



JOÃO HENRIQUE ROCHA MATOS

Produção de transistores orgânicos tipo p e n preparados por impressão jato de tinta

Versão Corrigida

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientador(a): Roberto Mendonça Faria

São Carlos 2019



AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes da EESC/USP com os dados inseridos pelo(a) autor(a).

Rocha-Matos, João Henrique R672p Produção de transistores orgânicos tipo p e n preparados por impressão jato de tinta / João Henrique Rocha-Matos; orientador Roberto Mendonça Faria. São Carlos, 2019. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais e Área de Concentração em Desenvolvimento, Caracterisação e Aplicação de Materiais -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2019. 1. Eletrônica orgânica. 2. Transistores. 3. Eletrônica impressa. 4. Impressão por jato de tinta. 5. TIPS pentaceno. 6. P(NDI20D-T2). 7. N2200. I. Título.

Eduardo Graziosi Silva - CRB - 8/8907

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Engenheiro JOÃO HENRIQUE ROCHA MATOS.

Título da dissertação: "Produção de transistores orgânidas tipo P e N preparados por impressão jato de tinta".

Data da defesa: 26/02/2019.

Comissão Julgadora:

Resultado:

ATROVADO

(Orientador) (Instituto de Física de São Carlos/IFSC-USP)

Prot. Dr. Jose Leonil Duarte (Universidade Estadual de Londrina/UEL)

Prot. Titurar Roberto Mendonça Faria

Prot. Dr Roberto Koji Onmori (Escola Politécnica/EP-USP) APROVADO

APROVADO

Coordenador do Programa de Pás-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais: Prof. Associado **Rafael Salomão**

Decano da Comissão de Pós-Graduação: Prof. Titular Humberto Breves Coda

AGRADECIMENTOS

Gostaria de fazer meus agradecimentos endereçando todo o afeto, amadurecimento e conhecimentos que me foram cedido de pródiga maneira durante minha passagem pela USP de São Carlos – SP.

Meu muito obrigado ao professor Roberto Mendonça Faria que não só me instigou e incentivou a participar de todo este processo de pós graduação como em boa parte me tratou como filho me aconselhando e dando suporte acadêmico e emocional.

Meu muito obrigado a Josi pela generosidade e amor ao laboratório. Esta foi peça fundamental para este trabalho. Jamais teria chegado a tantos resultados sem sua pródiga ajuda e acompanhamento como se o trabalho fosse não só meu, mas também, dela própria. Imensa gratidão por todo carinho!

Meu muito obrigado há todos do laboratório que trabalham com sorriso nos rostos mesmo em época conturbada para ciência brasileira. O grupo de polímeros *Prof. Bernhard Gross* (IFSC-USP) é pra mim um grande exemplo de profissionalismo. Citações honrosas e grandes exemplos pra mim deste laboratório são a Débora e o Bruno.

Meu imenso agradecimento à saudosa República Oligarquia! Onde pude encontrar grande conforto familiar e parcerias que levarei durante toda vida com muito orgulho de ser parte desta honrosa família!

Por fim e mais importante de todos, muito obrigado Vicente, Benícia, Isabela e Dominique. Sem minha família de sangue todo o esforço para produção de trabalho e crescimento pessoal nem faria sentido. Amo muito vocês e que este trabalho seja um dos frutos de muito orgulho que eu possa entregar à nossa família.

RESUMO

MATOS, J. H. R. Produção de transistores orgânicos de canal tipo p e n preparados com técnica de impressão por jato de tinta para aplicação em portas lógicas. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2019.

A área de eletrônica é hoje imprescindível a todos os setores da sociedade contemporânea. A Eletrônica Orgânica abriu um novo segmento tecnológico que tem um potencial extraordinário. Isso porque, uma vez que o processamento nessa área é por deposição de filmes finos a partir da solução de moléculas eletrônicas, as soluções são usadas como tintas e assim impressas por diferentes técnicas: rotogravura, flexografia, silk-screen, impressão por jato de tinta, etc. Também importante ressaltar que esta tecnologia permite uma produção, comparada a eletrônica inorgânica, com dispositivos mais baratos, com flexibilidade mecânica e baixo custo ecológico. Esta dissertação aborda o domínio da técnica de jato de tinta para a confecção de transistores orgânicos (OFETs) tipo p e tipo n em mesmo substrato como tecnologia preliminar na aplicação em um inversor lógico unipolar. Permitindo assim o aprimoramento do uso de OFETs em portas lógicas e na computação. Foi utilizada a arquitetura Botton Gate/Top Contact para a produção de p- e n-OFETs com deposição da camada semicondutora por técnica de impressão por jato de tinta. Para o p-OFET foi utilizado como material semicondutor o 6,13-(triisopropilsililetinil)pentaceno (TIPS pentaceno). O 10^{-2} neste trabalho obteve mobilidade melhor p-OFET produzido da ordem $(cm^2 * (V * s)^{-1})$ razão On/Off da ordem 10⁵. Para o p-OFET foi utilizado como material semicondutor o Poli{[N,N'-bis(2-octildodecil)-naftaleno-1,4,5,8-bis(dicarboximida)-2,6-diil]alt-5,5'-(2,2'-bitiofeno)]} (P(NDI2OD-T2)), nome comercial N2200. O melhor n-OFET produzido neste trabalho obteve mobilidade da ordem 10^{-3} ($cm^2 * (V * s)^{-1}$) e razão On/Off da ordem 10⁴. Como resultados do trabalho foram produzidos dispositivos p- e n-OFET funcionais em mesmo substratos com porta comum.

Palavras-Chave: Eletrônica orgânica, Transistores, Eletrônica impressa, Impressão por jato de tinta, TIPS pentaceno, P(NDI2OD-T2), N2200.

ABSTRACT

MATOS, J. H. R. **Production of organic p-type channel transistors prepared with inkjet printing technique for application in logic gates**. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2019.

The area of electronics is now essential to all sectors of contemporary society. Organic Electronics has opened a new technological segment that has extraordinary potential. This is because, since the processing in this area is by deposition of thin films from the solution of electronic molecules, the solutions are used as inks and thus printed by different techniques: rotogravure, flexography, silk-screen, inkjet printing, etc. It is also important to highlight that this technology allows a production, compared to inorganic electronics, with cheaper devices, with mechanical flexibility and low ecological cost. This dissertation addresses the field of the inkjet technique for the construction of organic type transistors (OFETs) type p and type n on the same substrate as the preliminary technology in the application in a unipolar logic inverter. This allows the improvement of the use of OFETs in logic gates and in computing. The Botton Gate / Top Contact architecture was used for the production of p- and n-OFETs with deposition of the semiconductor layer by inkjet printing technique. For p-OFET, 6,13- (triisopropylsilylethynyl) pentacene (TIPS pentacene) was used as the semiconductor material. The best p-OFET produced in this work obtained mobility of the order 10^{-2} ($cm^2 * (V * s)^{-1}$) and the On / Off ratio of order 10^5 . For p-OFET poly ({N, N'-bis (2-octyldodecyl) naphthalene-1,4,5,8-bis (dicarboximide) -2,6-diyl] -alt-5,5 '- (2,2'-bithiophene)] (P (NDI2OD-T2)), commercial known as N2200. The best n-OFET produced in this work obtained mobility of order 10⁻³ $(cm^2 * (V * s)^{-1})$ and On / Off ratio of order 10⁴. As result of the work, functional p- and n-OFET devices were produced on the same substrates with common gate.

Key words: Organic electronics, Transistors, Printed electronics, Inkjet printing, TIPS pentacene, P (NDI2OD-T2), N2200.

LISTA DE FIGURAS

Figura	Nome	Página
1.1.1	Configuração do inversor CMOS e curva ilustrativa padrão do comportamento do dispositivo. A tensão de Vout é contrária a Vin em resposta binária, ligado (1.6V) ou desligado (0V).	17
1.1.2	Orbitais p em um anel benzênico, em a , levando a deslocalização eletrônica, em b .	18
1.1.3	Comparação de gap energético entre condução e valência de materiais semicondutores.	18
1.2.1	Representação das técnicas deposição: a) Gravura (Fonte: Organic Eletronic Association, 2009), b) Serigrafia (Fonte: KANG, 2013), c) Flexografia (Fonte: PNEAC, 2012) e d) Impressão por jato de tinta (Fonte: DERBY, 2010).	20
3.1	Representação da impressão por jato de tinta usando uma impressora com dois bicos de injeção como o modelo Microdrop.	22
3.2	Sistema de impressão modo contínuo.	23
3.3	Sistema de impressão DOD com cabeça acionada por atuador piezo elétrico.	24
4.1	Esquema de um OFET do tipo <i>bottom-gate/top-contact:</i> Porta(Ag), Dieletro(PMMA), Semicondutor(TIPS) e Fonte-Dreno(Au). Estão presentes as dimensões do canal: comprimento (L) e largura (W).	25
4.2	Representação de um OFET tipo p em funcionamento. A) dissociação de portadores. B) Formação do canal do regime linear C) distribuição de portadores com aumento de Vds. D) Representação esquemática dos regimes de funcionamento de um OFET.	26
5.1	Representação de uma porta lógica inversora.	26
6.1	Estrutura molecular e de empilhamento do pentaceno (a e c) e do TIPS- Pentaceno (b e d, respectivamente).	28
6.2	Monômero do polímero comercial N2200.	29
7.1	Arquitetura de OFET e distribuição das camadas bottom-gate/top-contact.	30
7.2	Padrões de impressão de impressora Microdrop.	31
7.1.1	Lâminas de microscopia em A) e as dimensões para corte de substrato de deposição do OFET em B).	32
7.2.1	Estrutura molecular de derivados de Pentaceno e alguns de seus possíveis radicais.	33
7.3.1	Máscara 1 com porta comum em azul, fonte e dreno dispostos e os tamanhos variados de L dos 9 dispositivos dispostos na máscara.	34
7.4.1	Ilustração da técnica de spin-coating.	35
7.4.2	 (a) Foto do perfilômetro Veeco Dektak 150 (b) detalhe de medida de perfilômetria. 	36
7.6.1	Impressora <i>Autodrop</i> . (a) Visão geral (b) Ampliação da área destacada em verde mostrando seu sistema de impressão, onde: 1 é o frasco de solução e 2 é a ponta de impressão do frasco 1.	37
7.6.2	Esquema de impressão por jato de tinta com cabeça de impressão por atuador piezo-elétrico.	38
7.6.3	Passagem de solvente por cabeça sem obstrução com acionamento contínuo do sistema de ejeção.	39
7.6.4	Tipos de ejeção com técnica DOD. Má formação de gota em a) e uma gota bem formada em b).	40
7.6.5	Mesa de impressão aquecida da impressora MicroDrop.	41
8.1	Microscopia óptica de linhas com diferentes espaçamento entre gotas. a. Espaçamentos 180µm-190µm-200µm. b. Espaçamentos 240µm-250µm- 260µm.	43
8.2	Imagem de microscopia óptica de TIPS pentaceno cristalizado depositado por técnica de impressão por jato de tinta.	44
8.3	Padrões de impressão 1 e 2 escolhidos relativos aos eixos X e Y.	45

8.4	Gráfico do OFET T4 – substrato 3. Curvas de caracterização do OFET. a.	46
8.5	Gráfico do OFET T5 – substrato 1. Curvas de caracterização do OFET. a. Curva de saída b. Curva de transferência	46
8.6	Gráfico do OFET T6 – substrato 5. Curvas de caracterização do OFET. a. Curva de saída. b. Curva de transferência.	47
8.7	Microscopia óptica do p-OFET T5 – substrato 1 com alta iluminação para visibilidade de todas as camadas presentes a esquerda. A direita, zoom na máscara 1 na ilha T5.	48
8.8	Gráfico do OFET T7 – substrato 7. Curvas de caracterização do OFET. a. Curva de saída. b. Curva de transferência.	49
8.9	Gráfico do OFET T6 – substrato 9. Curvas de caracterização do OFET. a. Curva de saída. b. Curva de transferência.	50
8.10	Gráfico do OFET T9 – substrato 11. Curvas de caracterização do OFET. a. Curva de saída. b. Curva de transferência.	51
8.11	Efeito borra de café ou coffe ring effect.	53
9.1	Gráfico do n-OFET N4. Curvas de caracterização do OFET. a. Curva de saída. b. Curva de transferência.	56
9.2	Gráfico de n-OFETs produzidos aprimoramento de elinhamento. Curvas de saída a esquerda e curvas de transferência a direita. No transístor a) houve um pequeno ruído na medição. Os dispositivos são a) N5, b) N6 c) N7 e d) N8.	57
9.3	Gráfico do n-OFET N10. Curvas de caracterização do OFET. a. Curva de saída. b. Curva de transferência.	59
9.4	Imagens de gotas ejetadas com impressora MICRODROP usando tetralina como solvente.	60
9.5	Imagem de AFM de A) superfície de PMMA com monocamada com técnica de hidroxilação e B) sem hidroxilação.	62

LISTA DE TABELAS

Tabela	Nome	Página
5.1	Lógica binária de um inversor.	27
7.3.1	Largura de canal OFET na Máscara 1 com razão W/L de 20.	34
7.7.1	Faixas de tensão utilizadas para as medidas elétricas do trabalho.	42
8.1	Parâmetros utilizados para teste de impressão com TIPS pentaceno.	44
8.2	OFETs feitos com nova solução, padrão de impressão (padrão 1 e 2), espaçamento entre gotas (200µm e 250µm), máscara 1 e temperatura da mesa de 46°C.	45
8.3	OFETs feitos com solução de 1 meses e meio de idade, padrão de impressão Tipo 1, espaçamento entre gotas 250 µm, máscara 1 e temperatura da mesa de 46 °C.	48
8.4	OFETs feitos com solução de 1-2meses de idade, padrão de impressão Tipo 1, espaçamento entre gotas 250 µm, máscara 2 e temperatura da mesa de 46 °C.	49
8.5	OFETs feitos com solução de 1-2meses de idade, padrão de impressão Tipo 1, espaçamento entre gotas 200 µm, máscara 1 e temperatura da mesa de 56 °C.	51
8.6	Respostas elétricas médias na nova solução acima e solução de 1 a 2 meses abaixo.	52
9.1	Teste de impressão de solução n2200 com tetralina de 7 mg / ml. A tabela A) é relativa aos testes de linha variando o eixo X e a tabela B) aos teste de padrão com variação no eixo Y.	55
9.2	n-OFETs produzidos com padrão de impressão Tipo 1, espaçamento entre gotas 160 µm, máscara 2 e temperatura da mesa de 56 °C.	55
9.3	Respostas elétricas medidas dos dispositivos n-OFET produzidos com alinhamento aprimorado.	56
9.4	Respostas elétricas medidas dos dispositivos n-OFET produzidos com alinhamento aprimorado.	59
9.5	Parâmetros resultantes de boa ejeção de gota em impressora MICRODROP.	60

SUMÁRIO

	1. INTRODUÇÃO	. 16
1.1	Eletrônica Orgânica - EO	. 16
1.2	Métodos de deposição	. 19
	2. OBJETIVOS.	. 20
	3. TÉCNICAS DE IMPRESSÃO – Impressão por jato de tinta - Inkjet	. 21
	4. TRANSISTOR DE EFEITO DE CAMPO ORGÂNICO - OFET	. 24
	5. INVERSORES	. 26
	6. MATERIAIS	. 27
6.1	TIPS-Pentaceno	. 27
6.2	N2200	. 28
	7. MÉTODOS EXPERIMENTAIS	. 29
7.1	Preparo dos substratos	. 31
7.2	Preparo de soluções	. 32
7.3	Contatos metálicos	. 33
7.4	Deposição de camada dielétrica	. 35
7.5	Deposição de monocamada	. 36
7.6	Deposição da camada semicondutora ativa	. 36
7.7	Caracterização do dispositivo	. 41
	8. RESULTADOS P-OFET.	. 42
	9. RESULTADOS N-OFET	. 54
	10. CONCLUSÃO	. 62
	REFERÊNCIAS	. 64

1. INTRODUÇÃO

A área de eletrônica é hoje imprescindível a todos os setores da sociedade contemporânea: comunicações, transporte, saúde, educação, defesa, etc. Qualquer segmento industrial, de pequeno a grande porte, só é competitivo se estiver apropriadamente automatizado, e o mesmo ocorre, em maior ou menor escala, com as diferentes atividades do agronegócio. No final do século XIX tiveram início as primeiras pesquisas na área da eletrônica. A chamada eletrônica a vácuo, ou eletrônica a válvula. Desde o início, a Eletrônica mostrou sua importância ao promover um enorme desenvolvimento nos meios de comunicação como: telefone, fonógrafo, rádio, etc. Porém foi em 1947, com a invenção do transistor do estado sólido, que se deu início a uma das maiores revoluções tecnológicas da humanidade. Abriu-se o caminho para a era do silício, dos circuitos integrados, dos computadores, dos microprocessadores de altíssima densidade. dos microcomputadores, internet, telefones-computadores de mão, etc.

Hoje, caminhamos em direção à Nanotecnologia e à Eletrônica Orgânica (EO), que são dois dentre os variados ramos da tecnologia contemporânea, que surgem com vigor no século XXI. A Nanotecnologia prevê que as operações no interior de um processador sejam realizadas por poucos átomos, enquanto que a Microeletrônica requer cerca de 100 bilhões de átomos para executar operações semelhantes. Já existe na literatura, pesquisa em dispositivos de uma só molécula [1]. A Eletrônica Orgânica feita a partir de solução de moléculas eletrônicas está ainda em sua infância. Por outro lado, o planeta Terra já vem processando muitas moléculas orgânicas presentes na EO há bilhões de anos.

1.1 Eletrônica Orgânica - EO

A EO abriu um novo segmento tecnológico que tem um potencial extraordinário para novas aplicações: a Eletrônica Impressa (EI). Isso porque, uma vez que o processamento nessa área é por deposição de filmes finos a partir da solução de moléculas eletrônicas, as soluções são usadas como tintas e assim impressas por diferentes técnicas: rotogravura, flexografia, silk-screen, impressão por jato de tinta, etc [2; 3; 4]. É exatamente nessa área que o projeto se insere. Mais

especificamente, na impressão de transistores do tipo FET (transistor efeito de campo), de canal de condução *p* e também *n*. Este trabalho vai além, e pretende compatibilizar as respostas de ambos, *p*-OFET e *n*-OFET, para fabricá-los em um mesmo substrato por impressão de jato de tinta. Este visa fornecer dados para o uso em um futuro trabalho com os dispositivos em mesmo substrato formando um circuito complementar, circuito complementar de metal-óxido semicondutor (CMOS) presente na FIGURA 1.1.1. Para isto, contemplamos o desenvolvimento de técnica que nos permitiu produzir p- e n-OFET em um mesmo substrato.



Figura 1.1.1 – Configuração do inversor CMOS e curva ilustrativa padrão do comportamento do dispositivo. A tensão de Vout é contrária a Vin em resposta binária, ligado (1.6V) ou desligado (0V).

O desenvolvimento da EO é o resultado principalmente pelo uso dos polímeros conjugados, cuja estrutura química é formada por sequências de ligações simples e duplas entre os átomos de carbono. Porém, são as ligações π as responsáveis pela característica semicondutora desses polímeros. Nelas os elétrons se deslocalizam, conferindo uma condutividade superior à dos polímeros não conjugados, como exemplificado por um anel aromático na FIGURA 1.1.2 [5].



Figura 1.1.2 – Orbitais p em um anel benzênico, em **a**, levando a deslocalização eletrônica, em **b**.

Fonte: Perkinson, 2007

A FIGURA 1.1.3 é um esquema que mostra como evolui a estrutura eletrônica de uma unidade monomérica conjugada a uma estrutura do tipo banda de valência (VB) e banda de condução (CB) numa molécula polimérica.





Fonte: http://photonicswiki.org/index.php?title=Synthesis_of_Organic_Semiconductors

A EO combina então propriedades elétricas dos semicondutores com as propriedades típicas dos plásticos: baixo custo, versatilidade da síntese química,

facilidade de processamento e flexibilidade [6] e a possibilidade da eletrônica impressa para deposição. Esses materiais podem ser aplicados na fabricação de dispositivos eletrônicos como transistores orgânicos de efeito de campo (OFETs) [2], OLEDs [38] e dispositivos fotovoltaicos [39]. As aplicações primárias dos OFETs são: sensores [7], controle de *pixels* em matrizes ativas [8], memórias [9], atuadores [10], sistemas de identificação por radiofrequência (RFID) [11], portas lógicas [12], entre outros.

1.2 Métodos de deposição

Há várias possibilidades dentro do campo atual da produção de dispositivos orgânicos como o OFET. Como abordado nos estudos de [13] sobre as diferentes técnicas de impressão, são exemplos de técnicas de impressão utilizadas na eletrônica orgânica: gravura, flexografia, serigrafia (*screen-printing*) e impressão por jato de tinta (*inkjet*). Esquemas de cada uma dessas técnicas são

demonstrados na FIGURA 1.2.1.



Figura 1.2.1 – Representação das técnicas deposição: a) Gravura (Fonte: Organic Eletronic Association, 2009), b) Serigrafia (Fonte: KANG, 2013), c) Flexografia (Fonte: PNEAC, 2012) e d) Impressão por jato de tinta (Fonte: DERBY, 2010).

2. OBJETIVOS.

Este trabalho de Mestrado teve por objetivo estudar e implementar o desenvolvimento tecnológico que permite a produção do CMOS orgânico utilizando a técnica de impressão por jato de tinta. Para isto, a produção de vários OFETs do tipo p e do tipo n para avaliar as melhores condições de produção para dispositivos com alto desempenho. O grande diferencial é a impressão da camada semicondutora de um CMOS (tipos p e n) em um mesmo substrato. O processo de fabricação foi acompanhado de rigorosa caracterização, com o levantamento de cada parâmetro dos transistores: voltagem limiar de operação, razão I_{ON}/I_{OFF} , inclinação sub-limiar (*S* - *subthreshold slope*) e mobilidade.

O trabalho teve como objetivos específicos: A) Dar continuidade ao progresso do trabalho anterior [14], consistindo na produção de um p-OFET com canal semicondutivo impresso por técnica jato de tinta de material 6,13-(triisopropilsililetinil)pentaceno (TIPS pentaceno); B) Testar a eficácia dos melhores parâmetros processuais resultantes de um bom p-OFET (mobilidade $\geq 10^{-2} cm^2 *$ $(V * s)^{-1}$, razão $I_{ON}/I_{OFF} \geq 10^4$); C) Estudar e produzir n-OFET; D) Produzir n- e p-OFET em mesmo substrato;

Esta dissertação foi dividida em fundamentação teórica: Capítulo 3 - Análise da técnica de impressão utilizada para a deposição do canal semicondutivo; Capítulo 4 - Uma análise sobre as definições características de um dispositivo OFET; Capítulo 5 - Descrição da comunicação entre os dispositivos n- e p-OFET na produção de um circuito CMOS.

Para finalizar a dissertação, desenvolvimento, discussão dos resultados: Capítulo 6 - Descrição dos materiais selecionados como semicondutores; Capítulo 7 – Métodos experimentais utilizados na produção de um dispositivo OFET.

3. TÉCNICAS DE IMPRESSÃO – Impressão por jato de tinta - Inkjet

Para a fabricação de OFETs, é de interesse a busca por miniaturização para aplicações competitivas em mercado. Desta forma, uma técnica adequada para a obtenção em dimensões reduzidas é a impressão por jato de tinta, uma técnica bastante conhecida e usada no nosso dia-a-dia em impressoras domésticas. Dependendo do equipamento jato de tinta, pode-se com precisão depositar sobre os substratos gotas da ordem de picolitros [13], e programar diferentes padrões de impressão, inclusive os adequados à impressão de OFETs [15]. Um exemplo de impressão de uma camada é representada em FIGURA 3.1. Além disso, permite-se a modificação do padrão impresso com facilidade através do *software* da impressora.



Figura 3.1 - Representação da impressão por jato de tinta usando uma impressora com dois bicos de injeção como o modelo Microdrop.

No processo de *Inkjet*, a tinta é transferida diretamente para o substrato por meio de um bico de impressão. As impressoras que utilizam este processo podem ser classificadas de dois modos em relação à emissão da tinta: o modo gota-a-gota (*Drop-on-demand-DOD*) ou no modo contínuo, no qual a tinta é bombeada através de um bico para formando um jato contínuo. Este tema será melhor abordado na sequência.

Segundo a referência [16], "O tamanho das gotas e o espaçamento entre elas são obtidos através da imposição de uma perturbação periódica causada por um transdutor. Através da aplicação de um alto campo elétrico, as gotas podem ser desviadas em direção ao substrato, formando o padrão desejado, ou ao dreno, retornando ao reservatório. Neste modo, as gotas formadas possuem diâmetros um pouco maiores do que o diâmetro do bico e é principalmente usado para aplicações gráficas de alta velocidade, tais como a impressão em tecidos e etiquetas. Um esquema de impressão no modo contínuo é mostrado na FIGURA 3.2."



Figura 3.2 – Sistema de impressão modo contínuo.

Fonte: Rebello, 2014

O segundo modo de operação das impressoras jato de tinta é o gota-a-gota (*DOD*), apresentado na FIGURA 3.3. *Este* gera gotas individuais quando requerido gerando economia de tinta. Nesse modo uma onda de pressão ejeta gotas de tinta de um reservatório através de um bico. Existem diferentes técnicas pelas quais a onda de pressão pode ser gerada, sendo que as mais importantes são: jato de tinta térmica e jato de tinta piezoelétrica. As impressoras jato de tinta piezoelétricas dependem da deformação de algum material piezoelétrico para ocasionar a mudança de volume rápida e então gerar a onda de pressão. Diferente do método DOD térmico, o DOD piezoelétrico, é conveniente para uma variedade de solventes.



Figura 3.3 – Sistema de impressão DOD com cabeça acionada por atuador piezo elétrico.

Fonte: Rebello, 2014

4. TRANSISTOR DE EFEITO DE CAMPO ORGÂNICO - OFET

O FET, dispositivo amplamente utilizado em eletrônica digital inorgânica em diversos aparelhos eletrônicos, é formado por: fonte, dreno e porta (*gate*), uma camada dielétrica (isolante) e uma camada semicondutora, assim como o transistor de efeito de campo orgânico (OFET) da FIGURA 4.1. O funcionamento deste é baseado em campos elétricos e em acúmulo de portadores para condução: OFET tipo p acumula buracos e o tipo n elétrons. Um primeiro campo elétrico, entre a fonte e dreno, é formado pela tensão aplicada, V_D . Esse campo é responsável pelo fluxo de carga no canal semicondutor (I_D) entre os eletrodos envolvidos. Um segundo campo elétrico é estabelecido pela tensão na porta (V_G) aplicada entre os eletrodos de fonte e de porta. Esse segundo campo elétrico é o responsável por induzir cargas na interface dielétrico-semicondutor formando uma camada de acúmulo de cargas entre a fonte e o dreno, denominada canal. Variando-se o valor de V_G ocorrerá variação no número de portadores de cargas dessa camada de acumulação e, portanto, resultando na variação da corrente I_D . A reposta comum em relação a diferentes V_g (V_{qs}) é representada na FIGURA 4.2 D) onde variando-se os valors V_d

(V_{ds}) obtêm-se os regimes linear e de saturação. Na FIGURA 4.1 é mostrado um esquema exemplo da arquitetura bottom-gate/top-contact de um dos OFETs produzidos neste trabalho e as dimensões do canal: comprimento (L) e largura (W). Essas dimensões são de extrema importância para o desempenho do transistor, pois os fatores geométricos influenciam diretamente no efeito de campo sobre a mobilidade dos portadores de cargas dentro do material. Na FIGURA 4.2, tem-se uma representação de um OFET tipo p em funcionamento. A FIGURA 4.2 A) mostra a tensão entre fonte e dreno nula, V_{ds} = 0V, ao aplicar uma tensão negativa à porta, Vt < Vqs < 0V, há uma indução de portadores buracos na interface semicondutordielétrico. B) Após a V_{gs} atingir a tensão limiar, V_t, há uma formação de um canal entre fonte e dreno de portadores. Essa fase dá origem ao regime linear. C) Ao aplicar uma tensão V_{ds} a distribuição de portadores na interface varia até o ponto onde V_{gs} = V_{ds}, e a interface dreno-semicondutor não apresenta concentração de portadores. A condução passa para um regime de saturação característico de um FET, pelo controle da corrente no ponto denominado de tensão pinch off (V_p), onde há uma depleção de carga na interface com o eletrodo fonte e, concomitantemente, é gerado ali um alto campo elétrico responsável pelo surgimento da corrente de saturação via um processo de tunelamento induzido por esse campo. Finalmente, D) mostra uma família de curva $I_d \times V_{ds}$ para diferentes V_{as} .



Figura 4.1 – Esquema de um OFET do tipo *bottom-gate/top-contact:* Porta(Ag), Dieletro(PMMA), Semicondutor(TIPS) e Fonte-Dreno(Au). Estão presentes as dimensões do canal: comprimento (L) e largura (W).



Figura 4.2 – Representação de um OFET tipo p em funcionamento. A) dissociação de portadores. B)
Formação do canal do regime linear C) distribuição de portadores com aumento de Vds. D)
Representação esquemática dos regimes de funcionamento de um OFET.

5. INVERSORES

As portas lógicas, que são o primeiro passo para a computação, são associadas formando os circuitos integrados digitais. A porta lógica mais simples é a NOT, composta de apenas uma entrada. Na FIGURA 5.1 está disposto um esquema de porta inversora onde a entrada é A e a saída com sinal binário oposto é Y. Isto é, se A = 1, Y = 0 e vice versa, como descrito na TABELA 5.1.



Figura 5.1 – Representação de uma porta lógica inversora.

Entrada (A)	Saida (Y)
1	0
0	1

Tabela 5.1 – Lógica binária de um inversor.

Inversores lógicos digitais apresentam esta função, que tal como, o CMOS, que é o mais usado [17], devido à menor dissipação de potência e alta impedância de entrada pela ilha n e p. No entanto, ele é o mais complexo para a montagem, pois é composto por dois transistores diferentes: um tipo p e um tipo n [18], que são ligados em série como na FIGURA 1.2.1, ou mesmo um transistor ambipolar [19]. Além disso, para um desempenho adequado do CMOS são necessárias algumas semelhanças de desempenho entre os dois transistores, tais como: valores de mobilidades balanceadas, correntes e voltagens limiares semelhantes [20,21]. Devido à importância do CMOS, existe grande interesse na fabricação do CMOS orgânico. A técnica de impressão por jato de tinta permite a deposição dos dois semicondutores diferentes em um mesmo substrato, superando, desta forma, um dos desafios para a fabricação do CMOS orgânico [22].

6. MATERIAIS

6.1 TIPS-Pentaceno

Como considerado no trabalho de MARTINS (2017), quanto ao material selecionado para se estudar uso em OFET, a molécula de pentaceno é pequena e semicondutora orgânica. Esta possui cinco anéis de benzeno linearmente ligados, como mostrado na Figura 6.1 (a), e tem sido amplamente utilizado em dispositivos eletrônicos, principalmente em OFETs. Embora o Pentaceno seja o mais comumente material em dispositivos eletrônicos orgânicos, este composto tem duas grandes

desvantagens: (i) uma fraca sobreposição entre orbitais HOMO, o que resulta em portador de carga relativamente baixa mobilidade. ii) é insolúvel em muitos solventes orgânicos comuns. Devido à sua fraca estabilidade em ambiente atmosférico quando em fase sólida, a sua aplicação é prejudicada. A FIGURA 6.1 (c) representa a forma de empilhamento de pentaceno e sua célula unitária.

Na FIGURA 6.1 (b) está representado o 6,13-(triisopropilsililetinil)pentaceno TIPS pentaceno. A vantagem de se usar o pentaceno com os radicais na forma de TIPS é acrescentar uma solubilidade para o material. Isto possibilita a deposição do mesmo em técnicas como a de impressão por jato de tinta. Na FIGURA 6.1 (d) é representado a estrutura de empilhamento do TIPS pentaceno.





Fonte: MARTINS, 2017.

6.2 N2200

O material escolhido para testes, descrito em [23], como semicondutor orgânico para produção de n-OFET foi o poly[N,N0 -bis(2-octyldodecyl)-naphthalene-1,4,5,8-bis(dicarboximide)-2,6-diyl]-alt-5,50 -(2,20 -bithiophene) ou P(NDI2OD-T2), comercialmente conhecido como N2200, da empresa Polyera, FIGURA 6.2.



Figura 6.2 – Monômero do polímero comercial N2200.

Fonte: POLYERA, 2009.

Assim como o fabricante sugere, para usar o N2200, com os solventes sugeridos, a solução com o mesmo foi aquecida a 90 °C em uma placa de aquecimento até que não houvesse nenhum agregado visível. Foi filtrada a solução através de um filtro de 0,2-0,45 mm (nylon ou PTFE). Posterior à impressão, foi recozido o filme semicondutor em um forno de vácuo durante 1 hora a 120 °C.

7. MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Para a produção dos OFETs o primeiro passo foi a definição da arquitetura utilizada. O que diferencia as arquiteturas entre si é a arranjo das camadas do dispositivo. Os OFETs fabricados neste trabalho apresentam a arquitetura *bottom gate-top contact* (BGTC), como mostrada na FIGURA 7.1. Essa foi uma arquitetura adequada ao trabalho por alguns motivos:

• Deixar a técnica de impressão por último, minimizando assim problemas

com o relevo da camada semicondutora produzida;

 A porta é um contato comum a todos os dispositivos no mesmo substrato devido às máscaras utilizadas. Logo, há facilidade para remoção da camada dielétrica somente sobre o contato de porta ao invés de todos os contatos de fonte e dreno de cada transistor.



Figura 7.1 – Arquitetura de OFET e distribuição das camadas bottom-gate/top-contact.

Com o intuito de obter dispositivos de alto desempenho, foram investigados vários parâmetros. O primeiro parâmetro analisado foi efeito do envelhecimento e possível oxidação da solução semicondutora exposta ao meio ambiente e para isso a intenção foi evitar o máximo possível sua exposição até a impressão. Esta exposição produz uma coloração esverdeada na solução que tem por característica uma cor azul escura. O segundo parâmetro foi encontrar a temperatura de evaporação mais adequada para o solvente do semicondutor, procurando obter linhas bem homogêneas. O terceiro parâmetro foi identificar o melhor padrão de impressão, ou seja, encontrar a melhor direção e sentido da impressão, como é esboçado na FIGURA 7.2. O quarto parâmetros largura (W) e comprimento (L) do canal do OFET. Finalmente, o quinto parâmetro analisado foi o espaçamento de gotas na impressão, fundamental à geração de linhas mais uniformes. Isto é, sem efeito de bordas arredondadas, acúmulo desproporcional de material ou descontinuidade da linha.



Em seguida, serão descritos as etapas para a preparação do OFET.

7.1 Preparo dos substratos

A fabricação do OFET começa com a preparação dos substratos de vidro: corte e sua limpeza. Lâminas de microscópio foram cortadas nas dimensões de (25 x 25) mm², FIGURA 7.1.1. Este tamanho é relativo ao encaixe adequado ao porta amostra e máscara de evaporação. Em seguida, foi feita a limpeza dos substratos usando uma solução de KOH em álcool a 2% em ultrassom por 10 minutos. Em sequência, foi limpado o substrato com banhos de água ultra-pura MiliQ[®] para remoção completa da solução de KOH. Então, foram levados os substratos com a água ultra-pura MiliQ[®] para o ultrassom por 10 min. Em seguida, foi descartada a água, foram submersos os substratos em acetona e aquecido o recipiente acima de 100°C (entre 130 e 170) para uma ebulição do produto por 10 minutos. Retirada a

acetona, foi repetido o processo anterior com isopropanol. Um substrato por vez foi retirado da solução de lavagem e foi usado gás N₂ secagem. Por fim, os substratos limpos foram estocados na *glove-box* para não prejudicar a limpeza adquirida.



Figura 7.1.1 – Lâminas de microscopia em A) e as dimensões para corte de substrato de deposição do OFET em B).

7.2 Preparo de soluções

No procedimento, os preparos das soluções do semicondutor e do dielétrico foram semelhantes. Por garantia de uma boa solução, o material semicondutor é pesado dentro da *glove-box* numa balança de precisão. Para o semicondutor, foi utilizado um derivado do pentaceno, molécula que tem sido muito estudada enquanto camada ativa em dispositivos eletrônicos orgânicos [4; 25; 26; 27; 28; 29]. Porém, sua insolubilidade levou à síntese do 6,13-Bis(triisopropilsililetinil) (TIPS-pentaceno), que guarda as mesmas características semicondutoras com a vantagem de ser solúvel em alguns solventes orgânicos (FIGURA 7.2.1). Nesta, observa-se possibilidade de radicais na molécula de pentaceno substituindo as duas letras R.



Figura 7.2.1 – Estrutura molecular de derivados de Pentaceno e alguns de seus possíveis radicais. Fonte: Sheraw, 2013.

No trabalho, foi usada a tetralina como solvente para o TIPS-pentaceno a 19,4 mg/mL. Antes da impressão desse material, foi necessária a filtragem usando-se um filtro de poro 0,45 µm, de modo a evitar o entupimento da cabeça de impressão. Como material dielétrico foi utilizado o poli(metacrilato de metila) (PMMA) a 70 mg/mL em acetato de n-butila.

7.3 Contatos metálicos

A evaporação dos contatos de porta, fonte e dreno, foi realizada numa evaporadora de metais. Nesse processo, primeiro foi feita a introdução dos substratos em um porta amostra com uma máscara de evaporação para que a metalização ocorresse somente na área permitida pela máscara. O metal utilizado para a produção da porta foi Ag e da fonte e dreno Au, com espessuras de 70 nm e 50 nm, respectivamente.

Foram utilizados dois modelos diferentes de máscaras para a produção de OFET. O modelo mostrado na FIGURA 7.3.1 apresenta transistores com comprimentos de canais diferentes, variando de 50 a 200 μ m, mantendo a razão W/L = 20, denominada Máscara 1. O outro modelo é semelhante a este com a diferença de que o comprimento L é o mesmo para todos os transistores, com L = 100 μ m e razão W/L mantida em 20, denominada Máscara 2.



Figura 7.3.1 – Máscara 1 com porta comum em azul, fonte e dreno dispostos e os tamanhos variados de L dos 9 dispositivos dispostos na máscara.

As medidas relativas às larguras dos canais dos OFETs estão dispostas na TABELA 7.3.1.

Tabela 7.3.1 – Largura de canal OFET na Máscara 1 com razão W/L de 20.

Dispositivo	L(µm)
T1	50
T2	50
Т3	50
T4	100
T5	100
Т6	150
T7	150
Т8	200
Т9	200

7.4 Deposição de camada dielétrica

A deposição de camada dielétrica foi feita dentro da *glove-box* utilizando a técnica de *spin-coating* com uma solução de PMMA e acetato de n-butila, a 70 mg/mL. Este processo consistiu em fazer a deposição da solução sobre o substrato e deixar uma camada uniforme de PMMA após algum tempo de rotação e tratamento térmico, demonstrado na FIGURA 7.4.1. A primeira parte retrata a deposição da solução. Na fase seguinte são definidos, na programação, os parâmetros de tempo e rotação para obter a espessura desejada. Para a camada dielétrica, utilizada nos OFETs produzidos, a velocidade de rotação é de 500rpm por 30 segundos.



Figura 7.4.1 – Ilustração da técnica de spin-coating.

Foram feitas medidas em um perfilômetro DekTak das espessuras obtidas nesse processo durante o estudo deste trabalho. A espessura média da camada dielétrica produzida foi medida com o equipamento Veeco DekTak 150, presente na FIGURA 7.4.2, é de 700 a 800 nm. Após a etapa de rotação, foi realizado tratamento térmico sob vácuo com temperatura de 80°C durante 1 h.





Figura 7.4.2 – (a) Foto do perfilômetro Veeco Dektak 150 (b) detalhe de medida de perfilômetria.

7.5 Deposição de monocamada

A deposição da camada que é a interface entre a semicondutora e a dielétrica, a monocamada, foi o próximo passo. De acordo com YAN (2015), tratar a superfície do PMMA com UV, antes de aplicar a monocamada, resulta em uma melhor morfologia do pentaceno e desempenho elétrico. O processo foi realizado por evaporação. Para isso, uma pequena quantidade de solução foi depositada no fundo de um Becker com os substratos suspensos presos à parte superior com uma tampa. Os substratos ficaram sob vácuo, durante um dia, no mínimo, para a obtenção da monocamada. Como monocamada, foi utilizado o hexametildisilazano (HMDS).

Segundo o estudo de YAN (2015), as vantagens da hidroxilação no processo de aplicação da monocamada traz um efeito negligenciável de corrosão, oferece propriedade isolante não-destruída para camadas dielétricas poliméricas e até duas ordens de ganho no dispositivo produzido.

7.6 Deposição da camada semicondutora ativa

O processo de deposição da camada semicondutora ativa é o principal de todas as etapas de produção e define o tipo de OFET produzido, tipo p ou n. Na primeira fase, foi depositado TIPS-pentaceno em solução com a técnica de impressão por jato de tinta com uma impressora Autodrop, FIGURA 7.6.1.



Figura 7.6.1 - Impressora *Autodrop.* (a) Visão geral (b) Ampliação da área destacada em verde mostrando seu sistema de impressão, onde: 1 é o frasco de solução e 2 é a ponta de impressão do frasco 1.

Fonte: Stefanelo, 2014.

Para a impressão foi necessário operar a máquina com o programa específico do equipamento: *Autodrop.exe*. Um importante parâmetro na impressão é a dimensão e características do frasco da solução, que é mostrado no ponto 1 FIGURA 7.6.1 b. O frasco correto permite vedação completa do sistema fluido mecânico de impressão. Assim, o procedimento de formação de gota será facilitado.

A adequada temperatura da mesa é outro parâmetro crucial a uma boa deposição do filme sobre o substrato. A identificação desse parâmetro exige uma série de testes até se encontrar a temperatura adequada para cada solução. Este procedimento visa a evaporação do solvente da tinta com uma melhor forma de deposição e cristalização da camada impressa.

As cabeças do distribuidor Microdrop funcionam de acordo com o mesmo princípio que uma impressora a jato de tinta com uma cabeça de impressão piezoelétrica. O líquido é alimentado através de um tubo capilar. Para emitir uma gota, um impulso mecânico é transmitido à coluna de líquido por cerâmica piezo-elétrica, FIGURA 7.6.2. Na ponta do bico é gerada uma microgota, que se afasta da cabeça do distribuidor em alta velocidade [24].



Figura 7.6.2 – Esquema de impressão por jato de tinta com cabeça de impressão por atuador piezo-elétrico.

Os passos padronizados para iniciar uma boa impressão são:

- Checagem com solvente se há alguma obstrução na cabeça de impressão. Nesta etapa é necessário o preenchimento do reservatório de tinta com solvente filtrado. Após o acoplamento do frasco na impressora, a cabeça de impressão deve ser posicionada no ponto de despejo (*empty/fill*). Em seguida, executa-se o procedimento de limpeza de cabeça pelo software do equipamento. Assim, a bomba será acionada permitindo a expulsão do solvente pela cabeça de impressão limpando qualquer contaminante do circuito. Caso o solvente tenha como solução parâmetros corretos para a cabeça, o solvente deverá passar pela cabeça como na FIGURA 7.6.3.



Figura 7.6.3 – Passagem de solvente por cabeça sem obstrução com acionamento contínuo do sistema de ejeção.

- Esvaziamento da cabeça com a tarefa *empty* em longo período até a secagem completa da cabeça.

- Troca do frasco de tinta com solvente pelo frasco com solução de semicondutor no equipamento, checando se há vazamentos no sistema (característico pelos acionamentos de curto tempo da bomba de pressão), e enchimento da cabeça de impressão com a tarefa *fill* em curto tempo;

- Ajuste dos parâmetros (*Voltage*, *PulseLength* e *Pressure*) para formação de boa gota para impressão. O aumento de *Voltage* faz uma gota com volume maior, *PulseLength* é o tempo em que *Voltage* será aplicado e *Pressure* somente teria a função de reter a tinta na cabeça, mas foi constatado que dependendo do valor aplicado é possível ou não gerar gota. Um exemplo de altos parâmetros de *Voltage* e *PulseLength* está disposto na FIGURA 7.6.4 (a). Esta é uma ejeção de gota com cauda que não é ideal para a impressão. Já uma gota boa para impressão é arredondada e disposta verticalmente à cabeça de impressão, como em FIGURA 7.6.4 (b).;

- Seleção da rotina de impressão;

- Uma vez selecionada a rotina de impressão, posicionar substrato com máscara de referência e ajustar parâmetros de alinhamento se necessário.

- Posicionamento do substrato com camadas anteriores na posição correta de impressão. - Posicionamento da câmera sobre a referência previamente marcada no substrato e assim definir as coordenadas iniciais da impressão.



Figura 7.6.4 – Tipos de ejeção com técnica DOD. Má formação de gota em a) e uma gota bem formada em b).

- Definido as coordenadas, execução do programa de impressão e espera relativa à secagem do substrato na mesa de impressão aquecida, presente na FIGURA 7.6.5. No caso do N2200 é necessário a secagem à vácuo à 120°C.



Figura 7.6.5 – Mesa de impressão aquecida da impressora MicroDrop.

- Troca do frasco de solução por um frasco com solvente filtrado para execução do procedimento de limpeza. Esse processo envolve a passagem de muito solvente pela cabeça de impressão evitando que a mesma tenha riscos de entupimento. Assim, a integridade do equipamento é mantida para próxima impressão. Finalizando com a secagem da cabeça de impressão.

7.7 Caracterização do dispositivo

O processo de caracterização do dispositivo consiste em fazer medidas elétricas dos dispositivos produzidos para obtenção da qualidade do OFET. Para aumentar a longevidade do dispositivo produzido e garantir o melhor desempenho do mesmo, restringimos o contato com oxigênio com um criostato à temperatura

ambiente ligado a uma bomba de vácuo. Em seguida, são ligados os contatos do dispositivo em um gerador de sinal (voltagem) para alimentar o circuito. O programa de teste utilizado para a caracterização alimenta o OFET variando a tensão entre fonte-dreno e gate-dreno. Nas medidas elétricas foram obtidas as curvas características dos transistores: curva de saída e de transferência. Na curva de saída, obtém-se I_d variando V_d, para diferentes valores de V_G. Enquanto que na curva de transferência, obtém-se I_d variando V_G, para diferentes valores de V_d. A partir da curva de transferência, obtém-se parâmetros importantes para se avaliar o desempenho do transistor: razão on/off, mobilidade, tensão de limiar (V_T) e subthreshold swing (S).

Para a caracterização dos dispositivos n- e p-OFET foram escolhidos os parâmetros de varredura da TABELA 7.7.1. Esta distribui os valores varridos nos gráficos gerados de saída e transferência. Esses valores de varredura são suficientes para a extração dos parâmetros característicos possibilitando gerar os dados sem danificar o dispositivo.

p-OFET							n-OFE	т			
	Saida		Trans	Transferência		S	Saida		Transferência		
Sinal	inicial	final	inicial	final	Sinal	inicial	final	inicial	final		
Vd	10 V	-60 V	0 V	-60 V	Vd	-10 V	60 V	0 V	60 V		
Vg	0 V	-60 V	40 V	-60 V	Ve	0 V	60 V	-40 V	60 V		

Vg

Tabela 7.7.1 – Faixas de tensão utilizadas para as medidas elétricas do trabalho.

8. RESULTADOS P-OFET.

Antes de se produzir os OFETs, foram feitos testes de deposição da camada semicondutora sobre a camada dielétrica. Para isto, foram feitos primeiros teste de preparo da solução e impressão com parâmetros do trabalho MARTINS (2017).

Um primeiro passo importante para impressão foi avaliar a formação de uma linha de acordo com o espaçamento entre as gotas. Para isto, foram feitas algumas rotinas de impressão como espaçamento entre gotas de 100 µm até 300 µm. Posteriormente, foram analisadas as linhas impressas por meio de um microscópio óptico para se avaliar a qualidade das linhas de acordo com o espaçamento entre gotas. Alguns dos espaçamentos testados com a solução de TIPS em tetralina estão representados na FIGURA 8.1.



Figura 8.1 – Microscopia óptica de linhas com diferentes espaçamento entre gotas. **a.** Espaçamentos 180µm-190µm-200µm. **b.** Espaçamentos 240µm-250µm-260µm.

Como é possível avaliar na FIGURA 8.1, estas são algumas linhas que apresentam boa regularidade. Para isto, a linha deve apresentar um caráter homogêneo e linear nas bordas, uma espessura uniforme e pouco ou nenhum acúmulo de material em pontos isolados. Apesar da linha de 250 µm apresentar dois pontos de acúmulo de material na FIGURA 8.1 (b), ao longo de toda a extensão esta foi uma das mais promissoras e uniforme.

A FIGURA 8.2 mostra uma imagem de microscopia ótica do teste onde se observa a formação de estruturas do tipo cristalitos no filme de TIPS-pentaceno.



Figura 8.2 - Imagem de microscopia óptica de TIPS pentaceno cristalizado depositado por técnica de impressão por jato de tinta.

Os parâmetros para o teste da FIGURA 8.2 estão dispostos na TABELA 8.1. Onde XRM é o espaçamento de gostas no eixo X e YRM no eixo Y.

	Parâmetros de impressão
XRM	250 μm
YMR	250 μm
CONCENTRAÇÃO DE SOLUÇÃO	19,4 mg/ml
Temperatuda de mesa	46°C

Tabela 8.1 – Parâmetros utilizados para teste de impressão com TIPS pentaceno.

Como afirmado em HE (2014), esta cristalização do TIPS é característica de uma baixa energia superficial da solução e uma taxa de evaporação de solvente controlada, o que facilita o transporte de carga e contribui para uma alta mobilidade.

O padrão de impressão dita o caminho que a cabeça de impressão percorrerá nos eixos x e y da impressora. Os OFETs foram produzidos segundo dois padrões de impressão (padrão 1 e 2) definidos na FIGURA 8.3. Estes padrões foram testados para avaliar uma possível diferença de formação final na camada deposta.



Figura 8.3 – Padrões de impressão 1 e 2 escolhidos relativos ao eixos X e Y.

Fonte: MICRODROP, 2012.

Usando a máscara com diferentes comprimentos de canal, Máscara 1, foram produzidos nove transistores e temperatura da mesa de 46 °C. Os resultados de alguns dispositivos estão disponíveis na TABELA8.2 com alguns dos parâmetros de produção: S, Vt, mobilidade e razão On/Off. Nos substratos 1 e 4 foram utilizados os padrões de impressão 2 e nos outros o padrão 1.

Substrato	<-> gotas (um)	Transistor	S (V/dêcada)	Vt (V)	Mobilidade $(cm^2 * (V * S)^{-1})$	razão On/Off
	250	T1	55,19	-3,09	8E-05	2
1	250	T5	5,24	-13,23	2E-02	40471
1	250	T6	6,56	-16,50	1E-02	5861
	250	T9	3,59	-13,26	4E-02	31558
	250	T3	8,12	-16,00	2E-02	10385
2	250	T5	9,82	-15,87	8E-03	1288
	250	T7	7,32	-19,69	2E-02	8562
2	250	T2	13,31	-12,57	2E-02	640
3	250	T4	5,50	-14,35	3E-02	70125
	250	T3	12,68	-19,96	3E-03	830
4	250	T4	40,05	-11,09	1E-03	6
	250	T9	6,00	-11,09	2E-02	10776
	200	T6	5,89	-10,98	3E-02	22511
5	200	T7	6,14	-7,66	2E-02	5564

Tabela 8.2 - OFETs feitos com nova solução, padrão de impressão (padrão 1 e 2), espaçamento entregotas (200µm e 250µm), máscara 1 e temperatura da mesa de 46°C.

O dispositivo T4 do substrato 3 obteve as melhores características elétricas, principalmente em razão On/Off. Os gráficos de saída e transferência do dispositivo estão expostos na FIGURA 8.4. Na imagem pode-se observar o funcionamento para variados valores de V_d e V_g onde o valor máximo de $|I_d| = 4 \mu A para V_g = -60 V$ em regime condutivo de saturação. Também foram retirados dos gráficos os outros parâmetros do dispositivo: Vt = -14,35 V e S = 5,5 V/década.



Figura 8.4 - Gráfico do OFET T4 – substrato 3. Curvas de caracterização do OFET. a. Curva de saída. b. Curva de transferência.

O dispositivo T5 do substrato 1 também obteve bons resultados e seu gráfico está disposto na FIGURA 8.5. Como é possível observar no gráfico de saída, a corrente máxima atingida em testes pelo dispositivo é $|I_d| = 3,4 \mu A$ para $V_g = -60 V$ em regime condutivo de saturação.



Figura 8.5 - Gráfico do OFET T5 – substrato 1. Curvas de caracterização do OFET. a. Curva de saída. b. Curva de transferência.

O dispositivo T6 do substrato 5 foi produzido com espaçamento de gotas de 200 μ m e também obteve bons resultados e seu gráfico está disposto na FIGURA 8.6. No gráfico de saída, a corrente máxima atingida foi de $|I_d|$ = 4,9 μ A para V_g = -

60 V em regime condutivo de saturação.



Figura 8.6 - Gráfico do OFET T6 – substrato 5. Curvas de caracterização do OFET. a. Curva de saída. b. Curva de transferência.

Como observado com os dados deste lote, o material TIPS pentaceno com a técnica aplicada produz dispositivos p-OFET com boa repetitividade gráfica.

Na FIGURA 8.7 está representada a imagem de microscopia óptica do p-OFET T5 – substrato 1. Nesta imagem são visíveis os contatos de ouro entre fontedreno na parte amarelada. A parte esverdeada tem as camadas de TIPS pentaceno cristalizado e porta em prata. Também em rosa e sobre toda a imagem está a camada de PMMA.



Figura 8.7 – Microscopia óptica do p-OFET T5 – substrato 1 com alta iluminação para visibilidade de todas as camadas presentes a esquerda. A direita, zoom na máscara 1 na ilha T5.

Um mês e meio depois, mais dispositivos foram preparados com as mesmas soluções do lote anterior e o padrão de impressão 1. Desta vez, os parâmetros foram: temperatura variável da mesa (46 °C e 56 °C), espaço entre gotas (200 µm e 250 µm) e máscara (modelo 1 e 2). Os resultados elétricos dispostos na TABELA 8.3 são relativos a p-OFETs com parâmetros de produção Máscara 1, espaçamento entre gotas de 250 µm e temperatura de mesa para evaporação de solvente de 46 °C.

Tabela 8.3 - OFETs feitos com solução de 1 meses e meio de idade, padrão de impressão Tipo 1, espaçamento entre gotas 250 μm, máscara 1 e temperatura da mesa de 46 °C.

Máscara	Substrato	<-> gotas (um)	*C mesa	Transistor	Mobilidade $(cm^2 * (V * S)^{-1})$	razão On/Off	S (V/década)	Vt (V)
1	6	250	46	T9	1E-06	3	11,72	- 57,62
		250		T3	1E-03	340	20,43	-21,27
		250		T4	2E-03	695	12,04	-18,33
	7	250		T5	3E-03	8	25,30	-25,03
1 /	l '	250	40	T6	3E-03	870	9,89	-18,57
		250		T7	4E-03	2725	7,79	-21,38
		250		T8	3E-03	992	12,06	-17,23

Os dispositivos dispostos na TABELA 8.3 obtiveram resultados abaixo do esperado principalmente na ordem de razão On/Off. Este parâmetro chegou a atingir ordem 5 nos p-OFETs produzidos com a mesma solução com um pouco menos de um mês de preparo. O p-OFET T7 do substrato 7 teve o melhor desempenho neste

lote e tem suas curvas de saída e transferência representadas na FIGURA 8.8. No gráfico de saída, a corrente máxima atingida foi de $|I_d| = 0,43 \mu A$ para $V_g = -60 V$ em regime condutivo de saturação.



Figura 8.8 - Gráfico do OFET T7 – substrato 7. Curvas de caracterização do OFET. a. Curva de saída. b. Curva de transferência.

Os resultados elétricos dispostos na TABELA 8.4 são relativos a p-OFETs com parâmetros de produção Máscara 2, espaçamento entre gotas de 250 µm e temperatura de mesa para evaporação de solvente de 46 °C.

Tabela 8.4 - OFETs feitos com solução de 1-2meses de idade, padrão de impressão Tipo 1, espaçamento entre gotas 250 μm, máscara 2 e temperatura da mesa de 46 °C.

Máscara	Substrato	<-> gotas (um)	°C mesa	Transistor	Mobilidade $(cm^2 * (V * S)^{-1})$	razão On/Off	S (v/década)	Vt (V)
2		250	40	T1	6E-04	554	6,28	-18,71
2	ð	250	46	T9	2E-04	101	8,26	-12,83
		250		T2	3E-04	304	6,56	-19,74
		250		T3	2E-03	2397	6,94	-16,36
2	9	250	46	T5	3E-03	2328	9,80	-15,93
2		250		Т6	4E-03	14174	6,82	-13,42
		250		T7	5E-03	2519	10,07	-14,20
		250		T8	3E-03	3566	7,03	-12,32
		250		T3	8E-04	479	13,41	-23,30
2	10	250	40	T4	3E-03	4907	9,27	-17,89
	10	250	40	T5	6E-03	2986	11,11	-17,84
		250		T7	7E-04	2342	7,98	-22,27

Os dispositivos dispostos na TABELA 8.4 obtiveram melhores resultados

comparados aos da tabela anterior. Além de uma maior repetitividade nas características elétricas dos dispositivos, foram perdidos menos p-OFETs com o processo de evaporação relativo ao curto circuito de fonte e dreno. Não obstante a razão On/Off do dispositivo T6 do substrato 9 foi de ordem 5, como os melhores resultados de p-OFETs produzidos com a mesma solução. O p-OFET T6 do substrato 9 teve o melhor desempenho neste lote e tem suas curvas de saída e transferência representadas na FIGURA 8.9. No gráfico de saída, a corrente máxima atingida foi de $|I_d| = 0.5 \,\mu\text{A}$ para $V_g = -60 \,\text{V}$ em regime condutivo de saturação.



Figura 8.9 - Gráfico do OFET T6 – substrato 9. Curvas de caracterização do OFET. a. Curva de saída. b. Curva de transferência.

Os resultados elétricos dispostos na TABELA 8.5 são relativos a p-OFETs com parâmetros de produção Máscara 1, espaçamento entre gotas de 200 µm e temperatura de mesa para evaporação de solvente de 56 °C. Devido a outros lotes perdidos no processo, este lote perdeu a finalidade comparativa com os outros apresentados anteriormente. Por variar mais de um parâmetro na produção dos dispositivos não foi possível correlacionar a qualidade dos dispositivos relativa à mudança dos parâmetros. Mesmo assim os dados estão dispostos na TABELA 8.5 para análise individual.

Máscara	Substrato	<-> gotas (um)	°C mesa	Transistor	Mobilidade $(cm^2 * (V * S)^{-1})$	razão On/Off	S (v/década)	Vt (V)
		200		T2	4E-04	279	9,64	-19,45
		200		T5	2E-03	2633	7,13	-15,24
1	11	200	56	T7	3E-03	2489	10,17	-20,11
		200		T8	9E-04	147	6,99	-15,85
		200		T9	1E-03	5073	9,06	-18,21

Tabela 8.5 - OFETs feitos com solução de 1-2meses de idade, padrão de impressão Tipo 1,espaçamento entre gotas 200 μm, máscara 1 e temperatura da mesa de 56 °C.

Os dispositivos dispostos na TABELA 8.5 obtiveram resultados de razão On/Off e mobilidade inferiores aos outros dispositivos produzidos anteriormente. A mascara 1 ainda assim permitiu um maior aproveitamento de dispositivos funcionais. O p-OFET T9 do substrato 11 teve o melhor desempenho neste lote e tem suas curvas de saída e transferência representadas na FIGURA 8.10. No gráfico de saída, a corrente máxima atingida foi de $|I_d| = 0,17 \mu A para V_g = -60 V em regime condutivo de saturação.$



Figura 8.10 - Gráfico do OFET T9 – substrato 11. Curvas de caracterização do OFET. a. Curva de saída. b. Curva de transferência.

O p-OFET T6 do substrato 9 obteve as melhores características elétricas comparadas aos dispositivos produzidos com a solução semicondutora de TIPS pentaceno a um mês de diferença do lote anterior.

Sobre as curvas características mostradas nos gráficos anteriores, os primeiros transistores que produzimos mostraram melhores resultados, obedecendo

o comportamento esperado para um transistor operado por efeito de campo, como descrito na FIGURA 4.2. Ambos apresentaram uma diminuição na resistência do canal com o aumento de V_G, oriundo do aumento da concentração de portadores no canal, e, portanto, da condutividade do canal. O comportamento da corrente de saturação também aumentou com o aumento de V_G, havendo, portanto, um aumento na tensão pinch-off, resultado também esperado para um FET. Conclui-se desses dados, que é factível a produção de OFETs do tipo p por impressão de jato de tinta. Esses dois resultados, permitiu também avaliar as consequências do envelhecimento dos dispositivos. Ou seja, aumento na resistência do canal e diminuição da corrente de saturação.

Com os dados dos dispositivos nos dois lotes, tem-se na TABELA 8.6 a média relativa ao desempenho dos OFET em cada produção com soluções com aproximadamente um mês de diferença de idade. Pode observar que nos transistores onde a solução envelhecida houve redução no valor de mobilidade e razão on/off em uma ordem de grandeza para ambos os parâmetros.

Média				
Mobilidade $(cm^2 * (V * S)^{-1})$	Razão On/Off			
2E-02	14899			
Média				
Média Mobilidade ($cm^2 * (V * s)^{-1}$)	Razão On/Off			

Tabela 8.6 - Respostas elétricas médias na nova solução acima e solução de 1 a 2 meses abaixo.

Com o trabalho produzido e seus resultados, é possível observar que os parâmetros ótimos são:

- Temperatura 46 ° C: Além das temperaturas aqui demonstradas de 46 °C e 56 °C, foram testadas temperatura superiores que acabaram gerando o efeito borra de café (coffe ring) representado na FIGURA 8.11. Este efeito tem como característica a evaporação do solvente na região central da área de impressão e um acúmulo consequente de material nas bordas. De acordo com os dados obtidos a temperatura da mesa de impressão que melhor gerou

bons p-OFETs foi 46 °C;



Figura 8.11 - Efeito borra de café ou *coffe ring effect.* Fonte: MARTINS, 2017.

- Máscara modelo 2: Com o estudo feito é possível observar que a repetitividade é importante para gerar dispositivos funcionais e com parâmetros elétricos próximos. Logo, a Máscara 2 com mesmo comprimento e largura de canal para todos os 9 OFETs produzidos se mostrou melhor;

 O espaçamento entre as gotas de 250 µm na impressão foi o que trouxe maior quantidade de dispositivos funcionais e com melhores respostas.
 Logo, foi aceito como melhor parâmetro.

A escolha entre padrão de impressão foi considerado irrelevante em nossas observações. Dentre os testados, foram obtidos resultados semelhantes entre os OFETs produzidos. Logo, não foi possível avaliar com os dados gerados uma real influência do parâmetro.

9. RESULTADOS N-OFET

O desenvolvimento dos dispositivos n-OFET foi marcado por maior dificuldade. Foi iniciada com a produção de dispositivos com as mesmas análises de parâmetros de impressão do p-OFET. Isto é, foram feitos linha e padrão de impressão variando o espaçamento entre gotas. Porém, as imagens de microscopia não ficaram ideais para o trabalho devido à transparência do material. Foi otimizado aos poucos o parâmetro espaçamento de gotas como será explicado neste capítulo. Foram atingidas as condições de impressão porém a caracterização dos dispositivos não apresentava os resultados esperados.

O material N2200 utilizado para o trabalho foi mantido no frasco original dentro de ambiente rico em nitrogênio controlado por Glove Box. Então, foram analisados todos os possíveis parâmetros para verificar razões que levavam características eletrônicas do dispositivo final de esperadas 5^a ou 6^a ordem de razão on/off para 1^a ou 2^a.

O primeiro parâmetro reavaliado foi a preparação dos substratos. Repassadas algumas vezes os passos e substituídos os materiais de limpeza, não foi obtida melhora no dispositivo final.

O segundo parâmetro foi a concentração da solução do material semicondutor na impressão, o que poderia ter uma melhora pela quantidade de material no canal. Foi decidido utilizar a concentração da solução de n2200 com tetralina de 3 mg / ml. Foram feitos testes até chegar a concentração máxima antes do entupimento da cabeça 2 de impressão da Autodrop. A concentração máxima obtida foi de 7 mg / ml. Foram feitos testes de linha, variando o espaçamento de deposição de gotas no eixo X de impressão (XMR), e subsequente o de padrão, variando o espaçamento Y (YRM). Estes parâmetros estão dispostos na TABELA 9.1. Nesta, estão marcados de vermelho os parâmetros de espaçamento de gotas para X de 100 µm e para Y de 160 µm que geraram melhores linhas e padrões, respectivamente.



Tabela 9.1 – Teste de impressão de solução n2200 com tetralina de 7 mg / ml. A tabela A) é relativa aos testes de linha variando o eixo X e a tabela B) aos teste de padrão com variação no eixo Y.

Dentre todos os dispositivos produzidos 80% foram não funcionais e os que geraram resultados estão dispostos na TABELA 9.2. Nesta, é possível observar que tanto mobilidade e razão On/Off não atingiram os resultados esperados relativos aos fornecidos pelo fabricante ou referentes a bibliografia. Segundo POLYERA (2009), a mobilidade esperada era de ordem -1 e razão On/Off de ordem 5 a 8. Porém, os resultados máximos obtidos foram de mobilidade de ordem -3 e razão On/Off de ordem 3.

Tabela 9.2 – n-OFETs produzidos com padrão de impressão Tipo 1, espaçamento entre gotas 160 μm, máscara 2 e temperatura da mesa de 56 °C.

Máscara	n-OFET	Mobilidade $(cm^2 * (V * s)^{-1})$	razão On/Off	S (V/década)	Vt (V)
	N1	1E-03	405	13,25	7,96
2	N2	2E-04	88	20,55	5,50
2	N3	5E-04	157	18,84	9,57
	N4	1E-03	604	9,70	13,41

O n-OFET que melhor se destacou no lote foi o N4, que tem seus gráficos de saída e transferência dispostos na FIGURA 9.1. No gráfico de saída, a corrente máxima atingida foi de $|I_d| = 0,24 \ \mu A$ para $V_g = 60 \ V$ em regime condutivo de saturação. Após alguns testes e OFETs produzidos, não foi conseguido uma melhora das características do dispositivo final.



Figura 9.1 - Gráfico do n-OFET N4. Curvas de caracterização do OFET. a. Curva de saída. b. Curva de transferência.

Como terceiro parâmetro, foram avaliados o alinhamento das máscaras de evaporação e padronização máxima possível do processo de deposição dos contatos. Com isso, foi acreditado que seriam obtidos mais dispositivos funcionando em mesmo substrato. Foram produzidos mais dispositivos e não obtivemos resultados satisfatórios em parâmetros elétricos apesar de uma considerável e visível melhora no alinhamento das camadas, o que nos permitiu ter mais dispositivos funcionais com um aproveitamento de 45%. A TABELA 9.3 mostra os resultados obtidos em um substrato com 4 n-OFET funcionando e parâmetros de impressão de camada semicondutora: XRM = 100 μ m; YRM = 160 μ m; Temperatura de mesa = 56 °C.

Tabela 9.3 - Respostas elétricas medidas dos dispositivos n-OFET produzidos com alinhamentoaprimorado.

n-OFET	Mobilidade $(cm^2 * (V * s)^{-1})$	razão On/Off	S (V/década)	Vt (V)
N5	1E-03	405	13,25	7,96
N6	2E-04	88	20,55	5,50
N7	5E-04	157	18,84	9,57
N8	1E-03	604	9,70	13,41

Neste lote não foi obtido um n-OFET com melhor destaque. Assim, os gráficos de saída e transferência dispostos na FIGURA 9.2 são dos quatro dispositivos produzidos da TABELA 9.3. No gráfico de saída, a corrente máxima atingida foi de $|I_d| = 0.37 \mu A$ para $V_g = 60 V$ em regime condutivo de saturação do dispositivo N5 em FIGURA 9.2 a).



Figura 9.2 - Gráfico de n-OFETs produzidos aprimoramento de elinhamento. Curvas de saída a esquerda e curvas de transferência a direita. No transístor a) houve um pequeno ruído na medição. Os dispositivos são a) N5, b) N6 c) N7 e d) N8.

O quarto parâmetro analisado foi o mal contato ou qualquer avaria no sistema de medição. Para isso, foram checados todos os contatos, equipamentos e foram testados dispositivos antigos. Foram feitos alguns dispositivos e recobertos os contatos de fonte, dreno e porta com tinta prata. Esta bateria de testes também não gerou resultados satisfatórios no dispositivo final.

Como as opções se tornavam escassas, foi produzido um lote de n-OFET com a camada semicondutora depositada por *spin-coating* com a solução e parâmetros do trabalho apresentado em STEFANELO (2014), solvente orto-diclorobenzeno e concentração 20 mg / ml. Estes testes foram checados junto com as espessuras das camadas do dispositivo. Neste caso, não foram conseguidos resultados semelhantes nos dispositivos produzidos e o do trabalho STEFANELO (2014). Isto porque nenhuns dos dispositivos produzidos funcionaram.

Por fim a última opção, foi feita a troca do material utilizado. Foi aberto um novo frasco de N2200 em Glove Box e foi produzido um lote de n-OFETs.

Durante a produção de vários n-OFETs com o material N2200 na tentativa de obter um dispositivo com mobilidade de ordem (-1), como na referência [32], houve uma grande melhora no processo de produção dos dispositivos. Foi possível aperfeiçoar a programação utilizada na impressão, criar uma metodologia com substratos com camadas isoladas para testes, melhorar o ajuste dos substratos com máscara de evaporação, concluir que o N2200 se degrada mesmo com embalagem lacrada ou guardado em atmosfera de N2 gasoso. Esta última constatação foi possível pela grande quantidade de teste com material de duas embalagens diferentes. Quatro dos transistores produzidos com o novo material e seus parâmetros calculados estão dispostos na TABELA 9.4. Como é possível observar, houve uma considerável melhora nos parâmetros elétricos dos dispositivos. Foram obtidos resultados da ordem 3 para ordem 4 na razão On/Off como exemplo.

n-OFET	Mobilidade $(cm^2 * (V * s)^{-1})$	razão On/Off	S (V/década)	Vt (V)
N9	2E-03	1608	7,76	6,68
N10	3E-03	6248	5,86	9,28
N11	3E-04	45	28,71	-0,24
N12	4E-04	523	8,65	3,55

 Tabela 9.4 - Respostas elétricas medidas dos dispositivos n-OFET produzidos com alinhamento aprimorado.

O n-OFET que melhor se destacou no lote foi o N10, que tem seus gráficos de saída e transferência dispostos na FIGURA 9.3. No gráfico de saída, a corrente máxima atingida foi de $|I_d| = 0.92 \mu A$ para $V_g = 60 V$ em regime condutivo de saturação.



Figura 9.3 - Gráfico do n-OFET N10. Curvas de caracterização do OFET. a. Curva de saída. b. Curva de transferência.

Na produção dos dispositivos n-OFET foram obtidos alguns diferentes parâmetros para obtenção de gotas na impressão. Como padrão comparativo os dados de algumas impressões foram guardados na TABELA 9.5. Nesta, os parâmetros registrados de boa ejeção de gota são representados na FIGURA 9.4.

Solucao	data	concentracao	V	PL	Pressao	Pressao Real
A.Isoprop	29/01/2018	100.00%	109	23	-11	-8.3
TIPS/tetralina	7/3/2018	19,8mg/ml	70	32	-10	-7.1
TIPS/tetralina	20/03/2018	19,8mg/ml	60	35	-13	-10.7
N2200/tetralina	22/03/2018	3mg/ml	100	24	-10	-7.3
N2200/tetralina	19/04/2018	3mg/ml	100	24	-10	-7.7
N2200/tetralina	24/05/2018	3mg/ml	90	28	-7	-4.8
N2200/tetralina	3/7/2018	5mg/ml	110	29	-8	-5.6
N2200/tetralina	3/7/2018	7mg/ml	103	29	-9	-6.9
N2200/tetralina	7/7/2018	7mg/ml	99	29	-10	-7.2
N2200/tetralina	15/7/2018	7mg/ml	93	31	-9	-6.5
N2200/tetralina	15/7/2018	7mg/ml	93	31	-9	-6.5
N2200/tetralina	15/7/2018	7mg/ml	103	29	-9	-6.5
N2200/tetralina	27/7/2018	7mg/ml	103	29	-9	-5.9
N2200/tetralina	13/8/2018	7mg/ml	66	54	-9	-7.9
TIPS/tetralina	13/8/2018	19,8mg/ml	60	41	-9	-6.2

Tabela 9.5 – Parâmetros resultantes de boa ejeção de gota em impressora AUTODROP. Onde v évoltagem, PL é a duração de pulso e Pressao é a pressão pré definida para cabeça.





Foram finalizados com sucesso os testes produzindo n- e p-OFET em um mesmo substrato. Para isso foi necessário a impressão camada n- primeiro e a impressão da camada p- após o recozimento. Os dispositivos produzidos em um mesmo substrato, com o primeiro frasco de N2200, estão dispostos na TABELA 9.6. É possível observar que foram obtidos resultados em transistores n- e p-OFET em um mesmo substrato com o contato de porta comum como demonstrada na máscara de evaporação. Os resultados da tabela mostram p- e n-OFETs com características

próximas aos anteriormente produzidos em substratos separados. Também é possível identificar dispositivos como T1 e T6 do substrato A3 com características elétricas próximas. Estes são bons candidatos para a montagem de um circuito lógico inversor CMOS. No tempo deste trabalho acabou-se por não ter tempo hábil o suficiente para montar o circuito lógico inversor CMOS para testar e interligar os dispositivos ou fazer novos p- e n-OFET em mesmo substrato com o segundo frasco de N2200.

Substrato	Transistores	C.Ativa	Mobilidade	Razão On/Off	S	Vt
	T1	TIPS	9E-04	13419	5,35	-15,65
1	T7	TIPS	2E-03	1924	8,69	-15,98
AI	T8	N2200	1E-04	161	11,46	17,85
	T9	TIPS	2E-03	4243	7,23	-14,78
	T2	N2200	3E-04	54	25,12	13,89
	T3	TIPS	1E-03	3777	5,67	-14,05
A2	T6	N2200	4E-04	105	18,44	10,51
	T8	N2200	1E-05	21	49,93	12,93
	T9	TIPS	1E-03	1118	8,75	-15,00
	T1	TIPS	1E-03	699	9,40	-10,60
	T3	TIPS	1E-03	4055	6,90	-12,16
A3	T4	N2200	4E-04	260	5,26	16,99
	T6	N2200	5E-04	291	10,43	14,72
	T 9	TIPS	2E-03	2973	12,51	-13,72
	T2	N2200	2E-04	22	26,05	12,93
A4	T8	N2200	2E-04	92	29,11	11,99

Tabela 9.6 – Parâmetros resultantes de n- e p-OFET em mesmo substrato. As unidades medidas são: Vt (V); Mobilidade ($cm^2 * (V * s)^{-1}$); S (V/década.)

Foram feitos testes para avaliar a molhabilidade da solução semicondutora por teste de ângulo de contato, alguns testes de AFM e a produção completa de dispositivos com a técnica de hidroxilação inclusa. Para a hidroxilação, foram deixados, após o tratamento de UV, os substratos com a camada de PMMA submersos em água durante 10 segundos. Não foi comprovado melhora significativa na rugosidade, que permaneceu em mesma ordem de nanometros, na camada recoberta demonstrado na FIGURA 7.5.1. Também não foram obtidas mudanças

significativas na mobilidade do dispositivo final. Mais testes podem culminar em melhores resultados.



Figura 7.5.1 – Imagem de AFM de A) superfície de PMMA com monocamada com técnica de hidroxilação e B) sem hidroxilação.

10. CONCLUSÃO

Este trabalho apresentou uma base para o bom desenvolvimento de tecnologia em portas lógicas utilizando OFET no grupo de polímeros *Prof. Bernhard Gross* (IFSC-USP) que realiza pesquisas na área de Eletrônica Orgânica com a fabricação de dispositivos orgânicos eletrônicos e optoeletrônicos. Para isto foram apresentados no decorrer deste trabalho, dispositivos p-OFET e n-OFET com o desenvolvimento de suas técnicas de produção, melhorando vários parâmetros e selecionando os que melhor apresentam boa repetitividade de dispositivos finais com boa característica elétrica.

Foram determinados bons parâmetros do processo através de comparações de parâmetros isolados em produções sucessivas de dispositivos. Assim, pode-se melhorar o processo utilizado no laboratório e nos trabalhos anteriores relativos a toda metodologia aqui abordada. Não obstante, foi melhorado e criado maior

domínio com a técnica de impressão por jato de tinta com a impressora AutoDrop. Estas melhorias facilitaram a produção de OFETs e o tempo de produção de um lote de dispositivos apresentados na TABELA 10.1.

	Tempo de produção completa de 72 OFETs	% aproximada de OFETs funcionais
Início do trabalho	8 dias	33
Fim do trabalho	2 dias	78

 Tabela 10.1 – Tabela pessoal de desempenho atual na produção de OFETs.

Os aprimoramentos desenvolvidos seguiram pela limpeza com a melhor padronização dos substratos com o porta amostras utilizado para evaporação de contatos elétricos de fonte, dreno e porta. A produção de solução da camada semicondutora foi aprimorada em concentração para atingir uma melhor quantidade de material na camada semicondutora dos dispositivos. Foram padronizados alguns procedimentos na técnica de impressão de jato de tinta como o preparo de substratos só com contatos de porta evaporado ou somente contatos de fonte e dreno para criar um ajuste fino pré impressão. Assim, foi possível evitar dispositivos com problemas de alinhamento na camada semicondutora. Também foi adaptado porta amostra da evaporação para que os substratos pudessem estar alocados de forma mais próxima possível tanto na metalização dos contatos de porta quanto de fonte e dreno. Assim, melhorando o alinhamento dos contatos com o resto do dispositivo. Foram checados e refeitos todos os contatos elétricos do sistema de medição do laboratório para uma maior confiabilidade das leituras que geram os gráficos de saída e transferência dos OFETs.

Os resultados obtidos com as melhorias apresentadas permitiram p-OFET com mobilidade da ordem 10⁻² e razão On/Off de 10⁵, n-OFET com mobilidade da ordem 10⁻³ e razão On/Off de 10⁴. Além de resultados com n- e p-OFETs produzidos em mesmo substrato com próximas características elétricas. Um dos objetivos do estudo foi atingido e o grupo de polímeros *Prof. Bernhard Gross* (IFSC-USP) está preparado para pesquisas mais aprofundadas com circuitos comunicando OFETs como o caso citado do inverso lógico CMOS.

Espera-se que este trabalho contribua para o desenvolvimento de circuitos complexos e sirva como sugestão para desenvolvimento de trabalhos futuros como: interligar os dispositivos e a caracterização do CMOS orgânico em um mesmo substrato.

REFERÊNCIAS.

[1] AMI, S.; HLIWA, M. e JOACHIN, C., Molecular 'OR' and 'AND' logic gates integrated in a single molecule. ELSEVIER, Chemical Physics Letters v.367, p. 662-668, 2003.

[2] VORNBROCK, A. F. et al., Fully gravure and ink-jet printed high speed pBTTT organic thin film transistors. Organic Eletronics v.11, p. 2037-2044, 2010.

[3] KREBS, F. C. et al., **Production of large-area polymer solar cells by industrial silk screen printing, lifetime considerations and lamination with polyethyleneterephthalate.** Solar Energy Materials & Solar Cells v.83, 293-300, 2004.

[4] FENG, L. et al., All ink-jet printed low-voltage organic field-effect transistors on flexible substrate. Organic Eletronics v.38, p. 186-192, 2016.

[5] PERKINSON, J.C., Organic Field-Effect Transistors. November, 2007.

[6] BAO, Z.; LOCKLIN, J., Organic Field-Effect Transistors. CRC Press, USA, 2007.

[7] Mannsfeld, S. C. B. et al., **Highly sensitive flexible pressure sensors with microstructured rubber dielectric layers**. *Nature Materials* v. 9, p. 859–864, 2010.

[8] CHU, C. W. et al., Integration of organic light-emitting diode and organic transistor. Appl. Phys. Lett., v.86, p.253503-1-253503-3, 2005.

[9] JUNG, M. et al., Nonvolatile memory organic field effect transistor induced by the steric hindrance effects of organic molecules. Journal of Materials Chemistry, issue37, 2010.

[10] CARTA, F. et al., **Bimorph actuator with monolithically integrated CMOS OFET control**. Organic Electronics v. 14, Issue 1, p. 286-290, 2013.

[11] FADLALLAH, M. et al., **DC/AC unified OTFT compact modeling and circuit design for RFID applications.** Sol. Stat. Electronics, v.51, p.1047-1051, 2007.

[12] HAMBSCH, M. et al., **Comparison of fully printed unipolar and complementary organic logic** gates. Organic Eletronics v.13, p. 1989-1995, 2012.

[13] STEFANELO, J. C., Fabricação e caracterização de transistores orgânicos por impressão de jato de tinta. Tese (Doutorado em Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais) -Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014. [14] MARTINS, C.S.G., Optimization of Printed TIPS-Pentacene Thin-Film Applied on OFET technology. Dissertation for the degree of Master of Science in Micro and nanotechnologies Engineering – Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2017.
[15] GUO, X.; ORTIZ, Y. Z. et al., Bithiophene-Imide-Based Polymeric Semiconductors for Field-Effect Transistors: Synthesis, Structure-Property Correlations, Charge Carrier Polarity, and Device Stability. J. Am. Chem. Soc., v.133, p.1405–1418, 2011.

[16] REBELLO, P.H.P., Aplicações de técnica de impressão a dispositivos eletrônicos orgânicos. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais) -Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

[17] BAKER, R. J., **CMOS circuit design, layout, and simulation**. 2. ed., Hoboken: John Wiley & Sons, Inc, 2008.

[18] BAEG, K.-J. et al., Flexible Complementary Logic Gates Using Inkjet-Printed Polymer Field-Effect Transistors, IEEE ELECTRON DEVICE LETTERS, v.34, n.1, p. 126-128, jan, 2013.

[19] SZENDREI, K. et al., **Ambipolar all-polymer bulk heterojunction field-effect transistors**, J. Mater. Chem., v.20, p.1317–1321, 2010.

[20] GILI, E.; CAIRONI, M. and SIRRINGHAUS, H., Organic integrated complementary inverters with ink-jet printed source/drain electrodes and sub-micron channels. Applied Physics Letters, v.100, p.123303-1-123303-4, 2012.

[21] BAEG, K.-J. et al., **High Speeds Complementary Integrated Circuits Fabricated with All-Printed Polymeric Semiconductors**. Journal of Polymer Science:part B: Polymer Physics, v.49, p.62–67, 2011.

[22] BAO, Z. and LOCKLIN, J., **Organic Field-Effect Transistors**. Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis Group, 2007.

[23] POLYERA; ActivInk™ N2200 Infosheet. 2009;

[24] MICRODROP TECHNOLOGIES, Operating Instructions for Autodrop compact micro dispensing system. 2012.

[25] KIM, C.; BONNASIEUX, Y.; HOROWITZ, G., **Compact DC Modeling of Organic Field-Effect Transistors**: Review and Perspectives. IEEE transactions on eletron devices, vol. 61, n^o. 2, february 2014.

[26] KIM, J.; et al., All-solution-processed Organic Thin-film Transistors using Inkjet-printed Silver Electrodes. ESC Transactions. Korea, 2008.

[27] HE, Z.; et al., Enhanced Performance Consistency in Nanoparticle/TIPS Pentacene-Based Organic Thin Film Transistors. Advanced functional materials, v.21, p. 3617-3623, 2011.

[28] RAGHUWANSHI, V.; BHARTI, D.; TIWARI, S.P., Flexible organic field-effect transistors with TIPS-Pentacene crystals exhibiting high electrical stability upon bending. Organic Eletronics, v.31, p. 177-182, 2016.

[29] YANG, F.; et al., Effect of In Situ Annealing Treatment on the Mobility and Morphology of

TIPSPentacene-Based Organic Field-Effect Transistors. Nanoscale Research Letters, v.12, 2017.

[30] SHERAW, C. D.; JACKSON, T. N.; EATON, D. L.; ANTHONY, J. E., Functionalized Pentacene Active Layer Organic Thin-Film Transistors. Adv. Mater., v. 15, No. 23 ,2013.

[31] YAN, Y.; et al., Enchaced self-assembled monolayer treatment on polymeric gate dielectrics with ultraviolet/ozone assistance in organic thin film transistors. RCS Advances, No.5, p. 64471-64477, 2015.

[32] YAN, Y.; et al., Surface Decoration on Polymeric Gate Dielectrics for Flexible Organic Field-Effect Transistors via Hydroxylation and Subsequent Monolayer Self-Assembly. ACS Appl. Mater. Interfaces, No. 7, p. 23464-23471, 2015.

[33] HE, Z.; et al., **Tips Pentacene Crystal Alignment for Improving Performance of Solution Processed Organic Thin Film Transistors.** Dissertation for the degree of Doctor of Philosophy in the Department of Electrical and Computer Engineering, Alabama, 2014.

[34] Organic Electronics Association (OEA) (2009). Brochure Organic and printed electronics, 3. ed.

[35] KANG, B.; HYOUNG LEE W. AND CHO K., **Recent advances in organic transistor printing processes**. ACS Applied Materials & Interfaces, v.5, p.2302-2315, 2013.

[36] **Printers National Environmental Assistance Center - PNEAC.** Desenvolvido por PNEAC. Disponível em: http://www.pneac.org/printprocesses/. Acesso em: 08/09/2012.

[37] DERBY, B., Inkjet Printing of Functional and Structural Materials: Fluid Property Requirements, Feature Stability and Resolution. Annu. Rev. Mater. Res., v.40, p.395-414, 2010.

[38] MERKLEIN, L.; et al., Comparative Study of Printed Multilayer OLED Fabrication through Slot Die Coating, Gravure and Inkjet Printing, and Their Combination. Colloids Interfaces, v.3, p.32, 2019.

[39] RICHMOND, D.; et al., **Inkjet Printing All Inorganic Halide Perovskite Inks for Photovoltaic Applications**. J. Vis. Exp. (143), v.58760, doi:10.3791/58760, 2019.