construído.

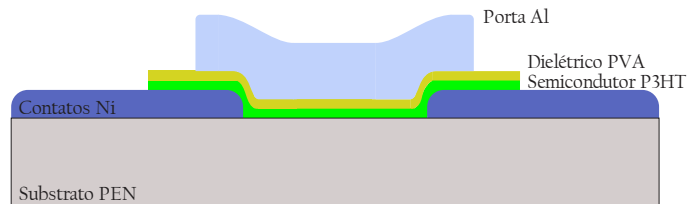
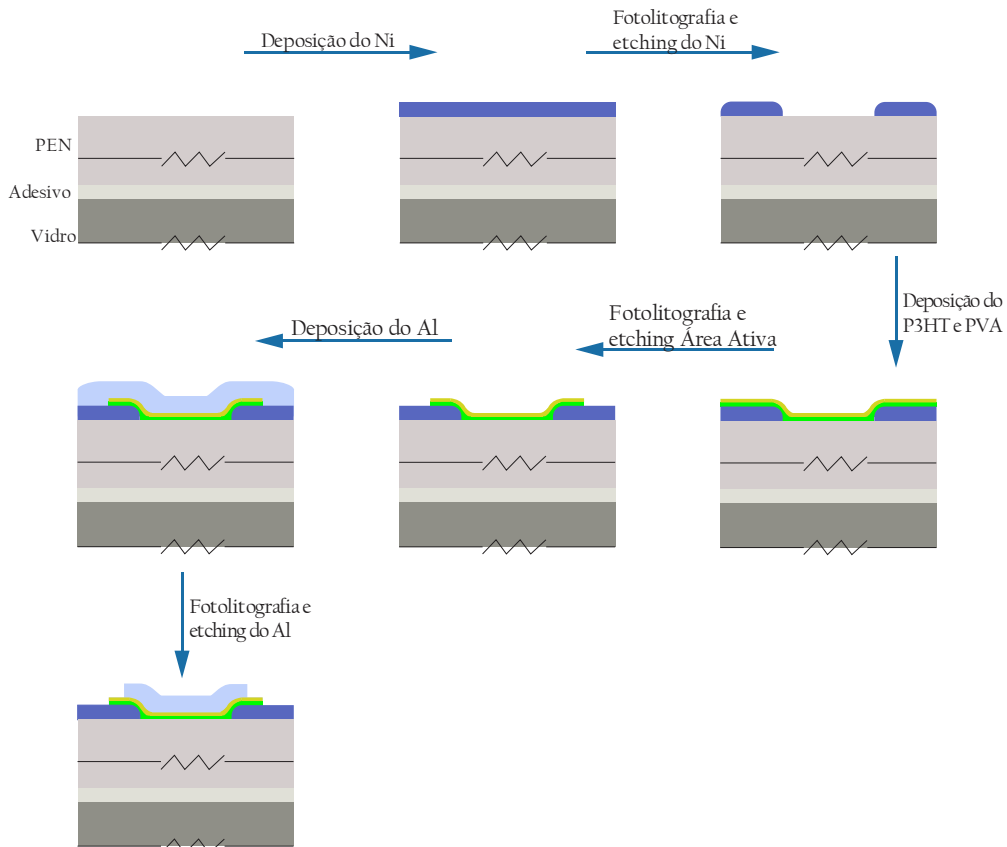


Figura 15: Fluxograma do processo de fabricação dos OFETs.



4.3.2.1 Formação dos Contatos de Fonte e Dreno

Sobre os substratos poliméricos foram depositados filmes de níquel com espessura de 150 nm por *sputtering* como o descrito na secção 4.2.

Filme de fotoresiste AZ1512 da Clariant com espessura de 1,2 µm foi depositado por *spin coating* sobre o filme de níquel. A velocidade de rotação do processo foi 4000 rpm por 50 s. As amostras foram colocadas sobre o prato quente entre 90 e 100°C por 5 min para recozimento do resiste em um processo definido como *soft baking*. Imediatamente após o recozimento, a amostra foi submetida à etapa de exposição, em equipamento fotoalinhador e iluminador. Nesta etapa as amostras foram colocadas em contato com a máscara Contatos e iluminadas por 50 s. A revelação foi realizada com solução aquosa de revelador 1:5 AZ351:H₂O por 30 s. As amostras foram lavadas com água deionizada, secas com fluxo de nitrogênio e submetidas a um recozimento final para endurecimento (*hard baking*) em sobre prato quente entre 100 e 110 °C por 5 min.

As amostras com resiste padronizado foram então submetidas à corrosão úmida do níquel à temperatura ambiente, utilizando solução aquosa de ácido nítrico 43 % (v/v). Após a corrosão as amostras foram inspecionadas visualmente em microscópio ótico. A remoção do resiste após a padronização ocorreu com acetona, seguida por lavagens com álcool isopropílico e água deionizada corrente.

4.3.2.2 Formação da Área Ativa

A formação da área ativa consiste na deposição de filmes de P3HT e PVA, subsequente padronização com fotolitografia e remoção de orgânicos com plasma de oxigênio. As condições e parâmetros de deposição dos filmes de P3HT e PVA estão descritas na secção 4.2. A espessura para ambos filmes do P3HT e do PVA foi 50 nm. As etapas de deposição de resiste, *soft baking*, exposição, revelação e *hard baking* foram realizadas conforme descrito na secção 4.3.2.1. A máscara utilizada para essa padronização foi Área Ativa, que protege a área que se estende entre os contatos de Ni.

A eliminação de orgânicos não protegidos pelo fotoresiste foi feita com plasma de oxigênio em equipamento PE-25, Plasma Etch Inc. Os diferentes filmes foram, previamente, submetidos individualmente a corrosão por plasma

de oxigênio para definição de suas taxas de remoção. As taxas de remoção obtidas nestes primeiros testes ficaram entre 1,5 à 2,0 nm/s, comparáveis com aquelas relatadas na literatura por Kymissis [90], para semicondutores orgânicos corroídos com plasma de oxigênio com taxas de corrosão similares a da corrosão do fotoresiste. As condições e parâmetros do processo de corrosão por plasma foram tempo de processo de 3 min, potência RF de 120 W, pressão de trabalho do gás 100 mTorr. Após retiradas da câmara de plasma, as amostras foram lavadas com água deionizada com objetivo de eliminar resíduos do processo. A remoção do resiste ocorreu com acetona, seguida por lavagens em álcool isopropílico e água deionizada corrente.

Antes da construção do eletrodo porta, as estruturas foram analisadas por microscopia ótica e medidas elétricas. A corrente entre fonte e dreno foi monitorada.

4.3.2.3 Formação da Porta

A formação da porta completa a construção do dispositivo. Inicialmente, um filme contínuo de alumínio foi depositado por evaporação sobre todo substrato, segundo as condições e parâmetros descritos na seção 4.1.4, sem a utilização de máscara mecânica. As etapas fotolitografia (deposição de resiste, *soft baking*, exposição, revelação e *hard baking*) foram realizadas utilizando a máscara Porta, conforme as etapas descritas na seção 4.3.2.1.

A remoção do alumínio não protegido pelo resiste foi realizada através da corrosão úmida do metal com ácido orto-fosfórico concentrado a aproximadamente 55 °C. O tempo de imersão variou de acordo com o avanço da corrosão observada visualmente, e foi de 5 a 10 min. Após a remoção do meio, as amostras foram secas e mantidas em recipiente hermético em ambiente de baixa umidade e luminosidade para posterior análise das propriedades elétricas.

4.4 Análise das Propriedades Elétricas

As características I-V foram medidas em analisador de parâmetros semicondutores HP4155A, com ampla faixa de medição adequado a caracterização e avaliação de dispositivos, materiais, semicondutores, componentes ativos e passivos com eficiência e confiabilidade. As amostras a

serem analisadas são posicionadas e presas com vácuo sobre uma base metálica em gaiola de Faraday escura. Os contatos são realizados com pontas de tungstênio, cuidadosamente posicionadas com a ajuda de um microscópio. Ajustes podem ser feitos através de posicionadores de precisão que se movimentam nas três direções.

Curvas de capacitância-voltagem com frequência variável foram construídas com o medidor LCR HP4284A controlado por um software via interface GPIB. Este possui interface gráfica que facilitou o monitoramento dos processos, aquisição e análise de dados. O medidor LCR aplica uma tensão DC superposta ao sinal AC de baixa amplitude e alta frequência. Neste trabalho os parâmetros medidos em função da tensão aplicada foram: a capacitância com temperatura e frequência variáveis, variação de $\tan \delta$ com a frequência e verificação de carga móvel.

5. Resultados e Discussões

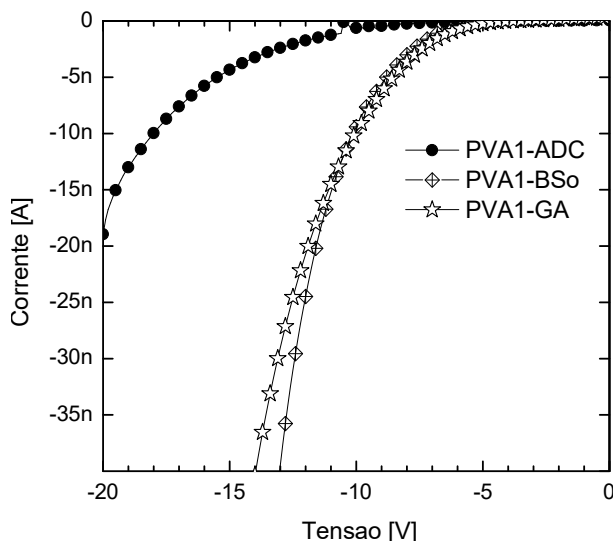
Os resultados estão apresentados e discutidos de acordo com a sequência dos experimentos realizados e caracterização dos dispositivos construídos, conforme a tecnologia utilizada e descrita no capítulo 4. O primeiro item aborda estudo de dielétrico baseado em PVA, com avaliação das características dielétricas do PVA para uso na eletrônica integrada, cujas propriedades elétricas do dielétrico são correlacionadas com as características estruturais do polímero. Ou seja, as propriedades do PVA determinadas por TGA, DSC, DMA foram correlacionados com resultados obtidos de I-V, C-V e espectroscopia dielétrica. Foi avaliado o efeito da massa molar, do grau de hidrólise e da reticulação do polímero nas características do PVA enquanto empregado como dielétrico. A segundo item apresenta uma análise da estrutura Ni-P3HT-PVA-AI, enquanto capacitor, essencialmente através de curvas de capacitância-tensão. A terceiro item apresenta a discussão relativa a caracterização do OFET desenvolvido, através de curvas de saída, curvas de transferência, resistência de contato, mobilidade efetiva e análise da estabilidade operacional do dispositivo. As possíveis causas das instabilidades são discutidas, e é feito uma comparação do desempenho dos dispositivos construídos sobre substrato flexível com os sobre substrato rígido. O quarto e último item apresenta a discussão dos resultados da análise dos inversores construídos com os OFETs desenvolvidos. Parâmetros chave de desempenho são definidos e comparados com aqueles descritos na literatura.

5.1 Características Dielétricas do PVA para Uso na Eletrônica Integrada

Os resultados obtidos com filmes reticulados com BSo e GA não foram satisfatórios quando comparados aos resultados obtidos com a reticulação com ADC. Em relação à reticulação com BSo, o isolamento elétrico destes filmes foi consideravelmente menor do que das amostras reticuladas com ADS. Em relação à reticulação do PVA com GA, ela foi somente possível em meio ácido. Entretanto, as espécies iônicas adicionadas para acidificação do meio degradaram a resposta elétrica do polímero reticulado. Além disso, a reticulação com GA foi consideravelmente menos estável quando comparada com a reticulação com ADC. A Figura 16 apresenta resultados preliminares do

comportamento isolante do PVA reticulado com BSo, GA, e ADC. Se observa que a corrente que atravessa o dielétrico aumenta com o aumento da tensão (em módulo). O aumento da corrente foi maior nas amostras de PVA reticuladas com BSo e GA. A reticulação com ADC conferiu uma maior capacidade isolante ao filme de PVA.

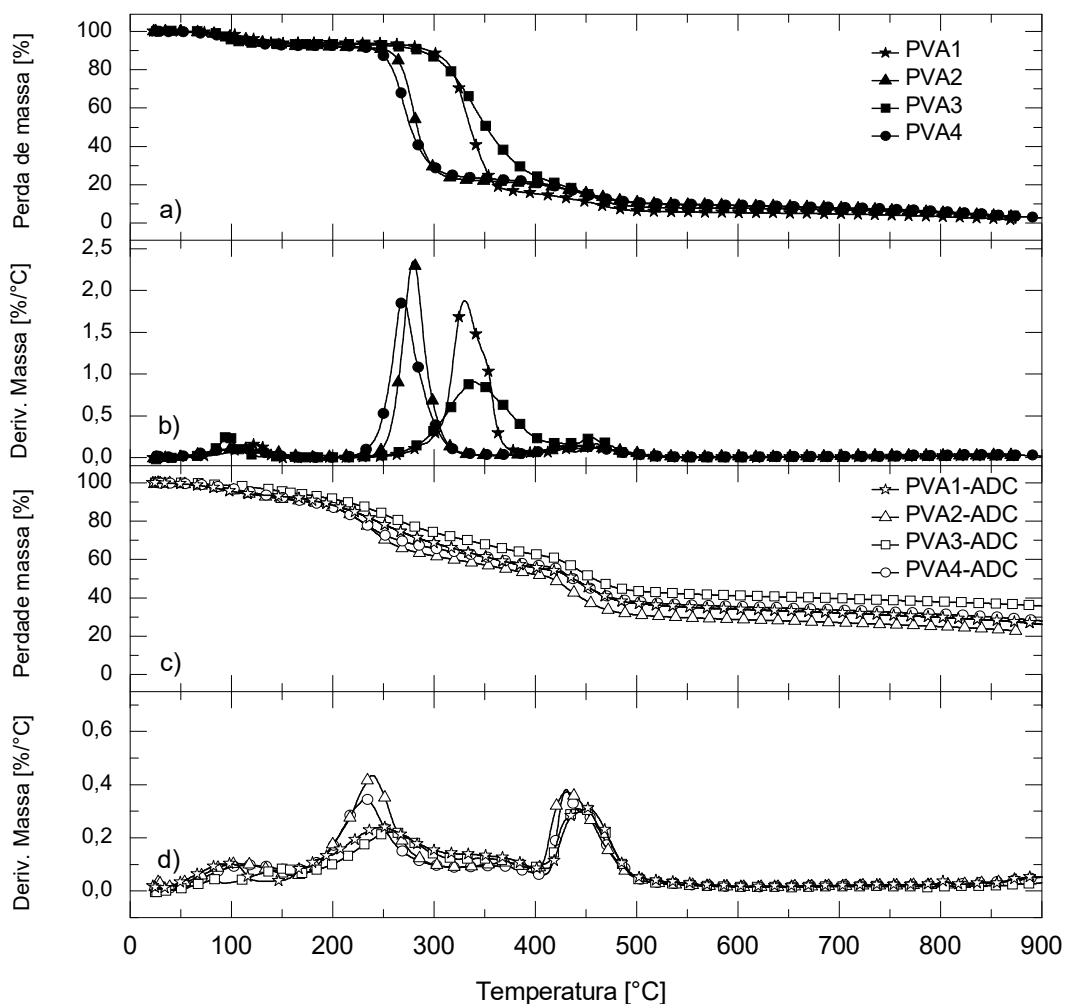
Figura 16: Comportamento isolante de filmes de PVA reticulados com BSo, GA e ADC.



A Figura 17 apresenta as curvas de TGA de perda de massa com a temperatura e a derivada da curva de massa dos filmes de PVA. A degradação térmica dos filmes de PVA não reticulados seguiu o padrão descrito na literatura para esses polímeros [100]. Os termogramas de PVA mostram três eventos de perda de massa. O primeiro evento foi associado com a evaporação de água (T_{max} : 90-125 °C), considerando que o PVA é um polímero hidrofílico. O segundo foi associado a oxidação e ciclização da cadeia (T_{max} : 270-330 °C). O terceiro evento se referiu à decomposição dos subprodutos conjugados cíclicos ou degradação da cadeia (T_{max} : 430- 460 °C). Uma diferença considerável foi observada entre as curvas de PVA com diferentes graus de hidrólise (Figura 17(a; b)). PVA com altos graus de hidrólise (PVA-2 e PVA-4) degradaram a temperaturas mais baixas, o que está consistente com o mecanismo descrito na literatura [100]. No processo de degradação, o primeiro passo foi a remoção dos grupos hidroxílicos da cadeia. Polímeros com maior concentração de grupos hidroxílicos estão mais propensos a começar este processo antecipadamente e

por isso são mais sensíveis ao calor. O mesmo efeito foi notado para os filmes reticulados de PVA, porém de maneira mais discreta. (Figura 17(c; d)). A Tabela 4 apresenta faixas de temperaturas, temperaturas, perdas de massa e massas de resíduo relativas aos eventos térmicos observados.

Figura 17: Curvas e derivadas de curvas de TGA (a; b) PVA (c; d) PVA-ADC.



As curvas TGA dos filmes reticulados mostraram perfis térmicos diferentes, pois o processo de reticulação envolveu os grupos hidroxílicos. Embora a perda de peso no primeiro evento tenha sido a mesma para polímeros reticulados ou não, no segundo evento a perda de peso em polímeros reticulados diminuiu consideravelmente, pois os grupos hidroxílicos estão ligados ao agente de reticulação ADC. Desta mesma forma, houve um aumento na perda de massa no terceiro evento e aumento no resíduo formado. O segundo pico de

decomposição da cadeia se sobrepôs ao pico de decomposição do ADC puro [101]. A fração de massa residual para amostras reticuladas foi de 8 a 11 vezes maior que para amostras não reticuladas. Diferenças no perfil da curva, na perda de massa e uma maior ocorrência de resíduo indicaram a presença de reação entre PVA e ADC, que atrasou a degradação do PVA e induziu carbonização. Nenhum efeito relacionado ao peso molecular na degradação do PVA foi encontrado.

Tabela 4: Faixa e temperatura de degradação máxima (T_{max}), percentual de perda de massa e resíduo a 900 °C dos filmes de PVA

Amostras	1º Evento			2º Evento			3º Evento			Resíduo a 900°C (%)
	Faixa (°C)	T_{max} (°C)	Perda massa (%)	Faixa (°C)	T_{max} (°C)	Perda massa (%)	Faixa (°C)	T_{max} (°C)	Perda Massa (%)	
PVA-1	60-165	125	6	260-395	330	77	400-520	460	9	2
PVA-2	50-175	113	8	240-335	280	70	385-535	457	12	3
PVA-3	60-130	96	7	260-425	338	70	425-525	458	15	4
PVA-4	40-175	108	7	240-330	269	70	370-525	430	14	2
PVA-1-ADC	30-135	98	7	150-410	249	37	410-530	453	19	25
PVA-2-ADC	50-165	102	8	165-400	239	30	400-525	431	22	23
PVA-3-ADC	40-170	92	8	170-400	256	30	400-525	450	20	35
PVA-4-ADC	40-160	105	9	160-405	232	34	405-530	430	19	26

A Figura 18 apresenta as curvas de DSC endotérmicas e a Tabela 5 contém os valores das transições térmicas dos filmes de PVA. O recozimento dos filmes a 110°C por 7 minutos (primeira rodada) eliminou toda umidade dos filmes reticulados e por isso nenhum pico de evaporação de água foi encontrado na segunda corrida. Filmes não reticulados mantiveram uma pequena quantidade de umidade mesmo após o recozimento e, assim, um pequeno pico endotérmico esteve presente na segunda corrida. Os filmes de PVA não reticulados apresentaram uma temperatura de transição vítrea (T_g) e temperatura de fusão (T_m) como demonstrado anteriormente [102]. As amostras de PVA com alto grau de hidrólise (PVA-2 e PVA-4) apresentaram maior cristalinidade (maior entalpia) e cristalitos mais homogêneos (pico de T_m melhor definido) quando comparadas com amostras de menor grau de hidrólise (PVA-1 e PVA-3). PVAs com maior grau de hidrólise têm uma quantidade maior de

grupos hidroxila e, portanto, maior densidade de interações intermoleculares entre grupos que favorecem a cristalização do polímero. Por outro lado, essa alta interação diminui a mobilidade das cadeias e por isso a T_g dos PVA-2 e PVA-4 foi maior que PVA-1 (75°C) e PVA-3 (68°C).

Figura 18: Curvas de DSC endotérmicas dos filmes de PVA.

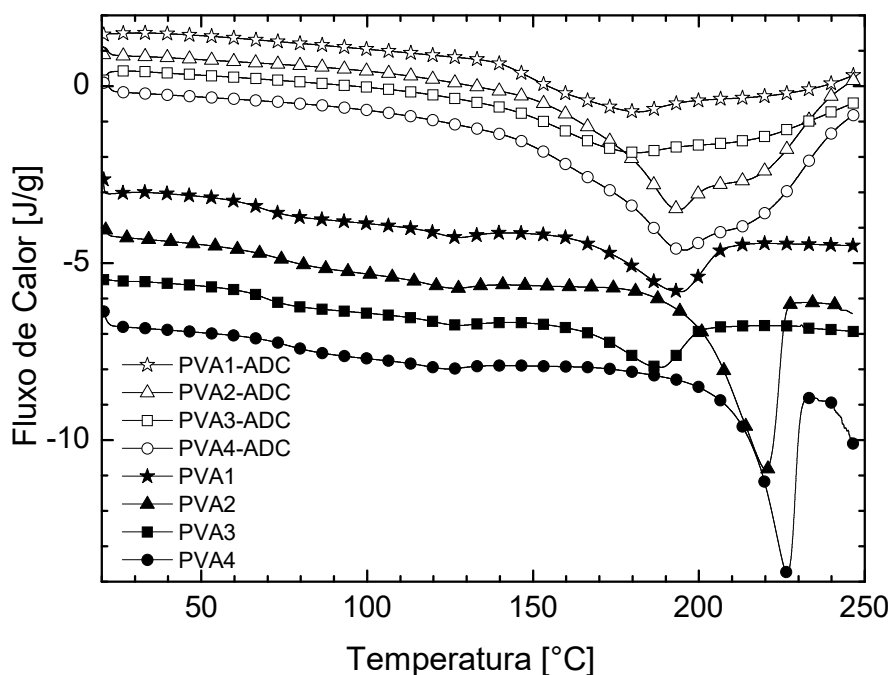


Tabela 5: Propriedades Térmicas dos filmes de PVA obtidas por DSC.

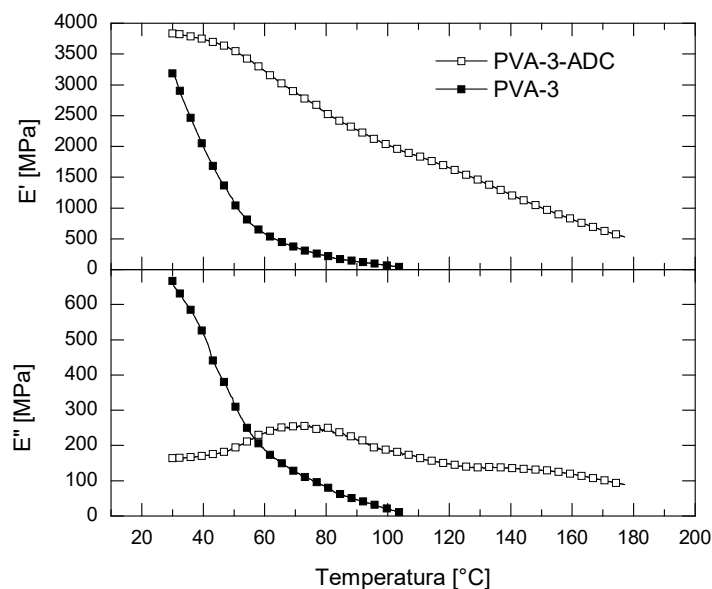
Amostras	T_g (°C)	$T_{MAX(perda\ H_2O)}$ (°C)	$\Delta H_{perda\ H_2O}$ (J/g)	T_m (°C)	$\Delta H_{melting}$ (J/g)
PVA-1	68	127	3	194	43
PVA-2	75	127	4	221	90
PVA-3	69	127	4	189	32
PVA-4	75	124	3	227	65
PVA-1-ADC	-	182	99	-	-
PVA-2- ADC	-	195	238	-	-
PVA-3-ADC	-	181	135	-	-
PVA-4-ADC	-	196	260	-	-

Filmes de PVA reticulados não apresentaram a transição térmica relacionada a T_m , pois o processo de reticulação impediu qualquer cristalização.

O pico exotérmico largo nas proximidades da temperatura de 150°C ocorreu devido a sublimação exotérmica de compostos de ADC-PVA, formados durante o processo de reticulação do PVA e também detectados nas análises de TGA. Os polímeros reticulados são amorfos e apresentaram uma estrutura mais rígida daqueles não reticulados.

Os resultados da análise de dinâmico-mecânica explicitaram ainda mais a diferença de rigidez entre os filmes reticulados e sem reticulação. A Figura 20 mostra a variação do módulo de armazenamento (E') e do módulo de perda (E'') com o aumento da temperatura dos filmes de PVA-3 e PVA-3-ADC. A resposta dinâmico-mecânica destes filmes foi consideravelmente diferente. O filme reticulado teve um decréscimo lento e gradual de E' , enquanto para o filme não reticulado, E' diminuiu bruscamente quando a temperatura superou a T_g . O E'' permaneceu pouco alterado no filme reticulado, mas também decresceu bruscamente após a T_g nos filmes não reticulados.

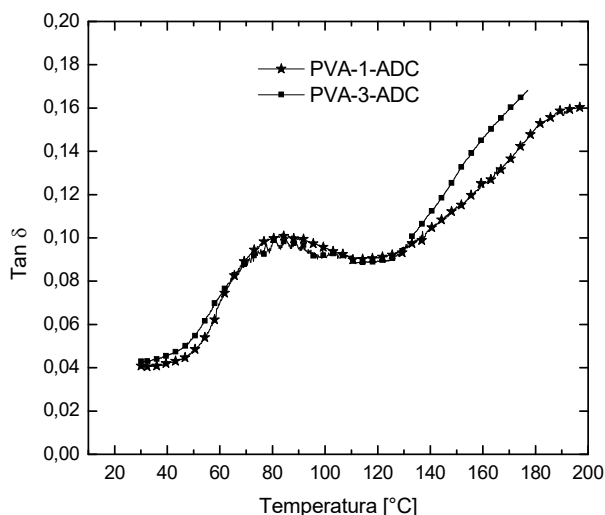
Figura 19: Variação de E' e E'' com a temperatura dos filmes PVA-3 e PVA-3-ADC.



A T_g dos filmes reticulados de PVA-1-ADC, PVA-3-ADC foi detectada por DMA; através DSC não foi possível detectar essa transição por ser de baixa energia. A Figura 20 apresenta a evolução dos valores de $\tan \delta$ (razão entre E' e E'') dos filmes de PVA-1-ADC e PVA-3-ADC com o aumento da temperatura. A T_g destes filmes, obtida do ponto máximo da curva $\tan \delta$ foi de

aproximadamente 83 °C, em torno de 15° maior do que a T_g dos PVAs não reticulados. A maior T_g dos filmes reticulados indica a diminuição da mobilidade das cadeias como indicado nas demais análises. As amostras PVA-2-ADC e PVA-4-ADC ficaram muito frágeis e quebradiças e não puderam ser analisadas por DMA.

Figura 20: Variação de Tan δ com a temperatura dos filmes PVA-1-ADC e PVA-3-ADC.



Testes de inchamento demonstraram a diminuição da hidrofiliçidade dos filmes de PVA quando reticulados. Tabela 6 mostra o percentual de absorção de água dos filmes de PVA determinado pelo ganho de massa após o tempo de imersão.

Tabela 6: Percentual de absorção de água dos filmes de PVA

Amostras	Absorção de água (%)	Amostras	Absorção de água (%)
PVA-1	Solúvel	PVA-1-ADC	127 %
PVA-2	> 200 %	PVA-2-ADC	128 %
PVA-3	Solúvel	PVA-3-ADC	135 %
PVA-4	> 200 %	PVA-4-ADC	121 %

Dentre os filmes não reticulados, PVA-1 e PVA-3 foram imediatamente solúveis em água, PVA-2 e PVA-4 resistiram à dissociação por aproximadamente 30 min. A maior concentração de grupamentos OH, aumentou a interação entre cadeias devido à formação de pontes de hidrogênio, reduzindo

desta forma a hidrofiliçidade. A reticulação com ADC promoveu a substituição das ligações por pontes de hidrogênio entre cadeias por ligações covalentes fortes. Assim, amostras de PVA reticulado tiveram menor absorção de gua. A diferença de absorção de água dentre as amostras reticuladas foi desprezível.

Figura 21 apresenta as curvas de corrente por campo elétrico, relativas à resposta isolante dos filmes de PVA, e a espessura dos filmes e concentração medida das soluções estão apresentadas na Tabela 7.

Figura 21: Características I- V dos filmes de PVA.

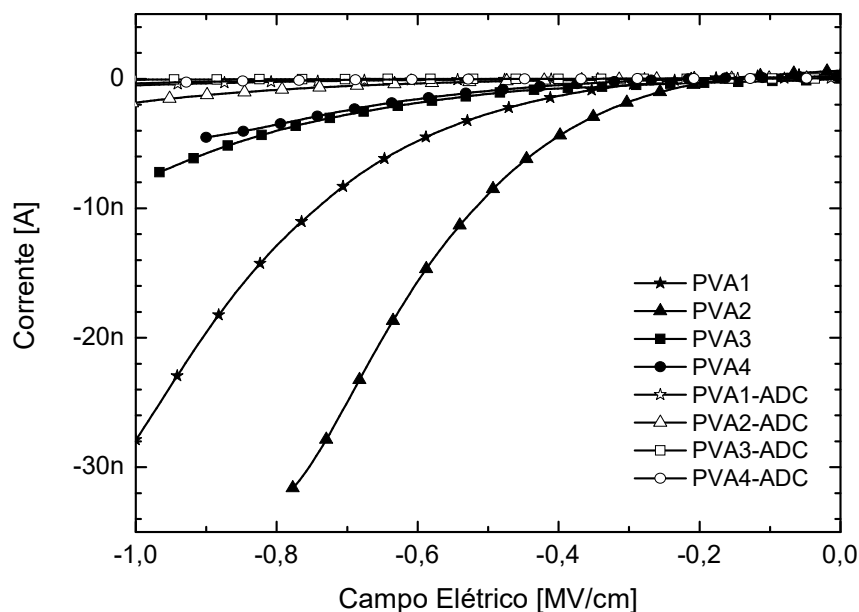


Tabela 7: Espessura dos filmes de PVA e concentração das soluções formadoras

Amostras	Espessura [nm]	Amostras	Espessura [nm]	Conc.
PVA-1	170	PVA-1-ADC	150	4,5 %
PVA-2	211	PVA-2-ADC	188	4,5 %
PVA-3	249	PVA-3-ADC	239	4,4 %
PVA-4	184	PVA-4-ADC	125	3,5%

Devido ao caráter hidrofílico do PVA e a influência da umidade nas medidas de isolamento elétrico, todos os filmes foram recozidos por 5 min a 90°C previamente a realização das medidas. Sendo o substrato silício do tipo p, as medidas foram feitas aplicando uma voltagem negativa no contato superior para

manter a estrutura MIS em acumulação e para assumir que toda a tensão caia na camada de PVA. Considerando que o efeito de isolamento é muito dependente da espessura do filme, a resposta ao campo elétrico foi normalizada, dividindo a tensão pela espessura do filme. Nas amostras não reticuladas, a massa molar do PVA teve um papel importante. PVA-3 e PVA-4 com maior M_w tiveram menor condutividade. O aumento do peso molecular reduziu a mobilidade de cadeia de polímeros, porque aumentou a densidade de emaranhamento e diminuiu a densidade de extremidades de cadeias. Estas extremidades têm maior mobilidade que outros segmentos da cadeia. O transporte de carga envolve majoritariamente a região amorfa, deixando um papel menos importante para a região cristalina. Na parte amorfa dos polímeros semicristalinos está a grande concentração de extremidades e emaranhados [103]. A reticulação diminuiu em mais de uma ordem de grandeza a corrente de fuga, devido à redução da mobilidade da cadeia e da hidrofília do PVA. Esse resultado está de acordo com resultados apresentados anteriormente na literatura [54]. Entre os filmes reticulados, a diferença de isolamento foi muito pequena.

Espectroscopia dielétrica foi utilizada para caracterização dos capacitores com diferentes filmes de PVA. A Figura 22 e Figura 23 mostram a variação da constante dielétrica e de $\tan \delta$, respectivamente, dos diferentes filmes de PVA com a temperatura e frequência. O aumento da constante dielétrica está relacionado com a polarização, que é dependente da liberdade de movimento das cadeias, que por sua vez é dependente de tempo e temperatura. Para filmes de PVA não reticulados, a constante dielétrica diminuiu com o aumento da frequência e com o aumento da temperatura. Os movimentos coordenados das ligações, que são necessários para polarização, são tempo dependentes. Para cada temperatura, existe uma frequência de ressonância associada, na qual os movimentos de dipolo estão em fase com o campo elétrico. Nesta frequência de ressonância houve um salto de capacitância, onde a perda ficou minimizada e $\tan \delta$ alcançou um máximo. Quanto maior a temperatura, mais liberados estão os movimentos de cadeia e com isso maior é a frequência de ressonância. Para baixas temperaturas, a frequência de ressonância ficou tão baixa que não pode ser alcançada com esta técnica, devido a limitações de equipamento. A

polarização também é dependente da concentração de dipolos permanentes na cadeia do polímero.

Figura 22: Influência da frequência e temperatura na constante dielétrica relativa do PVA.

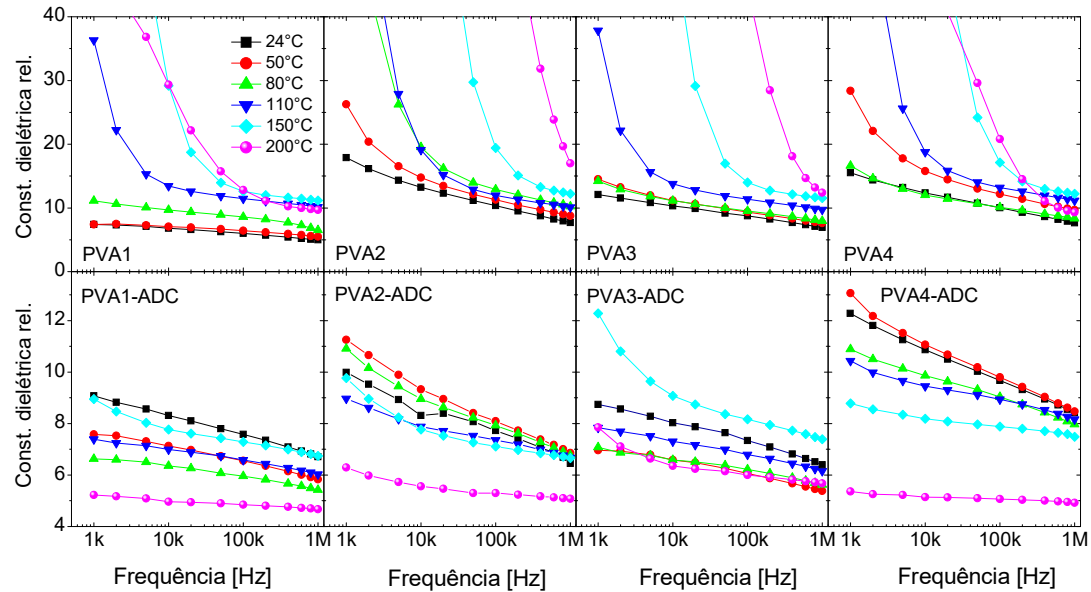
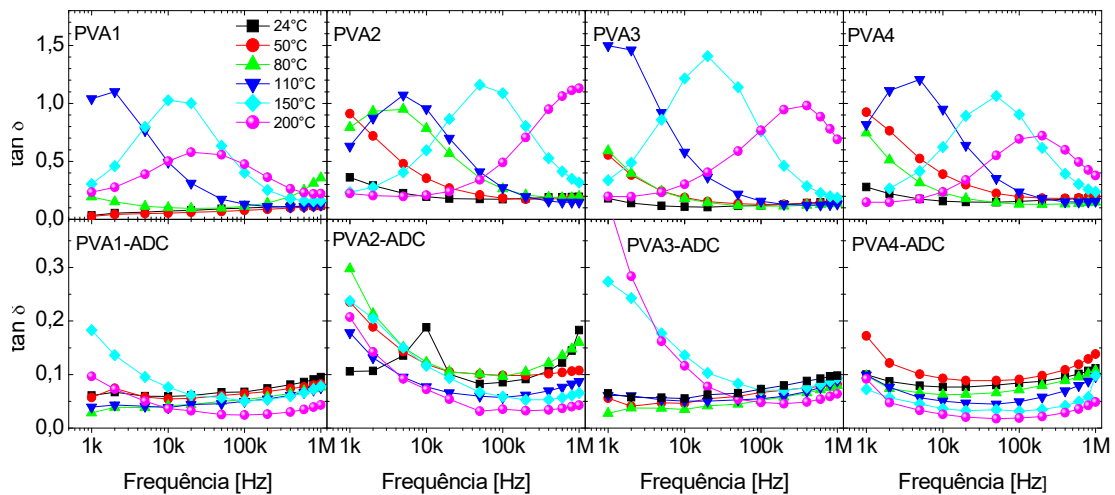


Figura 23: Influência da frequência e temperatura no $\tan \delta$ do PVA.



A baixas temperaturas e baixas frequências, PVA-2 e PVA-4 tiveram uma alta constante dielétrica, devido à alta densidade de grupamentos hidroxilas. Grupamentos hidroxilas funcionam com dipolos permanentes fortes que podem se alinhar com o campo elétrico, aumentando a polarização. PVA-2 por ter uma

baixa T_g e uma região amorfa menos rígida, teve uma maior constante dielétrica que PVA-4. O maior aumento da constante dielétrica ocorreu próximo a T_g do polímero, entre 50 °C- 110 °C, e a baixas frequências, quando o polímero teve tempo suficiente para alinhar seus dipolos ao campo elétrico. Para polímeros reticulados, a temperatura teve um efeito menos pronunciado sobre a mobilidade da cadeia. A rigidez da estrutura e baixa densidade de dipolos (reticulação compromete os grupamentos hidroxila) gerou uma constante dielétrica menor. Mesmo assim, PVA-2-ADC e PVA-4-ADC, que apresentaram maior concentração de dipolos, apresentaram uma maior constante dielétrica que PVA-1-ADC e PVA-3-ADC. Outro efeito encontrado nos polímeros reticulados foi que o aumento na temperatura reduz a constante dielétrica, devido à perda de umidade. Moléculas de água, quando presentes na estrutura, funcionam como plastificantes. O efeito plastificante de pequenas quantidades de água pode gerar mudanças na T_g conforme reportado [104]. Elas envolvem a cadeia polimérica aumentando o volume livre e reduzindo a T_g . Eliminação de água pode, assim, diminuir mobilidade das cadeias e reduzir a constante dielétrica. Este efeito foi maior em polímeros reticulados, pois a mobilidade da cadeia é menos sensível ao aumento da temperatura. As constantes dielétricas obtidas neste trabalho entre 5 e 10, estão de acordo com o que têm sido reportando em diferentes estudos de PVA como dielétrico de porta [12] [52] [53] [55] [54].

A Figura 24 apresenta as curvas C- V medidas da acumulação para inversão e da inversão para acumulação dos filmes de PVA. A Tabela 8 apresenta a concentração de cargas móveis calculadas a partir dos gráficos desta figura. As concentrações de cargas móveis foram obtidas pela multiplicação da diferença de tensão entre as duas curvas pela capacitância máxima em acumulação e pela carga elementar do elétron. Filmes reticulados apresentaram uma histerese maior que filmes não reticulados. O processo de reticulação introduziu espécies iônicas, que uma vez hidratadas, se comportaram como cargas móveis e aumentaram consideravelmente a histerese do filme. Em filmes de PVA não reticulados, o excesso de umidade funcionou como cargas fixas, permitindo uma passagem de corrente e reduzindo histerese. A histerese e o comportamento de memória em OFETs têm sido comumente reportados como um problema proveniente do uso de polímeros como dielétricos de porta. Eles estão normalmente associados à retenção de carga, polarização

lenta do dielétrico de porta e retenção de elétrons no semicondutor [34]. Embora a densidade de grupamentos hidroxila exerça um papel importante [105], a presença de contaminantes iônicos tem uma influência ainda mais determinante na histerese do filme.

Figura 24: Curvas C- V medidas da acumulação para inversão e da inversão para acumulação dos filmes de PVA.

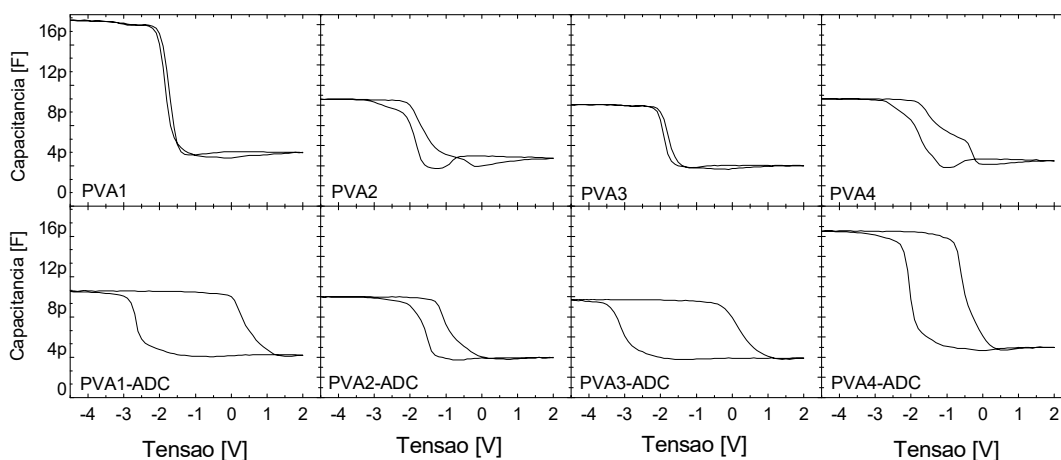


Tabela 8: Concentração de folha de cargas móveis nos filmes de PVA.

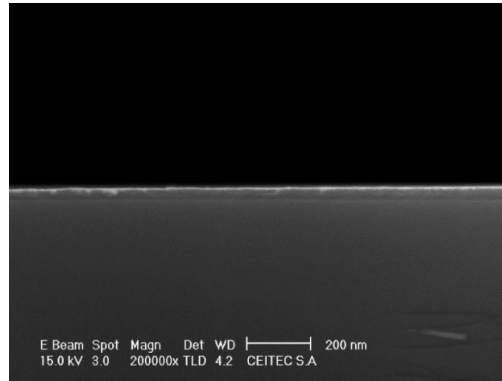
Amostras	Carga Móvel (cm ⁻²)	Amostras	Carga Móvel (cm ⁻²)
PVA-1	0.46x10 ¹¹	PVA-1-ADC	5.90x10 ¹¹
PVA-2	0.50x10 ¹¹	PVA-2-ADC	1.43x10 ¹¹
PVA-3	0.32x10 ¹¹	PVA-3-ADC	5.96x10 ¹¹
PVA-4	1.31x10 ¹¹	PVA-4-ADC	4.73x10 ¹¹

Egginger e colab. atribuíram histerese a contaminações e impurezas no polímero e recomendam extensivas purificações para minimizar este efeito. Impurezas como o acetato de sódio ou íons residuais da reação com ADC se movem com o campo elétrico aplicado, gerando separação de cargas dentro do dielétrico eletricamente neutro [52]. Cátions remanescentes em filmes de PVA reticulados, especialmente provenientes de soluções contendo grandes quantidades de agente reticulante, diminuem o campo elétrico sobre o semicondutor em OFETs. Além disso, radicais, como Cr⁺⁵ e NH⁺⁴, afetam consideravelmente a corrente de fuga em transistores [54] [106].

5.2 Análise dos Capacitores Ni-P3HT-PVA-AI

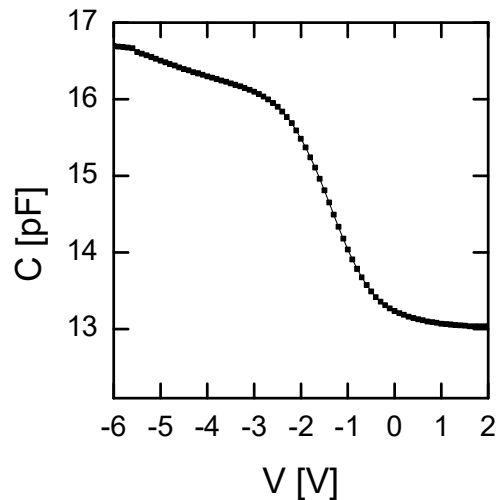
A espessura dos filmes de P3HT, medida através de elipsometria e microscopia eletrônica de varredura, foi de 50 nm. Figura 25 apresenta a secção transversal de um filme de P3HT depositado sobre uma lâmina de silício. Medidas de refletividade de RX também comprovaram esse valor.

Figura 25: Corte transversal do filme de P3HT sobre lâmina de silício.



Capacitores Ni-P3HT-PVA-AI foram analisados através de curvas de capacitância - tensão. A Figura 26 mostra uma curva C- V típica destes capacitores, quando a tensão aplicada no Al varia de 2 à -6 V, com passos de 0,1 V e frequência de 100 kHz. As curvas obtidas foram similares àquelas obtidas para estrutura MOS no silício, mas com algumas diferenças importantes.

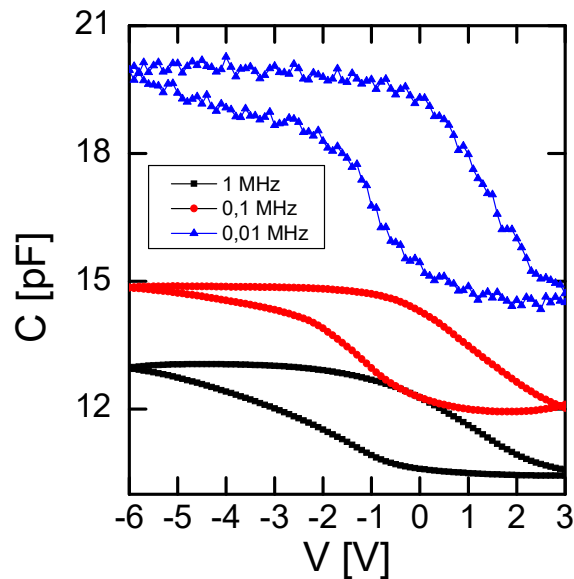
Figura 26: Curva C-V típica de capacitores obtida com frequência de 100 kHz.



Três zonas foram bem definidas (a) zona de acumulação (de -6 a -3 V); (b) zona de depleção (de -3 V a zero) e (c) zona de depleção máxima (de zero a 2 V). Ambas as zonas de acumulação e depleção máxima não foram completamente saturadas como em estruturas MOS de silício, devido às características de transporte de lacunas no P3HT. O valor da capacitância obtida no início da acumulação foi usado para o cálculo de C_i . Este valor dividido pela área do contato de Al, resultou em $C_i = 50 \text{ nF/cm}^2$, que foi utilizado para extração da mobilidade dos portadores no canal semiconductor a partir das curvas de transferência dos transistores. Como discutido na secção anterior, a frequência da variação de tensão influencia consideravelmente a capacitância da estrutura.

A Figura 27 apresenta curvas de histerese em três diferentes frequências: 10 kHz, 100 kHz e 1 MHz. A capacitância da acumulação e a capacitância da depleção saturada diminuíram com o aumento da frequência. As curvas C- V demonstraram a presença de histerese, e por consequência do movimento de cargas móveis dentro do dielétrico. Esse comportamento já foi observado nos capacitores de Si-PVA-Al. A carga móvel nos capacitores Ni-P3HT-PVA-Al ficou próxima da metade da carga móvel obtida para os capacitores Si-PVA-Al, devido a redução da espessura do PVA na mesma proporção. Isso indica a pouca influência do filme de P3HT na adição de cargas móveis.

Figura 27: Curva de histerese C- V dos capacitores Ni-P3HT-PVA-Al em três frequências.

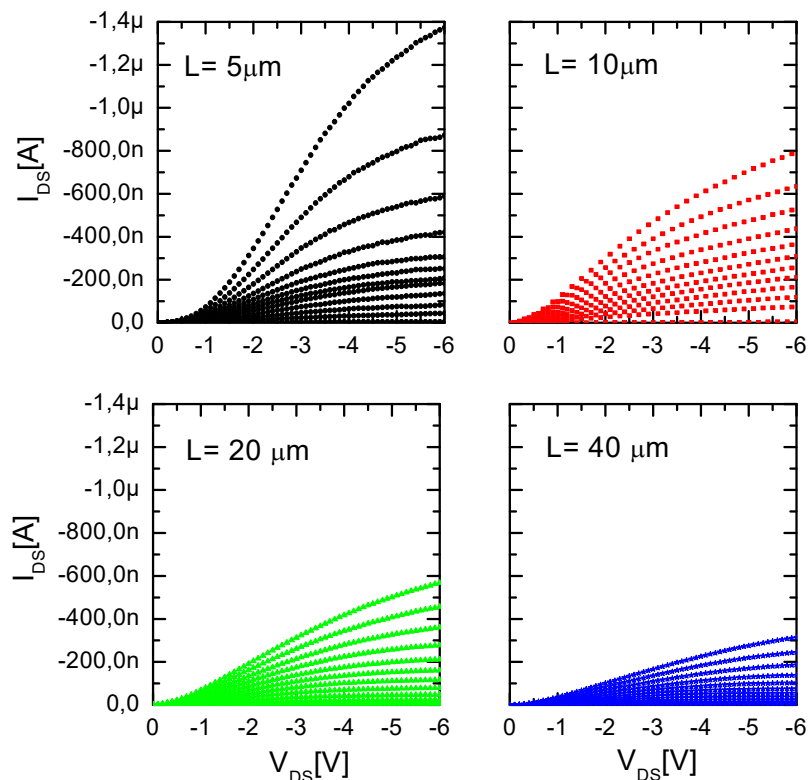


5.3 Caracterização do OFET

5.3.1 Curvas de Saída

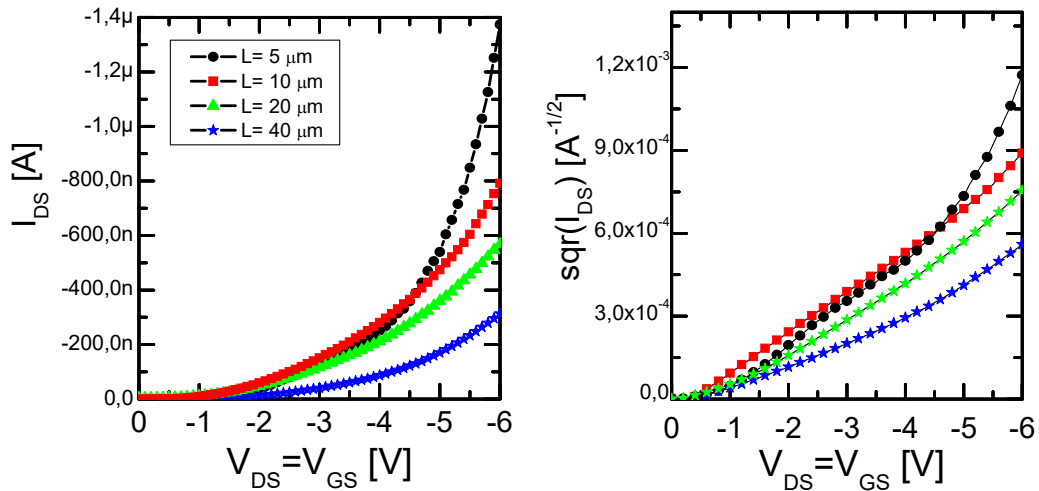
Todos os transistores foram primeiramente condicionados para obtenção de curvas de saída de forma a garantir uma mesma pré-condição a todos os transistores, para comparação dos resultados das diferentes análises. Esse condicionamento foi constituído de 30 medidas sequenciais. Em cada medida, I_{DS} e I_{GS} foram monitorados enquanto V_{DS} variou de zero à -6 V com passos de 0,1 V a cada 16,7 ms; e V_{GS} se manteve constante em -6 V. A Figura 28 apresenta as curvas de saída obtidas dos transistores com diferentes comprimentos de canal, $L = 5, 10, 20$ e $40 \mu\text{m}$, após o condicionamento descrito acima. As curvas de saída foram obtidas variando V_{DS} e V_{GS} de zero à -6 V, com um passo de -0,1 V para ambas as tensões enquanto I_{DS} foi monitorado. Esse experimento foi composto de 61 curvas, mas por razões de clareza, apenas 12 (V_{GS} variando com passo de -0,5 V) foram apresentadas. I_{DS} variou linearmente com o comprimento do canal. O transistor com menor comprimento de canal ($L = 5 \mu\text{m}$) apresentou uma maior I_{DS} .

Figura 28: Curvas de saídas dos OFETs com $w = 1 \text{ mm}$ e diferentes L .



Curvas de transferência foram derivadas das curvas de saída através da filtragem dos dados quando V_{DS} foi igualado V_{GS} , na condição de saturação. O tratamento destes dados também permitiu a construção de curvas $I_{DS}^{1/2}$ - V_{GS} . Figura 29 apresenta as curvas de transferência (I_{DS} - V_{GS}) e $I_{DS}^{1/2}$ - V_{GS} dos transistores com w de 1 mm e diferentes L , que foram obtidas a partir das curvas de saída.

Figura 29: Curvas de transferência obtidas a partir de dados das curvas de saída dos OFETs com $w = 1$ mm e diferentes L .



O transistor com $L = 5 \mu\text{m}$ apresentou comportamento distinto dos demais. Quando $V_{GS} < |-4 \text{ V}|$, I_{DS} foi relativamente baixa para esse transistor, com valores comparáveis às I_{DS} dos transistores de $L = 10$ e $20 \mu\text{m}$. Somente quando V_{GS} atingiu valores maiores, I_{DS} cresceu a uma taxa maior que os demais transistores. Este comportamento está relacionado à maior influência da resistência de contato no transistor de menor canal. O achatamento da curva de saída para baixos V_{DS} é uma consequência dessa resistência.

Tabela 9 apresenta os principais parâmetros característicos dos transistores extraídos das curvas da Figura 29. O coeficiente angular e intersecção do eixo y foram obtidos da regressão linear de $I_{DS}^{1/2}$ - V_{GS} para $V_{GS} > |-4 \text{ V}|$. Eles foram substituídos na Eq. 7 para obtenção de μ_{FET} e V_{TH} .

$$I_{DS} = \frac{1}{2} \mu_{FET} C_i \frac{w}{L} (V_{GS} - V_{TH})^2$$

Eq. 7

$$I_D^{1/2} = \sqrt{\frac{1}{2} \mu_{FET} C_i \frac{w}{L} V_{GS}} - \sqrt{\frac{1}{2} \mu_{FET} C_i \frac{w}{L} V_{TH}} = a V_{GS} - b \quad \text{Eq. 8}$$

$$a = \sqrt{\frac{1}{2} \mu_{FET} C_i \frac{w}{L}} \quad \text{Eq. 9}$$

$$\mu = \frac{2a^2 L}{C_i w} \quad \text{Eq. 10}$$

$$V_{TH} = \frac{b}{a} \quad \text{Eq. 11}$$

Tabela 9: Parâmetros característicos dos OFETs das curvas de saída da Figura 29

L	V _{TH} [V]	μ _{FET} [cm ² /V*s]	I _{OFF} [nA]	I _{ON} [nA]	I _{ON} /I _{OFF}
5 μm	-0.82	0.0054	-4.4	-1400	318
10 μm	-0.38	0.0086	-5.5	-790	144
20 μm	-0.86	0.0145	-3.3	-568	172
40 μm	-0.90	0.0152	-3.3	-310	94

I_{OFF} é a corrente no transistor quando está desligado, ou seja, quando V_{DS} é máximo e V_{GS} é zero. I_{ON} é obtido quando tanto V_{DS} com V_{GS} são máximos, ou seja, quando o transistor está ligado. A razão entre I_{ON}/I_{OFF} indica a capacidade de chaveamento do transistor. Quanto maior essa razão, melhor desempenho tem o transistor. Nos transistores construídos, a razão I_{ON}/I_{OFF} diminuiu com o tamanho do canal. Isso decorre do fato de que I_{OFF} não diminuiu com o aumento de L, indicando que existem impurezas distribuídas na interface P3HT/PVA que atuam como dopantes do semiconductor. A mobilidade aumentou com o aumento de L, o que indica que a contribuição dos contatos afetou consideravelmente a performance do transistor. Para fins de comparação, a Tabela 10 apresenta os principais parâmetros característicos de OFETs construídos com P3HT e PVA relatados na literatura por A. Nawaz e colab., que mostra diferentes valores de μ_{FET} para diferentes transistores produzidos com PVA e P3HT [107]. A grande maioria das estruturas descritas na literatura têm arquitetura TC/BG, que expõe o semiconductor a ações do ambiente. Esta exposição gera degradação, que

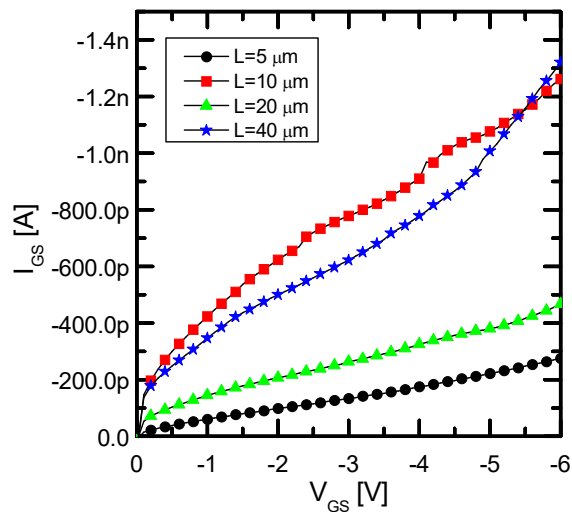
inicialmente se apresenta como um aumento de I_{DS} (efeito de dopagem devido adsorção de oxigênio). Essas publicações, na maioria, não apresentam estudos de operação continuada. Também o comprimento de canal destes transistores é grande, L de aproximadamente $100\ \mu\text{m}$, fazendo com que a contribuição dos contatos seja menor. Essas razões explicam o fato das mobilidades e razões I_{ON}/I_{OFF} obtidas neste trabalho sejam baixas em relação às obtidas por outros pesquisadores.

Tabela 10: Parâmetros característicos de OFETs construídos com P3HT e PVA.

Característica	μ_{FET} [$\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$]	V_{TH} [V]	I_{ON}/I_{OFF}	Referência
100% rr-P3HT	1,20	-1,97	2145	[107]
P3HT-ZnO	0,35	-1,3	1000	[108]
PVA-25%ADC	0,13	N/D	N/D	[109]
P3HT-crPVA	0,09	-1,87	61	[110]
P3HT-crPVA	0,08	-1,10	800	[53]
PEDOT-PSS-P3HT	0,07	-0,87	792	[111]
P3HT-crPVA	0,05	-1,34	55	[112]

A Figura 30 apresenta curvas I_{GS} - V_{GS} dos transistores com diferentes L , na qual se verifica um aumento de I_{GS} com aumento de V_{GS} para transistores com diferentes L .

Figura 30: Curvas I_{GS} - V_{GS} dos transistores com diferentes L .



I_{GS} foi muito menor que I_{DS} , indicando que o dielétrico cumpriu sua função de isolar o eletrodo porta e que I_{GS} pode ser negligenciada. I_{GS} cresceu quase

linearmente com o aumento de V_{GS} . A diferença na corrente de fuga entre os transistores foi pequena, aleatória e por isso pôde ser desprezada.

5.3.2 Curvas de Transferência

Figura 31 apresenta 30 curvas de transferência medidas sequencialmente através da aplicação de V_{GS} igual a V_{DS} e monitoramento de I_{DS} e I_{GS} . A varredura de tensão foi feita de zero a -6 V com passo de 0,1 V e tempo de integração 16,7 ms (médio). Essas curvas também foram obtidas após o condicionamento descrito na secção anterior. Da primeira e trigésima curvas foram extraídas μ_{FET} e V_{TH} .

Figura 31: Curvas de transferência com $V_{GS} = V_{DS}$ de OFETs com diferentes L.

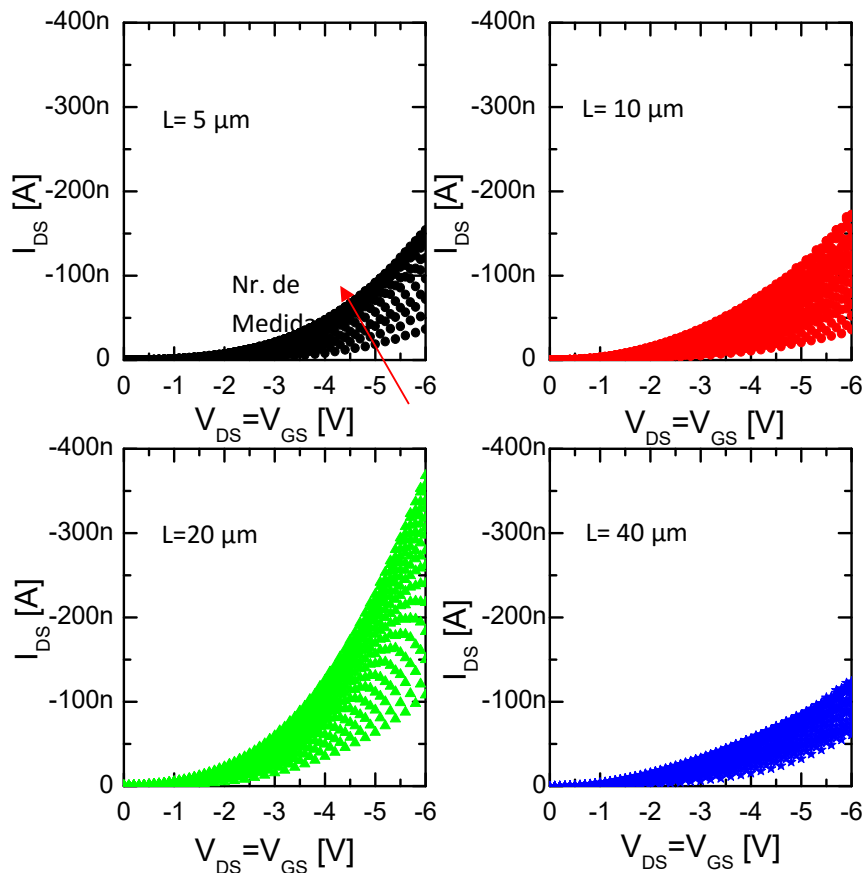


Tabela 11 compara as características dos OFETs obtidas a partir das curvas de saída e de curvas de transferência. As mobilidades extraídas das curvas de transferência foram consideravelmente menores que as mobilidades

obtidas das curvas de saída. Esse resultado é decorrente da instabilidade em relação a tensão na porta. Para a obtenção das curvas de saída, a exposição à tensão na porta foi muito mais longa do que na medida das curvas de transferência. Isso também explica a diferença de valores entre a primeira e trigésima curva. A sensibilidade à tensão na porta será discutida com mais detalhes na seção 5.3.4. As tendências de aumento da μ_{FET} e de V_{TH} com o aumento de L obtidas na análise das curvas de saída, também está presente quando a extração ocorre das curvas de transferência. OFETs com $L = 40 \mu m$ apresentam maior μ_{FET} e maior V_{TH} e são mais estáveis em relação à polarização da porta.

Tabela 11: Características dos OFETs extraídas das curvas de transferência (aplicado $V_{DS} = V_{GS}$) e de curvas de saída (passos de V_{DS} de 0,1 V).

L	Nr. da curva	V_{TH} [V]		μ_{FET} [$cm^2/V*s$]	
		Transf.	Saída	Transf.	Saída
5 μm	1	-1,93	-0.82	0,0004	0.0054
	30	-1,35		0,0014	
10 μm	1	-0,63	-0.38	0,0004	0.0086
	30	-0,27		0,0020	
20 μm	1	-1,09	-0.86	0,0033	0.0145
	30	-0,97		0,0109	
40 μm	1	-1,75	-0.90	0,0050	0.0152
	30	0,24		0,0050	

5.3.3 Resistência de Contato e Mobilidade

Da análise das curvas de saída foi possível verificar que existe uma inflexão de I_{DS} para baixas V_{DS} . Esta inflexão é uma evidência do efeito parasítico e não linear dos contatos entre o eletrodo de Ni e o P3HT. Ele foi mais proeminente quanto menor o comprimento do canal. Na maioria dos OFET de canal micrométrico a contribuição da resistência dos contatos no desempenho do transistor não deve ser negligenciada [98]. Outras evidências do efeito considerável dos contatos são: o fato da mobilidade variar com o comprimento de canal (μ_{FET} maior quanto maior L) e pela razão de I_{DS} de OFETs com diferentes L ser diferente da razão inversa entre os diferentes L .

O método de linhas de transmissão (TLM) é um dos métodos mais utilizados para a extração da resistência de contato. Baseado no modelo de Shockley, ele assume que o caminho entre fonte e dreno é equivalente a soma da R_C com a resistência de canal (R_{CH}). R_C é independente do comprimento do canal, enquanto R_{CH} é diretamente proporcional a ele. A resistência total do transistor (R_T) é dada por Eq. 12, onde R_S é resistência de folha do semiconductor.

$$R_T = R_C + R_{CH} = R_C + \frac{L}{w} R_S \quad \text{Eq. 12}$$

R_T é obtida da razão entre tensão aplicada no dreno pela corrente que passa no canal, como apresentado na Eq. 13.

$$R_T = \frac{V_{DS}}{I_{DS}} \quad \text{Eq. 13}$$

Os transistores com diferentes L possuem diferentes V_{TH} . Para uniformizar o efeito da tensão na porta para todos os comprimentos de canais, V_{GS} foi substituído por $V_{GS} - V_{TH}$. A Figura 32 apresenta as curvas $I_{DS} - V_{GS}$ quando $V_{DS} = -2$ V e a Tabela 12 apresenta os valores de V_{TH} obtidos deste gráfico. A razão de usar este método para obtenção de V_{TH} ao invés do apresentado anteriormente em que $V_{GS} = V_{DS}$, decorre do fato de que R_C não é negligenciável.

Figura 32: Curvas $I_{DS} - V_{GS}$ para extração de V_{TH} .

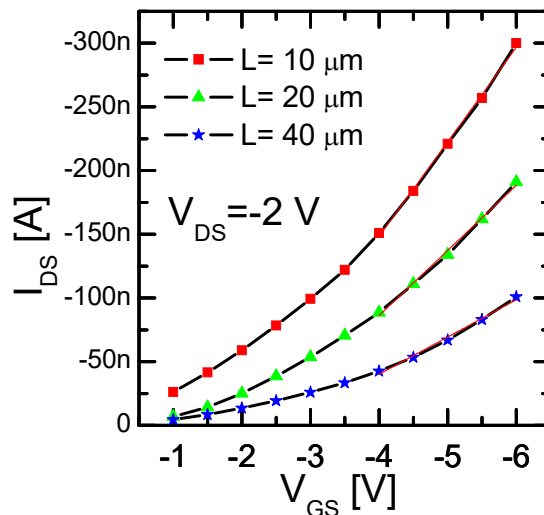


Tabela 12: Valores de V_{TH} dos OFETs com diferentes L.

L	V_{TH}
10 μm	- 2 V
20 μm	- 2,3 V
40 μm	- 2,6 V

Na Figura 33 apresenta a variação da resistência total com o comprimento de canal para as diferentes V_{DS} e $V_{GS}-V_{TH}$. A resistência total (R_T) diminuiu com o aumento de V_{GS} e V_{DS} , e aumentou com o comprimento L. Com estes dados foi feita uma regressão linear, e R_C foi determinado a partir da intersecção da reta com o eixo y (quando $L=0$), e R_S representa o do coeficiente angular. O desvio da regressão linear foi mínimo, o que garante que os transistores fabricados estejam de acordo com as premissas básicas definidas no TLM. Este desvio foi maior quanto menor foi V_{GS} . O transistor com L de 5 μm foi excluído das análises. O pequeno tamanho de canal deste transistor resultou em um efeito da R_C .

A Figura 34 apresenta a variação de R_C com $V_{GS}-V_{TH}$ para diferentes valores de V_{DS} . Para fins de comparação entre diferentes estruturas, R_C foi normalizada, sendo multiplicada pela largura do canal [98]. Para baixos V_{DS} , R_C diminuiu com o aumento de V_{GS} . Para altos V_{DS} , R_C teve pouca variação com V_{GS} .

A Tabela 13 apresenta a contribuição da resistência de contato na resistência total quando V_{DS} é igual -2 V e $V_{GS}-V_{TH}$ é igual -3 V. O efeito da injeção de cargas é maior quanto menor o L. No caso do transistor com L de 10 μm , quase a metade da resistência total do dispositivo é dada pela resistência dos contatos. Embora muitas vezes negligenciada (em cálculos), a resistência dos contatos influencia fortemente as características do dispositivo. Uma grande variedade de dispositivos, estruturas e materiais utilizados dificulta a comparação dos valores. Em geral, todos os grupos de pesquisa apresentam a redução de R_C com aumento de V_{GS} . Porém, a sensibilidade desta variação, ainda não está bem definida; diferentes trabalhos na literatura apresentam diferentes relações entre R_C e V_{GS} . Em geral, o TLM é utilizado em inferências quanto a R_C . Entretanto, esse método também pode estimar mobilidade efetiva (μ_{eff}) em função de $V_{GS}-V_{TH}$ a partir dos valores de R_S .

Figura 33: Resistência total (R_T) em função do comprimento do canal (L) para diferentes valores de V_{DS} e V_{GS}

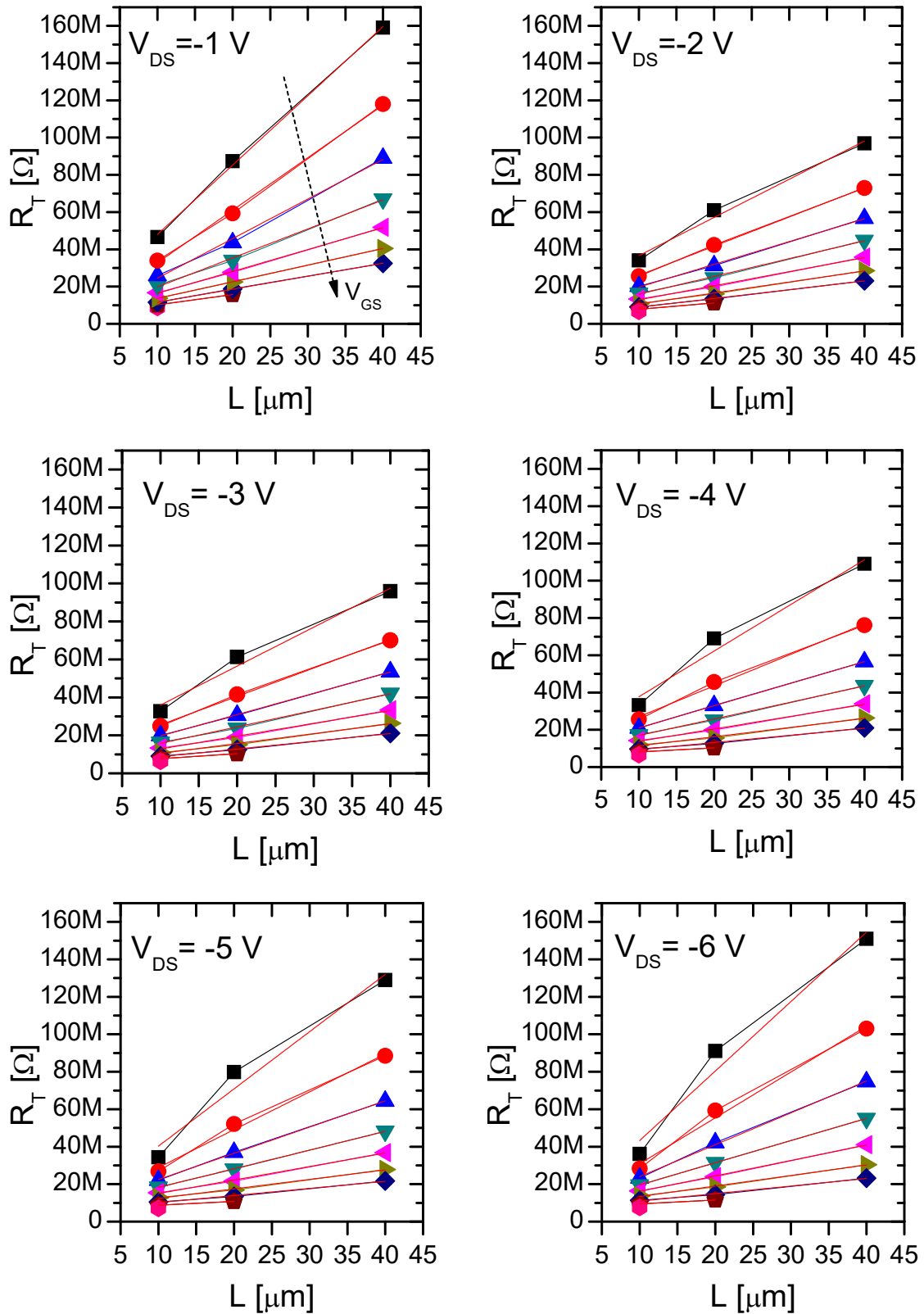


Figura 34: Variação da R_C normalizada com $V_{GS} - V_{TH}$ para diferentes valores de V_{DS} .

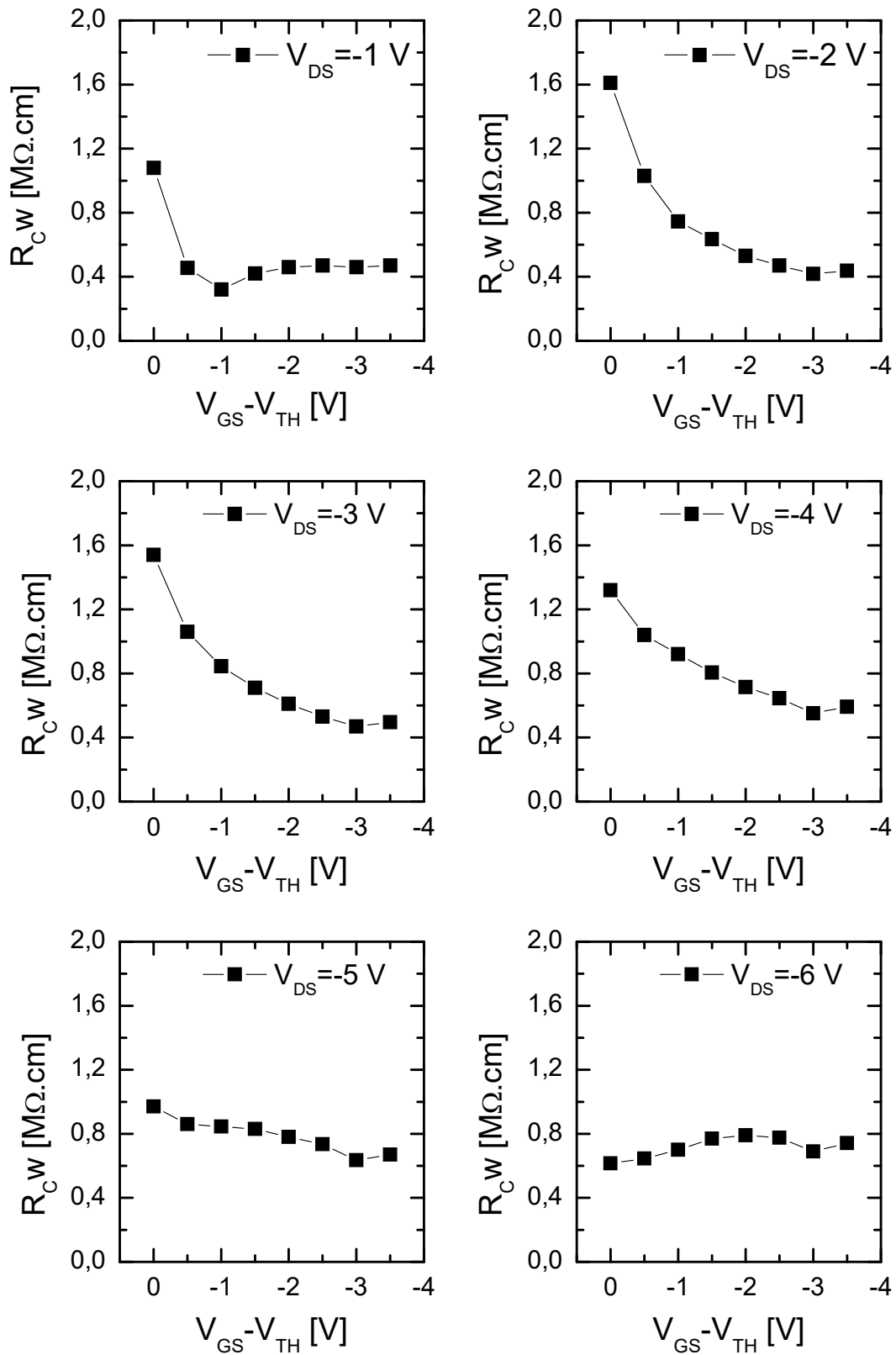


Tabela 13: Contribuição da R_C em R_T para $V_{DS} = -2\text{ V}$, $V_{GS}-V_{TH} = -3\text{ V}$

Comprimento de Canal do Transistor [μm]	R_C/R_T [%]
10	45 %
20	29,4 %
40	17,4 %

A Figura 35 apresenta a variação da resistência de folha com $V_{GS}-V_{TH}$ para os diferentes V_{DS} . Para todos os valores de V_{DS} , a resistência do canal decaiu bruscamente como o aumento de V_{GS} , evidenciando o efeito do campo elétrico sobre o canal. Especialmente para baixas V_{GS} , a queda de tensão no canal foi consideravelmente limitada por R_C . Assim, apenas parte de V_{DS} aplicada foi efetiva no canal. A Eq. 14 representa a distribuição de V_{DS} entre tensão que caiu sobre os contatos (V_C) e a queda de tensão no canal (V_{CH}).

$$V_{DS} = V_C + V_{CH} \quad \text{Eq. 14}$$

No regime linear e desconsiderando o efeito dos contatos, I_{DS} no canal pode ser representada pela Eq. 15 e a resistência no canal (R_{CH}) pela Eq. 16. Destas equações é possível obter a relação entre R_S e a mobilidade efetiva (μ_{eff}), como nas Eq. 17 e Eq. 18.

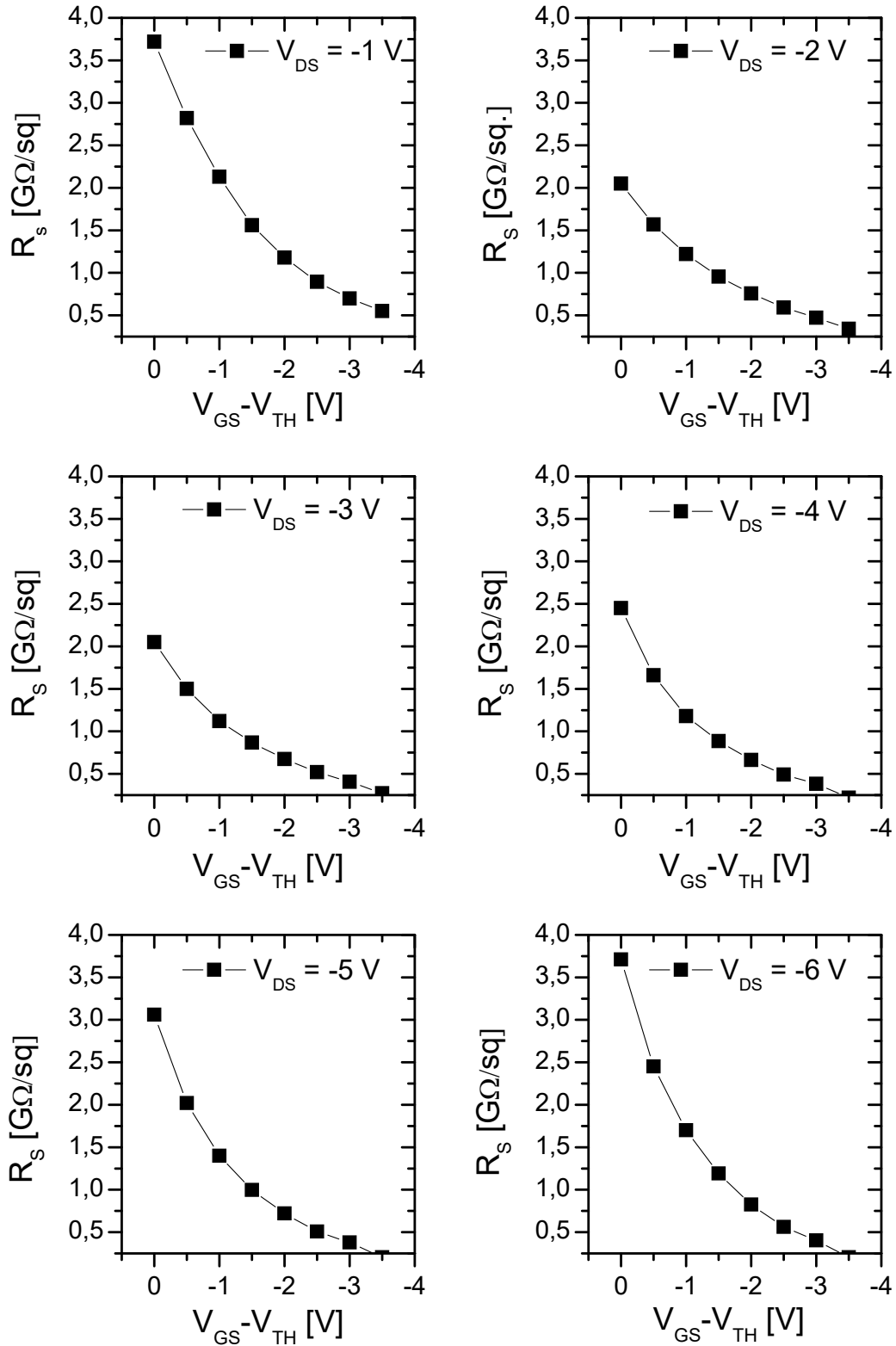
$$I_{DS} = \mu_{eff} C_{OX} \frac{W}{L} [(V_{GS} - V_{TH}) V_{CH}] \quad \text{Eq. 15}$$

$$R_{CH} = R_S \frac{L}{W} = \frac{V_{CH}}{I_{DS}} = \frac{1}{\mu_{eff} C_i \frac{W}{L} (V_{GS} - V_{TH})} \quad \text{Eq. 16}$$

$$R_S = \frac{1}{\mu_{eff} C_i [(V_{GS} - V_{TH})]} \quad \text{Eq. 17}$$

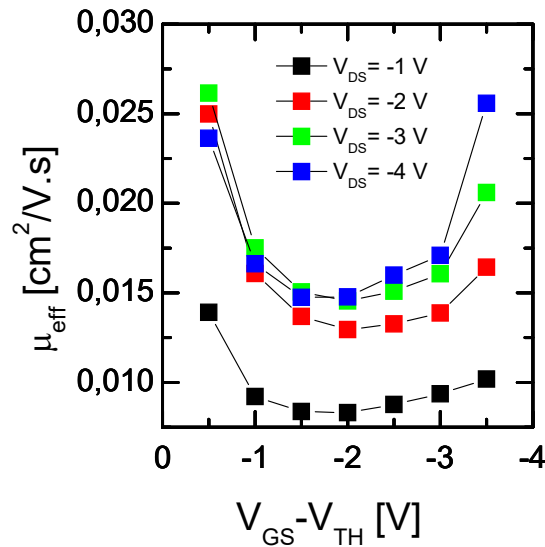
$$\mu_{eff} = \frac{1}{R_S C_i [(V_{GS} - V_{TH})]} \quad \text{Eq. 18}$$

Figura 35: Variação da resistência de folha com $V_{GS}-V_{TH}$ para diferentes V_{DS} .



A Figura 36 mostra a variação da mobilidade efetiva com V_{GS} para diferentes V_{DS} . A mobilidade efetiva não depende do comprimento do canal. Ela diminuiu com o aumento de V_{GS} até $(V_{GS}-V_{TH}) = -2$ V. A partir deste ponto, a mobilidade passou a aumentar com o aumento de V_{GS} . Mobilidade também aumentou com o aumento de V_{DS} . Esse aumento é maior para baixos V_{DS} e tende a estabilizar para V_{DS} entre -3 e -4 V, quando o dispositivo entra em saturação.

Figura 36: Variação da mobilidade efetiva com V_{GS} para diferentes V_{DS} .



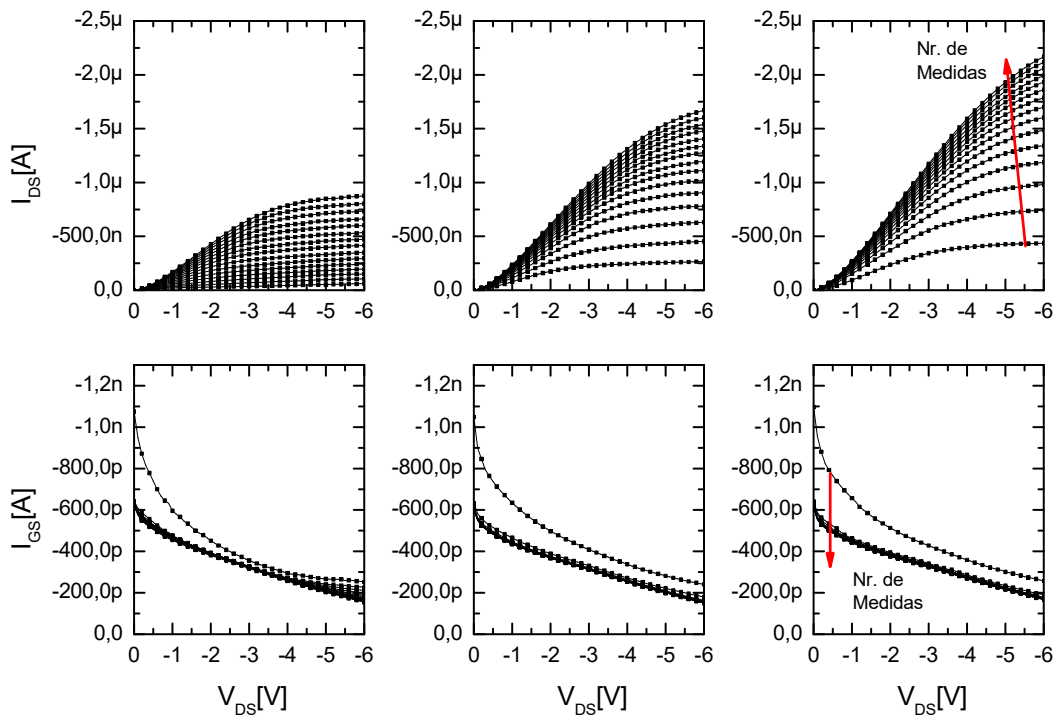
5.3.4 Estabilidade Operacional dos OFETs

Os transistores construídos apresentaram considerável instabilidade quando submetidos à sucessivas medidas. Dois tipos de comportamento foram encontrados: (1) I_{DS} aumentou e (2) I_{DS} decaiu conforme mais medidas foram realizadas. Essa instabilidade operacional é um problema recorrente, encontrado por diferentes grupos de pesquisa e considerado um dos maiores obstáculos à comercialização de circuitos baseados em OFETs [113]. Instabilidades no transporte de carga no canal estão geralmente atribuídas à três mecanismos: (1) aprisionamento de cargas na interface do semiconductor com o dielétrico; (2) orientação de dipolos induzidos por campo elétrico e migração de carga móveis no dielétrico e (3) injeção de cargas através do dielétrico a partir do eletrodo porta [114]. Yan e colab. reportaram que não somente a resistência do canal, mas também a resistência dos contatos sofre influência da operação repetitiva. Eles

demonstraram que a R_C de transistores de pentaceno aumenta quanto maior é o tempo em que a tensão na porta é aplicada. A origem da instabilidade nos contatos foi associada ao aprisionamento de cargas em todo volume do OSC e não somente no canal [115].

O protocolo utilizado para avaliar a estabilidade operacional dos OFETs consistiu em submetê-los à conjuntos de trinta medidas sequenciais separados por diferentes intervalos de tempo. Em cada medida, enquanto I_{DS} foi monitorado, V_{DS} variou de zero à -6 V com passos de 0,1 V e V_{GS} foi mantido constante em -6 V. Esse protocolo foi o mesmo utilizado no condicionamento dos dispositivos antes da obtenção das curvas de saída e de transferência. Na Figura 37 estão apresentados os primeiros três conjuntos de trinta medidas de um transistor típico com $L=10\ \mu\text{m}$. Entre cada conjunto foi respeitado um intervalo de tempo de 5 min. Para fins de clareza, apenas 15 das curvas obtidas a cada conjunto estão apresentadas nestes gráficos (uma à cada duas curvas).

Figura 37: Curvas de três conjuntos de medidas obtidos com $V_{GS} = -6\ \text{V}$ em que V_{DS} variou de zero à -6 V de OFET com $L=10\ \mu\text{m}$. Na parte superior curvas $V_{DS}-I_{DS}$, na parte inferior curvas $V_{DS}-I_{GS}$.

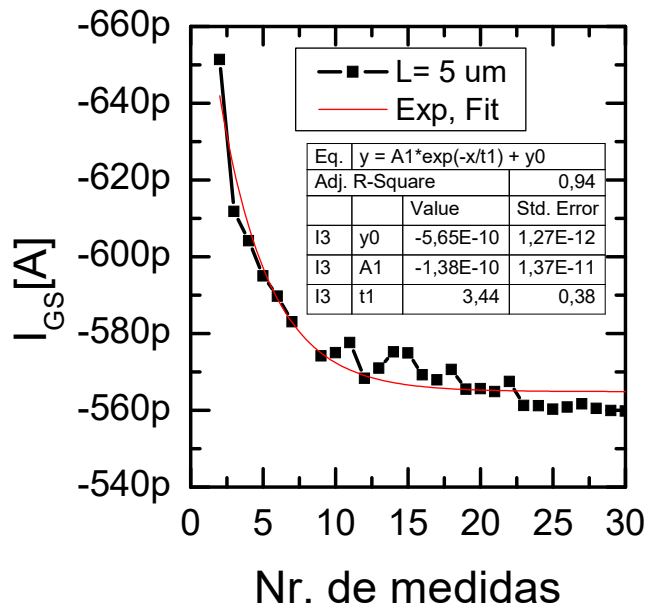


Em cada conjunto de medidas, houve um aumento considerável de I_{DS} , que se apresentou principalmente como um aumento da condutância do canal. Este aumento de condutância foi mais expressivo nas primeiras medidas e tendeu a se estabilizar nas últimas medidas do conjunto. Nas primeiras medidas do conjuntos subsequente, I_{DS} diminuiu e voltou a uma condição próxima à inicial (anterior à aplicação do esforço). Nas últimas medidas do conjunto subsequente, I_{DS} cresceu mais aceleradamente. A I_{DS} máxima alcançada foi maior do que a I_{DS} máxima alcançada no conjunto anterior. A variação de I_{DS} entre primeira e trigésima curva aumentou quanto mais conjuntos de medidas foram executados.

I_{GS} seguiu um comportamento similar, mas no sentido oposto. I_{GS} diminuiu dentro de cada conjunto e aumentou entre conjuntos voltando a uma condição próxima à inicial quando o esforço foi retirado. A variação de I_{GS} dentro de cada conjunto foi aproximadamente a mesma para todos os conjuntos de medida.

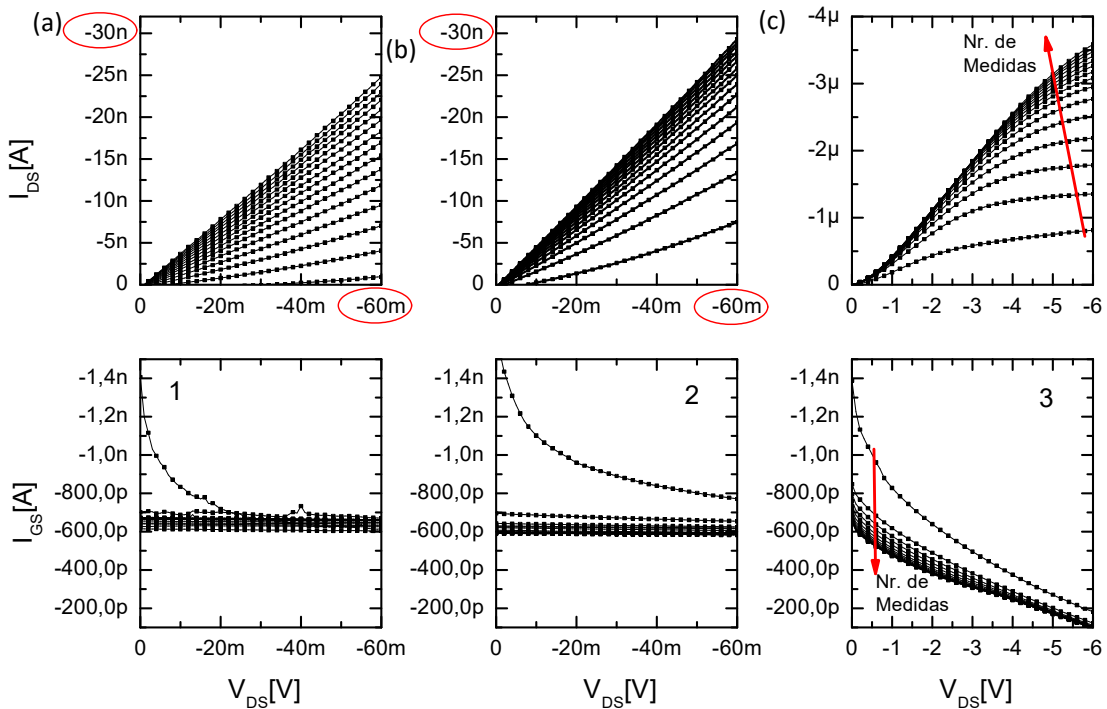
Figura 38 mostra a variação de I_{GS} máxima (I_{GS} para $V_{DS}=0$) com a sequência de medidas em um conjunto. I_{GS} máxima decaiu exponencialmente quanto mais medidas foram executadas. Após a realização de 30 medidas, I_{GS} no transistor ficou aproximadamente 20% menor.

Figura 38: Redução exponencial de I_{GS} máxima com a sequência de medidas.



Para separar os efeitos de V_{GS} do efeito da passagem da corrente, outro transistor foi submetido à um segundo protocolo. Os dois primeiros conjuntos de 30 medidas foram obtidos com V_{DS} variando de zero a -60 mV, de forma que I_{DS} fosse desprezível. Apenas no terceiro conjunto de medidas V_{DS} variou de zero a -6 V. V_{GS} foi mantido constante em -6 V. Figura 39 mostra as curvas V_{DS} - I_{DS} e V_{DS} - I_{GS} deste segundo protocolo. Apenas 15 das 30 curvas foram apresentadas nos gráficos por razão de clareza. Em ambos os protocolos, com alta e com quase nula I_{DS} nos primeiros dois conjuntos, houve um aumento considerável de I_{DS} no terceiro conjunto de medidas. Esse aumento foi maior nas curvas do segundo protocolo. O transistor que foi testado com o segundo protocolo foi submetido à um maior esforço da porta, que resultou em um maior aumento de I_{DS} . Desta forma, a instabilidade de aumento de I_{DS} com sucessivas medidas foi associada ao efeito de tensão na porta, independente de efeito de transporte de cargas pelo canal.

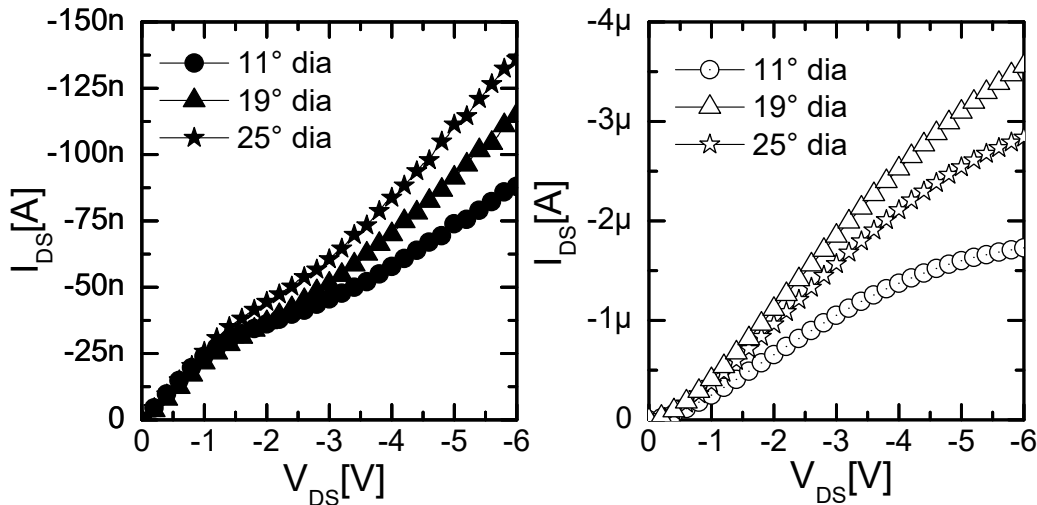
Figura 39: Curvas de três conjuntos de medidas obtidos com $V_{GS} = -6$ V para OFET com $L = 10$ μ m. (a) e (b) V_{DS} variou de zero à -60 mV e (c) V_{DS} variou de zero à -6V. Na parte superior curvas V_{DS} - I_{DS} , na parte inferior curvas V_{DS} - I_{GS} .



Para verificar a reversibilidade do efeito de tensão na porta, o mesmo transistor foi testado em diferentes intervalos de tempo. Além das curvas obtidas no tempo zero e mostradas na Figura 37, foram realizados mais conjuntos de trinta medidas do transistor de $L = 10 \mu\text{m}$ separadas por intervalos de 10 dias, 8 dias e 6 dias. O comportamento encontrado foi similar ao obtido para conjuntos separados por um intervalo de 5 min. A I_{DS} máxima aumenta quanto mais medidas são executadas, mas no intervalo de tempo em que o dispositivo não é testado, a corrente volta próxima ao estado inicial.

A Figura 40 apresenta as primeiras e as trigésimas curvas I_{DS} - V_{DS} dos conjuntos medidos em diferentes dias. Quando $V_{DS} < -2 \text{ V}$, as 3 primeiras curvas de cada conjunto foram similares, indicando similares condutividades de canal. A medida que V_{DS} aumentou, as curvas se separaram e cresceram com diferentes inclinações. Essa mudança de inclinação não foi observada nas trigésimas curvas.

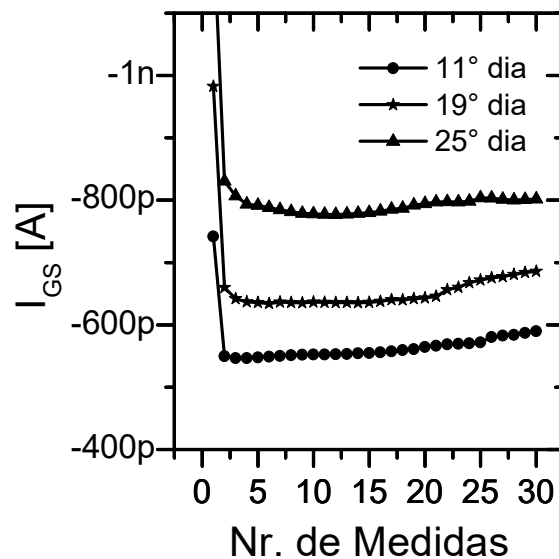
Figura 40: Curvas isoladas dos conjuntos de medidas obtidos em diferentes dias. (a) primeiras curvas (b) trigésimas curvas I_{DS} - V_{DS} .



A Figura 41 mostra a evolução de I_{GS} máxima (obtida quando V_{DS} é igual a 0 V) com o número de medidas de conjuntos medidos em diferentes dias. A corrente de fuga aumentou com o tempo, indicando que houve mudança no dielétrico. A diminuição da resistência do PVA pode estar associada à absorção de umidade. O polímero, mesmo reticulado e armazenado hermeticamente, tem

uma grande tendência de absorver água quando exposto a atmosfera de teste. Quando moléculas de água são absorvidas no dielétrico, elas contribuem para instabilidade do dispositivo através do aumento da migração de cargas dentro do dielétrico. Quando um potencial negativo é aplicado na porta, íons negativos são deslocados para a interface, aumentando a polarização. Sirringhaus e colab., depois de revisarem diversos estudos com relação ao efeito da umidade na operação de OFETs, relataram que o efeito da umidade está relacionado a efeitos de polarização local associado ao grande momento de dipolo da molécula de água e que não existe modificação química da interface semiconductor-dielétrico [113].

Figura 41: Evolução de I_{GS} máxima (quando $V_{DS}=0$) dos conjuntos medidos em diferentes dias com a sequência de medidas.



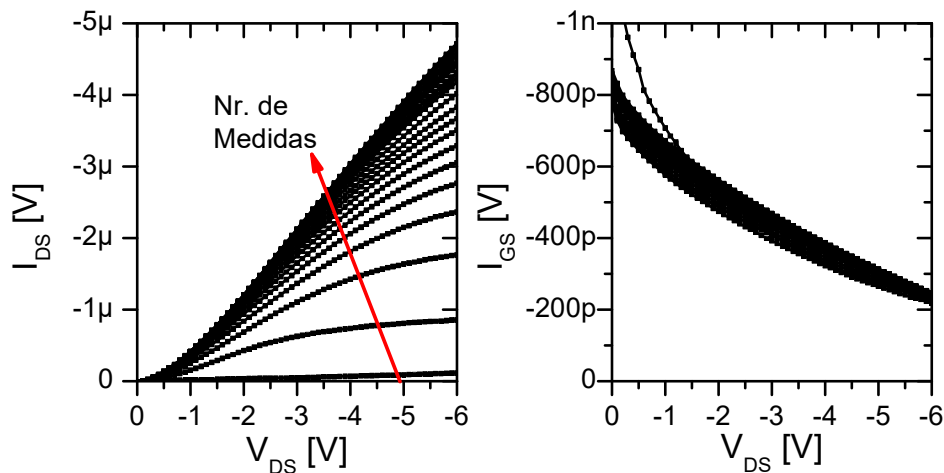
Os OFETs construídos e analisados neste trabalho tiveram a vantagem da geometria *top-gate, bottom-contacts* que escondeu parte da área ativa por uma camada espessa de alumínio que atuou como porta. Apesar desta proteção, pelo menos 25% da área ativa não foi passivada e ficou exposta ao ambiente. Esse percentual aumenta quanto menor é o comprimento do canal do transistor. A parte exposta da área ativa estava próxima aos contatos, fazendo com estas áreas fossem mais propícias à ação de fatores externos, como umidade, iluminação e oxigênio. A região, onde foi formado o canal condutor, estava

completamente coberta pela porta. Apenas as secções transversais desprezíveis do filme de P3HT ficaram expostas diretamente às condições ambientais.

Todas as curvas analisadas indicam o efeito positivo do esforço de tensão na porta (positive BS), que foi descrito na literatura como um problema característico de transistores orgânicos que utilizam dielétricos com alta constante dielétrica e que possuam em suas estruturas grupamentos OH. O aumento de I_{DS} também se apresenta como diminuição de V_{TH} e aumento μ_{FET} . Esse efeito está relacionado diretamente à fenômeno de histerese.

Toda a discussão foi feita considerando apenas o efeito de aumento de I_{DS} à medida que aumentou o tempo de aplicação de V_{GS} . Entretanto, o transistor com $L=10 \mu\text{m}$ apresentou uma degradação de I_{DS} quando estressado com 90 medidas (V_{DS} varrido de zero à -6 V e $V_{GS} = -6 \text{ V}$). Figura 42 apresenta 22 destas 90 curvas I_{DS} - V_{DS} e I_{GS} - V_{DS} (1 a cada 4 curvas). A Figura 43 apresenta I_{DS} máxima (quando $V_{DS} = -6 \text{ V}$) de cada uma das 90 medidas em função da carga integral que passa no canal. Para calcular a carga total, a corrente em cada ponto foi multiplicada pelo tempo de medida e integrada para todos os pontos e curvas medidas.

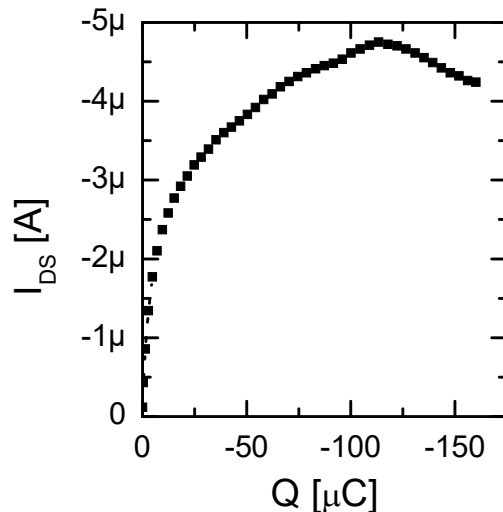
Figura 42: 90 curvas I_{DS} - V_{DS} com $V_{GS} = -6 \text{ V}$ do transistor de $L = 10 \mu\text{m}$.



I_{DS} aumentou até uma determinada medida e depois começou a decrescer. O aumento inicial foi associado aos processos descritos anteriormente. A degradação pode estar associada a diferentes fatores. O aprisionamento de cargas em armadilhas profundas, devido a longa aplicação de tensão na porta, pode ser uma causa para a diminuição de I_{DS} , já que o canal

está muito próximo à interface, onde a densidade de defeitos é maior. Neste caso, o efeito poderia ser reversível com aplicação de tensões positivas na porta, ou oferecendo energia suficiente (térmica ou luminosa) para que essas cargas fossem liberadas.

Figura 43: I_{DS} máxima em função da carga integral que atravessa o canal do transistor de $L = 10 \mu\text{m}$.



Outras explicações envolvem o efeito de fatores externos. Estudos anteriores mostram que a mobilidade de dispositivos expostos ao ar pode ser reduzida por ordens de magnitude, devido a defeitos induzidos pela ação do oxigênio. Northrup e colab mostraram em seu estudo que o efeito da exposição ao oxigênio na estabilidade operacional do dispositivo é mais pronunciado em transistores de menor comprimento de canal. Foi sugerido que o ingresso do oxigênio no filme é facilitado pela não homogeneidade do material (contornos de grão), que no caso de dispositivos com geometria *bottom-contacts* ocorre nas proximidades dos eletrodos [116]. Hintz e colab, através de estudos envolvendo o polímero e nitrogênio úmido, demonstraram que a umidade não gera a decomposição do polímero, mas a presença de umidade afeta consideravelmente o processo de degradação [117]

A mudança pode estar ainda associada com a passagem de carga pelo canal. Pesquisas realizadas com transistores construídos sobre vidro mostraram evidências de que a passagem de corrente induz degradação do canal [118]. A interação dos portadores de carga com as cadeias do polímero introduz defeitos

e gera a deterioração das propriedades elétricas do P3HT. Esses defeitos eliminam rotas de transporte dos portadores ou funcionam como armadilhas. Grigorian e colab. utilizaram técnicas de ressonância de RX leves para analisar um dispositivo durante a operação. Foram reportadas modificações estruturais em regime de baixas tensões- baixas correntes e redução da cristalinidade em regime de altas correntes. Estas modificações estruturais não estão limitadas a orientação dos planos conjugados de tiofeno, mas também as cadeias laterais de hexil são afetadas pelo transporte de portadores de carga [119]. Roesner também indicou a existência de mudança na estrutura e na orientação molecular devido ao movimento de cargas, examinando transistores de pentaceno em operação com técnicas de RAMAN [120].

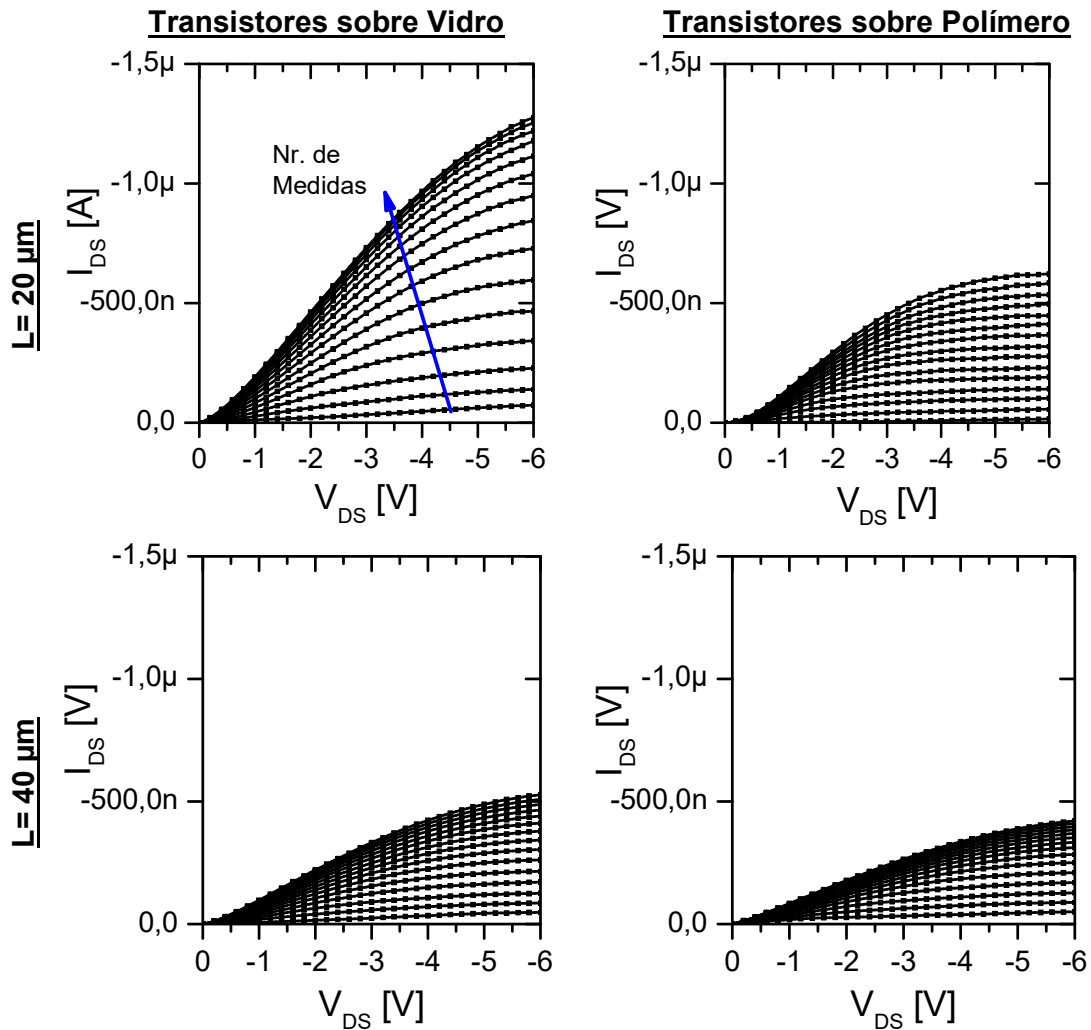
5.3.5 Comparação de OFETs Construídos sobre Vidro e sobre PEN

Para comparar o efeito do substrato na construção e performance do dispositivo, foram construídos transistores sobre substratos de vidro e sobre polímeros, buscando manter as mesmas condições e parâmetros de processo. Durante o processamento duas diferenças fundamentais apareceram: (1) estabilidade dimensional limitada e (2) difícil controle da umidade nos transistores construídos sobre PEN. O substrato plástico deformou com as temperaturas de recozimento dos filmes, fazendo com que o alinhamento entre as fotolitografias ficasse dificultado. Devido à maneira com que o substrato plástico foi preso à lâmina de vidro; água, fotoresiste e outras soluções penetraram entre o substrato e o vidro, tornando difícil a secagem. Transistores sobre PEN foram submetidos a um número maior de etapas de recozimento a baixas temperaturas para eliminação dos resíduos entre o substrato e seu suporte (vidro). Devido a essas limitações de processamento, que deverão ser endereçadas em futuros trabalhos, uma maior uniformidade e um maior número de transistores operacionais foram encontrados nas amostras sobre o vidro.

As medidas elétricas utilizadas para comparar a performance dos transistores foram os conjuntos de 30 medidas sequenciais (em cada medida V_{DS} varia de zero à -6 V, V_{GS} é mantido constante em -6 V, I_{DS} e I_{GS} são monitorados). Essas curvas permitiram comparação das respostas na saturação e das estabilidades operacionais dos transistores construídos sobre os dois substratos diferentes. A Figura 44 apresenta as curvas I_{DS} - V_{DS} e a Figura 45

apresenta as curvas I_{GS} - V_{DS} obtidas para OFETs com $L= 20 \mu\text{m}$ e $L= 40 \mu\text{m}$ sobre vidro e sobre polímero. Por razões de clareza, apenas 15 curvas das 30 curvas medidas estão apresentadas nestas figuras (uma a cada duas curvas).

Figura 44: Curvas V_{DS} - I_{DS} dos OFETs sobre vidro e sobre PEN.



Transistores sobre o vidro atingiram maior I_{DS} após o esforço e apresentaram menor corrente de fuga na porta. A diferença entre as curvas é maior para transistores com menor comprimento de canal. Para os transistores com $L= 40 \mu\text{m}$, I_{DS} máxima atingida no PEN é $\sim 10\%$ menor do que aquela atingida no vidro. As I_{GS} dos OFETs sobre plástico são aproximadamente três vezes maiores que as I_{GS} dos OFETs sobre vidro. A diferença na corrente de fuga não pode ser explicada devido à uma diferença de espessura, pois um PVA mais fino geraria um maior efeito de campo e conseqüentemente uma maior I_{DS} ,

o que não é o caso. Os transistores sobre PEN apresentaram menor variação de I_{DS} com as sucessivas medidas. Essa melhor estabilidade ao efeito de tensão na porta pode estar associada às etapas extras de recozimento a baixa temperatura à que este transistor foi submetido.

Figura 45: Curvas V_{DS} - I_{GS} dos OFETs sobre vidro e sobre PEN.

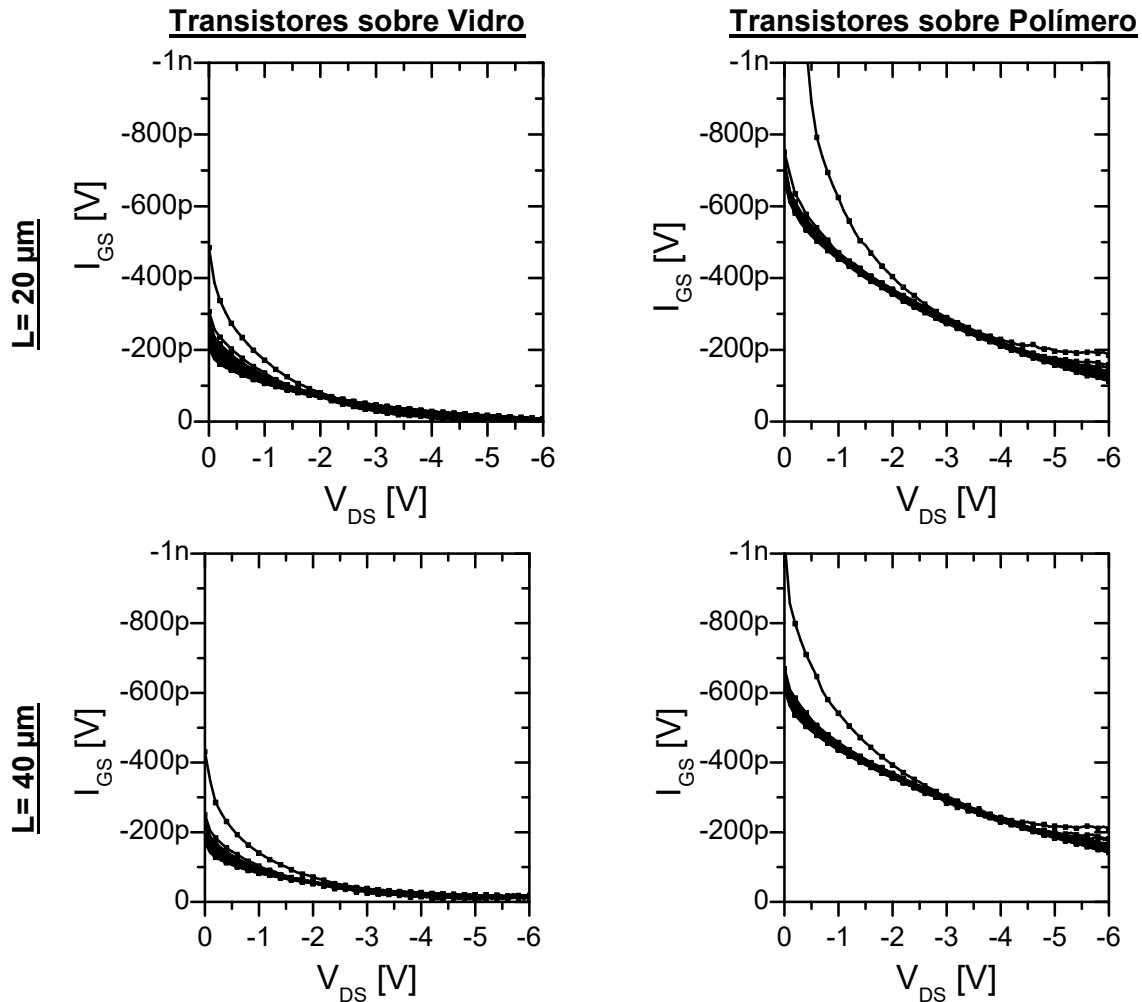
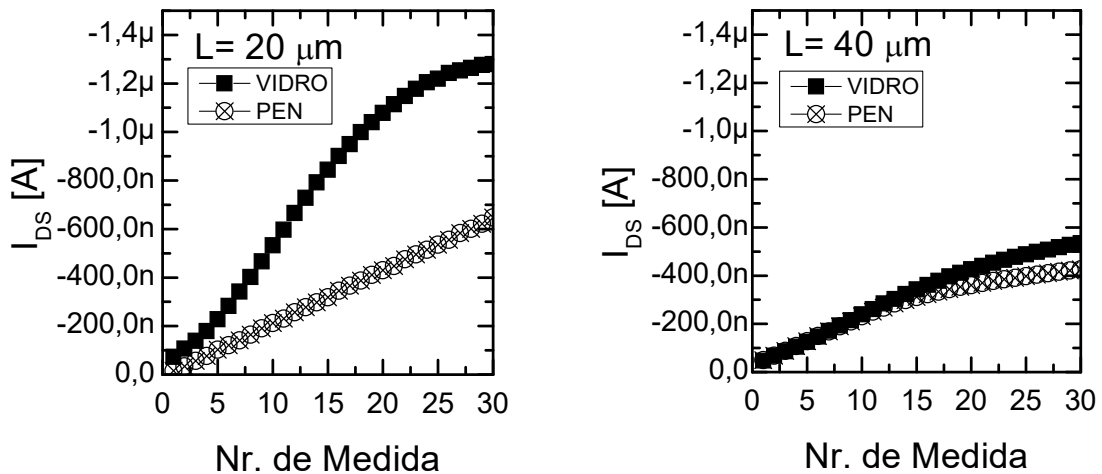


Figura 46 apresenta a evolução de I_{DS} máxima alcançada (quando $V_{DS} = -6$ V) com a sequência de medidas dos OFETs sobre vidro e sobre PEN. I_{DS} do transistor com $L = 20 \mu\text{m}$ sobre vidro atingiu $1,3 \mu\text{A}$, enquanto a máxima I_{DS} do transistor sobre PEN foi $0,7 \mu\text{A}$ (um pouco superior a metade). O crescimento de I_{DS} máxima com a sequência de medidas também foi diferente nos transistores sobre vidro e sobre PEN. I_{DS} do OFET sobre PEN cresceu linearmente com a sequência de medidas, enquanto I_{DS} do OFET sobre vidro cresceu

acentuadamente entre as 5 e 20 medidas e atingiu um patamar mais estável entre as medidas 25 e 30.

Figura 46: Variação de I_{DS} máxima de OFETs sobre vidro e sobre PEN com a sequência de medidas.



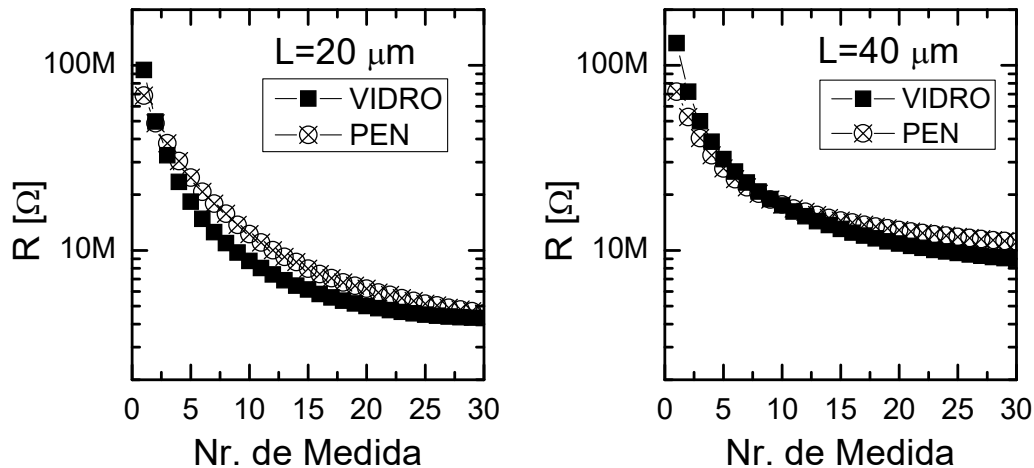
A Tabela 14 apresenta a variação de I_{GS} máxima ($V_{DS} = 0$) dos OFETs sobre vidro e sobre PEN com a sequência de medidas. A variação de I_{DS} foi maior nos transistores sobre vidro, mas a variação de I_{GS} foi maior nos transistores sobre plástico.

Tabela 14: Variação de I_{GS} máxima de OFETs sobre vidro e sobre PEN com a sequência de medidas

Substrato	L	I_{GS} (1.Medida) [pA]	I_{GS} (30.Medida) [pA]	ΔI_{GS} [pA]
Vidro	20 μm	-484	-204	280
Plástico		-1770	-674	1096
Vidro	40 μm	-431	-172	259
Plástico		-1040	-611	429

A Figura 47 apresenta a variação da resistência total dos OFETs sobre vidro e sobre PEN quando $V_{DS} = -2$ V com a sequência de medidas. A resistência do canal foi maior para o transistor sobre plástico. Para ambos os transistores houve uma queda brusca de resistência nas primeiras medidas ($i < 10$), depois este valor se estabilizou nas medidas subsequentes.

Figura 47: Variação da resistência na região linear de OFETs sobre vidro e sobre PEN com a sequência de medidas.

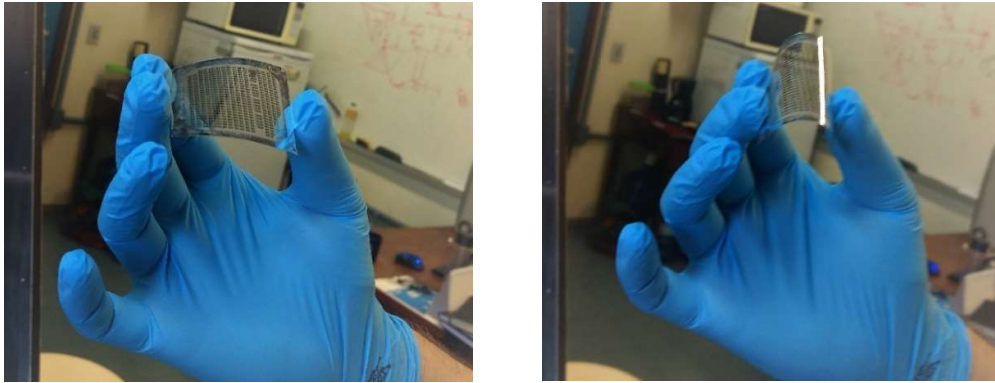


Ambos os transistores foram sensíveis ao esforço de tensão na porta e à história térmica a que foram submetidos, o que dificultou consideravelmente a comparação direta e quantitativa entre eles. Desta forma, a influência do substrato na performance do transistor não foi completamente definida.

O primeiro passo para obtenção de um transistor flexível é construí-lo sobre um substrato flexível. O segundo passo é garantir que o transistor opere de maneira estável quando submetido a esforços mecânicos de flexão. Os esforços mecânicos não devem afetar a estrutura do transistor.

Todas as análises apresentadas acima foram obtidas para o substrato plástico preso a uma lâmina de vidro para garantir estabilidade mecânica. A última análise (qualitativa) consistiu em remover o substrato plástico da lâmina de vidro e submetê-lo a esforços mecânicos. Um transistor situado na região central do substrato foi testado antes e após os esforços mecânicos. Esse esforço consistiu em flexionar o filme manualmente por 100 repetições nas direções paralela e perpendicular ao comprimento do canal. A Figura 48 apresenta uma imagem do esforço mecânico de flexão que foi aplicado ao substrato de PEN, contendo os OFETs testados.

Figura 48: Representação do esforço mecânico de flexão a que os OFETs sobre PEN foram submetidos.



A Figura 49 apresenta as curvas V_{DS} - I_{DS} e a Figura 50 mostra a variação de I_{DS} máxima com a sequência de medidas obtidas antes e após o esforço mecânico para um transistor com $L= 10 \mu\text{m}$. Da comparação entre o antes e o depois, ficou claro que houve mudança de comportamento. A I_{DS} máxima decaiu em 4x. O esforço mecânico reduziu a instabilidade de I_{DS} em relação ao esforço de tensão na porta. Possivelmente o esforço mecânico atuou também na expulsão de umidade do dielétrico, fazendo que a migração de cargas diminuísse e com isso I_{DS} não alcançaria valores tão elevados.

Figura 49: Curvas V_{DS} - I_{DS} de OFET sobre PEN antes e após o esforço mecânico.

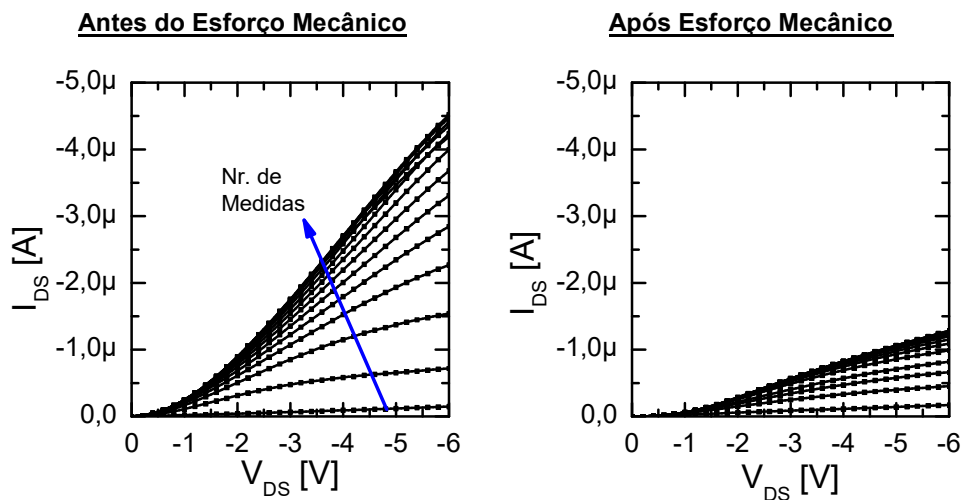
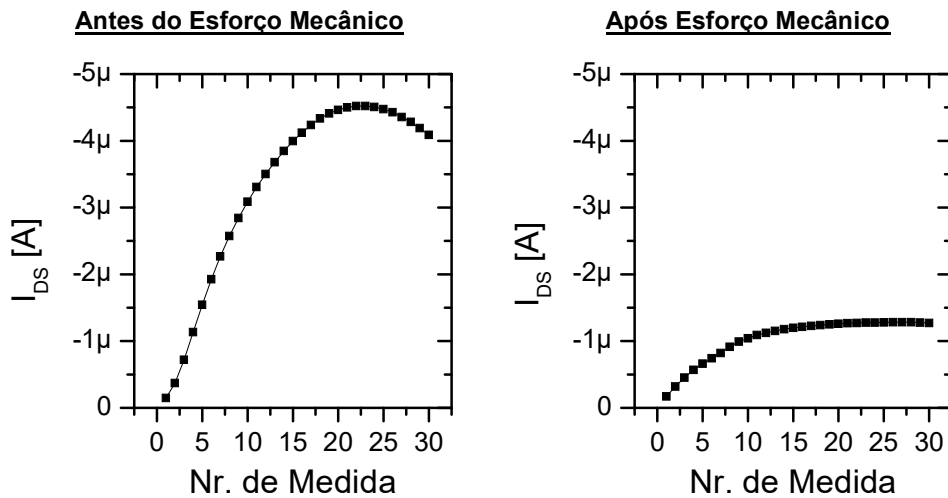


Figura 50: Variação de I_{DS} máxima de OFET sobre PEN com a sequência de medidas antes e após o esforço mecânico.



5.4 Inversores

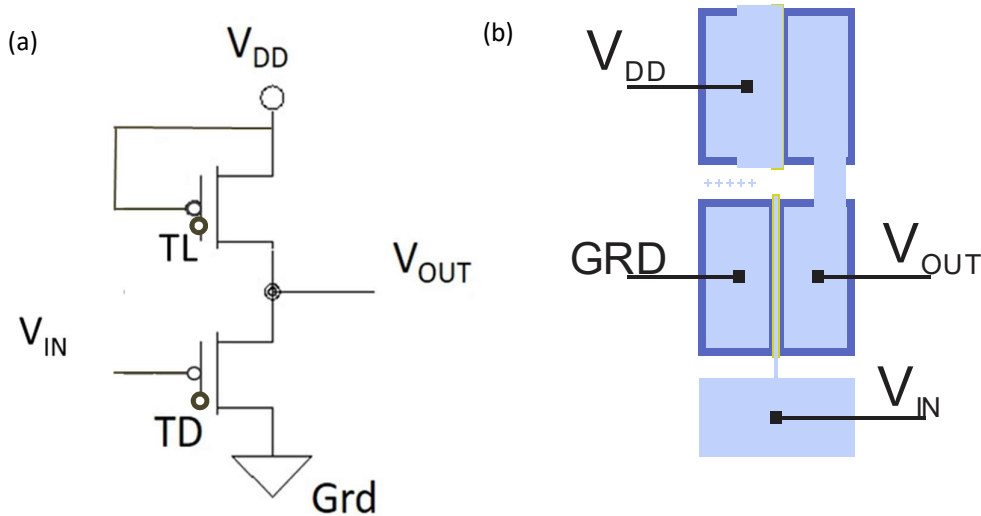
5.4.1 Inversores com Dois Transistores

O elemento básico do circuito integrado digital é o inversor lógico em qualquer tecnologia de fabricação. Assim, para dar segmento ao desenvolvimento da tecnologia orgânica é essencial o desenvolvimento de inversores. Na tecnologia CMOS, utiliza-se o inversor lógico complementar, CMOS, que combina operação PMOS e NMOS no mesmo dispositivo e apresenta, como grande vantagem, a baixa dissipação de potência. Entretanto, na tecnologia orgânica existem grandes empecilhos em termos de materiais e processos que tem limitado o surgimento de inversores complementares, especialmente a dificuldade de desenvolvimento de OFETs do tipo n. Existe um esforço no sentido de construir circuitos lógicos orgânicos unipolares, utilizando somente OFET do tipo p. Considerável progresso vem sendo alcançado no sentido de desenvolver inversores unipolares [121], tecnologia orgânica PMIS.

Em paralelo aos transistores construídos e discutidos nas seções anteriores, foram construídos inversores seguindo as mesmas etapas de produção. Os inversores foram formados da ligação de um transistor de $L=40\mu\text{m}$, transistor de carga (*load transistor* - TL), com um transistor com $L=5\mu\text{m}$, transistor de comando (*driver transistor* - TD). A Figura 51 apresenta o desenho do modelo (a) e do layout (b) do inversor construído com a representação das

tensões aplicadas. O inversor é submetido à tensões negativas de entrada (V_{IN}) e no terminal V_{DD} . Quando a tensão de entrada é igual a zero, ($V_{IN} = 0$), o TD está desligado. A tensão de saída (V_{OUT}) é igual à $V_{DD} - V_{TH(TD)}$. Quando $V_{IN} = -6$ V, ambos os transistores estão ligados. Nessas condições, a queda de tensão V_{DD} é dividida entre TD e TL e razão de tensão em cada transistor depende da razão da resistência entre eles que pode ser controlada através do ajuste dos comprimentos de canal. Se TL possuir uma resistência muito maior que TD, V_{OUT} em módulo será consideravelmente menor que V_{DD} , próxima a zero. A partir das curvas I- V dos transistores em separado, foi possível prever as características de transferência de tensão (CTT) do inversor.

Figura 51: Desenho esquemático do modelo (a) e do layout do inversor construído (b) com representação das tensões aplicadas.



Na Figura 52 estão apresentadas as curvas de saída do transistor de comando e a curva de transferência do transistor de carga com o eixo x (V_{DS}) invertido (a), e a curva formada pela intersecção entre estas curvas (b). A curva formada pela intersecção representaria as características de transferência de tensão CTT do inversor. A V_{GS} aplicada no transistor de $L = 5 \mu\text{m}$ variou de zero a -6 V.

Na Figura 53 estão apresentadas as curvas característica de transferência de tensão CTT medidas e o ganho de tensão, dado por dV_{OUT}/dV_{IN} . Para

obtenção desta curva, V_{IN} variou de zero a -6 V, V_{DD} foi mantida constante em -6 V e V_{OUT} , I_{DD} e I_{IN} foram monitoradas.

Figura 52: Curvas de saída do TC e curva de transferência do TL quando $V_{DS} = V_{GS}$ (a), e curva formada pela intersecção destas curvas (b), que representa a CTT do inversor.

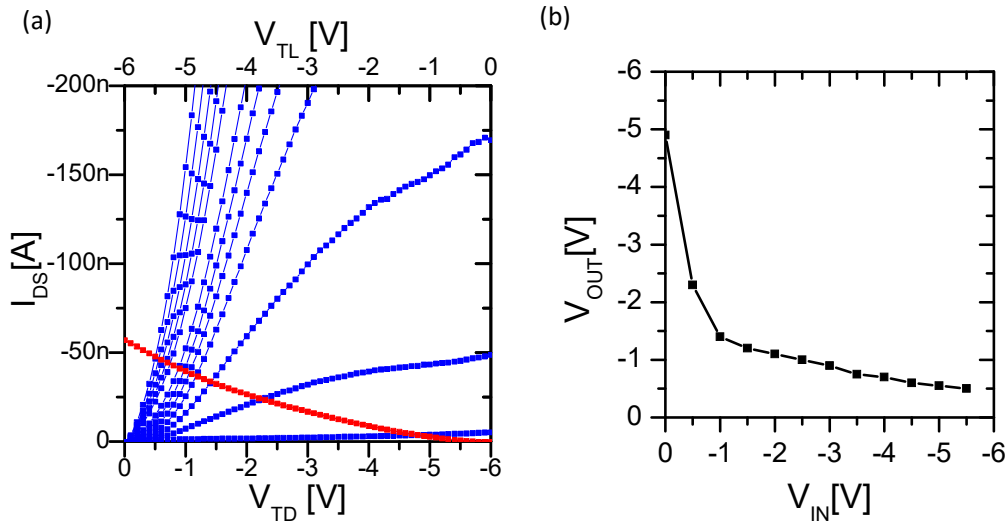
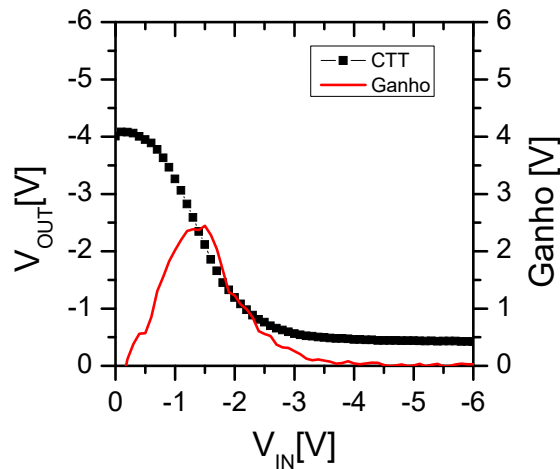


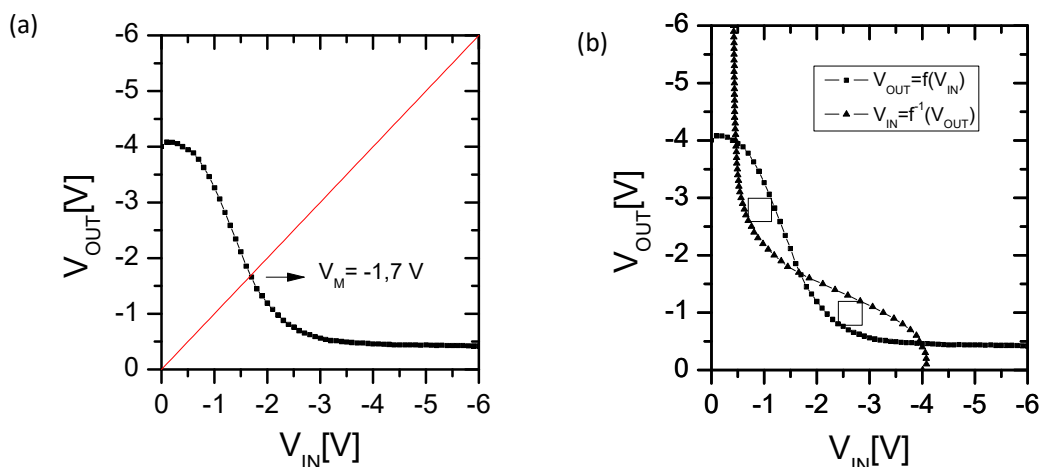
Figura 53: Curvas característica de transferência de tensão e ganho de tensão do inversor



A Figura 54 mostra a tensão de inversão (*switching threshold voltage*- V_M), (a) no ponto da CTT em que $V_{IN} = V_{OUT}$; e a margem de ruído (b), dada pelo lado do quadrado que encaixa entre a curva característica de transferência de tensão CTT e sua função inversa. O valor de *output swing*, outro parâmetro característico do inversor, é dado pela diferença entre a tensão máxima e a tensão mínima de saída do inversor. As curvas obtidas com a medida direta dos

inversores são próximas às previstas a partir da combinação de curvas I- V dos transistores em separado. A margem de ruído é uma métrica importante para definição da robustez do inversor. Ela representa a magnitude máxima de ruído na tensão de entrada que o inversor pode tolerar [122]. Para se obter margem de ruído suficiente, output swing e ganho de tensão devem ser maximizados. Para aumentar output swing diversos métodos foram propostos [123] [121]. Margens de ruído altas e balanceadas são obtidas quando a condição ideal ($V_M = V_{DD}/2$) é alcançada. Frequentemente isso não acontece [124].

Figura 54: CTT utilizada para obtenção de parâmetros do inversor (a) tensão de inversão (b) margem de ruído.



A Tabela 15 mostra, para fins de comparação, valores de parâmetros extraídos das CTT dos inversores construídos neste trabalho com os valores relatados na literatura por outros grupos de pesquisa [53,125].

Tabela 15: Parâmetros de diferentes inversores orgânicos

Origem	Ganho	V_M	Output Swing	Margem de ruído
Deste trabalho	2,5 V/V	1,7 V	3,7 V	0,40 V
De Machado e colab. [53]	2,5 V/V	N/D	3,3 V	0,52 V
De Yaman e colab. [125]	2,88 V/V	N/D	N/D	N/D

5.4.2 Inversores com Resistor de Carga

Inversores foram construídos e testados utilizando um resistor de $100\text{ M}\Omega$ como carga. Transistores com diferentes L foram testados como transistores de comando. Na Figura 55 apresenta as curvas característica de transferência de tensão CTT medidas para destes inversores com comprimento L igual a $10\text{ }\mu\text{m}$ e $40\text{ }\mu\text{m}$. Para obtenção destas curvas, V_{IN} foi variada de zero a -8 V , V_{DD} foi mantido em -12 V e V_{OUT} , I_{DD} e I_{IN} foram monitoradas. Quanto menor o comprimento de canal mais abrupta foi a mudança de V_{OUT} e maior foi o ganho. A tensão de saída dos inversores variou de -12 V até -2 V . Os patamares não ficaram bem definidos, já que a saturação não foi completa. O *output swing* foi aproximadamente o mesmo para os diferentes transistores de comando.

Figura 55: CTT dos inversores com resistor de $100\text{ M}\Omega$ e diferentes TC.

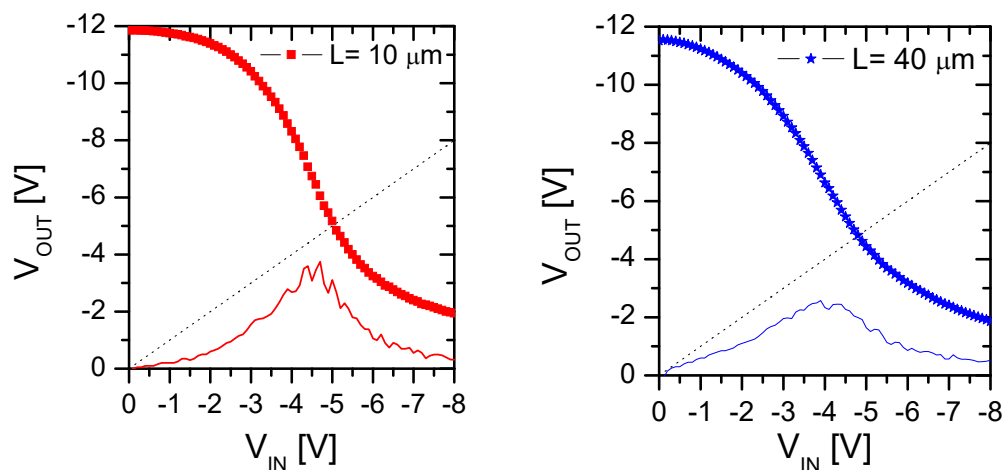


Figura 56 apresenta a variação de I_{DD} com V_{IN} dos inversores. Quando V_{IN} aumentou, I_{DD} também aumentou causando a diminuição de V_{OUT} . I_{DD} máxima, quando $V_{IN} = -8\text{ V}$, ficou igual para ambos inversores com TC com $L = 10$ e $40\text{ }\mu\text{m}$. Figura 57 mostra a variação de I_{IN} com V_{IN} . Os valores de I_{IN} foram muito inferiores que os valores de I_{DD} , garantindo que não houveram problemas com corrente de fuga na porta. Para ambos inversores com diferentes TC, valores de I_{IN} foram similares. A instabilidade discutida na seção 5.3.4 limita a utilização destes inversores em circuitos lógicos de maior complexidade. Esse problema está refletido na operação repetitiva do inversor. Um inversor foi submetido a dois conjuntos com cinco medidas consecutivas, separados por um intervalo de

10 minutos. Em cada medida V_{IN} variou de zero à -8 V, V_{DD} foi mantido constante em -12 V e V_{OUT} , I_{DD} e I_{IN} foram monitorados.

Figura 56: Variação de I_{DD} com V_{IN} para inversores com $L=10$ e $40\ \mu\text{m}$

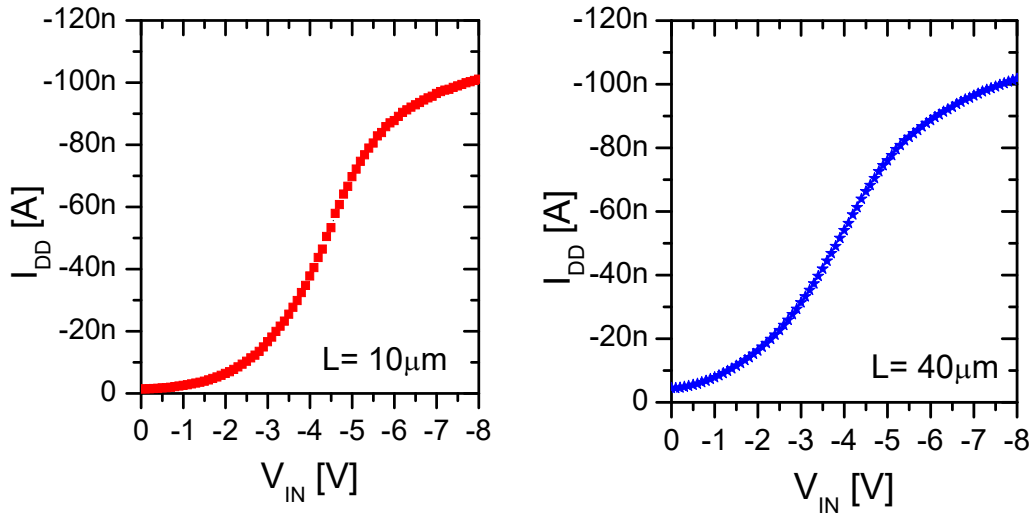
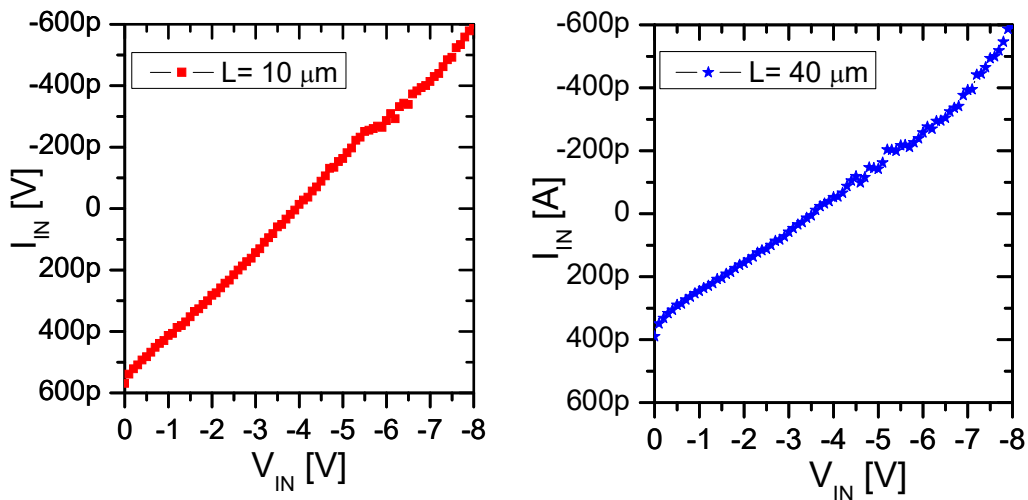


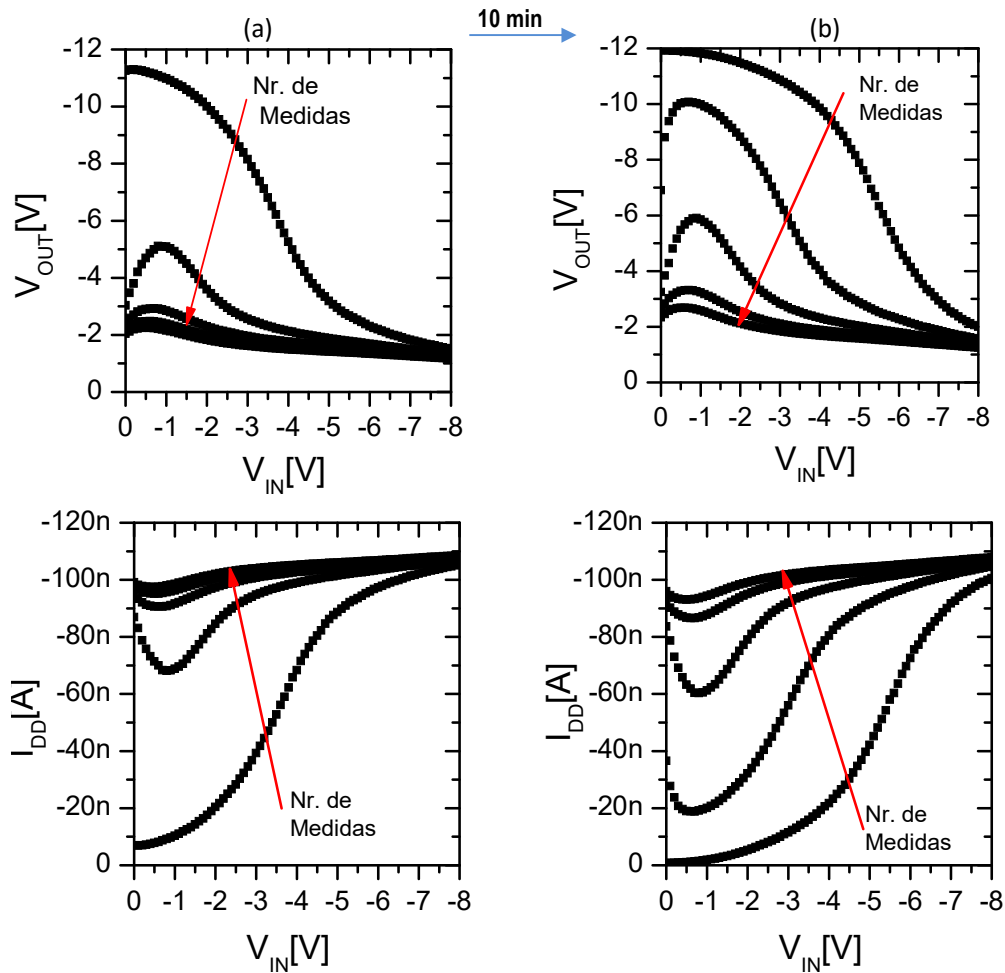
Figura 57: Variação de I_{IN} com V_{IN} para inversores com $L=10$ e $40\ \mu\text{m}$



A Figura 58 apresenta a evolução da resposta do inversor com a sequência de medidas: (a) 5 primeiras medidas e (b) 5 medidas subsequentes após intervalo de 10 min. Na primeira medida, como esperado, V_{OUT} decaiu com aumento de V_{IN} . A partir da segunda medida, V_{OUT} máxima decresceu enquanto I_{DD} mínima aumentou consideravelmente. Na quinta medida, V_{OUT} foi extremamente baixa e não ocorreu inversão. Quando a sequência de medidas foi interrompida por um intervalo de 10 min e novamente reaplicada, o inversor

voltou a sua condição inicial. Sua resposta voltou a decair com as sucessivas medidas. A variação da I_{IN} com sequência das medidas foi desprezível.

Figura 58: Evolução da resposta do inversor com a sequência de medidas. (a) 5 primeiras medidas e (b) 5 medidas após um intervalo de 10 min.



O comportamento verificado pelo perfil das curvas em função do número de medidas inviabiliza a construção de dispositivos mais complexos, como osciladores em anel, que dependem do chaveamento intermitente do inversor. A instabilidade do inversor está diretamente relacionada à instabilidade operacional do OFET em relação ao esforço de tensão na porta, que foi amplamente discutido anteriormente. A resolução deste problema é a chave para o desenvolvimento de circuitos lógicos utilizando os OFET desenvolvidos neste trabalho.

6. Conclusões

Transistores orgânicos de efeito de campo flexíveis com diferentes comprimentos de canal foram construídos e avaliados. Os materiais e tecnologias definidos e desenvolvidos neste trabalho se mostraram eficientes e aplicáveis.

O estudo do dielétrico de porta foi importante para conhecer as propriedades do PVA e definir estratégias para a construção do dispositivo final. A metodologia utilizada neste estudo foi bem-sucedida no sentido de se concentrar na análise das propriedades do dielétrico de porta e associa-las as características estruturais do polímero, obtidas através de análises térmicas clássicas como TGA, DSC e DMA. O PVA se apresentou como um candidato promissor para ser usado como dielétrico de porta em estruturas OFET, devido às suas propriedades, tais como baixa corrente de fuga, alta constante dielétrica, simples processamento e facilidade em formar filmes livres de defeitos. O controle de reticulação, grau de hidrólise e peso molecular foi utilizado para otimizar características do filme. O PVA a ser utilizado como dielétrico de porta deve ser reticulado, ter alta massa molar e hidrólise incompleta. Sua maior limitação está na alta sensibilidade dos filmes às condições ambientais, especialmente à umidade. A absorção de umidade resulta em problemas de histerese.

O P3HT, por ser o polímero semicondutor já utilizado em estudos de OFETs, dispõe de ampla quantidade de informação na literatura. O desafio de compatibilização deste material com PVA, com outros materiais envolvidos e com as tecnologias disponíveis foi superado. O desenvolvimento de técnica de formação de filme de PVA (hidrofílico) sobre P3HT (hidrofóbico) abriu caminho para construção de OFETs e permitiu a construção de capacitores. Das curvas C-V destes dispositivos, a capacitância por unidade de área do conjunto P3HT e PVA foi extraída, sendo este um parâmetro chave para caracterização da mobilidade dos portadores no canal do transistor.

Os processos desenvolvidos de fotolitografia e de *etching* por plasma de oxigênio permitiram a construção de transistores flexíveis inéditos de Ni-P3HT-PVA-Al com uma arquitetura *top-gate, bottom-contacts*. Os processos utilizados derivam da fabricação convencional do Si. A fabricação dos dispositivos foi de

baixo custo já que, além de permitir o aproveitamento da capacidade instalada, envolveu processos com relativo baixo consumo de energia. Sobretudo a tecnologia desenvolvida permite a construção de dispositivos sobre diferentes substratos, essa flexibilidade foi demonstrada em PEN e vidro, mas pode ser extrapolada para outros substratos.

Os OFETs construídos apresentaram boas características de saída, baixa tensão de operação, boa mobilidade e razões I_{ON}/I_{OFF} aceitáveis. Os processos de fabricação utilizados permitiram a construção de OFETs com diferentes comprimentos de canal. As diferentes configurações garantiram acesso a características, como resistência de contato e mobilidade efetiva, que em muitos trabalhos são negligenciadas. A dificuldade de injeção de cargas limita a construção de dispositivos com canais curtos e reduz consideravelmente a performance do dispositivo. A resistência de contato foi relativamente alta para os OFETs construídos. A comparação dos valores e relações obtidas com outros grupos de pesquisa é complexa devido à variedade de dispositivos, estruturas e materiais utilizados. Em geral, assim como o apresentado neste trabalho, R_C diminui com aumento de V_{GS} . Ações que venham a diminuir a contribuição de R_C devem ser avaliadas a fim de melhorar a eficiência dos dispositivos orgânicos.

A arquitetura *top-gate, bottom-contacts* garantiu proteção à área ativa da ação do ambiente, fazendo com que os dispositivos fabricados tivessem uma excelente estabilidade temporal. A validade dos dispositivos expostos à ambiente antes da operação superou 6 meses. Entretanto, em operação os transistores criados apresentam instabilidades importantes. Dois comportamentos estiveram presentes: aumento de I_{DS} (efeito positivo) ou redução de I_{DS} (efeito negativo) conforme mais medidas foram executadas. Essas instabilidades foram associadas à diferentes mecanismos.

Com os transistores desenvolvidos, inversores foram demonstrados e caracterizados. Suas características estão de acordo com estudos publicados por outros grupos de pesquisa. Existe um potencial interessante para construção de uma lógica orgânica integrada, desde que as instabilidades de comportamento dos transistores sejam superadas.

7. Trabalhos Futuros

A tecnologia proposta embora eficiente e com diversos pontos positivos ainda deve ser aprimorada para construção de dispositivos lógicos confiáveis. Uma deficiência considerável está na alta resistência de contato. A otimização das espessuras das camadas da área ativa e dos contatos, bem como o uso de metais de maior função de trabalho como Au e Pt pode melhorar consideravelmente a injeção de portadores. Agentes compatibilizantes também podem ser aplicados entre o semicondutor e o metal (óxido ou polímeros condutores) melhorando a interface. A alta resistência de contato em OFET impossibilita a construção de dispositivos de canais submicrométricos, o que diminui a competitividade da tecnologia orgânica. O entendimento e melhora da injeção de carga pode influenciar não somente dispositivos OFET, mas sim todos dispositivos envolvidos na eletrônica orgânica.

A segunda limitação dos dispositivos gerados é a instabilidade operacional. Diferentes grupos de pesquisa utilizam diferentes protocolos de análise tornando difícil uma comparação de estruturas e assim dificultando o acúmulo de conhecimento. A definição de uma metodologia padrão e correlação entre os diferentes protocolos seria benéfico para toda cadeia de desenvolvimento. Buscar alternativas de encapsulamento, recozimentos e outras técnicas de endurecimento da área ativa (P3HT- PVA) são estratégias que podem aumentar a estabilidade operacional e devem ser avaliadas. A sensibilidade da operação do transistor pode possibilitar a exploração de aplicações de sensores e de efeito memória.

Uma vez que estas duas limitações sejam resolvidas, integração de dispositivos pode ser investigada com o objetivo de gerar dispositivos lógicos orgânicos. Em especial, a tecnologia desenvolvida abre oportunidades para geração de dispositivos bioabsorvíveis e biodegradáveis. Para tanto, são essenciais estudos e definição de mecanismos que relacionem a resposta elétrica do transistor e o esforço mecânico a que ele é submetido.

Referências Bibliográficas

1. CLOVER, I. http://www.pv-magazine.com/news/details/beitrag/organic-electronics-market-to-be-worth-796-billion-by-2020_100016825/#axzz3kPhGI5aE, 16 Out 2014. Acesso em: 2015.
2. COROPCEANU, V. et al. Charge Transport in Organic Semiconductors. **Chemical Reviews**, March 2007. 926-652.
3. SOU, A. et al. Programmable logic circuits for functional integrated smart plastic systems. **Organic Electronics**, 15, 2014. 3111-3119.
4. PAYNE, M. M. et al. Organic Field Effect Transistor from solution deposited functionalized acenes with mobilities as high as 1 cm²/Vs. **Journal of American Chemical Society**, 2005. 4986.
5. EBATA, H. et al. Highly soluble [1]Benzothieno[3,2-b]Benzothiophene(BTBT) Derivatives for high performance, Solution-Processed Organic Field Effect Transistors. **Journal of American Chemical Society**, 2007. 15732.
6. EGGINGER, M.; SCHWOEDIAUER, R. Analysis of mobile ionic impurities in polyvinylalcohol thin films by thermal discharge current and dielectric impedance spectroscopy. **AIP Advances**, 2012. 042152.
7. KOEZUKA, H.; TSUMURA, A.; ANDO, T. Field-effect transistor with polythiophene thin film. **Synthetic Metals**, 18, Feb 1987. 699 - 704.
8. SHUR, M. **Physics of Semiconductor Devices**. Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall, 1990.
9. ANTHONY, J. E. Functionalized acenes and heteroacenes for organic electronics. **Chemical Reviews**, 106, 2006. 5028-5048.
10. MACHADO, W. S. **Memórias Orgânicas Baseadas em Esferas de Carbono e Transistores de Efeito de Campo Orgânicos de Baixa Tensão de Operação**. UFPR. Curitiba. 2011.
11. MCCULLOCH, I. et al. Liquid-crystalline semiconducting polymers with high charge-carrier mobility. **Nature Materials**, 5, April 2006.
12. WANG, X. et al. Organic Field Effect Transistors with Crosslinkable Poly(vinyl Alcohol) Insulator and Spin Coated Drop-Cast Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) Semiconductor. **Japanese Journal of Applied Physics**, 46, 2007. 1337-1342.
13. KIM, C.-H.; BONNASSIEUX, Y.; HOROWITZ, G. Compact DC Modeling of Organic Field-Effect. **IEEE Transactions on Electron Devices**, 61, 2014. 278-287.
14. CHOI, D. et al. Effects of semiconductor/ dielectric interfacial properties on the electrical performance of top-gate organic transistors. **Organic Electronics**, 15, 2014. 1299 – 1305.
15. LEFENFELD, M.; BLANCHET, G.; ROGERS, J. A. High-Performance Contacts in Plastic Transistors and Logic Gates That Use Printed Electrodes of DNNSA-PANI Doped with Single-Walled Carbon Nanotubes. **Advanced Materials**, 15, July 2003. 1188-1191.
16. LEE, K. S. **Water-dispersible, Conductive Polyaniline for Organic Thin-Film Electronics**. Ann Arbor, MI, EUA: UMI Microform, 2007.

17. PFATTNER, R.; ROVIRA, C.; MAS-TORRENT, M. Organic metal engineering for enhanced field-effect transistor performance. **Physical Chemistry Chemical Physics**, August 2014.
18. KUO, C. C.; JACKSON, T. N. Direct lithographic top contacts for pentacene organic thin films transistor. **Applied Physics Letters**, 94, 2009.
19. HWANG, J.; WAN, A.; KAHN, A. Energetics of metal–organic interfaces: New experiments and assessment. **Materials Science and Engineering R**, 64, 2009. 1-31.
20. KUMATANI, A. et al. On Practical Charge Injection at the Metal/Organic Semiconductor Interface. **Scientific Reports**, 2012.
21. MARINOV, O.; DEEN, M. J. Quasistatic compact modelling of organic thin-film transistors. **Organic Electronics**, 14, 2013. 295-311.
22. GOETZBERGER, A.; SZE, S. M. Metal-Insulator-Semiconductor (MIS) Physics. In: WOLFE, R. **Applied Solid State Science: Advances in Materials and Device Research**. Nova Iorque: Academic Press, 1969. p. 154-237.
23. LONG, D. X. et al. Solution processed vanadium pentoxide as charge injection layer in polymer field-effect transistor with Mo electrodes. **Organic Electronics journal**, v. 17, p. 66-76, 2015.
24. IRIMIA-VLADU, M. et al. Environmentally Sustainable Organic Field Effect Transistors. **Organic Electronics**, 11, 2010. 1974-1990.
25. PARK, C. B. et al. Molecular Ordering and Interface State Modification for Reducing Bias-induced Threshold Voltage Shift in Pentacene Field Effect Transistors. **Journal of Electrochemical Society**, 155, 2008. H575.
26. KOBAYASHI, S. et al. Control of carrier density by self-assembled monolayers in organic field-effect transistors. **Nature Materials**, 3, 2004. 317.
27. JIN, S. H. et al. Surface induced alignment of pentacene by photo-alignment technology for organic thin films transistors. **Journal of Materials Chemistry**, 15, 2005. 5029.
28. YOON, M.-H.; FACCHETTI, A.; MARKS, T. J. σ - π molecular dielectric multilayers for low-voltage organic thin-film transistors. **Proc. Natl. Acad. Sci. USA**, 2005. 4678.
29. ACTON, O. et al. π - σ -Phosphonic Acid Organic Monolayer/Sol–Gel Hafnium Oxide Hybrid Dielectrics for Low-Voltage Organic Transistors. **Advanced Materials**, 20, 2008. 3697.
30. KIM, S. H. et al. Low-operating-voltage pentacene field-effect transistor with a high-dielectric-constant polymeric gate dielectric. **Applied Physics Letters**, 2006. 183516.
31. LEE, J. et al. Ion gel gated polymer thin-film transistors. **Journal of American Chemical Society**, 2007. 4532.
32. CHO, J. H. et al. Ion gel gated polymer thin-film transistors. **Nature Materials**, 7, 2008. 900.
33. XU, W.; RHEE, S.-W. Low-operating voltage organic field-effect transistors with high-k cross-linked cyanoethylated pullulan polymer gate dielectrics. **Journal of Material Chemistry**, 19, 2009. 5250.

34. MUKHERJEE, B.; MUKHERJEE, M. Programmable memory in organic field effect transistor based on lead phthalocyanine. **Organic Electronics**, 10, 2009. 1282.
35. FENG, L. et al. Ultralow-voltage Solution Processed Organic Transistors with Small Gate Dielectric Capacitance. **IEEE Electronic Devices Letters**, 34, 2013. 129.
36. DAS, S. et al. Effects of gate dielectric composition on the performance of organic thin film devices. **Synthetic Metals**, 162, 2012. 598.
37. LIM, S. et al. Hysteresis of pentacene thin film transistors and inverters with cross-linked poly(4-vinylphenol) gate dielectrics. **Applied Physics Letters**, 90, 2007. 173512.
38. RAMBAUSEK, L. et al. Polyimide Dielectric Layer on Filaments for Organic Field Effect Transistors: Choice of Solvent, Solution Composition and Dip-Coating Speed. **Autex Research Journal**, 14, Jul 2014. 121-134.
39. PYO, S. et al. Low Temperature processable inherently photosensitive polyimide as a gate insulator for organic thin-film transistor. **Applied Physics Letters**, 86, 2005. 133508.
40. BAEK, Y. et al. Fluorinated Polyimide Gate Dielectrics for the Advancing the Electrical Stability of Organic Field Effect Transistors. **Applied Materials and Interfaces**, 6, August 2014. 15209-15216.
41. KERGOAT, L. et al. Use of poly(3-hexylthiophene)/poly(methyl methacrylate) (P3HT/PMMA) blends to improve the performance of water-gated organic field-effect transistor. **Organic Electronics**, 7, 2011. 1253.
42. YANG, D. et al. Influence of the Dielectric PMMA Layer on the Detectivity of Pentacene-Based Photodetector With Field-Effect Transistor Configuration in Visible Region. **IEEE Photonics Journal**, 5, Dec 2013.
43. YUN, Y.; PEARSON, C.; PETTY, M. C. Pentacene thin film transistor with a poly(methyl methacrylate) gate dielectric: optimization of device performance. **Journal of Applied Physics**, 105, 2009. 034508.
44. CHOI, J. S. Electrical characteristics of organic thin film transistor with polyvinylpyrrolidone as gate insulator. **Journal of Information Display**, 9, 2008. 35.
45. BETTINGER, C. J.; BAO, Z. Organic Thin-Film Transistors Fabricated on Resorbable Biomaterial Substrates. **Advanced Materials**, 22, 2010. 651.
46. CHEMICAL WEEKLY. Polyvinyl alcohol: A Techno-commercial profile (Part 1: International scenario). **Chemical Weekly**, p. 207-213, 2010.
47. SAKURADA, I. **Polyvinyl Alcohol Fibers**. New York: Marcel Dekker, Inc, 1985.
48. GUPTA, K. K. **Polyvinyl Alcohol Size Recovery and Reuse Via Vacuum Flash Evaporation**. Georgia Institute of Technology. [S.I.]. 2009.
49. PATEL, A. R.; VAVIA, P. R. Evaluation of Synthesized Cross Linked Polyvinyl Alcohol as Potential. **Journal of Pharmacy & Pharmaceutical Sciences**, 13, 2010. 114-127.
50. GRIMM, L.; HILKE, K.-J.; SCHARRER, E. The Mechanism of the Cross Linking of Poly(Vinyl Alcohol) by Ammonium Dichromate with U.V. -Light. **Journal of Electrochemical Society**, 130, 1983. 1767-1771.

51. RINSE, D. **Photosensitive hexavalent chromium compound containing polyvinyl alcohol composition and method of using.** US3615458 A, 26 Oct 1971.
52. EGGINGER, M. et al. Mobile Ionic Impurities in Poly(vinyl alcohol) Gate Dielectric: Possible Source of the Hysteresis in Organic Field-Effect Transistors. **Advanced Materials**, 20, 2008. 1018.
53. MACHADO, W. S.; HUERMELGEN, I. A. Low-Voltage Poly(3-Hexylthiophene)/Poly(Vinyl Alcohol) Field-Effect Transistor and Inverter. **IEEE Transactions Electron Devices**, 59, 2012. 1529.
54. HYUNG, G. W. et al. ZnO thin-film transistors with a polymeric gate insulator built on a polyethersulfone substrate. **Solid State Electronics**, 69, 2012. 27.
55. GONZALEZ-CAMPOS, J. B. et al. Revisiting the thermal relaxations of poly(vinyl alcohol). **Journal of Applied Polymer Science**, 125, 2012. 4082.
56. PENG, B. et al. High performance organic transistor active-matrix driver developed on paper substrate. **Scientific Reports**, 4, 2014. 6430.
57. HARROP, P.; DAS, R. **Organic Electronics Forecasts, Players & Opportunities 2005– 2025**. ID techEx. [S.l.]: [s.n.]. 2006.
58. SHERAW, C. D. et al. Organic thin-film transistor-driven polymer-dispersed liquid crystal. **Applied Physics Letters**, 80, 2002.
59. BAUDE, P. F. et al. Pentacene-based radio frequency identification circuitry. **Applied Physics Letters**, 82, 2003. 3964.
60. GUO, Y.; YU, G.; LIU, Y. Functional Organic Field-Effect Transistor. **Advanced Materials**, 22, 2010. 4427-4447.
61. KADEMA, B. Y.; K.AL-HASHIMIB, M.; HASSANA, A. K. The effect of solution processing on the power conversion efficiency of P3HT-based organic solar cells. **Energy Precedia**, 50, 2014. 237 – 245.
62. WANG, L.; FINE, D.; DODABALAPUR, A. Nanoscale chemical sensor based on organic thin-film transistor. **Applied Physics Letters**, 85, 2004. 6386-6388.
63. SCAVIA, G. et al. Effect of the silanization and annealing on the morphology of thin poly(3-hexylthiophene) (P3HT) layer on silicon oxide. **Surface Science**, 602, 2009. 3106-3115.
64. TREMEL, K.; LUDWIGS, S. Morphology of P3HT in Thin Films in Relation to Optical and Electrical Properties. **Advanced Polymer Science**, 265, 2014. 39-82.
65. MEYER, V. Künstliche Bildung des Thiophens. **Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft**, 16, 1883. 1465.
66. ELSENBAUMER, R.; JEN, K.; OBOODI, R. Processible and environmentally stable conducting polymers. **Synthetic Metals**, 2-3, 1986. 169.
67. MCCULLOUGH, R. D.; LOWE, R. D. Enhanced electrical conductivity in regioselectively synthesized poly(3-alkylthiophenes). **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, 1992. 70-72.

68. CHEN, T. A.; RIEKE, R. D. The first regio-regular head-to-tail poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) and a reorandom isopolzmer_ nickel versus palladium catalysis of 2(5)-bromo-5(2)-(bromozincio)-3-hexylthiophene polymerization. **Journal of American Chemical Society**, 1992. 10087-10088.
69. SISTA, P.; LUSCOMBE, C. K. Progress in the Synthesis of Poly(3-hexylthiophene). In: LUDWIGS, S. **P3HT Revisited - From Molecular Scale to Solar Cell Devices**. Stuttgart: Springer, 2014. p. 1-38.
70. LOEWE, R. S.; KHERSONSKY, S. M.; MCCULLOUGH, R. D. A simple method to prepares head-to-tail coupled, regioregular poly(3-alkylthiophene) using Grignard metathesis. **Advanced Materials**, 1999. 250.
71. YOKOYAMA, A.; MIYAKOSHI, R.; YOKOZAWA, T. Chain-growth polymerization for poly(3-hexylthiophene) with a defined molecular weight and a low polydispersity. **Macromolecules**, 2004. 1169-1171.
72. BRISEÑO, A. L. et al. Self-Assembly, Molecular Packing, and Electron Transport in n-Type Polymer Semiconductor Nanobelts. **Chemistry of Materials**, 20, 2008. 4712–4719.
73. JIN, G. et al. Photosensitive Materials and Potential of Photocurrent mediated tissue regeneration. **Journal of Photochemistry and Photobiology**, v. 102, p. 93-101, 2011.
74. RABILLOUD, G. **High Performance Polymers Chemistry and Applications**. Paris: Technip, 2000.
75. WIDMANN, D.; MADER, H.; FRIEDRICH, H. **Technology of Integrated Circuits**. Berlin: Springer-Verlag, 2000.
76. FRANSSILA, S. **Introduction to Microfabrication**. West Sussex: Wiley, 2010.
77. TUMMALA, R. R.; RYMASZEWSKI, E. J.; KLOPFENSTEIN, A. G. **Microelectronics Packaging Handbook**. Norwell, Massachusetts, USA: Kluwer Academic Publishers, 2004.
78. TAKSHI, A.; DIMOPOULOS, A.; MADDEN, J. D. Simulation of a dual gate organic transistor compatible with printing methods. **Solid-State Electronics**, 52, 2008. 107–114.
79. JANG, J. et al. The application of orthogonal photolithography to micro-scale organic field effect transistors and complementary inverters on flexible substrate. **Applied Physics Letters**, 053301, 2014. 1-5.
80. LEVINSON, H. J. **Principles of Lithography**. Bellingham, Washington: SPIE - The International Society for Optical Engineering, 2005.
81. MACK, C. **Fundamental Principles of Optical Lithography - The Science of Microfabrication**. West Sussex: John Wiley and Sons, Ltd, 2007.
82. LI, F. et al. **Organic Thin Film Transistor Integration: A Hybrid Approach**. Weinheim, Germany: Wiley, 2011.
83. CHO, B. et al. The application of conventional photolithography to microscale organic resistive memory devices. **Current Applied Physics**, 2012. 940-944.

84. AUSTIN, M. D.; CHOU, S. Y. Fabrication of 70 nm channel length polymer organic thin-film transistors using nanoimprint lithography. **Applied Physics Letters**, 2 Dec 2002.
85. ADDAE-MENSAH, K. A.; REISERER, R. S.; WIKSWO, J. P. Poly(vinyl alcohol) as a structure release layer for the microfabrication of polymer composite structures. **Journal of Micromechanics and Microengineering**, July 2007. N41-N46.
86. WANG, L. et al. Patterning bio-molecules for cell attachment at single cell levels in PDMS microfluidic chips. **Microelectronic Engineering**, Jun 2009. 1462-1464.
87. JUNG, S.; CHOO, Y. G.; JI, T. Lift-Off Photolithographic Top-Contact OTFTs Using a Bilayer of PVA and SU8. **Ieee Electron Device Letters**, Apr 2012. 603-605.
88. NAKAYAMA, K. et al. High-Mobility Organic Transistors with Wet-Etch-Patterned Top Electrodes: A Novel Patterning Method for Fine-Pitch Integration of Organic Devices. **Advanced Materials Interfaces**, 2014. 1300124.
89. IRVING, S. M. Proc. Kodak Photoresist Seminar. 2. Rochester: [s.n.]. 1968.
90. KYMISSIS, I. **Organic Field Effect Transistors: Theory, Fabrication and Characterization**. New York: Springer, 2009.
91. LU, X. F.; MAJEWSKI, L. A.; SONG, A. M. Electrical characterization of mica as an insulator for organic field-effect transistors. **Organic Electronics**, 9, 2008. 473-480.
92. BALOCCO, C.; MAJEWSKI, L. A.; SONG, A. M. Non-destructive patterning of conducting-polymer devices using subtractive photolithography. **Organic Electronics**, 7, 2006. 500-507.
93. HUANG, C. et al. A Strategy for Patterning Conducting Polymers Using Nanoimprint Lithography and Isotropic Plasma Etching A Strategy for Patterning Conducting. **Small**, 5, 2009. 583-586.
94. CAPELLI, R. et al. Integration of Silk Protein in Organic and Light-emitting transistors. **Organic Electronics**, 12, 2011. 1146-1151.
95. LIU, F. et al. Relating Chemical Structure to Device Performance via Morphology Control in Diketopyrrolopyrrole- Based Low Band Gap Polymers. **Journal of American Chemical Society**, v. 135, n. 135, p. 19248-19259, 2013.
96. SZE, S. M.; NG, K. K. **Physics of Semiconductor Devices**. 3. ed. Hoboken: John Wiley and Sons, 2007.
97. HOROWITZ, G. Organic Field Effect Transistors. **Advanced Materials**, 10, 1998.
98. KIM, C. H.; BONNASSIEUX, Y.; HOROWITZ, G. Charge Distribution and Contact Resistance Model for Coplanar Organic Field Effect Transistors. **IEEE Transactions on Electron Devices**, 60, n. 1, 2013. 280-287.
99. LEE, S.; BORRELLI, D. C.; GLEASON, K. K. Air-stable polythiophene-based thin film transistors processed using oxidative chemical vapor deposition: carrier transport and channel/metallization contact interface. **Organic Electronics**, 33, 2016. 253-262.

100. GILMAN, J. W.; VANDERHART, D. L.; KASHIWAGI, T. **The Thermal Decomposition Chemistry of Poly(vinyl alcohol)**. Fire and Polymers II: Materials for Test and Hazard Prevention, ACS Symposium Series. Washington, DC: [s.n.]. 1994.
101. MAHIEU, B.; APERS, D. J.; CAPRON, P. C. Thermal decomposition of ammonium dichromate. **Journal of Inorganic Nuclear Chemistry**, 33, 1971. 2857.
102. FIGUEIREDO, K.; ALVES, T. L. M.; BORGES, C. P. Poly(vinyl alcohol) films crosslinked by glutaraldehyde under mild conditions. **Applied Polymer Science**, v. 111, n. 6, p. 3074-3080, Dezembro 2008.
103. COWIE, J. M. G. **Polymer Chemistry & Physics of Modern Materials**. 2nd. ed. ed. New York: Chapman&Hall, 1991.
104. CENDOYA, I. et al. Dynamic mechanical and dielectrical properties of poly(vinyl alcohol) and poly(vinyl alcohol)-based nanocomposites. **Journal of Polymer Science B: Polymer Physics**, 39, 2001. 1968.
105. LEE, S. et al. Effects of hydroxyl groups in polymeric dielectrics on organic transistor performance. **Applied Physics Letters**, 88, 2006. 162109.
106. JIN, S. H. et al. Pentacene OTFTs with PVA Gate Insulators on a Flexible Substrate. **Journal of Korean Physics Society**, 44, 2004. 181.
107. NAWAZ, A. et al. High mobility organic field-effect transistors based on defect-free regioregular poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl). **Organic Electronics**, 38, 2016. 89-96.
108. MACHADO, W. S.; HUMMELGEN, I. A. Low Voltage organic field effect transistors with a poly(hexylthiophene)-ZnO nanoparticles composite as channel material. **Physica Status Solidi (RRL)**, 6, n. 2, 2012. 74-76.
109. BENVENHO, A. R. V. et al. Study of poly (3-hexylthiophene)/cross-linked poly (vinyl alcohol) as semiconductor/insulator for application in low voltage organic field effect transistors. **Applied Physics Letters**, 113, 2013. 214509.
110. COL, C. D. et al. Poly (vinyl alcohol) gate dielectric surface treatment with vitamin C for poly (3-hexylthiophene-2, 5-diyl) based field effect transistors performance improvement. **Organic Electronics**, 17, 2015. 22-27.
111. CRUZ-CRUZ, I. et al. Interfacial insertion of a poly (3, 4-ethylenedioxythiophene): poly (styrenesulfonate) layer between the poly (3-hexyl thiophene) semiconductor and cross-linked poly (vinyl alcohol) insulator layer in organic field-effect transistors. **Journal of Physics D: Applied Physics**, 47, 2014. 075102.
112. NAWAZ, A. et al. Performance enhancement of poly (3-hexylthiophene-2, 5-diyl) based field effect transistors through surfactant treatment of the poly (vinyl alcohol) gate insulator surface. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 17, 2015. 26530.
113. SIRRINGHAUS, H. Reliability of organic field-effect transistors. **Advanced Materials**, 21, 2009. 3859 - 3873.
114. HWANG et al. Flexible and stable solution-processed organic field-effect transistors. **Organic Electronics**, 12, 2011. 1108-1113.
115. YAN, Y. et al. Origin of bias stress induced instability of contact resistance in organic thin film transistors. **Organic Electronics**, 2011. 823–826.

116. NORTHROP, J. E.; CHABINYC, M. L. Gap States in organic semiconductors: Hydrogen- and oxygen-induced states in pentacene. **Physical Review B**, 68, 2003. 041202.
117. HINTZ, H. et al. Photodegradation of P3HT- Systematic Study of Environmental Factors. **Chemistry of Materials**, 23, 2011. 145-154.
118. LEITE, G. V. et al. Degradation of current due to charge transport in top gated P3HT—PVA organic field effect transistors. **Synthetic Metals**, 229, 2017. 33–38.
119. GRIGORIAN, S. et al. Structural and morphological changes of P3HT films in the planar geometry of an OFET device under an applied electric field. **European Polymer Journal**, 47, 2011. 2189–2196.
120. RÖSNER, B. et al. Employing microspectroscopy to track charge trapping in operating pentacene OFETs. **Organic Electronics**, 15, 2014. 435-440.
121. JEON, J.; MURMANN, B.; BAO, Z. Full-Swing and High-Gain Pentacene Logic Circuits on Plastic Substrate. **IEEE Electronic Devices Letters**, 31, 2010.
122. HAUSER, J. R. Noise margin criteria for digital logic-circuits. **IEEE Transactions Education**, 36, 1993.
123. KLAUK, H. et al. Ultralow-power organic complementary circuits. **Nature**, 445, 2007.
124. KIM, J. B. et al. Vertically stacked complementary inverters with solution-processed organic semiconductors. **Organic Electronics**, 12, 2011. 1132-1136.
125. YAMAN, B. et al. Fabrication of a planar water gated organic field effect transistor using a hydrophilic polythiophene for improved digital inverter performance. **Organic Electronics**, 2014. 646-653.