

## Filmes finos condutores de PEDOT:PSS para aplicação em dispositivos eletrônicos orgânicos

### Conductive thin films of PEDOT:PSS for organic electronic devices application

#### RESUMO

**Charles de Oliveira Goes**

[charlesgoes@gmail.com](mailto:charlesgoes@gmail.com)

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Toledo, Paraná, Brasil

**Douglas José Coutinho**

[douglascoutinho@utfpr.edu.br](mailto:douglascoutinho@utfpr.edu.br)

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Toledo, Paraná, Brasil

**Kêissedy Veridiane Hübner**

[keissedy@alunos.utfpr.edu.br](mailto:keissedy@alunos.utfpr.edu.br)

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Toledo, Paraná, Brasil

A eletrônica orgânica (EO) vem ganhando visibilidade no cenário científico e tecnológico devido à alta flexibilidade mecânica e baixo custo. Outra vantagem da EO em relação aos tradicionais inorgânicos, é a sua biocompatibilidade, o que possibilita um novo horizonte em campos biomédicos. A otimização destes materiais e a alta reprodutibilidade são desafios pertinentes e atuais. No caso de dispositivos eletrônicos orgânicos (DEO) em geral, ainda existe a dificuldade de evitar que a camada polimérica subsequente dissolva a anterior. Neste trabalho investigou-se o uso de PEDOT:PSS para sua aplicação em camadas condutivas em DEOs. Diferentes tratamentos, químico, térmico e adição de aditivos, foram utilizados com o objetivo de melhorar a condutividade elétrica do filme. O tratamento químico foi realizado utilizando Metanol e também a adição de etileno glicol (EG). Para os tratamentos com uso de álcool e a adição de EG, foi observado um aumento de condutividade em 2 ordens de grandeza. Notamos que os tratamentos satisfazem as necessidades para a substituição de materiais inorgânicos em dispositivos eletrônicos orgânicos. Com base nos resultados foram fabricados transistores orgânicos de efeito de campo e utilizados como camada condutora (*gate*).

**PALAVRAS-CHAVE:** Eletrônica Orgânica. PEDOT:PSS. Transistor de Efeito de Campo.

**Recebido:** 19 ago. 2019.

**Aprovado:** 01 out. 2019.

**Direito autoral:** Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



#### ABSTRACT

Organic electronics (EO) has been gaining visibility in the scientific and technological landscape due to its high mechanical flexibility and low cost. Another advantage of EO over traditional inorganics is its biocompatibility, which enables a new horizon in biomedical fields. Optimization of these materials and high reproducibility are pertinent and current challenges. In the case of organic electronic devices (DEO) in general, there is still difficulty in preventing the subsequent polymeric layer from dissolving the previous one. In this work, we investigated the use of PEDOT:PSS for its application in conductive layers in DEOs. Different treatments, chemical, thermal and additive addition, were used in order to improve the electrical conductivity of the film. The chemical treatment was performed using methanol and also with addition of ethylene glycol (EG). For treatments with alcohol and the addition of EG, a conductivity increase of 2 orders of magnitude was observed. We note that the treatments meet the needs for replacing inorganic materials in organic electronic devices. Based on the results, organic effect transistors were manufactured and used as a conductive layer (*gate*).

**KEYWORDS:** Organic Electronics. PEDOT:PSS. Field Effect Transistor.

## INTRODUÇÃO

Com o surgimento de novos materiais orgânicos, a eletrônica orgânica (EO) vem tornando-se uma grande premissa no que diz respeito ao desenvolvimento de novas tecnologias, tal como *smartphones* e televisores, por exemplo, que atualmente já utilizam de displays cujo material ativo seria composto por semicondutores orgânicos, os OLEDs (*organic light-emitting diodes*). Além de telas, destacam-se o uso desses materiais na fabricação de células fotovoltaicas orgânicas e dentre suas vantagens evidencia-se a flexibilidade, a alta transparência e o baixo custo. Ademais, esses materiais possuem alta biocompatibilidade, tornando-se assim protagonistas na área de biossensores orgânicos. Dentre eles, o OFET (*organic field effect transistor*) irá se destacar, devido seu respectivo auxílio no diagnóstico de doenças, eficiência de medicamentos e toxicologia de agrotóxicos, que diferentemente dos materiais inorgânicos, apresenta uma ótima interação em termos de biocompatibilidade.

Por conseguinte, os polímeros orgânicos, seja de origem sintética ou natural, representam uma infinita classe de materiais, nas quais algumas de suas propriedades (ópticas, mecânicas, térmicas e elétricas) estão diretamente relacionadas à sua estrutura química. Em geral, os polímeros atualmente podem apresentar uma condutividade muito abrangente, variando entre  $10^{-9}$  S.cm<sup>-1</sup> a  $10^6$  S.cm<sup>-1</sup>, incluindo materiais isolantes, semicondutores e condutores.

O PEDOT:PSS particularmente se tornou muito popular em meio aos estudos de EO devido sua transparência e flexibilidade, além do fato de apresentar boa processabilidade para a formação de filmes e ser atóxico, expressando elevada resistência à degradação. Sua condutividade mediante tratamentos químicos e/ou morfológicos tem se mostrado muito satisfatória.

Com relação aos dispositivos orgânicos, existe uma grande gama de métodos que podem ser aplicados para a fabricação dos mesmos. Há certa facilidade em processar estes polímeros, visto que geralmente são feitos através de soluções aquosas, podendo ser processados em temperatura ambiente e apenas em casos mais críticos, devendo ser produzidos em atmosfera controlada. Ainda assim, estes processos dispõem de um custo muito reduzido quando comparado àqueles realizados na fabricação de dispositivos de silício, por exemplo.

Diante de todas estas especificidades, o presente trabalho se baseou na busca pela otimização de filmes de PEDOT:PSS para a sua utilização na substituição de camadas metálicas em dispositivos orgânicos. Contudo, por haver uma baixa condutividade em seu estado comercial, nota-se a necessidade da realização de tratamentos químicos ou morfológicos para o seu aperfeiçoamento.

## METODOLOGIA

Com o objetivo de fabricar e caracterizar os filmes de PEDOT:PSS e seus respectivos tratamentos, foram fabricados substratos de vidro com circuitos interdigitados: Um deles para realizar medida de condutividade através do método de 4 pontas (*four probe method*) e outro circuito para a fabricação de OFETs (*organic field effect transistor*).

A fabricação do substrato foi realizada pelo método de fotolitografia, contando com circuitos interdigitados de ITO (*indium tin oxide*) e Ouro. Os substratos foram fabricados em parceria com o laboratório de microfabricação do CNPEM (Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais).

A limpeza dos substratos consistiu em banhos ultrassônicos com Detergente, Acetona e IPA (álcool isopropílico), tendo uma duração de 15 minutos cada e lavagem com água deionizada entre cada etapa. Antes do preparo das soluções, o PEDOT:PSS foi submetido à agitação ultrassônica durante 2 horas. Após o preparo das soluções, todas elas foram também submetidas à agitação em banho ultrassônico.

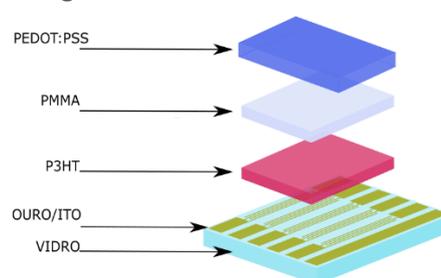
Foram preparadas soluções de PEDOT:PSS contendo IPA e EG (Etilenoglicol), Metanol e EG, além da utilização exclusiva de IPA (para melhorar adesão). Durante a manipulação das soluções, percebemos que quando se adiciona álcoois ao PEDOT:PSS, a solução “coagula”, sendo necessária sua utilização de forma imediata.

Para a fabricação dos filmes de PEDOT:PSS, utilizamos um *spinner* construído pelos alunos de projetos anteriores do grupo. Para as medidas de condutividade, foi depositado a solução com o substrato parado e submetido a 1000 RPM durante 30 segundos. Posteriormente colocado para secagem à temperatura ambiente durante 30 minutos e mais 30 minutos à 90°C em *hotplate*.

A caracterização foi realizada com o auxílio de um SMU (*Keithley 2602B*) pelo método de 4 pontas, onde conseguimos obter a resistência de folha das amostras, que é uma propriedade elétrica comum usada para caracterizar filmes finos de materiais condutores e semicondutores. A principal vantagem deste método é o fato de não ser necessário um bom contato ôhmico entre o eletrodo e a amostra. A configuração mais usual se baseia na utilização de dois eletrodos externos para injetar corrente e os dois internos, para medir a queda de tensão. <sup>[1]</sup>

Após conseguirmos um ótimo resultado com relação à condução do PEDOT:PSS, realizamos a fabricação de OFETs na estrutura TGBC (*Top gate bottom contact*) conforme a figura 1. Enquanto isso, na última camada superior, onde geralmente se faz deposições metálicas para fazer a porta que induz um campo elétrico sobre o canal, realizamos a fabricação do filme de PEDOT:PSS.

Figura 1: Estrutura do OFET utilizada



Fonte: Autoria própria (2019).

Todas as camadas do OFET foram fabricadas pelo método de *spincasting*, com as seguintes soluções e seus respectivos métodos:

- Camada ativa: P3HT dissolvido em tolueno (10 mg/ml), depositado com o substrato parado, submetido à 1000 RPM durante 30 segundos. Secagem em temperatura ambiente durante 30 minutos e mais 15 minutos à 90°C em *hotplate*.

- Camada dielétrica: PMMA dissolvido em MEK (metil etil cetona) (160mg/ml), depositado com o substrato parado, submetido à 3000 RPM durante 30 segundos. Secagem em temperatura ambiente durante 30 minutos e mais 15 minutos à 90°C em *hotplate*.

- Camada condutora: PEDOT:PSS com adição de IPA e EG (1;1,5:0,1), depositado com o substrato parado, submetido à 1000 RPM durante 30 segundos. Secagem em temperatura ambiente durante 15 minutos e mais 15 minutos à 90°C em *hotplate*.

Para a verificação de funcionalidade e caracterização do OFET, foi utilizado o SMU, onde conseguimos as curvas de transferência e saída do dispositivo fabricado. Todo o dispositivo foi planejado com base na tese de Alexandre de Castro Maciel.<sup>[2]</sup>

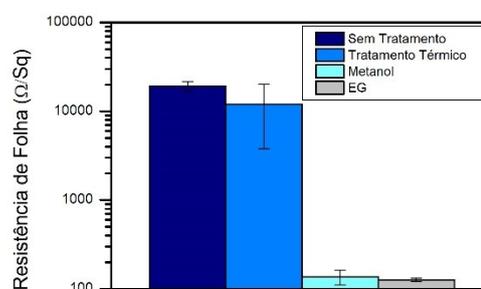
## RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para o estudo de condutividade do filme de PEDOT:PSS, realizamos o método de medida de 4 pontas, onde se obtém a resistência de folha (que fica em função da espessura do filme). Com o uso do SMU conseguimos tirar uma medida I-V, na qual realizamos a redução linear, tratamento estatístico e com a inclinação aplicamos os devidos fatores de correção conforme a literatura, obtendo assim a resistência de folha.

Os resultados do tratamento térmico não foram satisfatórios e, devido a isso, buscamos outros tratamentos químicos, sendo eles a utilização de Metanol e adição de EG. Conforme podemos observar na figura 2, o tratamento térmico manteve a resistência de folha na mesma ordem de grandeza; Enquanto o Metanol e o EG melhoraram a condutividade em duas ordens de grandeza.

Vale ressaltar que devido ao fato de não termos formas de mensurar a espessura do filme, trabalhamos com a condutividade na forma de resistência de folha, que no caso sua unidade é  $[\Omega \cdot \text{square}]$ .<sup>[1]</sup>

Figura 2: Comparativo entre os tratamentos ensaiados em PEDOT:PSS



Fonte: Autoria própria (2019).

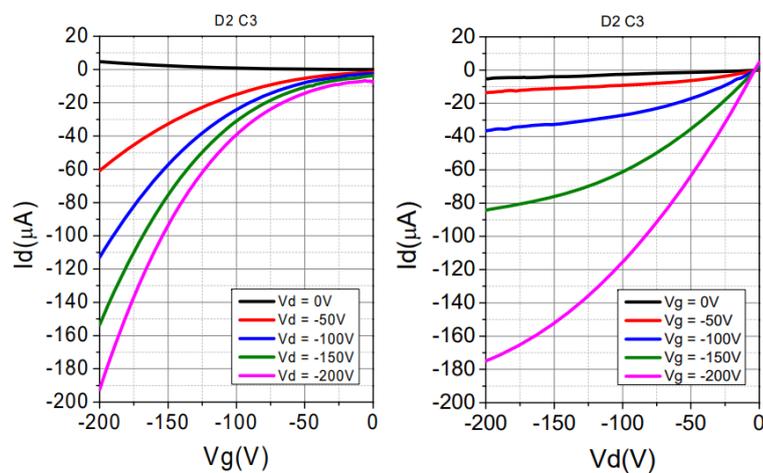
A partir destes resultados, iniciamos a fabricação de OFETs, porém, o tratamento com Metanol acabou causando curtos entre o *gate* e o dreno/*source*

do dispositivo. Sendo assim, nos restou a adição de EG à solução, se mostrando como uma ótima opção para a fabricação da camada.

Outro problema encontrado foi a adesão do filme sobre a camada polimérica (PMMA). A partir daí, realizamos um estudo de “molhabilidade” pelo método de ângulo de contato e pudemos perceber que isso poderia ser resolvido adicionando-se IPA à solução de PEDOT:PSS.

Conforme podemos verificar nas figuras 3 e 4, o dispositivo tornou-se funcional e sua alta diferença de potencial para ligar, possivelmente estaria ligada à espessura do dielétrico.

Figuras 2 e 3: Curva de transferência e saída respectivamente.



Fonte: Autoria própria (2019).

## CONCLUSÃO

Para a fabricação de OFETs com o *gate* de PEDOT:PSS é necessário que se melhore a condutividade do filme. Dentre os tratamentos, o que mais se mostrou ideal para a aplicação foi a adição de EG, pois observamos que o tratamento com metanol, que é feito com o filme já depositado e seco, acaba abrindo curtos entre o *gate* e o dreno/*source*.

Porém, apenas melhorar a condutividade não é suficiente, é necessário melhorar a adesão da solução sobre a superfície (PMMA), o que foi resolvido adicionando IPA à solução. A condutividade com ambos os tratamentos (Metanol e EG) melhoraram duas ordens de grandeza, o que é suficiente para a estrutura, considerando que a corrente que passa através do filme é muito pequena.

Assim conseguimos de fato substituir deposições metálicas, geralmente feitas por *sputtering* e evaporação metálica sobre a última camada do dispositivo, tornando-se mais viável sua fabricação em laboratórios com poucos recursos e equipamentos.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Universidade Tecnológica Federal do Paraná, ao Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais e ao Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica, os quais foram essenciais para a realização do trabalho.

## REFERÊNCIAS

- [1] **Sheet Resistance: A Guide to Theory**. Ossila, 2019. Disponível em: <<https://www.ossila.com/pages/sheet-resistance-theory>>. Acesso em: 15 ago. 2019.
- [2] MACIEL, A. D. C. **Fabricação e estudo das propriedades de transistores de filmes finos orgânicos**. Tese. Universidade de São Paulo.