

## Desenvolvimento de transistores orgânicos

### Development of organic transistors

#### 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

Estudos envolvendo polímeros semicondutores para aplicação em eletrônica orgânica vem tomando um grande destaque ao redor do mundo todo, dentre as principais características que tornam isso uma realidade, estão a sua baixa complexidade na fabricação de dispositivos, tornando os processos mais rápidos e menos custosos, alta transparência, flexibilidade mecânica e a sua biocompatibilidade. Neste trabalho investigou-se a substituição de tradicionais camadas metálicas em dispositivos orgânicos, com o objetivo de se fabricar dispositivos funcionais e totalmente poliméricos. Para isto, utilizamos o polímero semicondutor PEDOT:PSS para a fabricação dos eletrodos de porta, dreno e fonte de um transistor de efeito de campo. Dentre os métodos testados estão o *lift-off* e a corrosão protegida por máscara, que foi feita com auxílio de fotoresiste, o qual percebemos que o mais funcional é o de corrosão, onde conseguimos fabricar eletrodos com uma resolução na ordem de décadas de micrometros.

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

**Recebido:** 19 ago. 2020.

**Aprovado:** 01 out. 2020.

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



#### ABSTRACT

Studies involving semiconductor polymers for application in organic electronics have been gaining prominence around the world, among the main characteristics that make this a reality, are its low complexity in the manufacture of devices, making the processes faster and less costly, high transparency, mechanical flexibility and biocompatibility. In this work, the replacement of traditional metallic layers in organic devices was investigated, with the objective of manufacturing functional and fully polymeric devices. For this, we use the semiconductor polymer PEDOT:PSS to manufacture the electrodes for the gate, drain and source of a field effect transistor. Among the tested methods are lift-off and mask-protected corrosion, which was done with the aid of a photoresist, which we realized that the most functional is corrosion, where we were able to manufacture electrodes with a resolution in the order of decades of micrometers.

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



## INTRODUÇÃO

A eletrônica orgânica vem se tornando uma grande premissa no que diz respeito ao desenvolvimento de novas tecnologias e baseia-se na utilização de dispositivos opto-eletrônicos a base de materiais orgânicos. Os mais comuns são as células fotovoltaicas (OPV), transistores de efeito de campo (OFET) e diodos emissores de luz (OLED).

O estudo de materiais orgânicos, como componentes eletrônicos, ganha muito destaque devido à expectativa de se conseguir fabricar dispositivos com processos menos complexos e custosos, sua flexibilidade e alta transparência. Ademais, esses materiais possuem alta biocompatibilidade, tornando-se assim protagonistas na área de biossensores orgânicos. Dentre eles, o OFET irá se destacar devido seu respectivo auxílio no diagnóstico de doenças, testes de eficiência de medicamentos e toxicologia de agrotóxicos, que diferentemente dos materiais inorgânicos, irá apresentar uma ótima interação em termos de biocompatibilidade. (MACIEL, 2012, p. 35)

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.

Os politiofenos são uma classe proeminente de ICP atualmente no mercado. Poli-(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDT, PEDOT), que também é conhecido pelo nome comercial *Baytron*, atualmente desempenha um papel dominante em aplicações em antiestáticos, elétricas e eletrônicas. Inúmeras aplicações têm sido desenvolvidas utilizando as propriedades condutoras do poli(3,4-etileno-dioxitiofeno) complexo com ácido poliestireno sulfônico (PEDOT-PSS). Os vários usos em expansão para PEDT – PSS incluem camadas antiestáticas, por ex. para filmes fotográficos, camadas condutivas como as usadas em dispositivos eletroluminescentes e transistores de efeito de campo orgânico, bem como camadas com eletrônicos funções como são usadas como camadas de injeção de lacunas (HIL), por ex. dentro diodos emissores de luz poliméricos e células fotovoltaicas poliméricas. (KIRCHMEYER, 2015, p. 2077, tradução nossa)

O processo de síntese do PEDOT produz polímeros de baixa solubilidade em meio aquoso. Uma estratégia para contornar a baixa solubilidade em água e manter sua processabilidade consiste na realização do procedimento de polimerização em uma matriz de poli(estireno sulfonato de sódio) (PSS), um polímero altamente solúvel em água, que ajuda a manter a neutralidade de carga por interação com grupos hidrofílicos e disposição de contra íons na matriz polimérica formando assim uma dispersão. Embora este procedimento renda polímeros altamente estáveis e processáveis, o PSS é um polímero conhecido por ser um bom isolante, o que diminui consideravelmente a condutividade dos filmes processados. A dispersão do PEDOT em matriz de PSS, conhecida como PEDOT:PSS,

reduz consideravelmente o alinhamento das cadeiras poliméricas que tendem a se organizar em conformação helicoidal, diminuindo dramaticamente o empacotamento  $\pi$  dos grupos tiofeno e, assim, as condutividades horizontal e vertical dos filmes finos (SARATH KUMAR, 2016, tradução nossa).

O dispositivo foco deste estudo é o transistor orgânico de efeito de campo (OFET) o qual temos como objetivo fabrica-lo totalmente orgânico, desta forma em um primeiro momento realizamos a substituição do eletrodo de *gate* por uma camada polimérica, e posteriormente iremos realizar a substituição dos eletrodos de dreno e fonte do dispositivo. Contudo, sabemos dos problemas com relação à alta solubilidade do PEDOT:PSS em água e as dificuldades do empilhamento de camadas poliméricas sem comprometer as camadas anteriores.

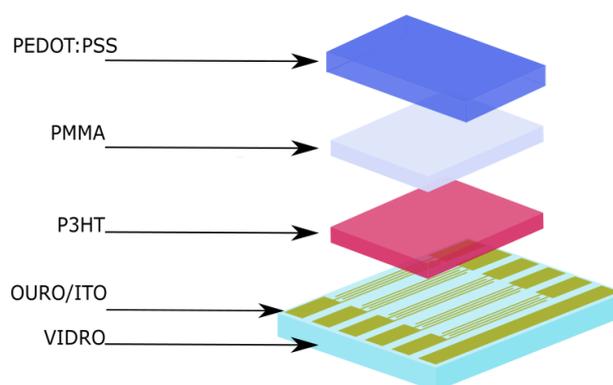
### METODOLOGIA

Para a substituição do eletrodo de *gate*, foram fabricados substratos de vidro com circuitos interdigitados de cromo e ouro, através de técnicas de fotolitografia. Os substratos foram fabricados em parceria com o laboratório de microfabricação do CNPEM (Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais) e para a fabricação de substratos contendo o circuito interdigitado de PEDOT:PSS, utilizamos apenas os substratos de vidro.

A limpeza dos substratos consistiu em banhos ultrassônicos com detergente, acetona e isopropanol, 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 durante 30 minutos.

Para a substituição do eletrodo de *gate*, fabricamos um dispositivo conforme a figura 1, onde todas camadas foram depositadas através do método de *spin-cast* com as seguintes soluções e métodos:

Figura 1: Estrutura do OFET utilizada



Fonte: Autoria própria (2019)

- Camada ativa: P3HT dissolvido em tolueno (10 mg/ml), depositado com 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 do eletrodo de *gate*: PEDOT:PSS com adição de isopropanol 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 100°C em *hotplate*. Após a secagem, foi retirado o excedente com o auxílio de um cotonete umedecido com água, limpando os contatos dos eletrodos.

Após esta etapa, realizamos medidas e extração de parâmetros no dispositivo fabricado com o uso de um SMU (*Source Measure Unit*), onde conseguimos as curvas de transferência e saída do dispositivo fabricado.

Para os dispositivos onde haverá a substituição dos eletrodos de dreno e fonte, realizamos duas técnicas diferentes para a fabricação do circuito interdigitado, sendo a primeira conhecida como *lift-off*, onde depositamos uma camada de fotoresiste AZ<sup>®</sup> 1512 sobre o vidro através do método de *spin-cast* à uma velocidade de 2000 RPM durante 30 segundos, seguidos por 15 minutos de secagem *in natura* e mais 15 minutos à 100°C em *hotplate*.

Para a determinação das regiões onde deve se manter o fotoresiste, utilizamos uma máscara com o circuito interdigitado, e colocado à exposição à luz UV durante 4 minutos. A revelação foi realizada em seu respectivo revelador AZ<sup>®</sup> 300, em agitação manual do substrato com o auxílio de uma pinça, durante 40 segundos e lavado em água ultrapura para interromper o processo de revelação.

Posteriormente colocado novamente em *hotplate* à 100°C durante 15 minutos para eliminar quaisquer resíduos líquidos da superfície.

Utilizamos PEDOT-PSS CLEVIOS™ PH 1000 em solução aquosa com adição de isopropanol (1:1,5) e outra solução contendo PEDOT-PSS, isopropanol e DBSA(ácido dodecilbenzeno sulfônico) (1:1,5:0,01), os quais foram submetidos à banho ultrassônico durante 15 minutos previamente para agitação.

O método de deposição que utilizamos foi *spin-cast* à uma velocidade de 1000 RPM durante 40 segundos. Após a deposição do filme, os substratos foram deixados para secagem *in natura* durante 30 minutos e colocados para secagem em *hotplate* à 100°C durante 15 minutos.

Após a deposição de PEDOT-PSS os substratos foram submersos em acetona para a remoção do fotoresiste, durante 1 minuto com agitação mecânica com o auxílio de uma pinça.

O segundo método abordado, foi o método de corrosão protegido por máscara de fotoresiste, onde a primeira etapa consistiu da deposição de PEDOT:PSS sobre o substrato de vidro, previamente limpo conforme descrito acima.

Foram utilizadas 2 soluções contendo PEDOT-PSS e isopropanol (1:1,5) e outra solução PEDOT-PSS, isopropanol e DBSA (1:1,5:0,01), as quais foram submetidas à banho ultrassônico durante 15 minutos para agitação.

Para a deposição, utilizamos o método de *spin-cast* à 1000 RPM durante 40 segundos, posteriormente colocados para secagem in natura durante 30 minutos e mais 15 minutos para secagem em hotplate à 100°C.

Devido à necessidade de uma máscara protetora sobre o filme de PEDOT-PSS para determinação das regiões de interesse durante a corrosão, optamos por utilizar do mesmo fotoresiste AZ® 1512.

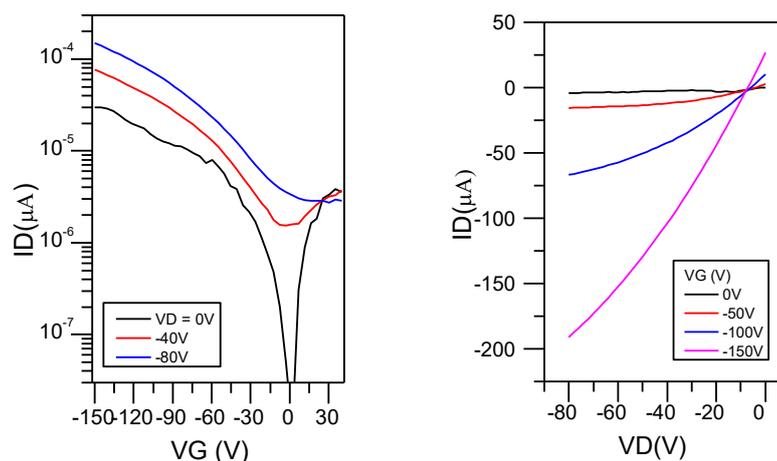
A deposição foi realizada com solução aquosa, através do método de *spin-cast* à 1500 RPM durante 30 segundos, posteriormente colocado para secagem in natura durante 15 minutos e mais 15 minutos para secagem em hotplate à 100°C.

A revelação foi feita no seu respectivo revelador AZ® 300 durante 30 segundos sob agitação mecânica do substrato com o auxílio de uma pinça, posteriormente agitado em água ultrapura, a qual parou a revelação, assim como realizou a corrosão das regiões de desinteresse da camada de PEDOT-PSS (devido à sua solubilidade em água), esta etapa não durou mais do que 10 segundos.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

Sobre a substituição do eletrodo de *gate*, podemos perceber que mesmo fato do dispositivo ser funcional, temos uma elevada corrente de fuga no dispositivo e a necessidade de uma alta diferença de potencial no eletrodo de *gate* para a condução do canal do semiconductor (conforme figuras 2 e 3). Consequências essas devido às limitações do material usado como isolante, que proporciona limitações quanto à permissividade e resistividade elétrica. Desta forma, decidimos posteriormente por reduzir a área de sobreposição entre os eletrodos de dreno/fonte e *gate*, com o objetivo de reduzir correntes de fuga.

Figuras 2 e 3: Curva de transferência e saída respectivamente

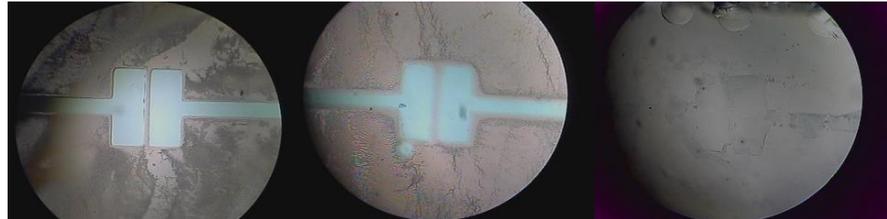


Fonte: Autoria própria (2019)

Já com relação à substituição dos eletrodos de dreno e fonte, a primeira abordagem onde utilizamos da técnica de *lift-off*, foi observado que os substratos com filmes de PEDOT-PSS com adição de DBSA demonstraram uma resistência maior para a remoção do filme posterior, optamos por utilizar a pinça para riscar as regiões onde se tinha interesse de remover o fotoresiste e o PEDOT:PSS para

facilitar o trabalho da acetona. Outros problemas observados nesta abordagem, foram o aparecimento de falhas no filme de fotoresiste (figuras 4 e 5) devido à deposição de PEDOT:PSS, o que acreditamos ser consequência devido à acidez da solução do polímero e a remoção parcial do PEDOT:PSS devido ao tempo de exposição e agitação mecânica em acetona (figura 6).

Figuras 4, 5 e 6: Filme de fotoresiste antes da deposição de PEDOT:PSS, após a deposição e após remoção do fotoresiste respectivamente



Fonte: Autoria própria (2020)

A corrosão em água com o auxílio de uma máscara protetora, constituída de fotoresiste, como foram realizados os ensaios com duas soluções distintas, uma contendo DBSA e outra não, podemos ver notável resistência para a corrosão do filme de PEDOT:PSS na solução contendo DBSA, o qual atuou como um “selante” para o filme condutor.

Já a solução contendo apenas PEDOT:PSS com isopropanol, funcionou perfeitamente, conforme podemos observar na figura 7, porém devido às adversidades encontradas para o acesso ao laboratório (pandemia COVID-19), não foi possível realizar ensaios de condutividade no filme, assim como realizar mudanças na solução à fim de melhorar a condutividade, os quais já foram discutidos no trabalho anterior.

Figura 7: Filme após remoção do fotoresiste (método corrosão)



Fonte: Autoria própria (2020)

## CONCLUSÃO

Dentre as adversidades encontradas na fabricação de dispositivos orgânicos, encontra-se alguns fatores críticos, como tratamentos à fim de trazer mudanças nas propriedades elétricas dos materiais como tratamentos para facilitar a adesão de filmes sobre superfícies. Porém, com o uso de álcoois conseguimos trazer grandes avanços com relação à adesão destes filmes de PEDOT:PSS sobre superfícies sílicas e poliméricas.

Com relação à condutividade, é necessário se encontrar aditivos que consiga melhorar esta propriedade, sem comprometer os processos de microfabricação, a qual percebemos que a adição de EG e tratamento com uso de Metanol não é uma das melhores alternativas.

Assim, conseguimos fabricar um dispositivo funcional com eletrodo de *gate* polimérico e fabricar eletrodos para dreno/fonte, o qual pode ser utilizado para a fabricação do dispositivo totalmente polimérico, ressaltando o fato de ser produzido com baixo custo e em laboratório 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] KIRCHMEYER, S.; REUTER, K. **Scientific importance, properties and growing applications of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)**. Journal of Materials Chemistry, v. 15, p. 2077-2088, 2015.
- [2] MACIEL, A. D. C. **Fabricação e estudo das propriedades de transistores de filmes finos orgânicos**. Tese (Doutorado em Física Aplicada) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012. Disponível em <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/76/76132/tde-18122012-114317/pt-br.php>. Acesso em: 20 jul. 2020.
- [3] SARATH KUMAR, S. R.; KURRA, N.; ALSHAREEF, H. N. **Enhanced high temperature thermoelectric response of sulphuric acid treated conducting polymer thin films**. Journal of Materials Chemistry C, v. 4, p. 215-221, 2016