Dennis Cabrera García

ESTUDO DE CAMADAS ORGÂNICAS PARA UTILIZAÇÃO EM
TRANSISTORES EM SUBSTRATOS RÍGIDOS E FLEXÍVEIS

Versão Corrigida

São Paulo
(2021)

Dennis Cabrera García

ESTUDO DE CAMADAS ORGÂNICAS PARA UTILIZAÇÃO EM
TRANSISTORES EM SUBSTRATOS RÍGIDOS E FLEXÍVEIS

Versão Corrigida

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo
para obtenção do título de
Mestre em Ciências.

São Paulo
(2021)

Dennis Cabrera García

ESTUDO DE CAMADAS ORGÂNICAS PARA UTILIZAÇÃO EM
TRANSISTORES EM SUBSTRATOS RÍGIDOS E FLEXÍVEIS

Versão Corrigida

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo
para obtenção do título de
Mestre em Ciências

Área de Concentração:
Microeletrônica

Orientador:
Prof. Dr. Fernando Josepetti Fonseca

São Paulo
(2021)

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 24 de Maio de 2021

Assinatura do autor:

Assinatura do orientador:

Catálogo-na-publicação

Garcia, Dennis Cabrera
ESTUDO DE CAMADAS ORGÂNICAS PARA UTILIZAÇÃO EM
TRANSISTORES EM SUBSTRATOS RÍGIDOS E FLEXÍVEIS / D. C. Garcia --
versão corr. -- São Paulo, 2021.
95 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São
Paulo. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos.

1. OTFT 2. Dielétrico Orgânico 3. Spin-Coating 4. Morfologia 5. Eletrônica
Orgânica I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de
Engenharia de Sistemas Eletrônicos II. t.

Agradecimentos

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer infinitamente ao meu orientador, Professor Doutor Fernando Josepetti Fonseca, pela orientação, por toda a paciência, profissionalismo, empenho. Obrigado por acreditar em mim nestes últimos anos, por me ter corrigido quando necessário, pelos incentivos e as excelentes recomendações. Agradeço ter chegado neste ponto, contando com sua experiência, competência e gentileza.

Gostaria de agradecer igualmente aos membros da banca examinadora, que aceitaram participar na revisão e realização desta defesa.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico Tecnológico (CNPq) pela bolsa (168249/2018-9) recebida através do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica (PPGEE) para a realização da minha pesquisa e minha manutenção no Brasil durante esta.

Aos técnicos da sala limpa do Laboratório de Microeletrônica (LME) e ao professor Alain André Quivy do Instituto de Física da USP pela ajuda fornecida.

Aos meus colegas de pesquisa e amigos, o doutorando José Enrique Eirez Izquierdo e o Professor Doutor Marco Roberto Cavallari pela dedicação, apoio e todo conhecimento compartilhado, por terem sido pacientes e terem estado sempre disponíveis quando precisei de suas ajudas.

À minha amada esposa pelo apoio incondicional e o amor que sempre me ofereceu durante a pesquisa e nos momentos mais difíceis.

Aos amigos Manuel Alejandro Medina Cabrera, Manuel Alejandro Pérez Serrano, José Angel Medel Tirador, Marien Mesa Ramos, Thais Valdés, Rita María Morejón, Loren Mora Pastrana e o Rancés Sánchez Sánchez, pelos trabalhos e disciplinas realizados em conjunto, por compartilhar seus conhecimentos e principalmente por seus conselhos para manter a motivação durante o projeto.

Desejo igualmente agradecer a minha mãe Gisela García Vasquez pelas conversas de incentivo e incansáveis recomendações, ao meu pai Emilio Eugenio Cabrera Núñez, por ter sido sempre exemplar e preocupado e por ter me acompanhado sempre nos momentos mais difíceis. A minha irmã Melissa Cabrera García, pela preocupação e apoio constantes. A toda minha família em geral, na verdade não seriam suficientes as palavras para agradecer o apoio, elogios e ajuda que me proporcionaram ao longo da elaboração deste trabalho.

Epígrafe

“A ciência é a abordagem progressiva do
homem ao mundo real.”

Max Planck

RESUMO

Este projeto consiste na fabricação e caracterização de filmes poliméricos, como isolantes de porta, em transistores de filmes finos orgânicos (do inglês *Organic Thin Film Transistor*, OTFTs), com estrutura *bottom-gate/bottom-contact*. Foram utilizados vários materiais dielétricos orgânicos sem reticulação, poli(4-vinilfenol) (PVP), polimetilmetacrilato (PMMA) ou na forma de blenda com o agente reticulante *poly(melamine-co-formaldehyde) methylated* (PMF), com o intuito de aumentar a resistência química do filme contra a degradação por oxigênio e a corrosão por solvente orgânico. Foi necessário investigar o efeito da espessura e da reticulação nas propriedades do filme dielétrico para obter um dispositivo com parâmetros elétricos semelhantes aos encontrados na literatura, tais como: constante dielétrica (k), densidade de capacitância, densidade de corrente de fuga, tensão de limiar (V_T), inclinação da região de sublimiar (SS), mobilidade dos portadores (μ_p) e relação entre as correntes $I_{ON/OFF}$. Foi feita a caracterização elétrica dos transistores fabricados, assim como análises morfológicas por espectroscopia Raman, FTIR e rugosidade. Com a finalidade de conhecer se o filme dielétrico de PVP ou PMMA suporta os processos de fabricação, foi analisado, tanto por AFM quanto por perfilometria, o que ocorre na espessura dos filmes obtidos após a corrosão por plasma e a deposição por centrifugação (do inglês *spin coating*) de diferentes solventes orgânicos sobre o filme dielétrico.

Palabras-Chave:

Nanotecnologia, Eletrônica Orgânica, OTFT, Dielétrico orgânico, *crosslink*, PVP, PMF, PMMA, PBTTT-C14

ABSTRACT

This project consists of the manufacture and characterization of polymer films, such as gate insulators, in organic thin film transistors (Organic Thin Film Transistor, OTFTs), with bottom-Gate/bottom-contact structure. Various organic dielectric materials, such as poly (4-vinylphenol) (PVP), polymethyl methacrylate (PMMA) were used as both, pure or in blends with the cross-linking agent: Poly(melamine-co-formaldehyde) methylated (PMF), in order to increase the chemical resistance of the film against oxygen degradation and corrosion by organic solvent. It was necessary to investigate the effect of thickness and crosslinking on the properties of the dielectric film to obtain a device with electrical parameters similar to those found in the literature, being dielectric constant (k), capacitance density, leakage current density, threshold voltage (V_T), subthreshold slope (SS), carrier mobility (μ_p) and $I_{ON/OFF}$ currents ratio. Electrical characterization of the manufactured transistors was carried out, as well as morphological analyses by Raman and FTIR spectroscopy, and roughness. In order to know whether the PVP or PMMA dielectric film withstands the manufacturing processes, it was necessary to analyze, both by AFM and profilometry, what happens to the thickness of the films obtained after plasma corrosion and the deposition (via spin coating) of different organic solvents on the dielectric film.

Keywords

Nanotechnology, Organic Electronics, OTFT, Organic dielectric, crosslink, PVP, PMF, PMMA, PBTTT-C14

Lista de Ilustrações

Figura 1: Transistor de ponto de contato. Fonte: Baseado em [1].....	1
Figura 2: A estrutura n-p-n e o esquema de nível de energia. (a) e (b) Equilíbrio térmico. (c) e (d) configurado como um amplificador. Fonte: Baseado em [2]	2
Figura 3: Diagrama esquemático do transistor junção de efeito de campo. Fonte: Baseado em [3]	4
Figura 4: Esquemático da espectroscopia FTIR. Fonte: Baseado em [35]	11
Figura 5: Espectro Raman de CCl ₄ (488.0 nm). Fonte: Baseado em [37].....	13
Figura 6: Diagrama esquemático do espectrômetro Raman. Fonte: Baseado em [36]	14
Figura 7: Estruturas dos OTFTs. Fonte: Baseado em [42].....	15
Figura 8: Estrutura química de PVP, PMMA e PMF. Fonte: Baseado em [51, 52]	19
Figura 9: Imagem da câmara de luvas que encontra-se no laboratório do GEM. Fonte: Dennis Cabrera García (2020)	20
Figura 10: P-6700 SPIN COATER. Fonte: Dennis Cabrera García (2020)	21
Figura 11: Fotomáscara 1 do <i>lay-out</i> dos capacitores. Fonte: Cabrera García, Dennis e Eirez Izquierdo, J. E. (2019).....	25
Figura 12: Fotomáscara 2 do <i>lay-out</i> dos capacitores. Fonte: Cabrera García, Dennis e Eirez Izquierdo, J. E. (2019).....	26
Figura 13: Fotomáscara utilizada na fotolitografia para a definição dos eletrodos de fonte e dreno dos OTFTs. Fonte: Eirez Izquierdo, J. E. (2017).....	27
Figura 14: Fotomáscara utilizada na fotolitografia para a definição dos eletrodos de porta dos OTFTs. Fonte: Eirez Izquierdo, J. E. (2017)	28
Figura 15: Sistema de caracterização de dispositivos eletrônicos. Fonte: Cabrera García, Dennis (2020).....	30
Figura 16: Dispositivo utilizado para a caracterização dos OTFTs dentro da câmara de luvas. Fonte: Eirez Izquierdo, J. E. (2019)	31
Figura 17: Espessura dos filmes de a) PVP e b) PMMA em função da frequência de rotação Fonte: Cabrera García, Dennis (2020).....	34
Figura 18: Corrosão por plasma de oxigênio. Fonte: Cabrera García, Dennis (2020)	37

Figura 19: Reação dos filmes de PVP:PMF 1:1 com 16 % de peso em PGMEA, em diferentes solventes com e sem aquecimento. Fonte: Cabrera García, Dennis (2020)	38
Figura 20: Reação de filme de PMMA:PMF 1:1 com 16 % de peso em PGMEA, em diferentes solventes com e sem aquecimento. Fonte: Cabrera García, Dennis (2020)	39
Figura 21: Imagem de AFM do filme PVP:PMF 1:0 a), 1:1 b) e 1:5 c). Fonte: Cabrera García, Dennis (2020)	41
Figura 22: Imagem de AFM do filme PMMA:PMF 1:1 com 16 % de peso em PGMEA (5 µm x 5 µm). Fonte: Cabrera García, Dennis (2020)	42
Figura 23: Espectro FTIR dos filmes finos de a) PVP:PMF e b) PMMA:PMF em proporções 1:0, 1:1 e 1:5. Fonte: Cabrera García, Dennis (2020)	43
Figura 24: Espectro Raman dos filmes finos de a) PVP:PMF e b) PMMA:PMF em proporções 1:0, 1:1 e 1:5. Fonte: Cabrera García, Dennis (2020)	45
Figura 25: Espectro Raman do filme fino de PMF. Fonte: Cabrera García, Dennis (2020)	46
Figura 26: Densidade de capacitância por unidade de área do filme dielétrico PVP:PMF 1:1 com 16 % de peso em PGMEA, com 691 nm de espessura. Fonte: Cabrera García, Dennis (2020)	49
Figura 27: Densidade de capacitância por unidade de área do filme dielétrico PVP:PMF 1:1 com 16 % de peso em PGMEA, com 342 nm de espessura. Fonte: Cabrera García, Dennis (2020)	50
Figura 28: Densidade de capacitância por unidade de área do filme dielétrico PVP:PMF 1:5 com 35 % de peso em PGMEA, com 2303 nm de espessura. Fonte: Cabrera García, Dennis (2020)	51
Figura 29: Densidade de capacitância por unidade de área do filme dielétrico PVP:PMF 1:5 com 35 % de peso em PGMEA, com 1005 nm de espessura. Fonte: Cabrera García, Dennis (2020)	52
Figura 30: Densidade de capacitância por unidade de área do filme dielétrico PMMA:PMF 1:1 com 16 % de peso em PGMEA, com 691 nm de espessura. Fonte: Cabrera García, Dennis (2020)	53
Figura 31: Densidade de capacitância por unidade de área do filme dielétrico PMMA:PMF 1:1 com 16 % de peso em PGMEA, com 352 nm de espessura. Fonte: Cabrera García, Dennis (2020)	54

Figura 32: Densidade de capacitância por unidade de área do filme dielétrico PMMA:PMF 1:5 com 35 % de peso em PGMEA, com 2351 nm de espessura. Fonte: Cabrera García, Dennis (2020)	55
Figura 33: Densidade de capacitância por unidade de área do filme dielétrico PMMA:PMF 1:5 com 35 % de peso em PGMEA, com 524 nm de espessura. Fonte: Cabrera García, Dennis (2020)	56
Figura 34: Corrente de fuga através do filme dielétrico PVP:PMF 1:1 com 16 % de peso em PGMEA, com 691 nm de espessura. Fonte: Cabrera García, Dennis (2020)	57
Figura 35: Corrente de fuga através do filme dielétrico PVP:PMF 1:1 com 16 % de peso em PGMEA, com 342 nm de espessura. Fonte: Cabrera García, Dennis (2020)	58
Figura 36: Corrente de fuga através do filme dielétrico PVP:PMF 1:5 com 35 % de peso em PGMEA, com 2303 nm de espessura. Fonte: Cabrera García, Dennis (2020).....	59
Figura 37: Corrente de fuga através do filme dielétrico PVP:PMF 1:5 com 35 % de peso em PGMEA, com 1005 nm de espessura. Fonte: Cabrera García, Dennis (2020).....	60
Figura 38: Curva de saída I_{DS} vs. V_{DS} obtida da caracterização dos OTFTs dentro da câmara de luvas. Fonte: Cabrera García, Dennis (2021)	64
Figura 39: Curva de transferência I_{DS} vs. V_{GS} obtida da caracterização dos OTFTs dentro da câmara de luvas. Fonte: Cabrera García, Dennis (2021)	65
Figura 40: Curva de saída I_{DS} vs. V_{DS} obtida da caracterização dos OTFTs em condições ambiente. Fonte: Cabrera García, Dennis (2021)	66
Figura 41: Curva de transferência I_{DS} vs. V_{GS} obtida da caracterização dos OTFTs em condições ambiente. Fonte: Cabrera García, Dennis (2021)	67

Lista de Tabelas

Tabela 1: Dados de fabricação dos filmes para o estudo dos isolantes orgânicos	33
Tabela 2: Taxa de corrosão no plasma dos filmes fabricados	37
Tabela 3: Atribuição das bandas Raman dos filmes de PVP:PMF	47
Tabela 4: Atribuição das bandas Raman nos filmes de PMMA:PMF	48
Tabela 5: Resultados elétricos obtidos dos capacitores MIM	61
Tabela 6: Parâmetros extraídos dos OTFTs dentro da câmara de luvas.....	68
Tabela 7: Parâmetros extraídos dos OTFTs em condições ambiente.....	69

Lista de símbolos

ϵ_{ox}	– Permissividade elétrica do dielétrico de porta [F/cm]
ϵ_0	– Permissividade elétrica do vácuo [$\sim 8,85 \times 10^{-14}$ F/cm]
θ	– Ângulo de incidência do raio X [°]
μ	– Mobilidade dos portadores de carga [cm^2/Vs]
μ_p	– Mobilidade dos portadores de carga [cm^2/Vs]
$\mu_{p,tri}$	– Mobilidade dos portadores de carga na região de triodo [cm^2/Vs]
$\mu_{p,sat}$	– Mobilidade dos portadores de carga na região de saturação [cm^2/Vs]
ν_r	– Frequência da luz espalhada [1/s]
ν_0	– Frequência da luz incidente [1/s]
$\Delta\nu$	– Frequência Raman [1/s]
C	– Capacitância [F]
C_{ox}	– Capacitância do dielétrico de porta por unidade de área [F/cm^2]
d	– Espessura do filme [nm]
g_m	– Transcondutância do OTFT [$1/\Omega$]
$g_{m,m\acute{a}x}$	– Transcondutância máxima do OTFT [$1/\Omega$]
I_{DS}	– Corrente entre dreno e fonte [A]
I_{GS}	– Corrente entre porta e fonte [A]
I_{OFF}	– Corrente em corte do transistor [A]
I_{ON}	– Corrente em operação do transistor [A]
$I_{ON/OFF}$	– Modulação de corrente do transistor [A/A]
k	– Constante dielétrica relativa do dielétrico de porta
L	– Comprimento do canal [μm]
R_q	– Rugosidade do semiconductor orgânico [nm]
SS	– Inclinação da região de sublimiar [V/dec]
T	– Temperatura [K]
V_{DS}	– Tensão entre dreno e fonte [V]
V_{GS}	– Tensão entre porta e fonte [V]
V_T	– Tensão de limiar [V]
W	– Largura do canal [μm]
x_{ox}	– Espessura do dielétrico de porta [nm]

Lista de abreviaturas e siglas

- AFM – Microscopia de Força Atômica (do inglês *Atomic Force Microscopy*)
- BGBC – *Bottom gate - Bottom Contact*
- CNPQ – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
- CB – Clorobenzeno
- CF – Clorofórmio
- D – Eletrodo de dreno (ou *drain*) do transistor
- DC – Corrente contínua ou constante (do inglês *direct current*)
- DCB – 1,2-Diclorobenzeno
- DI – Água deionizada
- EPUSP – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
- FET – Transistor de Efeito de Campo (do inglês *Field-Effect Transistor*)
- FTIR – Infravermelho com Transformada de Fourier (do inglês *Fourier-transform infrared*)
- G – Eletrodo de porta (ou *gate*) do transistor
- GEM – Grupo de Eletrônica Molecular
- HOMO – Orbital molecular ocupado de maior energia (do inglês *Highest Occupied Molecular Orbital*)
- IPA – Isopropanol
- LME – Laboratório de Microeletrônica
- LUMO – Orbital molecular desocupado de menor energia (do inglês *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*)
- MIM – Capacitor metal/isolante/ metal (do inglês *Metal-Isolator- Metal capacitor*)
- MIS – Capacitor metal/isolante/semicondutor (do inglês *Metal-Isolator-Semiconductor capacitor*)
- OLEDs – Diodo orgânico emissor de luz (do inglês *Organic Light Emitter Diode*)
- OSCs – Células solares orgânicas (do inglês *Organic Solar Cells*)
- OTFT – Transistor orgânico de filme fino (do inglês *Organic Thin Film Transistor*)
- PBTTT-C14 – *Poly(2,5-bis(3-tetradecyl-thiophen-2-yl)thieno[3,2-b]thiophene)*
- PGMEA – *Propylene glycol monomethyl ether acetate*
- P3HT – Poli(3-hexitiofeno)
- PLED – Diodo polimérico emissor de luz (do inglês *Polymeric Light-Emitting Diodes*)
- PMF – *Poly(melamine-co-formaldehyde) methylated*

PMMA - Polimetilmetacrilato

PVP – Poli (4-vinilfenol)

PSI – Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos

RMS – Valor quadrático médio (do inglês *Root Mean Square*)

S – Eletrodo de fonte (ou *source*) do transistor

SAM – Monocamada automontada (*do inglês Self-Assembled Monolayer*)

TOL – Tolueno

UP – Água ultrapura

USP – Universidade de São Paulo

Sumário

RESUMO.....	vii
ABSTRACT	viii
Lista de Ilustrações	ix
Lista de Tabelas	xii
Lista de símbolos	xiii
Lista de abreviaturas e siglas	xiv
1. Introdução	1
1.1. Breve história do surgimento do transistor orgânico	1
1.2. Justificativa.....	6
1.3. Objetivos	7
2. Revisão bibliográfica	10
2.1. Técnicas de caracterização morfológica	10
2.1.1. Microscopia de Força Atômica.....	10
2.1.2. Espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier.....	10
2.1.3. Espectroscopia Raman.....	11
2.2. Transistores de filmes finos orgânicos	14
2.2.1. Estruturas de fabricação.....	14
2.2.2. Princípio de funcionamento e principais parâmetros elétricos	15
2.2.3. Caracterização elétrica	17
2.3. Reticulação	18
3. Materiais e métodos.....	19
3.1. Procedimentos/métodos de fabricação do filme isolante	19
3.1.1. Preparação da solução.....	19
3.1.2. Limpeza e numeração dos substratos	20
3.1.3. Deposição da solução	21
3.1.4. Tratamento térmico do filme	21
3.2. Estudo morfológico.....	22
3.2.1. Microscopia de força atômica	22
3.2.2. Espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier.....	22
3.2.3. Espectroscopia Raman.....	22
3.3. Estudo da degradação da espessura dos filmes.....	23
3.4. Procedimento para fabricação dos eletrodos	23
3.4.1. Metalização dos substratos de vidro.....	23
3.4.2. Fotomáscaras usadas na definição dos eletrodos.....	24
3.4.3. Fotolitografia e corrosão para obtenção das geometrias desejadas.....	28
3.5. Procedimentos/métodos de deposição do filme semicondutor	29
3.5.1. Preparação da solução	29
3.5.2. Limpeza dos substratos	29
3.5.3. Deposição do filme semicondutor por centrifugação	29
3.5.4. Tratamento térmico do filme depositado.....	29
3.6. Caracterização elétrica dos dispositivos fabricados	30
3.6.1. Medidas C-V nos capacitores MIM e MIS fabricados	31
3.6.2. Extração dos parâmetros elétricos dos OTFTs.....	32
4. Análise e discussão dos resultados parciais	33
4.1. Análise da espessura em função da frequência de rotação.....	34
4.2. Estudo da corrosão por plasma de oxigênio	36
4.3. Degradação da espessura por solvente orgânico	38
4.4. Análise da rugosidade mediante Microscopia de Força Atômica	40

4.5. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier	43
4.6. Espectroscopia Raman	45
4.7. Análise de capacitância, densidade de corrente e constante dielétrica	49
4.8. Extração dos parâmetros elétricos dos transistores: V_T , μ_p , I_{ON} e I_{OFF} e SS	63
5. Conclusões	71
6. Recomendações	73
7. Publicações relacionadas à dissertação	74
Referências	76

1. Introdução

1.1. Breve história do surgimento do transistor orgânico

Com o descobrimento e criação do primeiro transistor por John Bardeen e Walter Brattain nos Laboratórios BELL no final dos anos 50, a eletrônica foi revolucionada. Já que possuíam a capacidade de controlar a corrente elétrica em semicondutores. Aquele primeiro transistor apresentava dois contatos de metal, bem espaçados por uma camada isolante de cera, onde um era chamado coletor e outro emissor, espetados delicadamente em uma superfície de germânio, chamada base, daí o nome, transistor de ponto de contato, (Figura 1) conduzindo corrente através do emissor ao coletor e modulada pela base [1].

Figura 1: Transistor de ponto de contato. **Fonte:** Baseado em [1]

Desde a criação do primeiro transistor foram desenvolvidas variadas tecnologias que ajudaram a chegar até o que temos hoje. Bill Shockley, que também trabalhava nos Laboratórios BELL nesse tempo, escreveu a teoria sobre o transistor de junção bipolar, discutindo sobre a injeção de portadores minoritários no semicondutor. Considerando os fenômenos que ocorrem quando são aplicadas tensões a um semicondutor com regiões de tipos diferentes de condutividade. Baseando-se nisso foi criado o primeiro transistor de junção p-n que tinha como

substrato uma lâmina de germânio, por Bill Shockley, Walter Brattain, Gordon Teal e Morgan Sparks. Mas não foi anunciado seu descobrimento durante um ano, principalmente porque a resposta em frequência deste dispositivo era inferior ao transistor de ponto de contato (Figura 2) [2].

Figura 2: A estrutura n-p-n e o esquema de nível de energia. (a) e (b) Equilíbrio térmico. (c) e (d) configurado como um amplificador. **Fonte:** Baseado em [2]

A Figura 2 mostra o diagrama da banda de energia quando não há tensão aplicada (a e b) e quando é aplicada uma tensão (c e d), tornando o transistor num amplificador de corrente. Pode-se observar que os caminhos de corrente entre o terminal emissor e a base e entre o terminal coletor e a base têm junções retificadoras. Mas a retificação surge no interior do germânio e não nos contatos entre os fios de metal e o germânio, que são normalmente ôhmicas. Também o fluxo de injeção de portadores ocorre principalmente por difusão [2].

Em 1952 foi criado o transistor unipolar, que é o precursor do FET de hoje, por Ian Ross e George Dacey. Essa configuração foi feita usando junções como portas. Essa junção FET funcionou na região de pinçamento ou *pinch-off*, onde o potencial no canal é igual a $V_g - V_t$. Neste transistor, a corrente que passa pelo canal do transistor é modulada pela aplicação de um campo elétrico transversal na porta. Comparando este transistor com os anteriores verifica-se que a resposta em frequência é maior, devido à natureza unipolar deste dispositivo. Já que apenas os portadores majoritários estão envolvidos na operação. Eles também apresentam uma alta impedância e transcondutância. No entanto, precisa de alta corrente e dissipação de energia para alcançar esses valores [3]. Já para o final dos anos 50, o grupo de M. M. Atalla, descobriu que o óxido natural de silício cria uma interface muito boa com o silício monocristalino. Este óxido é obtido quando o silício é exposto a um ambiente altamente rico em oxigênio [4]. O óxido de silício (SiO_2) é resistente a muitos produtos químicos e processos usados durante etapas de fotogravação, tem uma elevada resistência dielétrica e uma energia de banda proibida relativamente elevada. Além de uma constante dielétrica de 3,9, que o torna um excelente isolante elétrico [5].

Mediante o método de crescimento de óxido de silício de Atalla, Duane Kahng fabricou-se o primeiro transistor de efeito de campo (Figura 3) [5]. No entanto tinha um desempenho ruim, pelo qual não foi fabricado até 1970, quando obteve-se um dispositivo com melhores características. Este atraso na sua utilização foi devido às dificuldades de controlar as impurezas, porque existia uma instabilidade do FET ocasionado pela movimentação dos íons de sódio [1].

Figura 3: Diagrama esquemático do transistor junção de efeito de campo. **Fonte:** Baseado em [3]

Em seguida, as melhorias foram nos materiais, desenvolvendo-se processos para obter silício e germânio de alta pureza. Um desses processos foi a fusão zonal, desenvolvido por Bill Pfann [6].

Antes da fusão zonal, para a obtenção de silício monocristalino de alta pureza, existia o método Czochralski (Cz) muito mais utilizado. Foi desenvolvido por Teal e Little em 1950 baseado no método de Jan Czochralski [8, 9].

Também dentro do mundo dos materiais, nos anos 50, Jean Horney da Fairchild juntou as ideias de Frosh e Derek com as de J. Andrus e Walter Bond. Os primeiros falavam que usando máscaras de óxido poder-se-ia controlar onde difundem as impurezas aceitadoras e as doadoras no silício. Os outros mostraram que pode ser usado o fotoresiste para padronizar o óxido. Utilizando estas ideias, Fairchild foi capaz de fabricar o primeiro circuito integrado [1, 11]. A eletrônica hoje em dia é baseada nos circuitos integrados (CIs), agrupando bilhões de dispositivos interconectados, em dimensões até agora nanométricas. Mas no princípio, o primeiro circuito integrado só tinha dois transistores de junção p-n conectados em um único chip. Para alcançar as quantidades de dispositivos que temos hoje em um circuito integrado, o surgimento

dos computadores ajudou muito. Foi por causa da chegada ao mercado da tecnologia dos MOSFET (do inglês *Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor*), na década dos 60, que tornaram o processamento dos CIs mais simples, assim como aumentaram a quantidade de dispositivos que poderiam ser fabricados num mesmo CI. Por isso o primeiro microprocessador foi lançado pela Intel em 1971 [12].

O avanço da tecnologia desde esses anos até agora tem sido vertiginoso. Atualmente o silício segue dominando o mercado, mas alternativas de baixo custo e menor tempo de produção estão sendo procuradas.

Nesta pesquisa surgem os materiais orgânicos para serem usados na eletrônica, as pequenas moléculas e os polímeros, os quais estão constituídos principalmente por carbono. O conceito de polímeros vem do princípio do século 20, quando foi introduzido por J. J. Berzelius, embora tenha sofrido modificações [13]. A ciência dos polímeros trabalha com muitos materiais que são comuns hoje em dia como o plástico, fibras sintéticas, borrachas, adesivos, revestimentos etc. Levando em consideração aspectos econômicos e de aplicação, os materiais plásticos podem ser divididos em dois grupos. Produtos básicos como por exemplo *poly(vinyl chloride)* (PVC), *polypropylene* (PP), *polyethylene* (PE). E em um segundo grupo, chamado plásticos de engenharia, podem ser considerados a *polyimide* (PI), *polycarbonate* (PC), *poly(etheretherketone)* (PEEK), etc [14]. Em 1977 surgem os polímeros condutores, graças ao trabalho de Alan Heeger, Alan MacDiarmid e Hideki Shirakawa, pelo qual ganharam o prêmio Nobel no ano 2000 [15].

Os polímeros conjugados são semicondutores orgânicos, onde seu comportamento como semicondutor vêm associado aos orbitais moleculares π espalhados ao longo da cadeia polimérica. A ênfase destes materiais tem sido a aplicação tecnológica, centrada nas propriedades físicas, utilizando suas grandes vantagens quanto à flexibilidade, leveza e resistência à corrosão. Apesar de suas limitações, foram desenvolvidas várias aplicações [16]. No princípio dos anos 90, os estudos sobre os polímeros condutores concentrou-se nas propriedades ópticas. Como normalmente existe uma grande energia de decaimento na transição HOMO-LUMO de polímeros conjugados não dopados, eles são altamente fluorescentes e coloridos. O orbital molecular ocupado de maior energia HOMO (do inglês, *Highest Occupied Molecular Orbital*) é nos materiais orgânicos equivalente à banda de valência nos inorgânicos. E o orbital molecular não ocupado de menor energia LUMO

(do inglês, *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) é equivalente à banda de condução. O LUMO representa o nível energético superior com respeito ao HOMO [16]. No ano de 1990 foi Burroughes quem publica o 1º artigo relatando um dispositivo orgânico emissor de luz com polímeros, o PLED (do inglês *Polymer Light-Emitting Diodes*). O dispositivo explorava a resposta eletro-óptica do PPV (*poly(phenylene vinylene)*), provocando um grande interesse da comunidade científica no desenvolvimento de materiais e estruturas nesta direção. Estes dispositivos juntamente com os dispositivos eletroluminescentes utilizando pequenas moléculas orgânicas [16] passaram a ser estudados intensivamente para ser utilizados em monitores de tela plana, iluminação, sinalização, etc. [17]

Outra aplicação dos polímeros condutores foi em transistores orgânicos de efeito de campo OFETs (do inglês, *Organic Field-Effect Transistors*), começando seu estudo por materiais semicondutores como *polyacetylene* [18], *polythiophene* [19] e o oligômero de *thiophene* [20]. Estes OFETs mantêm o princípio de funcionamento dos FETs tradicionais, podendo utilizar um substrato de silício, mas com o semicondutor inorgânico sendo trocado por um material orgânico. Na atualidade tem sido utilizado outros materiais como o *polystyrene* [21, 22] e o *poly (3-hexylthiophene)* (P3HT) [22, 23].

Posteriormente a atenção científica incorporou pesquisas sobre as células solares orgânicas OSC (do inglês, *Organic Solar Cells*), as quais inicialmente não alcançaram eficiências comparáveis com as células solares de silício monocristalino. Apesar dos resultados iniciais incipientes (como acontece em qualquer nova tecnologia), destacam-se vantagens como a de poderem ser flexíveis e com um custo relativamente baixo, que provocaram que seu uso e desenvolvimento seja cada vez maior [24, 25].

1.2. Justificativa

Este trabalho fez parte de um projeto muito amplo (FAPESP 13/50440-7), que envolveu membros do GEM ao longo de vários anos. Entre outros objetivos o projeto visava o desenvolvimento de OTFTs para serem utilizados como sensores de Geosmina (GEO) e 2-Metilisoborneol em Estações de Tratamento de Água (ETA) da SABESP. Esta dissertação concentrou-se no desenvolvimento do dielétrico a ser utilizado nestes OTFTs. Dentre os tipos de transistores, este trabalho concentra-se em

transistores de filmes finos orgânicos (OTFTs) de efeito de campo (FET), que têm despertado muito interesse nos últimos tempos para uso em eletrônica de baixo custo. Para qualquer aplicação de um OTFT, o material dielétrico utilizado precisa apresentar uma alta constante dielétrica, resistência química e estabilidade a longo prazo. As características elétricas dos dispositivos OTFTs dependem das características dos materiais semicondutores orgânicos e das camadas dielétricas utilizados. Entre as quatro principais estruturas OFET, a mais interessante para ser utilizada como sensor é a *bottom-gate/bottom-contact*. Como o semicondutor é o último filme a ser depositado, essa estrutura é muito sensível à interface do semicondutor com os eletrodos de fonte e dreno e com o dielétrico de porta. Esta estrutura foi pouco testada anteriormente no Grupo de Eletrônica Molecular da Universidade de São Paulo (GEM - USP) porque os dielétricos de porta disponíveis não suportavam todos os processos de fabricação utilizados. Para observar como afetavam o desempenho elétrico (μ_{TRI} , μ_{SAT} , V_T , $I_{\text{ON/OFF}}$ e SS) dos OTFTs, foram testados os isolantes orgânicos poli(4-vinilfenol) (PVP) e polimetilmetacrilato (PMMA) reticulados com *poly(melamine-co-formaldehyde) methylated* (PMF).

1.3. Objetivos

1. Fabricar filmes dielétricos poliméricos com e sem agentes reticulantes.
2. Caracterizar morfológica e eletricamente filmes dielétricos poliméricos.
3. Analisar o desempenho elétrico de OTFTs utilizando filmes dielétricos poliméricos como isolante de porta.

2. Revisão bibliográfica

2.1. Técnicas de caracterização morfológica

2.1.1. Microscopia de Força Atômica

A microscopia de força atômica (AFM, do inglês *Atomic Force Microscopy*) é uma técnica muito utilizada para a caracterização morfológica de diferentes materiais, que resulta numa imagem física da superfície do material, que pode ser tridimensional, com uma resolução extremamente alta [29]. A AFM usa uma ponta muito fina para sondar as superfícies. A ponta é conectada com um cantilever, que altera a sua posição em função da interação com a superfície, que depende do modo de digitalização utilizado (com contato ou sem contato). Essa deflexão é medida mediante a reflexão de um feixe de laser na ponta, mapeando a topografia da superfície. Esta topografia toma forma de picos representados em diferentes gradientes de cores, que colaboram na identificação e medição de parâmetros sob investigação [30]. [2]. Este tipo de técnica tem sido muito utilizada para a análise de filmes finos que são difíceis de serem detectados com outras técnicas. Para a análise de materiais orgânicos fornece informações muito importantes como a espessura (d) e a rugosidade da superfície (R_q) obtida por RMS (do inglês *Root Mean Square*) [31].

2.1.2. Espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR, do inglês *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) é uma técnica muito usada na química, física e biologia para a análise da estrutura química de materiais orgânicos ou inorgânicos [32]. Com ela obtém-se dados espectrais de uma ampla faixa de comprimentos de onda no infravermelho. Nesta técnica é usada uma fonte de luz incandescente para emitir um feixe de luz infravermelha que chega a um espelho semitransparente, que o divide em dois feixes, um para um espelho fixo e o outro para um espelho móvel. Os feixes refletidos voltam para o espelho semitransparente, onde são unidos de novo e enviados para o detector. Quando atingem o detector, os feixes percorreram dois caminhos ópticos diferentes. A diferença entre esses caminhos cria uma interferência que pode ser construtiva ou destrutiva, convertendo-se em um sinal no detector. O sinal detectado desta maneira é proporcional à diferença entre o caminho óptico dos dois feixes e a posição do espelho móvel durante a análise [33].

Para caracterizar o material de interesse, uma vez feita a calibração, coloca-se o substrato com o filme no aparelho. O sinal obtido será subtraído do sinal de referência (sinal do substrato sem filme) e o resultado corresponde ao filme em questão (Figura 4). Cada material analisado têm um espectro específico dependendo de sua estrutura química, já que a radiação infravermelha gera movimentos vibracionais característicos nas moléculas, passando de um estado vibracional fundamental para um estado vibracional excitado. Com isto é possível identificar os diferentes grupos funcionais presentes nas moléculas, observando os picos característicos do material. No caso de reticulação entre cadeias poliméricas, o FTIR servirá para confirmar a substituição de ligações C-H em uma mesma cadeia por ligações C-C entre cadeias. Uma das análises utilizadas neste trabalho foi a análise da modificação do material mediante a reticulação, onde busca-se novos grupos funcionais na cadeia principal do material [34].

Figura 4: Esquemático da espectroscopia FTIR. **Fonte:** Baseado em [35]

2.1.3. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica criada no ano 1928 pelo Sir Chandrasekhra Venkata Raman. Utilizada para determinar modos vibracionais de baixa frequência dos sistemas, além de fornecer informações sobre a estrutura química, fase e polimorfia, cristalinidade e interações moleculares de diferentes materiais, podendo ser utilizada em materiais orgânicos ou inorgânicos [36]. Consiste na irradiação do material por um feixe de luz na região UV-visível (ν_0), e a observação da luz espalhada na direção perpendicular ao feixe incidente. A luz dispersa é dividida em dois feixes. Um é a chamada dispersão de Rayleigh, que é intensa e tem a mesma frequência que o feixe incidente. O outro feixe é chamado de dispersão Raman, com

feixe cinco ordens de grandeza mais fraco e com frequências ($\nu_0 \pm \nu_m$). Sendo que ν_m é a frequência vibracional da molécula, e depende da estrutura química do analito. A linha $\nu_0 - \nu_m$ é chamada de linha de Stokes e a linha $\nu_0 + \nu_m$ de linha anti-Stokes. Para este trabalho só será analisada a linha anti-Stokes (Figura 5) [37]. O espectro Raman apresenta vários picos, mostrando a intensidade em função do comprimento de onda em cm^{-1} . Cada pico corresponde a uma vibração específica de ligação molecular, incluindo ligações individuais como C=C, C=O, C-O, C-H, etc. Além de ligações como as vibrações da cadeia de polímeros, do modo de respiração do anel de benzeno, etc. O perfil geral do espectro (posição do pico e intensidade relativa do pico) fornece uma impressão digital química exclusiva que pode ser usada para identificar um material e distingui-lo dos outros (Figura 5) [38]. Para calcular a mudança de frequência Raman, utiliza-se a expressão 1 [37]:

$$\Delta\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 \pm \tilde{\nu} \quad (1)$$

Onde:

$\Delta\tilde{\nu}$ – Mudança de frequência Raman

$\tilde{\nu}_0$ – Frequência do feixe incidente

$\tilde{\nu}$ – Frequência da luz espalhada

Figura 5: Espectro Raman de CCl_4 (488.0 nm). Fonte: Baseado em [37]

Para entender melhor a espectroscopia Raman é mostrado o diagrama esquemático do espectrômetro Raman na Figura 6. Neste diagrama pode-se observar que uma fonte de luz laser (colorido em verde) incide em um ponto da amostra (modo de digitalização de fenda). Quando um ponto da amostra é iluminado, ocorre um espalhamento Raman (de cor vermelha) o qual é filtrado da luz do laser por um espelho dicróico e disperso ao longo de uma linha vertical no detector CCD bidimensional. Fazendo uma varredura de fenda pela amostra são adquiridos muitos espectros simultaneamente, cada um referente a uma posição na amostra [36].

Figura 6: Diagrama esquemático do espectrômetro Raman. **Fonte:** Baseado em [36]

2.2. Transistores de filmes finos orgânicos

A eletrônica orgânica é caracterizada por seu desenvolvimento acelerado em termos de eficiência e funcionalidade dos dispositivos. Dentro destes encontram-se os transistores de filmes finos orgânicos (OTFTs), os quais nas últimas décadas tem atraído muita atenção na comunidade científica, sobretudo pela possibilidade de usar-se somente material orgânico na sua fabricação. Isto têm vantagens por ser fabricados à temperatura ambiente e sobre substratos flexíveis e transparentes, além de uma redução no tempo e complexidade do processo de fabricação. No entanto, a utilização de camadas orgânicas para a fabricação destes dispositivos leva consigo a limitação de seu desempenho. Eles ainda enfrentam vários desafios em termos de mobilidade elétrica, oscilações de tensão, modulação da corrente, inclinação da região sublimiar etc. Estas questões precisam ser resolvidas para torná-los uma tecnologia comercialmente viável.

2.2.1. Estruturas de fabricação

Os OTFTs apresentam variadas estruturas de fabricação, as quais são diferenciadas em quanto à posição dos contatos de fonte (S do inglês *Source*), porta (G do inglês *Gate*) e dreno (D do inglês *Drain*) (Figura 7):

Figura 7: Estruturas dos OTFTs. **Fonte:** Baseado em [42]

A maioria dos OTFTs são fabricados utilizando as estruturas *bottom gate*, devido à facilidade de deposição da camada ativa sobre o isolante. Além da facilidade de poder fazer o tratamento térmico da camada isolante sem afetar a camada semicondutora [43]. Em contraste com as estruturas *top gate*, que apresentam uma maior complexidade de fabricação. Além da maior complexidade na fabricação das estruturas *top gate*, estas estruturas são sujeitas a um risco de contaminação na camada semicondutora durante a deposição da camada metálica do eletrodo de porta, geralmente feita a altas temperaturas mas, sendo sempre a última deposição do dispositivo. [44].

2.2.2. Princípio de funcionamento e principais parâmetros elétricos

Antes de extrair os parâmetros elétricos dos OTFTs é preciso revisar os princípios de funcionamento deste dispositivo. Os OTFTs são formados por uma camada de filme fino semicondutor, em contato com os eletrodos de fonte e dreno, os quais injetam e extraem portadores de carga respectivamente. Uma camada isolante separa o eletrodo de porta da camada semicondutora, controlando a condutividade do canal. A formação do canal se dá mediante a acumulação de cargas na interface isolante/semicondutor. Ao aplicar uma diferença de potencial entre porta e fonte, V_{GS} , os portadores de carga móveis são acumulados na interface isolante/semicondutor, o que permite o fluxo da corrente através do canal mediante a aplicação de uma diferença de potencial entre fonte e dreno (V_{DS}) [43, 45].

As regiões de operação deste dispositivo são similares ao MOSFET tradicional: corte, tródo e saturação. Se uma tensão positiva colocada na porta (V_{GS}) é suficientemente alta para expulsar as lacunas do canal, a corrente que passa entre dreno e fonte ($-I_{DS}$) é quase zero. Essa situação é conhecida como corte do transistor, e é gerada pelo campo elétrico provocado por V_{GS} que repele as lacunas e deixa os íons negativos presos na rede cristalina do semiconductor. Enquanto $V_{DS} < V_{GS} - V_T$ (região de tródo), o fluxo de corrente pelo canal cresce linearmente devido à presença de portadores de carga nele. Quando o módulo de V_{DS} fica próximo de $V_{GS} - V_T$, ocorre um aumento não linear da corrente, provocando que $V_{DS} = V_{GS} - V_T$ e a corrente entre fonte e dreno aumenta muito lentamente devido ao pinçamento do canal. O pequeno aumento de V_{DS} não contribui para aumentar o valor da corrente do canal quando atinge-se a região de saturação, onde $V_{DS} > V_{GS} - V_T$ [45].

As expressões para o cálculo dos parâmetros elétricos de cada região de operação são apresentadas nas equações de 2 a 6 (tomando como referência um transistor tipo p) [46]:

Região de corte:

$$(-V_T > -V_{GS}): \quad -I_{DS} = 0 \text{ A} \quad (2)$$

Região de tródo:

$$(-V_T > -V_{GS}) \quad \text{e} \quad 0 > -V_{DS} > -(V_{GS} - V_T) \quad (3)$$

$$-I_{DS} = \left(\frac{\mu_P * \epsilon_{ox}}{x_{ox}} * \frac{W}{L} \right) * \left[(-(V_{GS} - V_T)) * (-V_{DS}) - \frac{(-V_{DS})^2}{2} \right] \quad (4)$$

Região de saturação:

$$(-V_T > -V_{GS}) \quad \text{e} \quad -(V_{GS} - V_T) > -V_{DS} \quad (5)$$

$$-I_{DS} = \left(\frac{\mu_P * \epsilon_{ox}}{x_{ox}} * \frac{W}{L} \right) * \left[\frac{(-(V_{GS} - V_T))^2}{2} \right] \quad (6)$$

Onde:

V_T : Tensão de limiar (V)

I_{DS} : Corrente entre os eletrodos de fonte e dreno (A)

V_{GS} : tensão entre os eletrodos de porta e fonte (V)

V_{DS} : tensão entre os eletrodos de fonte e dreno (V)

W : largura do canal (μm)

L : comprimento do canal (μm)

μ_p : mobilidade dos portadores (lacunas) no semiconductor (cm^2/Vs)

ϵ_{ox} : permissividade do dielétrico de porta (F/cm)

x_{ox} : espessura do dielétrico de porta (nm)

2.2.3. Caracterização elétrica

Vários parâmetros são utilizados para caracterizar eletricamente os OTFTs e avaliar seu desempenho. Os mais utilizados são: a tensão de limiar (V_T), a relação entre as correntes I_{ON} e I_{OFF} , a mobilidade dos portadores (μ_p) e a inclinação da região de sublimiar (SS). Cada um deles pode ser afetado por diversos fatores como a morfologia do semiconductor e do dielétrico, a estrutura de fabricação utilizada, a geometria do dispositivo, a interface isolante/semiconductor, etc [45].

a) Tensão de limiar V_T [V]

A tensão de limiar é a diferença do potencial elétrico mínimo necessário entre porta e dreno para a acumulação de cargas na interface isolante/semiconductor o qual permite a formação do canal de condução entre fonte e dreno [47, 48].

b) Inclinação da região de sublimiar SS [V/dec]

A inclinação da região de sublimiar é a relação que existe entre a variação da polarização da porta e a derivada do logaritmo da corrente que passa pelo dreno fornecida pela expressão 7 [47, 48]:

$$SS = \frac{\partial V_{GS}}{\partial (\log_{10} |I_{DS}|)} \quad (7)$$

c) Mobilidade dos portadores μ_p [$\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$]

A mobilidade dos portadores é a velocidade com que os portadores de carga (elétrons e lacunas) podem mover-se sobre a ação de um campo elétrico unitário. Quanto maior for a mobilidade, maior será a corrente que passa pelo canal do transistor, e pode ser descrita pela seguinte expressão (8): [47, 48].

$$\mu_{Ptri} = \frac{g_m}{C_{ox} * \frac{W}{L} * V_{DS}} \quad (8)$$

d) Relação entre as correntes I_{ON}/I_{Off}

A relação entre a corrente no modo acumulação com a corrente no modo depleção é denominada como a relação I_{ON}/I_{Off} . Uma alta constante dielétrica do isolante, uma fina camada de semicondutor e uma baixa concentração de dopagem são os principais fatores para criar uma desejada grande diferença entre I_{ON} e I_{Off} [47, 48].

2.3. Reticulação

Um dos tópicos mais interessantes na ciência de polímeros é o *crosslinking* ou reticulação de materiais poliméricos. Este procedimento tem sido estudado e aplicado desde o descobrimento da vulcanização em 1839 por Charles Goodyear. Observou-se que esses materiais reticulados comportavam-se como sólidos, para manter sua forma contra a deformação na transição vítrea [49]. A reticulação pode ser definida como a criação de estruturas em formas de rede provocadas pela extensão de cadeias multidirecionais de polímeros, que se obtém de várias formas. Uma delas é mediante ligações covalentes entre moléculas de polímeros, cujas ligações são resultado de irradiações, reações químicas e outros. A reticulação proporciona maior resistência aos materiais poliméricos ante o calor, a luz e outros fatores que o possam degradar, fornecendo um alto grau de estabilidade dimensional, resistência mecânica e resistência ante produtos químicos e solventes [50].

São vários os fatores que podem influenciar o efeito da reticulação nas propriedades físicas e químicas dos polímeros, como por exemplo o grau de reticulação, a regularidade da rede formada e a presença ou ausência de cristalinidade. Para os polímeros cristalinos, quanto menor for o grau de reticulação, maior será a redução da cristalinidade, o que impedirá a orientação da cadeia e o polímero será mais leve, mais elástico e terá um ponto de fusão mais baixo. A reticulação leva a uma diminuição no volume livre devido à alteração do empacotamento molecular local, o qual é refletido em uma melhoria da temperatura de transição vítrea. Também pode provocar uma melhoria no comportamento da fluidez pois, restringe o fluxo viscoso [50].

3. Materiais e métodos

Este trabalho tem por finalidade a fabricação de camadas poliméricas adequadas à utilização como dielétricos em OTFTs. Foram testados e comparados entre si dois materiais dielétricos poliméricos, com o intuito de obter o melhor funcionamento dos transistores como sensores. Para isto foi analisado como é afetada a espessura dos filmes fabricados quando submetidos a solventes orgânicos e plasma de oxigênio. A rugosidade dos filmes foi analisada mediante Microscopia de Força Atômica (AFM), e a reticulação foi identificada mediante espectroscopia Raman e FTIR. A estrutura de fabricação utilizada para os OTFTs deste trabalho foi a *bottom-gate/bottom-contact* (Figura 7).

3.1. Procedimentos/métodos de fabricação do filme isolante

Nesta etapa do trabalho foi utilizada uma solução de poli(4-vinilfenol) (PVP) e polimetilmetacrilato (PMMA) reticulado com *Poly(melamine-co-formaldehyde) methylated* (PMF) no solvente *Propylene glycol monomethyl ether acetate* (PGMEA) para a fabricação do filme fino. O filme foi obtido através da deposição por centrifugação sobre substratos de vidro BK7 (1 mm-thick, Opto Eletrônica S/A, São Carlos, SP, Brasil). A figura 8 apresenta a representação química dos materiais citados acima.

Figura 8: Estrutura química de PVP, PMMA e PMF. **Fonte:** Baseado em [51, 52]

3.1.1. Preparação da solução

Primeiro foram calculadas as concentrações de cada polímero (PVP, PMMA e PMF) a serem utilizados. Em seguida foi feita a pesagem dos produtos (Figura 9), dentro de um ambiente inerte de N₂ (câmara de luvas, do inglês *Glovebox*), em uma

balança digital. Foi colocado um determinado volume conhecido de solvente PGMEA da *Sigma Aldrich*, e foi determinada a concentração da solução, no frasco. Após a mistura das substâncias no frasco, foi realizada a agitação da solução na placa de aquecimento com uma barra metálica, durante 24 horas.

Figura 9: Imagem da câmara de luvas que se encontra no laboratório do GEM. **Fonte:** Dennis Cabrera García (2020)

3.1.2. Limpeza e numeração dos substratos

Os substratos foram numerados utilizando uma ponta de diamante, de acordo com o número de amostras que são necessárias numa determinada etapa do processo. Antes de depositar as soluções foi feita uma limpeza padrão dos substratos, mergulhando-os num banho ultrassom durante 10 minutos. Na sequência, os substratos foram mergulhados em fervura de acetona (ACE) e álcool isopropílico (IPA) por 10 minutos respectivamente, intercalados pelo enxague em água ultrapura para remoção da acetona. Terminado o processo, as amostras foram secas com jatos de nitrogênio. Os resíduos dos solventes foram descartados em reservatórios apropriados.

3.1.3. Deposição da solução

Foram realizadas as deposições das soluções descritas, no equipamento de deposição por centrifugação, *P-6700 SPIN COATER, SPECIALTY COATING SYSTEMS Inc.* (Figura 10) ajustando-se o tempo (*TIME*), a velocidade de rotação (*RPM*) e a aceleração (*RAMP*) para cada solução a ser depositada. Todas as deposições tiveram a duração de 60 segundos. Cada uma delas foi feita em temperatura e pressão ambientes. As soluções foram depositadas utilizando um pipetador calibrado (volume de 500 μL) para cobrir toda a superfície do substrato de vidro BK7 (1 mm-thick, Opto Eletrônica S/A, São Carlos, SP, Brasil).

Figura 10: P-6700 SPIN COATER. **Fonte:** Dennis Cabrera García (2020)

3.1.4. Tratamento térmico do filme

Após a deposição, os filmes finos orgânicos foram secos colocando as amostras numa placa de aquecimento somente após atingida a temperatura desejada (100 °C). Os filmes permaneceram nessa temperatura durante 10 minutos, mais 2 horas a 175 °C para garantir a reticulação. Antes de tirar as amostras da placa de aquecimento, este é desligado e espera-se baixar a temperatura.

3.2. Estudo morfológico

3.2.1. Microscopia de força atômica

A rugosidade (R_q) e a espessura (d) dos filmes foram medidas utilizando a técnica de microscopia de força atômica (AFM) através do aparelho *BRUKER NanoScope® IIIA*. Foram utilizadas micropontas de silício da *NANOWORLD* (frequência de ressonância de 320 kHz e constante elástica de 42 N/m). As medidas foram realizadas no modo “contato intermitente” (*tapping mode*) e valores de frequência de ressonância entre 230–240 kHz, no equipamento do Laboratório de Filmes Finos (LFF) do Instituto de Física da Universidade de São Paulo (IFUSP). Também foi usado o equipamento *BRUKER NanoScope® V*, do Laboratório de Novos Materiais Semicondutores do IFUSP, no modo automatizado *ScanAsyst* com micropontas de silício *NANOWORLD* (frequência de ressonância de 70 kHz e constante elástica de 0,4 N/m).

3.2.2. Espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier

Para a realização desta técnica foi utilizado o aparelho *QS-300 FTS-40 (BIO-RAD, USA)* existente no Laboratório de Microeletrônica (LME) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP). As medidas foram realizadas com a ajuda do software *Win-IR Pro*, à temperatura e pressão ambiente, utilizando uma resolução de 8 cm^{-1} em um intervalo de comprimentos de ondas de 400 até 4000 cm^{-1} . Para a análise foram usados substratos de silício tipo “p” $\langle 100 \rangle$ de resistividade $10\text{--}20\ \Omega\cdot\text{cm}$, $\sim 7.5\text{ cm}$ (3 polegadas) de diâmetro, e $356\text{--}406\ \mu\text{m}$ (14–16 mils) de espessura, da *Prime Grade*. No *Win-IR Pro* foram obtidos os dados e foram tratados no software *Origin 2019*, com licença da USP, gerando gráficos de Transmitância (%) versus Comprimento de onda (cm^{-1}).

3.2.3. Espectroscopia Raman

O estudo foi feito no equipamento *Confocal Raman Microscope Alpha300 R (WITec, Germany)*, existente no Laboratório de Microeletrônica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. O comprimento de onda do laser foi 532 nm, com uma potência máxima de 45 mW. Os estudos foram realizados, à temperatura e pressão ambientes, no range de -132 e 3794 cm^{-1} com uma resolução de 5 cm^{-1} . O

equipamento operado através do software *Control FIVE 5.1*. Os resultados obtidos foram analisados e feitos gráficos e pelo software *OriginPro© 2019*.

3.3. Estudo da degradação da espessura dos filmes

Para este estudo os filmes foram submetidos a dois processos utilizados na fabricação dos dispositivos e que afetam a espessura dos filmes: corrosão por plasma de oxigênio e por solventes orgânicos. O estudo do efeito destes processos, que ocasionam uma alteração na espessura dos filmes, teve a finalidade de verificar se os filmes suportam estes processos, sem afetar o funcionamento dos dispositivos.

Em primeiro lugar foi testado a ação do plasma de oxigênio sobre a espessura dos filmes antes e após a exposição durante 1 e 2 minutos. Foi utilizado o equipamento *Plasmalab TTL*, Tecnologia de Plasma, UK, da sala limpa do LME ajustado em 100 W, 100 mTorr e 50 sccm de O₂. A finalidade desse teste foi tentar quantificar a variação da espessura do filme quando submetido ao plasma de oxigênio.

Outras amostras foram submetidas a diferentes solventes orgânicos utilizados para a deposição do semicondutor, como tolueno (TOL), clorobenzeno (CB), diclorobenzeno (DCB) e clorofórmio (CF), aquecidos por 10 minutos e sem aquecer. Estes solventes foram aplicados sobre cada amostra (simulando a deposição da camada semicondutora) sobre filmes finos já depositados. Analisando a espessura antes e depois do contato com o solvente, buscou-se verificar o efeito dos solventes sobre a espessura dos filmes.

3.4. Procedimento para fabricação dos eletrodos

3.4.1. Metalização dos substratos de vidro

A metalização dos substratos de vidro para a definição do contato de porta foi feita no equipamento *DC Sputtering BALZERS BAE 370*, disponível no LME. Esta etapa foi dividida em duas partes: uma etapa antes e outra depois da deposição do filme dielétrico. Após o carregamento das lâminas de vidro, em suporte apropriado no *Sputtering*, foi iniciado o procedimento de deposição colocando as amostras em vácuo até atingir uma pressão base de $\sim 3,4 \times 10^{-6}$ mbar. A etapa seguinte foi aquecer a câmara até uma temperatura de ~ 100 °C mantendo-a nesta temperatura durante ~ 90 minutos. Depois foi desligado o aquecimento e deixado o sistema em vácuo a noite toda. No outro dia o aquecimento foi repetido utilizando aproximadamente a mesma

pressão base de $\sim 3,4 \times 10^{-6}$ mbar. Em seguida uma pressão de $\sim 1 \times 10^{-3}$ mbar deve ser atingida introduzindo o gás argônio (Ar). A metalização do substrato é realizada com a deposição de duas camadas. A primeira é de Ni:Cr ($\sim 36 \pm 2$ nm), com uma taxa de deposição de ~ 5 nm/minuto e temperatura de ~ 90 °C. A segunda de Au ($\sim 168 \pm 4$ nm), onde a taxa de deposição foi de ~ 10 nm/minuto a uma temperatura de ~ 90 °C. A primeira camada depositada, de Ni:Cr, tem o objetivo de permitir a aderência do Au sobre o substrato de vidro.

3.4.2. Fotomáscaras usadas na definição dos eletrodos

Foram utilizadas 4 fotomáscaras para este trabalho. Duas delas foram feitas especialmente para este trabalho e foram dedicadas à fabricação de capacitores voltados para a caracterização do dielétrico através das curvas C-V e IxV. Outras duas fotomáscaras foram utilizadas para a fabricação dos OTFTs,

Na Figura 11 e Figura 12 são mostradas as fotomáscaras dos capacitores metal-isolante-metal (MIM), desenhadas utilizando o software AutoCAD 2017. A máscara Capacitores 1 (Figura 11) é relativa ao contato inferior (depositado sobre o substrato) do capacitor e sobre o qual foi depositado o filme dielétrico orgânico. A máscara possui 32 capacitores com áreas de 4 mm^2 , 1 mm^2 , 0.25 mm^2 , 0.0625 mm^2 respectivamente, com uma área nos *pads* de $713 \times 713 \text{ } \mu\text{m}^2$. Os capacitores estão distribuídos homogeneamente na área das fotomáscaras, garantindo que os conjunto de quatro capacitores fique homogeneamente distribuídos sobre a superfície do substrato.

Foi utilizado o software AutoCAD 2013 para o desenho das fotomáscaras para a fabricação dos OTFTs. Elas possuem eletrodos de fonte e dreno interdigitados com 50 pares de dígitos como mostrado na Figura 13. Podendo ser utilizada tanto em substrato de silício (com o próprio silício como eletrodo de porta) quanto em vidro utilizando como eletrodo de porta a fotomáscara da Figura 14. Os dígitos têm uma largura de $10 \text{ } \mu\text{m}$ e um comprimento de $3000 \text{ } \mu\text{m}$. A fotomáscara dos OTFTs possui 8 transistores com comprimentos de canal L_D de 4,6,8,10,12,14,16, 20 μm e larguras de canal W_D de 298396, 298594, 298792, 298990, 299188, 299386, 299584 e 299980 μm , respectivamente. Também possui 4 pares de capacitores C1, C2, C3 e C4 com áreas de 4 mm^2 , 1 mm^2 , 0.25 mm^2 , 0.0625 mm^2 respectivamente, para a caracterização do dielétrico através de curvas C-V. Nos transistores interdigitados a

área do *pad* é de $1426,5 \times 1426,5 \mu\text{m}^2$ e nos capacitores C1, C2 e C3–C4 é de 500×500 , 250×250 e $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ respectivamente.

Figura 11: Fotomáscara 1 do *lay-out* dos capacitores. **Fonte:** Cabrera García, Dennis e Eirez Izquierdo, J. E. (2019)

Figura 12: Fotomáscara 2 do *lay-out* dos capacitores. **Fonte:** Cabrera García, Dennis e Eirez Izquierdo, J. E. (2019)

Figura 13: Fotomáscara utilizada na fotolitografia para a definição dos eletrodos de fonte e dreno dos OTFTs. **Fonte:** Eirez Izquierdo, J. E. (2017)

Figura 14: Fotomáscara utilizada para a definição dos eletrodos de porta dos OTFTs. **Fonte:** Eirez Izquierdo, J. E. (2017)

3.4.3. Fotolitografia e corrosão para obtenção das geometrias desejadas

A fotogravação é iniciada com a limpeza padrão para remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos na superfície do metal depositado. Foi feito o processo de fotolitografia com a máscara de fonte e dreno (Figura 13). Inicia-se pela decapagem de Au, seguida pela decapagem do Ni:Cr. Após a obtenção dos eletrodos, as amostras foram inspecionada no microscópio ótico, para verificação da existência

de curto-circuito entre os eletrodos ou se ocorreu sobre decapagem (*over etching*) ou decapagem incompleta (*under etching*).

3.5. Procedimentos/métodos de deposição do filme semicondutor

3.5.1. Preparação da solução

Inicialmente foi feita a pesagem do semicondutor *poly(2,5-bis(3-tetradecylthiophen-2-yl)thieno[3,2-b]thiophene)* (PBTTC14) dentro da câmara de luvas em uma balança digital. Em seguida foi feita a adição do solvente diclorobenzeno (1,2-*dichlorobenzene* – DCB) na quantidade determinada pelo cálculo das concentrações. Após ter misturado as substâncias, foi feita a agitação da solução na placa de aquecimento com uma barra metálica dentro do frasco.

3.5.2. Limpeza dos substratos

Os substratos foram limpos conforme o procedimento descrito no item 3.1.2.

3.5.3. Deposição do filme semicondutor por centrifugação

Os filmes semicondutores foram depositados através de dois equipamentos: o primeiro foi o equipamento de deposição por centrifugação *P-6700 SPIN COATER, SPECIALTY COATING SYSTEMS Inc.*, da sala limpa do LME-EPUSP e o segundo foi o *WS-650SZ-6NPP/LITE/OND da Laurell Technologies Corporation*, dentro da câmara de luvas do laboratório do GEM. As velocidades de rotação testadas variaram de 600 a 3000 rpm com um passo de 600 rpm, totalizando cinco rotações diferentes. Todas as deposições duraram 60 segundos, com rampa de 2,5 segundos no início e fim do processo. As soluções foram depositadas utilizando um pipetador calibrado (volume de 450 µL) de modo a cobrir toda a superfície do substrato.

3.5.4. Tratamento térmico do filme depositado

Neste estudo, o filme depositado foi seco na placa de aquecimento mantida a 150°C durante 20 min dentro da câmara de luvas em ambiente de nitrogênio (estas amostras foram denominadas H150N neste estudo). O aquecimento das amostras foi

feito com um choque térmico , ou seja, colocando-as somente após a placa de aquecimento atingir a temperatura desejada.

3.6. Caracterização elétrica dos dispositivos fabricados

O estudo elétrico dos dispositivos obtidos foi realizado no sistema de caracterização presente no laboratório do GEM, o qual está constituído por uma caixa preta com um dispositivo ótico para o posicionamento por micro-manipuladores (Figura 15.b) e o analisador de parâmetros semicondutores B1500A da *Keysight*. (Figura 15.a) Este sistema de caracterização permite o levantamento das características de corrente-voltagem (I-V) e capacitância-voltagem (C-V), entre outros.

A caracterização foi realizada no escuro, mediante micro pontas associadas aos micro manipuladores para o contato com os eletrodos de fonte, dreno e porta do dispositivo. As amostras foram fixadas no suporte para amostras mediante vácuo, à temperatura (29 °C) e pressão (1 atm) ambientes (Figura 15). Também foi feita a caracterização dos transistores em atmosfera inerte (dentro da câmara de luvas) através de um dispositivo fabricado na impressora 3D do GEM e que faz o posicionamento automático de contatos em todos os dispositivos do substrato (Figura 16).

Figura 15: Sistema de caracterização de dispositivos eletrônicos. **Fonte:** Cabrera García, Dennis (2020)

Figura 16: Dispositivo utilizado para o posicionamento dos contatos para a caracterização dos OTFTs dentro da câmara de luvas. **Fonte:** Eirez Izquierdo, J. E. (2019)

3.6.1. Medidas C-V nos capacitores MIM e MIS fabricados

Para fazer as medições de capacitância nos capacitores metal-isolante-metal (MIM) e metal-isolante-semicondutor (MIS) foi utilizado o módulo C-V da *Keysight*, acoplado ao analisador de parâmetros semicondutores *B1500A* da *Keysight* (Figura 15.a) onde obteve-se as curvas C-V a uma frequência fixa. Para a realização das caracterizações dos capacitores foi utilizada uma frequência fixa de 1KHz, com um intervalo de tensão de -1V até 1V.

Os dados obtidos foram tratados no software *Origin*© 2019. Uma vez obtida a capacitância utilizou-se a fórmula (9) para obter o valor da constante dielétrica (k) do isolante orgânico:

$$C = \frac{k\epsilon_0 A}{d} \quad (9)$$

Onde:

k – constante dielétrica

ϵ_0 – permissividade do vácuo ($\sim 8,85 \times 10^{-14}$ F/cm)

A – área do capacitor MIM ou MIS (cm^2)

d – espessura do filme (nm)

3.6.2. Extração dos parâmetros elétricos dos OTFTs

A caracterização elétrica dos OTFTs consistiu na obtenção de parâmetros como: a tensão de limiar (V_T), a relação entre as correntes I_{ON} e I_{OFF} , a mobilidade dos portadores (μ) e a inclinação da região de sublimiar (SS). Estes parâmetros podem ser afetados por diversos fatores, como a morfologia do semicondutor e do dielétrico, a estrutura de fabricação utilizada, a geometria do dispositivo, a interface semicondutor/dielétrico, etc.

A tensão de limiar é obtida através da segunda derivada da curva $I_{DS} \times V_{GS}$. Para isso é observado o pico máximo ou mínimo (dependendo se o semicondutor é tipo n ou p respectivamente) desta curva [46].

Para o cálculo da mobilidade dos portadores na região triodo é utilizado o método do valor máximo da transcondutância $g_{m,máx}$, onde o valor da mobilidade é extraído do gráfico de g_m vs. V_{GS} , para um V_{DS} baixo. Sendo [46]:

$$\frac{\partial I_{DS}}{\partial V_{GS}} = g_m = \mu_{tri} * C_{ox} * \frac{W}{L} \quad (10)$$

Onde:

C_{ox} – Capacitância do dielétrico de porta por unidade de área (F/cm²)

W – Largura do canal (μm)

L – Comprimento do canal (μm)

μ_{tri} – Mobilidade dos portadores na região triodo (cm²/Vs)

Para o cálculo da mobilidade dos portadores na região de saturação é necessário calcular a inclinação da curva (*slope*), utilizando o método de ajuste linear no gráfico da “raiz quadrada de I_{DS} vs. V_{GS} ” e da fórmula $\partial \text{sqrt}(I_{DS}) / \partial V_{GS}$, com um valor de V_{DS} alto para garantir que o transistor esteja em saturação [46].

$$\frac{\partial \sqrt{I_{DS}}}{\partial V_{GS}} = S = \sqrt{\frac{1}{2} \mu_{sat} C_{ox} \frac{W}{L}} \quad (11)$$

$$S^2 = \frac{1}{2} \mu_{sat} C_{ox} \frac{W}{L} \quad (12)$$

$$\mu_{sat} = \frac{2 * \text{slope}^2}{W/L * C_{ox}} \quad (13)$$

A relação da corrente no modo de acumulação para o modo de depleção é denominada como a relação $I_{ON/OFF}$. Para a obtenção desta relação extrai-se o maior valor da corrente (I_{ON}) da curva $I_{DS} \times V_{GS}$, na região de saturação, e o valor mais baixo de corrente (I_{OFF}) na região de corte. A divisão de I_{ON} por I_{OFF} fornece a relação $I_{ON/OFF}$. [46].

Para a obtenção da inclinação da região de sublimar (SS) é utilizado o método do inverso da inclinação no gráfico de $\log_{10} |I_{DS}|$ vs. V_{GS} . Para isso é tomado um valor de V_{DS} alto para garantir que o transistor esteja em saturação [46].

$$SS = \frac{\partial V_{GS}}{\partial (\log_{10} |I_{DS}|)} \quad (14)$$

Uma vez obtidos todos os parâmetros elétricos dentro da câmara de luvas e fora dela, em condições ambientes, faz-se uma comparação dos resultados para identificar modificações nos parâmetros de processamento que possibilitem a melhora do desempenho elétrico dos dispositivos.

4. Análise e discussão dos resultados parciais

A partir dos diferentes experimentos realizados foram obtidos os dados apresentados neste capítulo. Na Tabela 1 são apresentados os parâmetros de fabricação dos filmes utilizados para o estudo das características morfológicas dos isolantes orgânicos, assim como a fabricação dos dispositivos elétricos.

Tabela 1: Dados de fabricação dos filmes para o estudo dos isolantes orgânicos

Substrato	Polímeros	Proporção	Solvente	Solução	Deposição	Trat. térmico
	relação			Peso em PGMEA (%)	rpm / 60 s	T (°C) / t (min)
Vidro e Silício	PMMA A6	1:0	PGMEA	1, 16, 35	1000, 1750, 2500, 3250 e 4000	100 / 10 175 / 120
Vidro e Silício	PVP	1:0	PGMEA	16, 35	1000, 1750, 2500, 3250 e 4000	100 / 10 175 / 120
Vidro e Silício	PMMA:PMF	1:1 e 1:5	PGMEA	16, 35	1000, 1750, 2500, 3250 e 4000	100 / 10 175 / 120
Vidro e Silício	PVP:PMF	1:1 e 1:5	PGMEA	16, 35	1000, 1750, 2500, 3250 e 4000	100 / 10 175 / 120

4.1. Análise da espessura em função da frequência de rotação

A Figura 17 apresenta o comportamento da espessura dos filmes dielétricos, depositados por centrifugação sobre substratos de vidro, para diferentes velocidades de rotação, variando os parâmetros de preparação das soluções.

Figura 17: Espessura dos filmes de a) PVP e b) PMMA em função da frequência de rotação

Fonte: Cabrera García, Dennis (2020)

Fazendo uma análise dos dados apresentados na Figura 17 a), pode-se observar como os filmes de PVP reticulados apresentam uma espessura menor que os filmes de PVP sem reticulação. Também mantendo a concentração com 16 % de peso em PGMEA, observa-se que ao aumentar a proporção de PMF na solução, o filme fica mais fino. Pelo qual é comprovado que após a reticulação as moléculas de PVP tendem a aproximar-se e consequentemente, o filme fica mais compacto e denso [57].

Observando os filmes de PMMA (Figura 17 b)) uma vez dissolvido o PMMA A6 com 1 % de peso em PGMEA, obtém-se espessuras menores com a mesma massa. O filme de PMMA em anisol a 6 % mostra uma tendência a saturar sua espessura a partir de uma velocidade de rotação de 2500 rpm. Apesar de possuir uma massa bem menor, sua espessura é maior que a dos filmes reticulados. Isso pode ser devido à viscosidade da solução, que não foi dissolvida em PGMEA.

Para os filmes de PVP:PMF 1:1 com 16 % de peso em PGMEA foram obtidas espessuras de 1335, 920, 780, 690 e 644 nm para uma velocidade de rotação de 1000, 1750, 2500, 3250 e 4000 rpm respectivamente. No entanto, para os filmes de PVP:PMF 1:5 com 16 % de peso em PGMEA mantendo a massa de PMF e diminuindo em 4 vezes a de PVP (para garantir a proporção 1:5), foram obtidas espessuras mais finas como 333, 258, 202, 177 e 199 nm. Portanto, foi constatado que para velocidades de rotação maiores de 3250 rpm, a espessura dos filmes variam em menor escala e tendem a saturar. Além disso observa-se que ao diminuir a massa de PVP na solução, mantendo a concentração mássica em PGMEA (obtida diminuindo seu volume de 3 ml para 2 ml), a espessura do filme diminui na mesma proporção e vice-versa.

A espessura dos filmes de PMMA:PMF 1:5 com 16 % de peso em PGMEA, para velocidades de rotação de 1000 até 4000 rpm, vão de 356 até 185 nm, diminuindo pela metade com respeito aos filmes de PMMA:PMF 1:1 (736 até 374 nm), com a mesma concentração mássica em PGMEA. Esse resultado foi alcançado diminuindo a massa do isolante em reticulação com o PMF de 321 até 75,5 mg e o volume de PGMEA de 3 até 2 ml, garantindo uma proporção de 1:5. A diminuição não proporcional da massa do isolante na solução (diminuiu em 4 vezes seu valor) com a espessura do filme obtido, pode ser devido a que o filme ficou mais compacto por causa da maior massa de PMF na solução. Este é um fato que evidencia a reticulação.

Os filmes reticulados com proporção de 1:5 com 35 % de peso em PGMEA mostram uma espessura maior que todos os outros filmes, devido ao aumento da massa dos isolantes na solução. Os filmes de PVP:PMF 1:5 com 35 % de peso em PGMEA mostram espessuras de 3604, 2505, 2112, 2017 e 1638 nm para velocidades de rotação de 1000, 1750, 2500, 3250 e 4000 rpm. Em comparação, os filmes de PMMA:PMF 1:5 com 35 % de peso em PGMEA mostram espessuras de 2900, 1618, 1056, 952 e 604 para as mesmas respectivas frequências de rotação mencionadas anteriormente

4.2. Estudo da corrosão por plasma de oxigênio

Este experimento foi realizado expondo os filmes ao plasma de oxigênio em intervalos de 1 e 2 minutos, levando em consideração suas respectivas espessuras. Os filmes expostos em intervalos de 1 min eram aqueles com espessuras inferiores a 700 nm e, aos intervalos de 2 minutos, aqueles cuja espessura era maior que 700 nm. Este experimento foi feito para obter a taxa de corrosão da espessura de cada filme, a fim de saber se os filmes eram capazes de suportar os processos de fabricação dos transistores, aos quais estes filmes seriam submetidos. Uma vez conhecida a taxa de corrosão da espessura, ela será levada em consideração na fabricação dos transistores. Por exemplo, se um filme tem uma taxa de corrosão de 50 nm / min, e um tratamento de superfície de 2 minutos deve ser realizado para melhorar sua adesão aos eletrodos, esse filme deve ter uma espessura de 100 nm acima do necessário e suficiente para um bom desempenho elétrico do dispositivo.

Figura 18: Corrosão da espessura dos filmes por plasma de oxigênio

Fonte: Cabrera García, Dennis (2020)

Tabela 2: Taxa de corrosão no plasma dos filmes fabricados

Filme dielétrico	Espessura (nm)	Taxa de corrosão da espessura cada 2 minutos (nm)	Desvio padrão (nm)
PVP:PMF 1:0	1430	115.92	1.31
PMMA:PMF 1:0	1302	159.68	1.03
PVP:PMF 1:1	1291	83.43	3.00
PVP:PMF 1:5	333	83.00	6.15
PMMA:PMF 1:1	705	91.87	17.63
PMMA:PMF 1:5	305	70.67	3.31

Analisando os resultados mostrados na Figura 18 e resumidos na Tabela 2, fazendo uma comparação entre os filmes de PVP e PMMA, foi necessário ressaltar que o primeiro mostra-se mais resistente ao plasma de oxigênio. Além disso estes filmes sofreram uma corrosão maior que os filmes reticulados, resultado esperado em comparação no qual existe a reticulação. Porém os filmes de PMMA:PMF na

proporção 1:5 mostram um grau de resistência maior, e, portanto, são os filmes que apresentaram os melhores resultados.

4.3. Degradação da espessura por solvente orgânico

Este estudo tem o intuito de monitorar o que ocorre na espessura dos filmes dielétricos, quando forem depositados diferentes solventes orgânicos sobre eles. Os solventes foram aplicados sem aquecimento e aquecidos por 10 minutos antes de serem aplicados aos filmes. Estes solventes foram escolhidos por serem utilizados para diluir os polímeros semicondutores que são depositados em cima do dielétrico. Os resultados estão apresentados nas Figura 19 e Figura 20.

Figura 19: Reação dos filmes de PVP:PMF 1:1 com 16 % de peso em PGMEA, em diferentes solventes com e sem aquecimento. **Fonte:** Cabrera García, Dennis (2020)

Os filmes de PVP:PMF 1:1 com 16 % de peso em PGMEA sofreram uma diminuição de sua espessura ao serem aplicados sobre eles os solventes DCB, CB e TOL. Mas quando foi aplicado o CF, o filme sofreu um inchamento (aumento da

espessura do filme). Entretanto, ao analisar o que ocorre ao depositar os solventes aquecidos, verifica-se que os filmes incharam com DCB, TOL e CF e diminuíram sua espessura com CB. Mas em ambos os casos as margens de erros foram tão grandes que não se pode dizer que ocorre uma variação na espessura do filme. Considerando todos os resultados, não há o que invalide o uso de PVP na fabricação de OTFTs com estrutura *bottom-gate/bottom-contact*.

Figura 20: Reação de filme de PMMA:PMF 1:1 com 16 % de peso em PGMEA, em diferentes solventes com e sem aquecimento. **Fonte:** Cabrera García, Dennis (2020)

Os filmes de PMMA:PMF 1:1 com 16 % de peso em PGMEA, apresentam um comportamento similar, considerando a variação de sua espessura diante da aplicação de solventes não aquecidos. Mas quando o TOL e o CF são aquecidos, o filme é quase completamente removido (a espessura do filme diminui consideravelmente). Portanto o filme de PMMA:PMF 1:1 oferece ótimos resultados somente se utilizado com DCB e CB durante a fabricação de OTFTs com estrutura

bottom-gate/bottom-contact. Para o uso dos solventes TOL e CF necessita-se de mais testes.

4.4. Análise da rugosidade mediante Microscopia de Força Atômica

Para analisar a morfologia e obter os valores de rugosidade da superfície RMS dos filmes fabricados, foi feito a análise de microscopia de força atômica (AFM). A finalidade deste estudo é comparar com a literatura os valores de rugosidade da superfície dos filmes obtidos, a qual está muito interligada ao comportamento dos parâmetros elétricos dos OTFTs. Para o melhor desempenho dos OTFTs, procura-se fabricar filmes com baixa rugosidade, de modo a melhorar a interface entre um filme e outro, por exemplo, numa interface isolante/semicondutor. Já na utilização dos OTFTs como sensores é conveniente uma alta rugosidade para aumentar a área de contato do filme com o analito, já que o isolante é a face exposta para interagir com o meio [53-55].

Este estudo foi iniciado analisando os filmes de PVP:PMF 1:0, PVP:PMF 1:1 e PVP:PMF 1:5 (Figura 21) todos depositados a uma velocidade de rotação de 1000 rpm.

PVP:PMF 1:0 ; 6,4 % em PGMEA ; 381 nm

(a)

PVP:PMF 1:1 ; 16 % em PGMEA ; 1053 nm

(b)

PVP:PMF 1:5 ; 16 % em PGMEA ; 459 nm

(c)

Figura 21: Imagem de AFM do filme PVP:PMF nas proporções a) 1:0, b) 1:1 e c) 1:5

Fonte: Cabrera García, Dennis (2020)

A rugosidade obtida para os filmes de PVP:PMF 1:0, 1:1 e 1:5 foi de 0,37 nm,, 0,36 nm e 0,41 nm respectivamente. Pode-se observar que este filme quase não sofre variação depois da reticulação, o que já foi comprovado na literatura [55]. Esses valores de rugosidade são adequados para aplicações em OTFTs [23].

Na Figura 22 observa-se o filme de PMMA:PMF 1:1 através de uma medida de AFM. Ele foi fabricado para comparar o seu comportamento com o PVP sob a ação do agente reticulante PMF. O resultado mostra que a superfície do PMMA é bem diferente daquela obtida com o PVP.

Figura 22: Imagem de AFM do filme PMMA:PMF 1:1 com 16 % de peso em PGMEA (5 μm x 5 μm). **Fonte:** Cabrera García, Dennis (2020)

O valor RMS da rugosidade da superfície observada na Figura 22 é de 6,73 nm, mais de 10 vezes maior do que os filmes de PVP, o que é considerada uma superfície muito rugosa. Foi atribuído o resultado obtido à velocidade de rotação utilizada na deposição do filme (1000 rpm). Para melhorar a superfície do filme é recomendado utilizar uma velocidade de rotação maior, que segundo a literatura é cerca de 3000 rpm [23].

4.5. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

A análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi realizado com o objetivo de identificar a reticulação nas diversas proporções de preparação das soluções de PVP e PMMA com o agente reticulante PMF. Para isso buscou-se na literatura quais eram as características que identificavam a reticulação neste tipo de soluções.

Figura 23: Espectro FTIR dos filmes finos de a) PVP:PMF e b) PMMA:PMF em proporções 1:0, 1:1 e 1:5. **Fonte:** Cabrera García, Dennis (2020)

Na Figura 23 a) podem-se observar, para o filme de PVP, a existência de bandas características deste material em 810 cm^{-1} , devido a vibrações de estiramento fora do plano de C-H [70]. Também encontram-se bandas na faixa de comprimento de onda de $1180\text{-}1260\text{ cm}^{-1}$ por causa de vibrações de estiramento C-C-O fora de fase e modo de dobramento no plano de O-H do grupo fenol [61]. Outra banda em 1515 cm^{-1} está relacionada a vibrações de dobramento C-O, assim como as bandas em 2960 e $3200\text{-}3550\text{ cm}^{-1}$ por vibrações de estiramento de grupos C-H e O-H respectivamente [70].

Estas bandas, uma vez adicionado o PMF na solução com o PVP, começam a decrescer e em alguns casos desaparecer. São exceções a banda em 810 cm^{-1} a qual também está ligada a vibrações de dobramento fora do plano do anel de triazina [60] e a banda de 1481 cm^{-1} atribuída a grupos CH_2 e CH_3 [60], presentes no PMF. Uma forte presença de bandas em 1072 cm^{-1} começa a aparecer conforme aumenta a proporção de PMF na solução, devido a novas ligações C-O-C em modo de estiramento fora de fase [60] [71]. Além disso observam-se bandas em 1372 cm^{-1} (grupos C-N) [72] e 1558 cm^{-1} (ligações C-N atadas ao anel de triazina) [60], as quais são mais visíveis na maior proporção de PMF (PVP:PMF 1:5). O comportamento destas bandas e o surgimento de novas devido à adição e aumento de PMF é um indicativo de reticulação nos filmes [55, 58].

Para o caso das soluções do dielétrico PMMA com o PMF (Figura 23 b)), foi feita a identificação da reticulação mediante a pesquisa na literatura dos picos vibracionais característicos do filme PMMA e a observação de aparecimento de novas bandas ou diminuição de alguns deles. Também foram observadas as mudanças na estrutura química do filme PMMA:PMF nas proporções de 1:1 e 1:5, para conseguir identificar novas ligações. Os filmes de PMMA apresentam bandas em 1728 cm^{-1} e 2960 cm^{-1} por vibrações de estiramento de C=O e vibrações de estiramento O-CH_3 assim como vibrações assimétricas de C-CH_3 , respectivamente [59]. Observa-se um aumento crescente, após a adição do PMF, das bandas em 1372 cm^{-1} , 1558 cm^{-1} e 1072 cm^{-1} , atribuído aos grupos C-N [60, 72] e C-O-C [60, 71] respectivamente. Outra banda que experimenta um aumento à medida que aumenta a proporção de PMF é a de 1515 cm^{-1} devido a novas vibrações de dobramento C-O que aparecem [70]. Pelo qual podemos chegar à mesma conclusão de que ocorre o mesmo que para os filmes de PVP reticulados. Ou seja, é possível identificar a reticulação nos filmes de PMMA após a adição de PMF [55,58].

O pico de absorção em 2360 cm^{-1} , presentes nos filmes de PVP e PMMA, é devido à presença de dióxido de carbono (CO_2) no ambiente de medição.

4.6. Espectroscopia Raman

Nesta caracterização a espectroscopia Raman foi utilizada para confirmar a existência da reticulação nas blendas dos isolantes com o PMF. No espectro RAMAN dos filmes foram identificadas as bandas características de cada um deles (Figura 24 e Figura 25). Para ajudar na análise foi elaborada uma tabela resumo com as bandas Raman (Tabela 3 e Tabela 4), sua intensidade e a identificação das diferentes ligações que se formam uma vez reticulados os isolantes com o PMF. A linha de base de todos os espectros foi corrigida no *Origin*© 2019. Em seguida, os espectros foram suavizados pelo método *Savitsky'Golay* em 8 pontos (polinômio 2). Não foram levados em conta picos menores de 500 cm^{-1} .

Figura 24: Espectro Raman dos filmes finos de a) PVP:PMF e b) PMMA:PMF em proporções 1:0, 1:1 e 1:5. **Fonte:** Cabrera García, Dennis (2020)

Na Figura 24 a) os filmes de PVP mostram bandas características em 840 e 1614 cm^{-1} , devido a deformações C-H fora do plano e ligações C-C no grupo fenil respectivamente.

Com a adição de PMF, é de grande importância mencionar o incremento na intensidade dos picos na região de 1265 e 1452 cm^{-1} , devido às ligações C-O-C e C-N que surgem [60, 62, 64], assim como na banda de 1614 cm^{-1} por novas ligações C-

N [60]. Estes fatos evidenciam a reticulação já comprovada pela espectroscopia FTIR. Também aparecem picos na região de 676 e 980 cm^{-1} , que correspondem ao anel de triazina presente no PMF [61, 63], além da banda em 1553 cm^{-1} devido à contração da ligação C-N diretamente ligada ao anel de triazina [60, 61]. Considerando o fato de filmes baseados em PVP serem higroscópicos [25], as bandas entre 3.200 e 3.400 cm^{-1} podem estar relacionados à presença de moléculas de água durante a aquisição de dados [74, 75, 76].

Figura 25: Espectro Raman do filme fino de PMF. **Fonte:** Cabrera García, Dennis (2020)

Tabela 3: Atribuição das bandas Raman dos filmes de PVP:PMF

Raman (cm ⁻¹)	Intensidade	Atribuição	Referência
644	fr	Θ	[61, 62]
676	fr	<i>def. triazine ring</i>	[63]
842	mf	<i>o.p. δ(CH)</i>	[61, 62]
980	mf	<i>def. triazine ring</i>	[63]
1100	m	<i>N-C-O-C str.-contr.-str.+ NH bend + semi str.</i>	[60, 61]
1186	fr	<i>i.p. δ(CH)</i>	[61, 62]
1202	fr	<i>i.p. δ(CH)</i>	[61, 62]
1265	f	<i>o.ph. ν(C-C-O)</i>	[61, 62]
1340	m	<i>o.ph. ν(C-C-O)</i>	[61]
1452	mf	<i>δ(CH₂), Exo C-N str.+NH bend+CH₃ i-ph. bend</i>	[61, 62]
1553	fr	<i>Ring str. triazine</i>	[61]
1614	mf	<i>arom. ν(C-C), Exo. C-N i-ph. str.</i>	[62]
2854	f	<i>V_s(CH₂)</i>	[62]
2901	m	<i>tert. ν(C-C)</i>	[62]
2942	m	<i>CH₂ and CH₃, o-ph. str. in opposite direction, asym. to C-O-C pl.</i>	
3019	m	<i>arom. ν(C-C)</i>	[62]
3055	m	<i>arom. ν(C-C)</i>	[62]
3203	m	Presença de água	[74, 75, 76]
3268	m	Presença de água	[74, 75, 76]
3348	m	Presença de água	[74, 75, 76]
3373	m	Presença de água	[74, 75, 76]
3436	m	Presença de água	[74, 75, 76]

Legenda:

Intensidade – ab (aguda aberta), mfr (muito fraco), fr (fraco), m (media), f (forte), mf (muito forte).

Atribuição – ρ (vibrações de balanço), ν (vibração de estiramento), ν_s (vibração de estiramento simétrica), ν_{as} (vibração de estiramento antissimétrica), δ (vibração de deformação), δ_s (vibração de deformação simétrica), δ_{as} (vibração de deformação antissimétrica), θ (vibração do anel) *def.* (deformação), *iso.* (isostático), *o.p.* (vibração fora do plano), *o.ph.* (vibração fora de fase), *syn.* (sindiotático), *tert.* (terciário), *i.p.* (vibração no plano), *i-ph* (vibração em fase), *str.* (estiramento), *pl.* (plano), *arom.* (aromático), *Exo C-N* (a ligação C-N diretamente ligada ao anel)

Analisando a Figura 24 b), confirma-se a reticulação o dielétrico orgânico PMMA pela espectroscopia RAMAN [64]. A Tabela 4 identifica as ligações presentes no dielétrico reticulado.

Tabela 4: Atribuição das bandas Raman nos filmes de PMMA:PMF

Raman (cm ⁻¹)	Intensidade	Atribuição	Referência
558	fr	$\delta(\text{C-C-C})$ <i>syn.</i>	[62]
603	m	$\nu(\text{C-(C=O)-O})$	[62]
676	fr	<i>def. triazine ring</i>	[63]
814	f	$\nu_s(\text{C-O-C})$ <i>syn.</i>	[62]
919	fr	C-O-C <i>i-ph. str.+semi str.</i>	[60]
980	mf	<i>def. triazine ring</i>	[63]
1100	m	N-C-O-C <i>str.-contr.-str.+ NH bend + semi str.</i>	[60, 61]
1126	m	$\nu(\text{C-C})$ <i>iso., syn.</i>	[62]
1169	fr	$\nu_{as}(\text{C-O-C})$	[62]
1374	mfr	$\tau(\text{CH}_2)$, $\omega(\text{CH}_2)$ <i>iso., syn.</i>	[62]
1456	m	$\delta_{as}(\text{CH})$, $\text{Exo C-N str.+NH bend+CH}_3$ <i>i-ph. Bend</i>	[60, 62]
1562	fr	<i>Ring str. Triazine</i>	[61]
1733	fr	$\nu(\text{C=O})$	[62]
2953	f	$\nu_{as}(\text{CH}_2)$, $\nu_s(\text{O-CH}_3)$ <i>iso., syn.</i> , <i>o-ph. stretch in opposite direction, asym. to C-O-C pl</i>	[60, 62]
3002	m	$\nu_{as}(\text{C-CH}_3)$, <i>iso., syn.</i>	[62]
3414	fr	Presença de água	[74, 75, 76]
3493	fr	Presença de água	[74, 75, 76]

Analisando os dados mostrados na Tabela 4 e Figura 24 b) pode-se ressaltar a presença de bandas características de PMMA, como 603 cm⁻¹ por deformações de C-(C=O)-O, 993 e 1113 cm⁻¹ devido a ligações O-CH₃, 1456 cm⁻¹ por grupos C-H e 1729 cm⁻¹ por ligações C=O atados a moléculas de hidrogênio. A posterior incorporação de PMF na solução, provoca a eliminação da banda Raman na região de 1113 cm⁻¹, a qual constituía ligações O-CH₃ e foram substituídas por ligações N-C-O-C, C-C e C-O-C na região de 1100 até 1169 cm⁻¹. Também aparecem bandas características do PMF como 676, 980 e 1562 cm⁻¹ atribuídas ao anel de triazina. O surgimento de novos picos vibracionais e a formação de novas ligações foi atribuído à existência de reticulação entre estas substâncias.

Os filmes reticulados em proporção 1:5 com concentração mássica de 35 % em PGMEA foram analisados mediante espectroscopia Raman para ver o que acontecia na morfologia do filme. Os picos vibracionais, previamente identificados para cada filme, ganham em intensidade com esta proporção e concentração, sendo viável a fabricação já que está garantida a reticulação. Porém, ainda é preciso analisar os resultados elétricos dos dispositivos fabricados com estes parâmetros para chegar a conclusão definitiva.

4.7. Análise de capacitância, densidade de corrente e constante dielétrica

Para conhecer melhor o comportamento elétrico de dispositivos orgânicos com os dielétricos PVP e PMMA em reticulação com o PMF, foram fabricados capacitores MIM. Os parâmetros analisados neste estudo foram a capacitância, a corrente de fuga e a constante dielétrica. Com isto visou-se melhorar a qualidade dielétrica dos filmes finos a fim de utilizá-los em OTFTs.

Nos gráficos apresentados neste item do trabalho são mostrados os valores de capacitância por unidade de área nos capacitores com os filmes dielétricos com diferentes espessuras, composição e quantidade de reticulador.

Figura 26: Densidade de capacitância por unidade de área do filme dielétrico PVP:PMF 1:1 com 16 % de peso em PGMEA, depositado a 1000 rpm com 691 nm de espessura. **Fonte:** Cabrera García, Dennis (2020)

Figura 27: Densidade de capacitância por unidade de área do filme dielétrico PVP:PMF 1:1 com 16 % de peso em PGMEA, depositado a 4000 rpm com 342 nm de espessura. **Fonte:** Cabrera García, Dennis (2020)

Analisando as Figura 26 e Figura 27 se observa como existe uma diferença no comportamento da densidade de capacitância obtida nos capacitores fabricados. Pela Figura 26 verifica-se que os capacitores de maior área mostram uma dispersão maior. Isso pode ser devido ao fato de que um filme depositado a uma velocidade de 1000 rpm (comparativamente mais lenta) apresenta mais desuniformidade na espessura. O capacitor de maior área, acaba por ser mais afetado. Tal desuniformidade pode ser diminuída aumentando a velocidade de rotação durante a deposição.

Na Figura 26 ocorre o contrário: os capacitores de menor área mostram uma maior dispersão na densidade de capacitância. Isto pode ser explicado pela maior velocidade de rotação durante a deposição (4000 rpm). Com uma velocidade de rotação maior, o filme fica mais fino (342 nm) ocasionando maior sensibilidade à uniformidade da espessura dos filmes nos processos de fabricação, afetando mais os

capacitores de menor área. Portanto, é possível selecionar uma velocidade de deposição do filme entre 1000 e 4000 rpm que possa corrigir essa dispersão observada nos gráficos.

As figuras 28 e 29 apresentam a variação da densidade de capacitância para diferentes espessuras de PVP:PMF 1:5 que evidenciam uma menor dispersão de resultados.

Figura 28: Densidade de capacitância por unidade de área do filme dielétrico PVP:PMF 1:5 com 35 % de peso em PGMEA, com 2303 nm de espessura. **Fonte:** Cabrera García, Dennis (2020)

Figura 29: Densidade de capacitância por unidade de área do filme dielétrico PVP:PMF 1:5 com 35 % de peso em PGMEA, com 1005 nm de espessura. **Fonte:** Cabrera García, Dennis (2020)

As figuras 30 a 31 apresentam a variação da densidade de capacitância para diferentes espessuras de PMMA:PMF 1:1 em 16% de PGMEA. Estes resultados são mais estáveis e coerentes mas, precisam de mais estudos para explicar diferenças devidas predominantemente à diferença da espessura.

Figura 30: Densidade de capacitância por unidade de área do filme dielétrico PMMA:PMF 1:1 com 16 % de peso em PGMEA, com 691 nm de espessura. **Fonte:** Cabrera García, Dennis (2020)

Figura 31: Densidade de capacitância por unidade de área do filme dielétrico PMMA:PMF 1:1 com 16 % de peso em PGMEA, com 352 nm de espessura. **Fonte:** Cabrera García, Dennis (2020)

As figuras 32 e 33 apresentam a variação da densidade de capacitância para diferentes espessuras de PMMA:PMF 1:5, em 35% de PGMEA. A diferença nas espessuras são bem maiores do que as apresentadas nas figuras 30 e 31. Para a espessura maior encontra-se um comportamento ao discutido nas Figuras 26 e 27. Os dados apresentados na Figura 33 indicam uma otimização da espessura. Isto porque o comportamento em função das áreas seguem um modelo clássico para capacitores de mesmo dielétrico com área diferentes.

Figura 32: Densidade de capacitância por unidade de área do filme dielétrico PMMA:PMF 1:5 com 35 % de peso em PGMEA, com 2351 nm de espessura. **Fonte:** Cabrera García, Dennis (2020)

Figura 33: Densidade de capacitância por unidade de área do filme dielétrico PMMA:PMF 1:5 com 35 % de peso em PGMEA, com 524 nm de espessura. **Fonte:** Cabrera García, Dennis (2020)

Nos gráficos das Figuras 34 a 37 são mostrados as variações da corrente de fuga nos capacitores em função de filmes dielétricos diferentes com diferentes espessuras:

Figura 34: Corrente de fuga através do filme dielétrico PVP:PMF 1:1 com 16 % de peso em PGMEA, com 691 nm de espessura. **Fonte:** Cabrera García, Dennis (2020)

Figura 35: Corrente de fuga através do filme dielétrico PVP:PMF 1:1 com 16 % de peso em PGMEA, com 342 nm de espessura. **Fonte:** Cabrera García, Dennis (2020)

Figura 36: Corrente de fuga através do filme dielétrico PVP:PMF 1:5 com 35 % de peso em PGMEA, com 2303 nm de espessura. **Fonte:** Cabrera García, Dennis (2020)

Figura 37: Corrente de fuga através do filme dielétrico PVP:PMF 1:5 com 35 % de peso em PGMEA, com 1005 nm de espessura. **Fonte:** Cabrera García, Dennis (2020)

Os valores dos gráficos foram resumidos na Tabela 5 para ajudar na análise dos resultados:

Tabela 5: Resultados elétricos obtidos dos capacitores MIM

Estrutura	Proporção/ Peso em PGMEA/ Espessura	Densidade de Capacitância (nF/cm²)	Constante dielétrica	Densidade de corrente de fuga (nA/cm²) @ 0.2 MV/cm	Tensão de ruptura (MV/cm)
vidro/Au/PVP:PMF/Au	1:1/16 %/691 nm	6,09 ± 0,2	4,7 ± 0,3	1x10 ⁻¹ – 3x10 ³	0,11 - 0,42
vidro/Au/PVP:PMF/Au	1:1/16 %/342 nm	13,54 ± 1	5,2 ± 0,5	5x10 ⁻¹ – 1x10 ⁻³	0,26 - 0,75
vidro/Au/PVP:PMF/Au	1:5/35 %/2303 nm	2,27 ± 0,2	5,9 ± 0,7	1x10 ⁴ – 2x10 ⁵	>0,18
vidro/Au/PVP:PMF/Au	1:5/35 %/1005 nm	4,89 ± 0,2	5,6 ± 0,4	(4,7 ± 1,6)x10 ⁴	>0,44
vidro/Au/PMMA:PMF/Au	1:1/16 %/690 nm	14 - 111	11 - 86		
vidro/Au/PMMA:PMF/Au	1:1/16 %/352 nm	7,15 ± 0,6	2,8 ± 0,16		
vidro/Au/PMMA:PMF/Au	1:5/35 %/2350 nm	2,03 - 12	4 – 32		
vidro/Au/PMMA:PMF/Au	1:5/35 %/524 nm	7,1 ± 1	4,3 ± 0,6		

Os resultados obtidos mostram que os filmes de PVP:PMF apresentam melhores valores de capacitância, corrente de fuga e constante dielétrica, além de maior concordância com a literatura [55]. Observa-se uma alta constante dielétrica (4,7 até 5,2), característica dos filmes dielétricos orgânicos reticulados, devido ao efeito de rede que a reticulação cria na estrutura química do filme [52, 65]. Os filmes de PVP:PMF de proporção 1:1 apresentaram valores mais baixos de corrente de fuga com respeito aos filmes de PVP:PMF 1:5, mas isso pode ser explicado pela concentração maior de PMF nos filmes na proporção 1:5 [65, 66]. No entanto os filmes de PVP:PMF 1:5 têm tensão de ruptura maior, validando os estudos da morfologia do filme em que se demonstrou que eram mais resistentes que os de menor proporção. Os valores de densidade de capacitância encontrados na literatura variam de 2-40 nF/cm² [65] dependendo das concentrações e proporções de PVP e PMF. Esta faixa de valores engloba os valores obtidos neste trabalho, o que valida os resultados obtidos.

Com respeito aos capacitores com filmes de PMMA:PMF, os valores de corrente de fuga e tensão de ruptura não puderam ser calculados devida à dispersão nos dados obtidos nas medições. Isto pode ser justificado pela degradação da espessura do filme, como demonstrado no item 4.3. No entanto foram extraídos os valores de constante dielétrica e densidade de capacitância, apesar dos dados para as proporções 1:1 a 1000 rpm apresentarem uma grande dispersão. O valor obtido para velocidades de 4000 rpm nesta proporção são comparáveis aos observados para

filmes de PMMA reticulados na literatura [67-69]. Por outro lado, os filmes de PMMA preparados na proporção 1:5 mostraram um comportamento melhor quanto à constante dielétrica, apresentando altas constantes dielétricas, características dos filmes reticulados com PMF [67-69]. Os valores de capacitância encontrados foram entre 2 e 7 nF/cm², também comparáveis aos valores encontrados na literatura. Existem trabalhos que mostram capacitores com filmes dielétricos de PMMA reticulado de 8 nF/cm² [67]. Os filmes de PMMA reticulado apresentam maior dispersão nos seus dados elétricos para velocidades de rotação de 1000 rpm como se pode observar na Tabela 5. A literatura atesta que as características dielétricas e morfológicas do filme melhoram e tem uma dispersão menor de resultados, para velocidade de rotação maiores [23].

4.8. Extração dos parâmetros elétricos dos transistores: V_T , μ_p , I_{ON} e I_{OFF} e SS

Foi feita a extração dos parâmetros elétricos a partir das características elétricas dos transistores fabricados a temperatura (29 °C) e pressão (1 atm) ambiente, e em ambiente controlado de nitrogênio (câmara de luvas).

Nas figuras deste item são apresentadas as curvas características, de saída I_{DS} vs. V_{DS} e de transferência I_{DS} vs. V_{GS} , obtidas durante a caracterização dos OTFTs. O valor de V_{GS} variou de -10 até 10 V com um passo de 100 mV. Foi obtida a curva de transferência para valores de V_{DS} de **-0,1, -0,5, -1 e -2 V**. A curva de saída foi gerada com valores de V_{GS} de **0, -1, -2, -3, -4 e -5 V**, variando V_{DS} de -5 até 5 V.

Os OTFTs analisados nesta seção foram fabricados com filmes isolantes depositados a 2500 rpm por 60s e com o filme semicondutor depositado a 600 rpm por 60 s.

Figura 38: Curva de saída I_{DS} vs. V_{DS} dos OTFTs em ambiente inerte de N_2 .

a) PMMA:PMF 1:1, b) PMMA:PMF 1:5, c) PVP:PMF 1:5.

Fonte: Cabrera García, Dennis (2021)

Figura 39: Curva de transferência I_{DS} vs. V_{GS} dos OTFTs em ambiente inerte de N_2 .

a) PMMA:PMF 1:1, b) PMMA:PMF 1:5, c) PVP:PMF 1:5.

Fonte: Cabrera García, Dennis (2021)

Figura 40: Curva de saída I_{DS} vs. V_{DS} dos OTFTs em condições ambiente.

a) PMMA:PMF 1:1, b) PMMA:PMF 1:5, c) PVP:PMF 1:5 $L = 6 \mu\text{m}$, d) PVP:PMF 1:5 $L = 10 \mu\text{m}$.

Fonte: Cabrera García, Dennis (2021)

Figura 41: Curva de transferência I_{DS} vs. V_{GS} dos OTFTs em condições ambiente. a) PMMA:PMF 1:1, b) PMMA:PMF 1:5 c) PVP:PMF 1:1 $L = 6 \mu\text{m}$, d) PVP:PMF 1:5 $L = 10 \mu\text{m}$

Fonte: Cabrera García, Dennis (2021)

Utilizando as curvas apresentadas nas
Figura 38 a

Figura 41, foram extraídos os parâmetros elétricos mostrados na Tabela 6 e Tabela 7. Os resultados apresentados são relativos aos OTFTs com melhor desempenho entre as 20 amostras fabricadas para este estudo. Cada uma das 20 amostras contém 8 transistores com diferentes comprimentos de canal como explicado na seção 3.4.2. Das 20 amostras, 10 são com filmes de PVP:PMF 1:1 e 1:5 e as outras 10 com filmes de PMMA:PMF 1:1 e 1:5.

Para a extração dos parâmetros μ_{TRI} , V_T e SS foi utilizado um $V_{DS} = -0,1 \text{ V}$ e para μ_{SAT} e $I_{\text{ON/OFF}}$ um $V_{DS} = -2\text{V}$, com V_{GS} variando de -10 até 10 V com um passo de 100 mV.

Tabela 6: Parâmetros extraídos dos OTFTs em ambiente inerte de N_2 .

Estrutura	Proporção/ Peso em PGMEA/ Espessura	L μm	Constante dielétrica	N_2				
				μ_{TRI} $\text{cm}^2 / \text{Vs.}$	μ_{SAT} $\text{cm}^2 / \text{Vs.}$	V_T V	$I_{\text{ON/OFF}}$ A/A	SS V/decA
vidro/NiCr:Au/PVP: PMF/NiCr:Au/PBTT T-C14	1:1/16 %/780 nm	-	$4,12 \pm 1,50$	-	-	-	-	-
vidro/NiCr:Au/PVP: PMF/NiCr:Au/PBTT T-C14	1:5/16 %/356 nm	6	$7,53 \pm 1,55$	-	-	-	-	-
vidro/NiCr:Au/PVP: PMF/NiCr:Au/PBTT T-C14	1:5/16 %/356 nm	10	$7,53 \pm 1,55$	$3,64 \times 10^{-4}$	$1,86 \times 10^{-4}$	1,6	2574	-2,08
vidro/NiCr:Au/PMM A:PMF/NiCr:Au/PB TTT-C14	1:1/16 %/521 nm	6	$8,02 \pm 1,14$	$2,36 \times 10^{-5}$	$8,03 \times 10^{-5}$	-7,2	9	-5,72
vidro/NiCr:Au/PMM A:PMF/NiCr:Au/PB TTT-C14	1:5/16 %/434 nm	14	$7,18 \pm 0,61$	$3,3 \times 10^{-4}$	$2,01 \times 10^{-4}$	-1	4711	-0,99

Tabela 7: Parâmetros extraídos dos OTFTs em condições ambiente.

Estrutura	Proporção/ Peso em PGMEA/ Espessura	L μm	Constante dielétrica	Ambiente				
				μ_{TRI} $\text{cm}^2 / \text{Vs.}$	μ_{SAT} $\text{cm}^2 / \text{Vs.}$	V_T V	$I_{\text{ON/OFF}}$ A/A	SS V/decA
vidro/NiCr:Au/PVP:PMF/ NiCr:Au/PBTTT-C14	1:1/16 %/780 nm	-	$4,12 \pm 1,50$	-	-	-	-	-
vidro/NiCr:Au/PVP:PMF/ NiCr:Au/PBTTT-C14	1:5/16 %/356 nm	6	$7,53 \pm 1,55$	$1,01 \times 10^{-4}$	$3,75 \times 10^{-5}$	0,8	256	-2,80
vidro/NiCr:Au/PVP:PMF/ NiCr:Au/PBTTT-C14	1:5/16 %/356 nm	10	$7,53 \pm 1,55$	$3,32 \times 10^{-4}$	$1,03 \times 10^{-4}$	1	806	-3,25
vidro/NiCr:Au/PMMA:P MF/NiCr:Au/PBTTT-C14	1:1/16 %/521 nm	6	$8,02 \pm 1,14$	$4,30 \times 10^{-5}$	$9,90 \times 10^{-6}$	0,4	2	-2,70
vidro/NiCr:Au/PMMA:P MF/NiCr:Au/PBTTT-C14	1:5/16 %/434 nm	14	$7,18 \pm 0,61$	$1,76 \times 10^{-5}$	$3,42 \times 10^{-6}$	1,8	31	-4,12

Os valores de constante dielétrica obtidas coincidem com a literatura, assim como o aumento dela pela reticulação [67-69], além de corroborar o estudo feito na seção 4.7.

Como pode-se verificar nas figuras e tabelas mostradas anteriormente, para os filmes de PVP:PMF 1:1 não se obteve nenhum OTFTs funcional. O motivo pode ser atribuído ao dano causado durante o processo de fabricação, apesar de estar reticulado com PMF. No entanto, os OTFTs fabricados com esse filme funcionaram como capacitor MIS, de onde foi extraída a constante dielétrica mostrada nas Tabela 6 e Tabela 7.

Analisando os transistores, com filmes de PVP:PMF 1:5, medidos dentro da câmara de luvas em ambiente inerte de N_2 , foram obtidos valores de mobilidade na ordem de $10^{-4} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$, com um alto valor de $I_{\text{ON/OFF}}$ de 2574 que corresponde a uma alta constante dielétrica do isolante e uma fina camada do semicondutor (25 nm). Também foi obtido um baixo valor de V_T , principalmente devido à espessura do filme isolante (356 nm) [46, 79]. Os parâmetros elétricos dos OTFTs com estrutura *bottom-gate/bottom-contact*, sem tratamento da superfície do dielétrico, são muito semelhantes aos encontrados na literatura e representam um bom desempenho sobre substrato de vidro [77, 78]. Os valores absolutos de SS obtidos permitem a aplicação destes OTFTs como sensores, já que raramente é usado como parâmetro de sensibilidade [79]. Comparando esses resultados com os obtidos em condições

ambiente pode-se observar que a maior variação ocorre no valor de $I_{ON/OFF}$, o qual diminui em aproximadamente 69 %, devido à exposição do semiconductor ao O_2 da atmosfera. Tal exposição ocasiona uma dopagem de lacunas no semiconductor criando armadilhas que afetam a interface dielétrico/semiconductor [79].

Os OTFTs fabricados com os filmes dielétricos PMMA:PMF 1:1 e 1:5 mostram melhor desempenho quando fabricados dentro da câmara de luvas. Os transistores com dielétrico com a proporção 1:5 apresentaram a maior mobilidade, da ordem de $10^{-4} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$. A relação de correntes $I_{ON/OFF}$ também foi a mais elevada, da ordem de 4711. Os OTFTs fabricados com filmes isolante em proporção 1:1 apresentam valores muito baixos de modulação ON/OFF e mobilidade. No entanto, na aplicação como sensor, a mobilidade obtida para ambas as proporções é suficiente, podendo ser melhorada uma vez tratada a superfície do dielétrico [79]. Depois de serem expostos à atmosfera, os OTFTs de PMMA:PMF sofrem uma piora em suas características elétricas como observa-se na Tabela 7, diminuindo a mobilidade na ordem de $10^{-1} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ e a modulação em mais de 90 %. Também devido à exposição a O_2 presente na atmosfera, o V_T é afetado e alcança valores positivos [79].

5. Conclusões

Mediante os estudos realizados foi possível fabricar filmes dielétricos poliméricos reticulados com o PMF, que apresentaram boa estabilidade estrutural comparativa a outros dielétricos utilizados em nossos trabalhos. Utilizando estes resultados foi obtida uma metodologia satisfatória para a deposição destes dielétricos que permite a deposição do polímero semiconductor em estruturas *bottom-gate/bottom-contact* sem causar danos que comprometam a camada isolante. Através dos testes com o tratamento em plasma de oxigênio, foi obtido uma taxa de decapagem da espessura do filme dielétrico que permite atingir a espessura correta do filme dielétrico nos OTFTs.

Com a fabricação dos capacitores MIM foram alcançados resultados satisfatórios para a utilização de filmes de PVP:PMF em proporções 1:1 e 1:5. Estes materiais apresentaram baixos valores de corrente de fuga com tensões de ruptura e constante dielétrica elevada. Estes resultados são compatíveis com os encontrados na literatura. No entanto os filmes de PMMA:PMF 1:1 mostraram muita dispersão nos resultados, de modo que será preciso continuar estudando os parâmetros de fabricação para alcançar um bom funcionamento dos dispositivos. Comparativamente aos filmes de PMMA:PMF 1:1, depositados na proporção 1:5 apresentaram melhor comportamento elétrico, obtendo valores promissores de capacitância e constante dielétrica.

Os OTFTs que funcionaram foram obtidos com filmes isolantes depositados a 2500 rpm. Dos filmes de PMMA:PMF foram obtidos OTFTs com valores de mobilidade que permitem o uso destes como sensores. O melhor desempenho foi alcançado para os OTFTs com filmes isolantes de PMMA:PMF em proporção 1:5 com alta modulação de corrente $I_{ON/OFF}$.

Para aos OTFTs com filmes isolantes de PVP:PMF na proporção de 1:1 não se conseguiu obter OTFTs com bom funcionamento.

Os OTFTs fabricados com filmes isolantes de PVP:PMF 1:5 mostraram o melhor desempenho tanto dentro da câmara de luvas como em condições ambiente, alcançando os melhores valores de μ_{TRI} , μ_{SAT} , V_T , $I_{ON/OFF}$ e SS. Além de quase não variar seus parâmetros elétricos, mostrando maior resistência à exposição à atmosfera que os outros OTFTs com diferentes filmes dielétricos.

O melhor desempenho dos OTFTs foi obtido dentro da câmara de luvas, como era de se esperar. Os resultados obtidos mostraram um bom desempenho dos OTFTs,

validando a metodologia de fabricação de OTFTs *bottom gate / bottom contact* com os dielétricos utilizados neste trabalho, para aplicação como sensores.

6. Recomendações

Estudar a superfície do dielétrico após a deposição do filme semicondutor para encontrar possíveis defeitos que possam afetar o desempenho dos OTFTs.

Realizar tratamento da superfície na interface dielétrico/semicondutor a fim de melhorar a injeção de elétrons e por consequência, o desempenho dos OTFTs.

Utilização dos parâmetros de fabricação implementados neste trabalho para fabricar novos OTFTs e caracterizar sua resposta como sensores de gás.

Estudar a repetibilidade e reprodutibilidade dos processos de fabricação realizados neste trabalho.

Avaliar a degradação dos dispositivos em função, tanto do *stress* elétrico (mediante a polarização contínua ou alternada) quanto químico, devido respectivamente à polarização elétrica e a exposição ao ambiente contendo o analito de interesse (geosmina e 2-metilisoborneol).

7. Publicações relacionadas à dissertação

- 1- EIREZ IZQUIERDO, J. E.; CAVALLARI, M. R.; CABRERA GARCÍA, D.; MORA PASTRANA, L.; GONÇALVES HONNICKE, M. and FONSECA, F. J. Transistor de filme fino orgânico bottom gate – bottom contact para análise de qualidade da água, in Impactos das Tecnologias na Engenharia de Materiais e Metalúrgica 2, E. Atena, Editor. 2021: Brasil. p. 135-147.
- 2- GARCIA, D. C. ; IZQUIERDO, J. E. E. ; NOGUEIRA. ; Cavallari, M.R. ; FONSECA, F. J. Cross-linked poly(4-vinylphenol) in thin-film transistors for water analysis. IEEE LATIN AMERICAN ELECTRON DEVICES CONFERENCE. v. x, n. x, p. x, 2021. (Submetido, em fase de revisão).
- 3- GARCIA, D. C. ; IZQUIERDO, J. E. E. ; NOGUEIRA, V. A. M. ; OLIVEIRA, J. D. S. ; CAVALLARI, M.R. ; QUIVY, A. A. ; FONSECA, F. J. . Organic Dielectric Films for Flexible Transistors as Gas Sensors. JICS. JOURNAL OF INTEGRATED CIRCUITS AND SYSTEMS (ED. PORTUGUÊS), v. 15, p. 1-7, 2020. DOI: <https://doi.org/10.29292/jics.v15i2.170>
- 4- CAVALLARI, M. R.; IZQUIERDO, J. E. E.; GARCIA, D. C. ; FONSECA, F. J. . Desenvolvimento de um nariz eletrônico a partir de transistores orgânicos para análise de água. In: VI JORNADA PARANAENSE DE MICROELETRÔNICA (SEMICRO-PR 2020), 2020, Curitiba (PR). VI JORNADA PARANAENSE DE MICROELETRÔNICA (SEMICRO-PR 2020), 2020. v. 6. p. 1-4.
- 5- EIREZ IZQUIERDO, J. E.; DA SILVA OLIVEIRA, J. D.; MACHADO NOGUEIRA, V. A.; CABRERA GARCÍA, D.; CAVALLARI, M. R.; KYMISSIS, I. and FONSECA, F. J. Bias Stress in Organic Thin-Film Transistors Towards Low-Cost Flexible Sensors. JOURNAL OF INTEGRATED CIRCUITS AND SYSTEMS, v. x, n. x, p. x, 2020. (Submetido, em fase de revisão).
- 6- CAVALLARI, MARCO R.; IZQUIERDO, JOSE E. E. ; GARCIA, DENNIS C. ; NOGUEIRA, VINICIUS A. M. ; OLIVEIRA, JOSE D. S. ; PASTRANA, LOREN M. ; KYMISSIS, IOANNIS ; FONSECA, FERNANDO J. . Cross-linked polyvinyl phenol as dielectric for flexible bottom gate bottom contact transistors. In: 2019 34TH SYMPOSIUM ON MICROELECTRONICS TECHNOLOGY AND DEVICES (SBMICRO), 2019, Sao Paulo. v. 1. p. 1-3. DOI: 10.1109/SBMicro.2019.8919401

7-IZQUIERDO, J. E. E. ; CAVALLARI, M. R. ; GARCIA, D. C. ; NOGUEIRA, V. A. M. ; OLIVEIRA, J. D. S. ; PASTRANA, L. M. ; KYMISSIS, I. ; FONSECA, F. J. . Bottom gate polymer field effect transistor for water quality assessment. In: XVIII BRAZILIAN MRS, 2019, BALNEÁRIO CAMBORIÚ (SC). PROGRAM BOOK OF THE XVIII BRAZILIAN MRS, 2019. v. 1. p. F-15.

Referências

1. Brinkman, W.F., D.E. Haggan, and W.W. Troutman, *A history of the invention of the transistor and where it will lead us*. IEEE Journal of Solid-State Circuits, 1997. **32**(12): p. 1858-1865.
2. Shockley, W., M. Sparks, and G.K. Teal, *p- n Junction Transistors*. Physical Review, 1951. **83**(1): p. 151.
3. Dacey, G.C. and I.M. Ross, *Unipolar" field-effect" transistor*. Proceedings of the IRE, 1953. **41**(8): p. 970-979.
4. Kahng, D. *Silicon-silicon dioxide field induced surface devices*. in *the Solid State Device Research Conf., Pittsburgh, PA. June 1960*. 1960.
5. Atalla, M.M., E. Tannenbaum, and E. Scheibner, *Stabilization of silicon surfaces by thermally grown oxides*. Bell System Technical Journal, 1959. **38**(3): p. 749-783.
6. Heck, N., *ENG06631-Metalurgia Extrativa dos Metais Não-Ferrosos-I A*. 2007, UFRGS-DEMET.
7. Onmori, R.K., *Curso: Introdução aos processos de fabricação em Microeletrônica*. . Aula: Substratos Semicondutores. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP). 2007: p. Disponível em: <https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/4437686/mod_resource/content/1/PSI5761%20-%20Substratos%20semicondutores.pdf>. Acesso em: 09/11/2019.
8. Bond, W. and W. Mason, *HJ McSkimin, KM Olsen and GK Teal*. Phys. Rev, 1950. **78**: p. 176.
9. Tomaszewski, P.E., *Jan Czochralski—father of the Czochralski method*. Journal of Crystal Growth, 2002. **236**(1-3): p. 1-4.
10. Friedrich, J., *Methods for Bulk Growth of Inorganic Crystals: Crystal Growth*. 2016.
11. Hoerni, J.A. *Planar silicon diodes and transistors*. in *1960 International Electron Devices Meeting*. 1960. IEEE.
12. Arns, R.G., *The other transistor: early history of the metal-oxide semiconductor field-effect transistor*. Engineering Science & Education Journal, 1998. **7**(5).
13. Nicholson, J.W., *Etymology of 'polymers'*. Educ Chem, 1991. **28**: p. 70-71.
14. Feldman, D., *Polymer history*. Designed monomers and polymers, 2008. **11**(1): p. 1-15.
15. Chiang, C.K., et al., *Electrical conductivity in doped polyacetylene*. Physical review letters, 1977. **39**(17): p. 1098.
16. Scott, J.C., *History of conductive polymers*. Nanostructured conductive polymers, 2010: p. 1-17.
17. Mullen, K. and U. Scherf, *Organic Light-Emitting Devices*. 2006.
18. Ebisawa, F., T. Kurokawa, and S. Nara, *Electrical properties of polyacetylene/polysiloxane interface*. Journal of applied physics, 1983. **54**(6): p. 3255-3259.

19. Koezuka, H., A. Tsumura, and T. Ando, *Field-effect transistor with polythiophene thin film*. Synthetic Metals, 1987. **18**(1-3): p. 699-704.
20. Horowitz, G., et al., *A field-effect transistor based on conjugated alpha-sexithienyl*. Solid State Communications, 1989. **72**(4): p. 381-384.
21. Lu, J., et al., *Porous organic field - effect transistors for enhanced chemical sensing performances*. Advanced Functional Materials, 2017. **27**(20): p. 1700018.
22. Yu, X., et al., *High-performance field-effect transistors based on polystyrene-*b*-poly (3-hexylthiophene) diblock copolymers*. Acs Nano, 2011. **5**(5): p. 3559-3567.
23. Zanchin, V.R., *Análise do desempenho elétrico de transistores orgânicos visando a fabricação sobre substratos flexíveis*. 2013, Universidade de São Paulo.
24. Wöhrle, D. and D. Meissner, *Organic solar cells*. Advanced Materials, 1991. **3**(3): p. 129-138.
25. Lee, C., et al., *Sensitization of the photoconductivity of conducting polymers by C 60: Photoinduced electron transfer*. Physical Review B, 1993. **48**(20): p. 15425.
26. Reynolds, K., et al. *Printing of polymer transistors for flexible active matrix displays*. in IDW. 2004.
27. Chan, Y., C. Kung, and Z. Pei. *Printed RFID: technology and application*. in 2005 IEEE International Wkshp on Radio-Frequency Integration Technology: Integrated Circuits for Wideband Comm & Wireless Sensor Networks. 2005. IEEE.
28. Elkington, D., et al., *Organic thin-film transistor (OTFT)-based sensors*. Electronics, 2014. **3**(2): p. 234-254.
29. Rugar, D. and P. Hansma, *Atomic force microscopy*. Physics today, 1990. **43**(10): p. 23-30.
30. Sousa, F.D.B.d. and C.H. Scuracchio, *The use of atomic force microscopy as an important technique to analyze the dispersion of nanometric fillers and morphology in nanocomposites and polymer blends based on elastomers*. Polímeros, 2014. **24**(6): p. 661-672.
31. Unni, K.N., S. Dabos-Seignon, and J.-M. Nunzi, *Influence of the polymer dielectric characteristics on the performance of a quaterthiophene organic field-effect transistor*. Journal of materials science, 2006. **41**(6): p. 1865-1871.
32. Alawam, K., *Application of proteomics in diagnosis of ADHD, schizophrenia, major depression, and suicidal behavior*, in *Advances in protein chemistry and structural biology*. 2014, Elsevier. p. 283-315.
33. Su, C. and D.L. Suarez, *Coordination of adsorbed boron: A FTIR spectroscopic study*. Environmental science & technology, 1995. **29**(2): p. 302-311.
34. Causserand, C. and P. Aimar, *1.15—Characterization of Filtration Membranes*. Comprehensive Membrane Science and Engineering, 2010. **1**: p. 311.
35. *What is FTIR spectroscopy?* 2019 [cited 2019 02/12/2019]; Available from: <https://www.tech-faq.com/what-is-ftir-spectroscopy.html>.

36. Downes, A. and A. Elfick, *Raman Spectroscopy and Related Techniques in Biomedicine*. Sensors (Basel, Switzerland), 2010. **10**: p. 1871-89.
37. Ferraro, J.R., K. Nakamoto, and C.W. Brown, *Introductory Raman Spectroscopy*. 2003.
38. Graves, P. and D. Gardiner, *Practical raman spectroscopy*. Springer, 1989.
39. Worsfold, P.J. and E.A. Zagatto, *Spectrophotometry: Overview*. 2017.
40. Perkampus, H.-H., *UV-VIS Spectroscopy and its Applications*. 2013: Springer Science & Business Media.
41. Sobarwiki. *Schematic of UV- visible spectrophotometer*. 2013 [cited 2019 02/12/2019]; Available from: https://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:Schematic_of_UV-_visible_spectrophotometer.png.
42. Marco Roberto Cavallari, F.J.F. *OTFT: Organic Thin Film Transistor*. 2016 [cited 2019 03/12/2019]; Available from: https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/4968335/mod_resource/content/1/PSI%205100%20Aula%209%20OTFT%20v5%202016.pdf.
43. Klauk, H., *Organic thin-film transistors*. Chemical Society Reviews, 2010. **39**(7): p. 2643-2666.
44. Zhang, X., et al., *Fabrication and comparative study of top-gate and bottom-gate ZnO-TFTs with various insulator layers*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2010. **21**(7): p. 671-675.
45. Kumar, B., B.K. Kaushik, and Y.S. Negi, *Organic thin film transistors: structures, models, materials, fabrication, and applications: a review*. Polymer Reviews, 2014. **54**(1): p. 33-111.
46. Martino, J.A., M.A. Pavanello, and P.B. Verdonck, *Caracterização elétrica de tecnologia e dispositivos MOS*. 2004: Cengage Learning Editores.
47. Tsumura, A., H. Koezuka, and T. Ando, *Macromolecular electronic device: Field-effect transistor with a polythiophene thin film*. Applied Physics Letters, 1986. **49**(18): p. 1210-1212.
48. Marinov, O., et al., *Organic thin-film transistors: Part I—Compact DC modeling*. IEEE Transactions on Electron Devices, 2009. **56**(12): p. 2952-2961.
49. Ito, K., *Novel cross-linking concept of polymer network: synthesis, structure, and properties of slide-ring gels with freely movable junctions*. Polymer journal, 2007. **39**(6): p. 489-499.
50. Bhattacharya, A., J.W. Rawlins, and P. Ray, *Polymer grafting and crosslinking*. 2008: John Wiley & Sons.
51. Hussain, Y.A. and C.S. Grant, *Ibuprofen impregnation into submicron polymeric films in supercritical carbon dioxide*. The Journal of Supercritical Fluids, 2012. **71**: p. 127-135.
52. Kang, D.-H., et al., *Poly-4-vinylphenol (PVP) and poly (melamine-co-formaldehyde)(PMF)-based atomic switching device and its application to logic gate circuits with low operating voltage*. ACS applied materials & interfaces, 2017. **9**(32): p. 27073-27082.

53. Sirringhaus, H., et al., *Two-dimensional charge transport in self-organized, high-mobility conjugated polymers*. Nature, 1999. **401**(6754): p. 685-688.
54. Cheng, J.-A., et al., *Controllable carrier density of pentacene field-effect transistors using polyacrylates as gate dielectrics*. Organic electronics, 2008. **9**(6): p. 1069-1075.
55. Kim, H., et al., *An effective method to minimize the leakage current in organic thin-film transistors by using blends of various molecular weights*. Organic Electronics, 2012. **13**(7): p. 1255-1260.
56. Yang, F.-Y., et al., *High-performance poly(3-hexylthiophene) top-gate transistors incorporating TiO₂ nanocomposite dielectrics*. Organic Electronics, 2010. **11**(1): p. 81-88.
57. Cavallari, M.R., et al. *Cross-linked polyvinyl phenol as dielectric for flexible bottom gate bottom contact transistors*. in 2019 34th Symposium on Microelectronics Technology and Devices (SBMicro). 2019. IEEE.
58. Lim, S.C., et al., *Hysteresis of pentacene thin-film transistors and inverters with cross-linked poly (4-vinylphenol) gate dielectrics*. Applied physics letters, 2007. **90**(17): p. 173512.
59. Steiner, G. and C. Zimmerer, *Poly (methyl methacrylate)(PMMA)*, in *Polymer Solids and Polymer Melts—Definitions and Physical Properties I*. 2013, Springer. p. 571-582.
60. Larkin, P., et al., *Vibrational analysis of some important group frequencies of melamine derivatives containing methoxymethyl, and carbamate substituents: mechanical coupling of substituent vibrations with triazine ring modes*. Vibrational Spectroscopy, 1998. **17**(1): p. 53-72.
61. Lin-Vien, D., et al., *The handbook of infrared and Raman characteristic frequencies of organic molecules*. 1991: Elsevier.
62. Ren, Y., et al., *Two-dimensional Fourier-transform-Raman and near-infrared correlation spectroscopy studies of poly (methyl methacrylate) blends: 2. Partially miscible blends of poly (methyl methacrylate) and poly (4-vinylphenol)*. Vibrational Spectroscopy, 2000. **23**(2): p. 207-218.
63. Scheepers, M.L., et al., *Determination of free melamine content in melamine-formaldehyde resins by Raman spectroscopy*. Vibrational Spectroscopy, 1995. **9**(2): p. 139-146.
64. Arndt, K.-F. and F. Krah, *1. Classification and Chemical Structure of Polymers*, in *Polymer Solids and Polymer Melts—Definitions and Physical Properties I*. 2013, Springer. p. 5-32.
65. Singh, S. and Y. Mohapatra. *Dielectric optimization for inkjet-printed TIPS-pentacene organic thin-film transistors*. in 2014 IEEE 2nd International Conference on Emerging Electronics (ICEE). 2014. IEEE.
66. Yun, H.-J., et al., *Additive effect of poly (4-vinylphenol) gate dielectric in organic thin film transistor at low temperature process*. Journal of nanoscience and nanotechnology, 2013. **13**(5): p. 3313-3316.
67. Li, S., et al., *Low temperature cross-linked, high performance polymer gate dielectrics for solution-processed organic field-effect transistors*. Polymer Chemistry, 2015. **6**(32): p. 5884-5890.

68. Yun, Y., et al., *A cross-linked poly (methyl methacrylate) gate dielectric by ion-beam irradiation for organic thin-film transistors*. Organic Electronics, 2009. **10**(8): p. 1596-1600.
69. Jung, S., et al., *A TIPS-TPDO-tetraCN-based n-type organic field-effect transistor with a cross-linked PMMA polymer gate dielectric*. ACS applied materials & interfaces, 2016. **8**(23): p. 14701-14708.
70. Bourara, H., Hadjout, S., Benabdelghani, Z., & Etxeberria, A. (2014). *Miscibility and hydrogen bonding in blends of poly (4-vinylphenol)/poly (vinyl methyl ketone)*. Polymers, 6(11), 2752-2763.
71. Smith, R. E., Larsen, F. N., & Long, C. L. (1984). *Epoxy resin cure. II. FTIR analysis*. Journal of applied polymer science, 29(12), 3713-3726.
72. Karamancheva, I., Stefov, V., Šoptrajanov, B., Danev, G., Spasova, E., & Assa, J. (1999). *FTIR spectroscopy and FTIR microscopy of vacuum-evaporated polyimide thin films*. Vibrational spectroscopy, 19(2), 369-374.
73. Zhao, Y. C., Yu, D. L., Zhou, H. W., Tian, Y. J., & Yanagisawa, O. (2005). *Turbostratic carbon nitride prepared by pyrolysis of melamine*. Journal of materials science, 40(9-10), 2645-2647.
74. Talik, P., Moskal, P., Proniewicz, L. M., & Weselucha-Birczyńska, A. (2020). *The Raman spectroscopy approach to the study of Water – Polymer interactions in hydrated hydroxypropyl cellulose (HPC)*. Journal of Molecular Structure, 1210, 128062.
75. Ahmed, M., Singh, A. K., & Mondal, J. A. (2016). *Hydrogen-bonding and vibrational coupling of water in a hydrophobic hydration shell as observed by Raman-MCR and isotopic dilution spectroscopy*. Physical Chemistry Chemical Physics, 18(4), 2767-2775.
76. Kačuráková, M., Belton, P. S., Wilson, R. H., Hirsch, J., & Ebringerová, A. (1998). *Hydration properties of xylan - type structures: an FTIR study of xylooligosaccharides*. Journal of the Science of Food and Agriculture, 77(1), 38-44.
77. Noh, Y. Y., Cheng, X., Tello, M., Lee, M. J., & Sirringhaus, H. (2011). *Controlling contact resistance in top-gate polythiophene-based field-effect transistors by molecular engineering*. Semiconductor science and technology, 26(3), 034003.
78. Umeda, T., Kumaki, D., & Tokito, S. (2009). *Surface-energy-dependent field-effect mobilities up to 1 cm²/V s for polymer thin-film transistor*. Journal of Applied Physics, 105(2), 024516.
79. Cavallari, M. R., Pastrana, L. M., Sosa, C. D. F., Marquina, A. M. R., Izquierdo, J. E. E., Fonseca, F. J., ... & Kyminis, I. (2021). *Organic Thin-Film Transistors as Gas Sensors: A Review*. Materials, 14(1), 3.