

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Taiane Carla Neves

**Melhoria das características elétricas de álcool poli vinílico através
de reticulação com dicromato de amônio**

Porto Alegre
2023

Taiane Carla Neves

Melhoria das características elétricas de álcool poli vinílico através de reticulação com dicromato de amônio

Trabalho de Diplomação em Engenharia Física, realizado sob orientação do Prof. Dr. Henri Ivanov Boudinov e apresentado à Universidade Federal do Rio Grande do Sul como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Física.

Orientador: Prof. Dr. Henri Ivanov Boudinov

Porto Alegre
2023

RESUMO

O Álcool Polivinílico (PVA) é provavelmente o polímero mais estudado para aplicações dielétricas em dispositivos orgânicos. Uma maneira de modificar as características elétricas do PVA é reticular o material. A reticulação é capaz de deixar a estrutura mais rígida, melhorando as propriedades de isolamento do polímero. O objetivo deste trabalho é avaliar o efeito da concentração de agente de reticulação nas características dielétricas e desempenho do Álcool Polivinílico, quando aplicado como material dielétrico em eletrônica orgânica. Para tanto, capacitores de Al/PVA/Si foram fabricados com cinco diferentes concentrações de Dicromato de Amônio como agente de reticulação. A caracterização elétrica das estruturas foi realizada por meio de curvas corrente-tensão e capacitância-tensão em diferentes frequências. O reticulante e a concentração de água nas estruturas têm influência direta na rigidez do material. A mobilidade mecânica dos radicais do polímero aumenta a constante dielétrica e diminui o isolamento, gerando a necessidade de um compromisso entre essas duas propriedades.

Palavras-chave: dielétricos orgânicos, PVA, reticulação, curvas I-V, corrente de fuga, medições C-V, carga móvel

ABSTRACT

Polyvinyl Alcohol (PVA) is probably the most studied polymer for dielectric applications in organic devices. One way to modify the electrical characteristics of PVA is to crosslink the material. Crosslinking is able to make the structure more rigid, improving the insulating properties of the polymer. The objective of this work is to evaluate the effect of crosslinking agent concentration on the dielectric characteristics and performance of Polyvinyl Alcohol, when applied as a dielectric material in organic electronics. For this purpose, Al/PVA/Si capacitors were manufactured with five different concentrations of Ammonium Dichromate as a crosslinking agent. The electrical characterization of the structures was performed using current-voltage and capacitance-voltage curves at different frequencies. The reticulant and the water concentration in the structures have a direct influence on the stiffness of the material. The mechanical mobility of the polymer radicals increases the dielectric constant and decreases the insulation, generating the need for a compromise between these two properties.

Keywords: organic dielectrics, PVA, crosslinking, I-V curves, leakage current, C-V measurements, mobile charge

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	8
1.1	Transistor	9
1.2	Capacitor MOS	10
1.3	Dielétrico para MOSFET orgânico	12
1.4	Objetivo geral do trabalho.....	13
2	PVA COMO DIELÉTRICO EM ELETRÔNICA.....	14
2.1	Polímeros.....	14
2.2	Comportamento Térmico dos polímeros.....	17
2.3	Reticulação em polímeros	20
2.4	Propriedades Físicas e Químicas do PVA	21
3	METODOLOGIA	23
3.1	Preparação das amostras	23
3.2	Caracterização Elétrica	26
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	29
4.1	PVA Reticulado.....	29
5	CONCLUSÃO.....	34

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: (a) Seção transversal esquemática e (b) o símbolo de um MOSFET de canal N [10]	10
Figura 2: Capacitor de placas paralelas [4]	11
Figura 3: Comportamento das bandas de energia em um capacitor MOS para diferentes tensões (V) [7] ...	12
Figura 4: Cadeias poliméricas mais comuns. a) Linear; b) Ramificada; c) Ligações cruzadas [4]	15
Figura 5: Polietileno com estrutura linear [34]	15
Figura 6: Polietileno com estrutura ramificada [34]	16
Figura 7: Representação de uma cadeia polimérica de um polímero semicristalino [35]	17
Figura 8: Variação do volume específico com o aumento da temperatura, para um sólido amorfo, um polímero semicristalino e um sólido cristalino, respectivamente [33].	19
Figura 9: Variação do volume específico durante um ciclo térmico de aquecimento e resfriamento de um polímero semicristalino. A faixa de cristalização está mostrada na figura, além da temperatura de cristalização que é o ponto de inflexão [33]	20
Figura 10: Estrutura química do Dicromato de Amônio [40].....	20
Figura 11: Estrutura química do PVA [40]	21
Figura 12: Reação de formação do PVA por intermédio da adição da solução alcalina ao <i>PVAc</i> . Como segundo produto é formado o acetato de sódio [45]	22
Figura 13: Fórmulas estruturais dos reagentes envolvidos na formação do PVA [45].	22
Figura 14: Estrutura MIS do capacitor que foi fabricado durante o desenvolvimento do trabalho.	24
Figura 15: Circuito para as medidas I-V [47].	27
Figura 16: Características capacitância tensão de um capacitor MOS de substrato tipo P [21]	27
Figura 17: Curvas IV para filmes de PVA com diferentes concentrações de ADC. Da esquerda para a direita, as concentrações são 0,2% ADC, 0,4% ADC, 0,8% ADC, 1,2% ADC e 1,6% ADC para as amostras denominadas C1, C2, C3, C4 e C5, respectivamente.	29
Figura 18: : Curvas C–V a 10 kHz, medidas de acúmulo a inversão e de inversão a acúmulo para filmes de PVA após recozimento a 110° C, 10 min. Da esquerda para a direita, as concentrações são 0,4% ADC, 0,8% ADC, 1,2% ADC e 1,6% ADC para as amostras denominadas C2, C3, C4 e C5, respectivamente.	31
Figura 19: Curvas C–V a 10 kHz, medidas de acúmulo a inversão e de inversão a acúmulo para filmes de PVA após recozimento a 130° C, 60 min. Da esquerda para a direita, as concentrações são 0,4% ADC, 0,8% ADC, 1,2% ADC e 1,6% ADC para as amostras denominadas C2, C3, C4 e C5, respectivamente.	31
Figura 21: : Capacitância máxima das amostras em acumulação em função da frequência após recozimento a 110° C, 10 min.	33

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Espessura das amostras quando houve a deposição, depois de um recozimento de 110 °C e depois de um recozimento de 130 °C.....	30
Tabela 2: Valor das cargas móveis e das constantes dielétricas nas amostras.....	32

LISTA DE ABREVIATURAS

- OFET - Organic Field-effect Transistor
- PVA - Polyvnyl Alcohol
- MOSFET - Metal-oxide semiconductor field-effect transistor
- MOS - Metal-oxide-semicondutor
- PVP - Polyvinylprrolidone
- ADC - Ammonium Dichromate
- UV - Ultraviolet
- MIS – Metal Insulator Semiconductor
- TGA – Thermal Gravimetric Analysis

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos houve um aumento no interesse por eletrônicos orgânicos, esse crescente interesse ocorreu nas áreas acadêmica e industrial [1]. Empresas como a Sumimoto, DuPont, Solvay, BASF, Ciba, Merck, Fujifilm Dimitax, Bayer Materialscience AG, Heliatek, Evonik estão envolvidas no desenvolvimento de materiais para aplicações na microeletrônica orgânica [2][3].

A microeletrônica orgânica está se desenvolvendo, de forma crescente, mas não comparável ao desenvolvimento da eletrônica convencional envolvendo silício aonde em vinte e cinco anos o número de transistores em um processador deixou de ser 275 mil alcançando 2,6 bilhões.

Nos últimos anos os transistores orgânicos de efeito de campo (OFET) passaram de estruturas utilizadas para caracterização de transporte de carga em materiais orgânicos com baixa condutividade para componentes elementares de tecnologia emergente [4].

É importante compreender que embora grande parte dos conceitos aplicados em OFETs derivem de modelos de semicondutores inorgânicos, o objetivo do desenvolvimento de OFETs não é competir com o Si, mas criar oportunidades para diversas aplicações. Na biomedicina, por exemplo, a utilização de dispositivos orgânicos, pode ter aplicações em dispositivos bioabsorvíveis e biodegradáveis [1].

O avanço dos semicondutores orgânicos permitiu mobilidades comparáveis ao silício amorfo hidrogenado [5][6]. Mas a baixa mobilidade desses semicondutores ainda é uma limitação, visto que isso acarreta no uso de elevadas tensões de funcionamento, isso faz com que haja perdas elevadas e alto consumo de energia [1].

Os materiais orgânicos apresentam a vantagem de serem flexíveis possibilitando maior diversidade de aplicações em comparação com materiais inorgânicos [7].

Junto com a busca por um material orgânico que possa substituir o silício também se procura um material isolante para substituir o SiO₂. Como a eletrônica orgânica permite o desenvolvimento de dispositivos flexíveis é importante também escolher um isolante para o desenvolvimento de um OFET [4].

Assim, o álcool poli vinílico (PVA) surge como uma boa opção de polímero para a aplicação como isolante em dispositivos orgânicos. Esse material possui baixo custo, facilidade de aplicação e simplificação no processo de produção [8][9].

1.1 Transistor

No laboratório de Bell Telephone, aproximadamente no ano de 1947 os cientistas J. Bardeen, W. Brattain e W. Shockley desenvolveram um dispositivo que possuía a capacidade de controlar a corrente elétrica em semicondutores, o transistor [4].

Desde 1947, ano em que os transistores foram inventados [17], eles se tornaram componentes essenciais na eletrônica moderna, isso porque os transistores possuem capacidade de modular a corrente elétrica que atravessa os dois terminais separados por um semicondutor [4].

Os transistores são aplicados em amplificação e chaveamento de sinais. Vários tipos de transistores estão, atualmente, presentes no mercado, mas um que merece atenção é o dispositivo MOSFET (*Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor*), nele o controle da corrente no canal é feito por meio de campo elétrico. Esses transistores estão presentes em computadores, rádios, celulares, entre outros dispositivos [4].

Um transistor MOSFET é desenvolvido a partir de um capacitor MOS. As tensões de porta negativas aplicadas atraem as lacunas do silício tipo P para a superfície, o estado de acumulação e as tensões positivas maiores que a tensão de limiar criam uma camada de elétrons na superfície, é camada de inversão [10]. Os quatro terminais presentes no MOSFET são o substrato de silício (*body*), a porta (*gate*), a fonte (*source*) e o dreno (*drain*).

Na figura 1 é possível observar um MOSFET com um substrato tipo P e fonte e dreno tipo N^+ . Para esse dispositivo ser ligado é necessário voltagem positiva na porta. O transistor exposto abaixo é conhecido como MOSFET de canal N ou NMOS. Em um MOSFET tipo P ou PMOS o substrato será tipo N e a fonte será do tipo P^+ . Como nos dispositivos MOSFET não há canal entre a fonte e o dreno eles ficam desligados quando não há polarização de porta aplicada [10].

Nessa figura verifica-se que a camada de elétrons na superfície possui contato, nas extremidades com regiões N^+ , na figura fonte e dreno. O estado ligado da chave está relacionado a presença da camada de elétrons. Se a tensão da porta for inferior a tensão limiar, então a camada de elétrons não existirá na superfície e as regiões N^+ , da fonte e do dreno serão isoladas pelo substrato tipo P, nesse caso está ocorrendo o estado desligado [10].

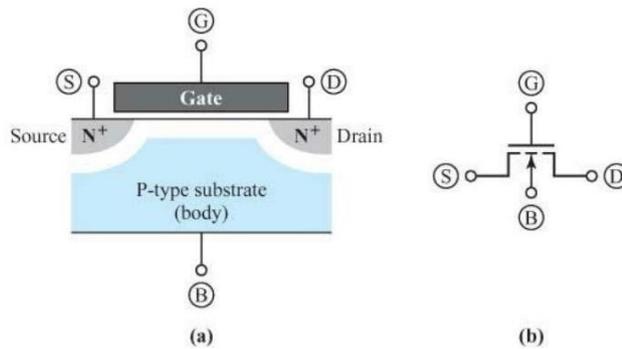


Figura 1: (a) Seção transversal esquemática e (b) o símbolo de um MOSFET de canal N [10]

Em tensões dreno-fonte altas, ao invés da corrente que flui através no canal aumentar de forma linear com a tensão fonte-dreno, ela satura e a corrente de saturação é independente da tensão entre a fonte e o dreno. A estrutura presente na figura 1 pode ser utilizada para criar uma fonte de corrente controlada por tensão [10].

Os transistores orgânicos foram somente fabricados anos mais tarde no final da década de 80 [11], [12], [13], [14], [15]. E após alguns anos foram fabricados circuitos integrados orgânicos [15], [16].

Transistores orgânicos não possuem o terminal de corpo. Devido à isso esses dispositivos orgânicos possuem três terminais, neles a tensão é aplicada na porta para que a corrente entre a fonte e o dreno seja controlada. [18]

Os transistores orgânicos são bastante utilizados, por exemplo, em eletrônica digital, devido ao baixo consumo e a maior facilidade de integração em diversos materiais como papel, tecido, etc...

1.2 Capacitor MOS

Capacitores armazenam energia através de campo elétrico. O capacitor de placas paralelas, presente na figura 2, possui as placas condutoras afastadas por uma distância e isoladas por um isolante. Quando o capacitor já carregado recebe mais carga ele experimenta um aumento na diferença de potencial proporcional ao aumento de carga. Mas a quantidade de carga armazenada por um capacitor não é infinita e se a carga for excessiva o dispositivo irá romper [19].

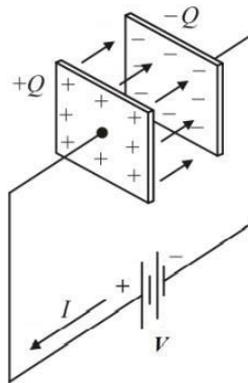


Figura 2: Capacitor de placas paralelas [4]

Em um capacitor MOS ideal, não existem cargas no óxido e a resistência considerada é infinita [20][21][22].

Na sequência está presente um diagrama de energia das três regiões de um capacitor PMOS, esse diagrama contém informações para diferentes tensões aplicadas entre o metal e o semicondutor.

Ainda nesse diagrama é possível observar o E_V ou a energia da banda de valência do semicondutor, E_C que está associada a energia da banda de condução do semicondutor, o E_i ou nível de Fermi no semicondutor intrínseco, o E_{FM} que é o nível de Fermi do metal e o E_{FS} que é o nível de Fermi do semicondutor [7].

Na figura 3.a é possível visualizar a função trabalho do metal $e\phi_m$ e a função trabalho do semicondutor $e\phi_s$. Nela está presente a situação de equilíbrio em que $V=0$, nesse caso o nível de Fermi do metal e do semicondutor são iguais, essa é a chamada condição de banda plana.

No caso da figura 3.b verifica-se o fenômeno de acumulação de lacunas na interface semicondutor-óxido. A tensão aplicada a porta é de $V<0$, assim haverá cargas negativas no metal e cargas positivas no semicondutor, essas cargas criam um campo elétrico no sentido do semicondutor para o metal [7]. As bandas de energia do semicondutor apresentam uma curvatura para cima, isso acontece porque não há corrente por causa do isolante, e o nível de Fermi do semicondutor permanece constante. Com isso a E_i se afasta do nível E_{FS} na interface. Isso pode ser observado na equação 1.1 [4]

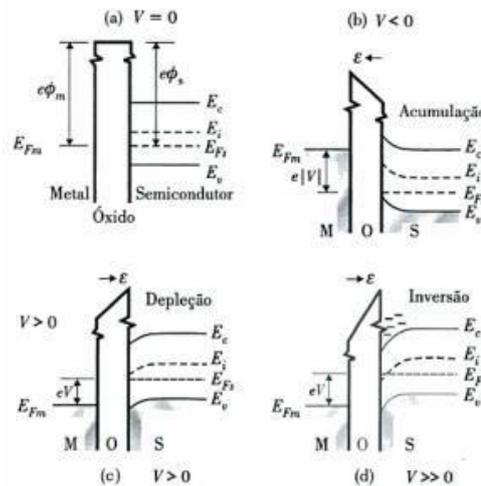


Figura 3: Comportamento das bandas de energia em um capacitor MOS para diferentes tensões (V) [7]

$$EF_m - EF_s = e |V| \quad (1.1)$$

Na figura 3.c o capacitor está em “depleção”. A tensão aplicada é maior do que zero, nesse caso a concentração de lacunas diminui perto do óxido, o semiconductor fica carregado negativamente e o metal positivamente. Nesse caso o E_i e o E_{Fs} se aproximam.

No caso 3.d $V \gg 0$ o E_i fica inferior ao E_{Fs} , assim ocorre a “inversão”, isso porque o semiconductor tipo P passa a se comportar como semiconductor tipo N por ação de uma tensão aplicada a porta e não em decorrência da dopagem [20][7][21]. A tensão crítica faz com que a concentração dos elétrons seja maior do que a concentração dos portadores majoritários (lacunas) na interface dielétrico - semiconductor.

1.3 Dielétrico para MOSFET orgânico

Um material dielétrico apresenta a característica de ser um isolante capaz de ser polarizado na presença de um campo elétrico. Ao ser exposto a um campo elétrico cargas elétricas não fluem através do dielétrico, assim o que ocorre nesse material são pequenas variações na posição média das cargas. Em decorrência da polarização as cargas positivas e negativas são deslocadas em direções contrárias, sendo que as cargas positivas são deslocadas na direção do campo [1].

Semicondutores orgânicos são pouco sensíveis ao efeito de campo, como consequência a aplicação de alta tensão entre a porta e a fonte é necessária. A alta tensão acarreta em alta potência dissipada pelo dispositivo [1]. Assim como pode ser observado na equação 1.2, em que ϵ_0 é a permissividade do vácuo, ϵ_i é a constante dielétrica relativa do material, A é a área do eletrodo, d é a espessura do dielétrico e C_i é a capacitância, o

material dielétrico pode impactar no desempenho do transistor.

$$C_i = \epsilon_0 \epsilon_i \frac{A}{d} \quad (1.2)$$

Uma camada menos espessa do material dielétrico ou uma alta permissividade vai resultar em menor tensão de operação. Embora dielétricos finos gerem baixas tensões de operação a produção desses filmes em grandes áreas é complexa, isso impede a produção de dispositivos flexíveis de baixo custo [9].

Algumas camadas dielétricas já foram testadas, mas o que se deseja é uma camada dielétrica simples para que assim se consiga uma solução simples de baixo custo e com processamento em baixas temperaturas [24]. Para essa aplicação muitos polímeros vêm sendo estudados, dentre os mais estudados estão PVA [25] [26], PVP [27] [28] e poli(mida) [29] [30][31].

O PVA é um polímero sintético que em relação aos outros isolantes de porta orgânicos apresenta baixo custo, facilidade de aplicação e simplificação no processo de produção [8][9].

1.4 Objetivo geral do trabalho

Esse trabalho tem como objetivo avaliar as consequências causadas pela variação da concentração de agente reticulante nas características dielétricas e no desempenho do Álcool Polivinílico ao ser utilizado como dielétrico de porta em eletrônica de efeito de campo orgânico.

1.4.1 Objetivos específicos do trabalho

Fabricação de amostras de capacitores Al/PVA/Si com diferentes concentrações de agente reticulante.

Caracterização das estruturas através de medidas I-V e C-V.

Comparação e discussão dos resultados para escolha da melhor concentração de agente reticulador.

2 PVA COMO DIELÉTRICO EM ELETRÔNICA

Historicamente materiais orgânicos eram usados como isolantes em dispositivos, isso porque, segundo o que se conhecia, eles não permitiam a passagem de corrente elétrica. Em 1977 Y.W Park observou a condutividade em materiais orgânicos, isso fez com que esses materiais passassem a ser além de isolantes, semicondutores e condutores [9].

Atualmente diversas pesquisas estão sendo feitas na área da eletrônica orgânica [13]. O objetivo é encontrar materiais que unam as características necessárias para a aplicação desejada.

Assim, o PVA surge como uma opção de um material que une características como baixo custo, facilidade de aplicação e simplicidade de produção [8][9].

2.1 Polímeros

O nome polímeros tem origem do grego poli que significa muitos e meros que significa unidades de repetição [4]. Assim, polímeros são moléculas com longas cadeias de elevada massa molecular, essas cadeias podem ser lineares ou ramificadas [32]. Quando milhares de unidades de repetição, denominadas monômeros se unem, por meio de ligação covalente, a cadeia polimérica é originada. A polimerização origina as macromoléculas, isso ocorre através de um conjunto de reações entre moléculas simples. [33]

Uma cadeia polimérica pode apresentar arquitetura variada. Como mostrado na figura 4 a cadeia pode ser linear, apresentando somente a cadeia principal, ramificada, quando apresenta prolongamentos em sua cadeia principal ou com ligações cruzadas, nesse caso as cadeias são ligadas entre si [4].

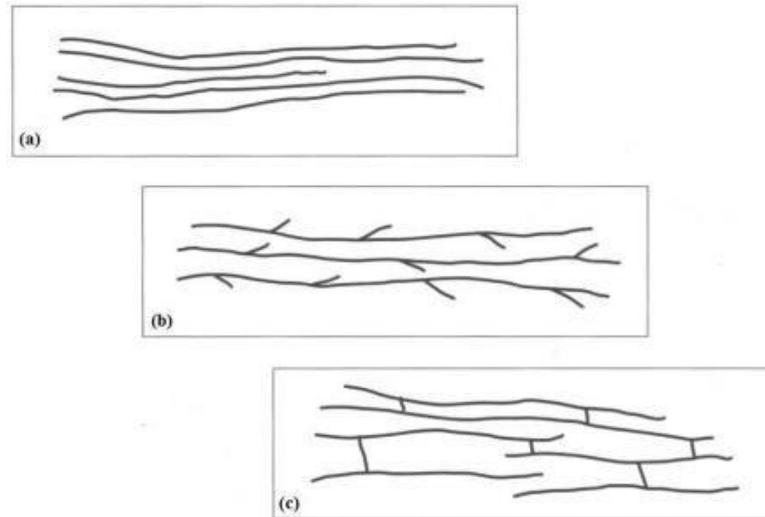


Figura 4: Cadeias poliméricas mais comuns. a) Linear; b) Ramificada; c) Ligações cruzadas [4]

O grau de polimerização de um polímero é resultado do número de unidades de repetição presentes na cadeia [3]. As cadeias poliméricas podem ser amorfas ou cristalinas, não podendo ser completamente cristalinas. Isso decorre do fato que durante a cristalização a cadeia não tem mobilidade para se arranjar em estruturas cristalinas devido a viscosidade do meio [4].

A cristalinidade em uma cadeia relaciona-se a regularidade dessa cadeia. Uma cadeia é capaz de se agrupar de forma ordenada em uma rede cristalina tridimensional se possuir estruturas regulares. Nas figuras 5 e 6 apresentadas abaixo duas estruturas de polietileno são mostradas, no primeiro caso a cristalinidade é de 90% e a estrutura é linear, a segunda estrutura expõe o polietileno ramificado, nesse caso a cristalinidade alcançada é de 50% [34].

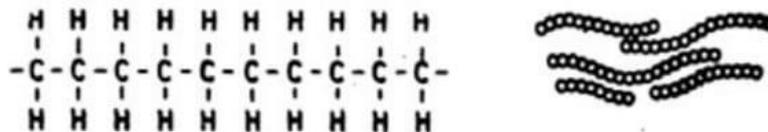


Figura 5: Polietileno com estrutura linear [34]

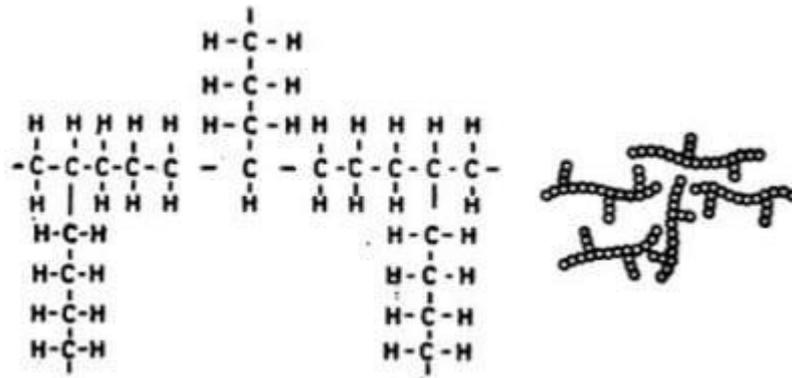


Figura 6: Polietileno com estrutura ramificada [34]

Como a cristalinidade e a regularidade das cadeias poliméricas relacionam-se diretamente, a polaridade, os grupos laterais, a estereoregularidade e a copolimerização influenciam de forma direta na quantidade de cristais formados ao final do resfriamento [33].

Na eletrônica, o plástico é um importante material polimérico utilizado, assim esses materiais são importantes na cobertura de fios, além de conexões e outras peças eletrônicas em que a característica isolante desses materiais são empregadas [7][33].

2.2 Comportamento Térmico dos polímeros

A mobilidade de uma molécula é proporcional a temperatura segundo a qual essa molécula é submetida. A mobilidade de uma molécula é a função de agitação térmica dela, assim em uma cadeia polimérica as características físicas são determinadas pela mobilidade desse material. Para conhecer as características físico-químicas de um polímero é essencial conhecer o desempenho termomecânico desse polímero. [33]

2.2.1 Temperatura de transição vítrea (T_g)

As propriedades poliméricas são fortemente dependentes da temperatura, essa dependência é resultado da estrutura molecular complexa. Cadeias moleculares poliméricas amorfas possuem as moléculas em movimento contínuo e têm a sua configuração aleatória [35]. Na figura 7 mostrada abaixo é possível visualizar a representação de uma cadeia polimérica de um polímero semicristalino, nessa cadeia estão presentes duas regiões, uma região cristalina e uma região não cristalina, essa representação permite observar como é a ordenação de uma região amorfa em comparação com uma região cristalina.

Quando um polímero é aquecido as moléculas recebem energia e o material torna-se mais flexível devido ao aumento da movimentação relativa das moléculas [35].

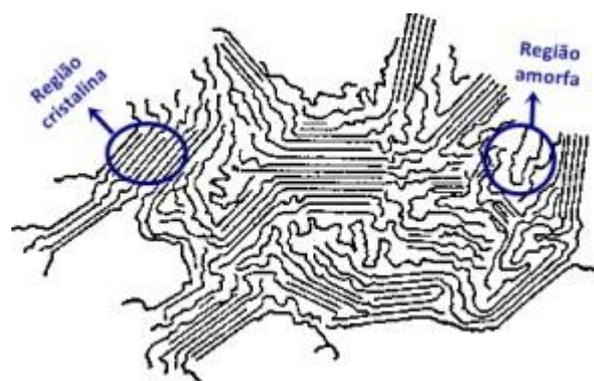


Figura 7: Representação de uma cadeia polimérica de um polímero semicristalino [35]

A temperatura de transição vítrea ou T_g é a temperatura a partir da qual as cadeias poliméricas amorfas começam a apresentar mobilidade. Em temperaturas menores do que a temperatura de transição vítrea, o polímero está em estado vítreo, um material nesse estado é quebradiço e rígido [4].

O processo no qual as cadeias poliméricas adquirem mobilidade é resultado de um fenômeno físico no qual as cadeias poliméricas ficam mais livres e deslizam umas sobre as outras mais facilmente. No caso da figura 7, apresentada anteriormente, essa mobilidade está somente relacionada a parte amorfa da cadeia, a temperatura relacionada a mobilidade na parte cristalina da cadeia é a temperatura de cristalização, essa temperatura é maior do que T_g [36]. O valor de T_g depende de características moleculares que alteram a rigidez da cadeia, por exemplo: grupos laterais volumosos, grupos polares, ligações duplas entre outros. Assim, alta densidade de ramificações e ligações cruzadas aumentam a T_g do polímero. A variação de T_g também influencia o módulo de elasticidade, o calor específico e o índice de refração do material [4].

2.2.2 Temperatura de fusão cristalina (T_m)

A temperatura de fusão cristalina ou T_m é a faixa de temperatura para a qual, durante o aquecimento, as regiões cristalinas da molécula desaparecem devido a fusão dos cristalitos. Em T_m a estrutura regular do empacotamento é destruída e o estado do material deixa de ser uma estrutura de borracha e passa a ser viscosa, essa reação somente ocorre em fases cristalinas. Essa transição é uma mudança termodinâmica de primeira ordem que somente acontece em fases cristalinas [33].

O volume específico mede o volume total das cadeias e devido á isso auxilia na definição de T_m e T_g . A temperatura e o volume são duas grandezas lineares entre si e normalmente um aumento no volume da cadeia acarreta um aumento na temperatura. Na figura 8 está presente um esquema da variação do volume específico em relação ao aumento de temperatura, na figura é possível ver T_g e T_m em polímero amorfo e em polímero cristalino. [33].

Como já citado anteriormente a partir de T_g as cadeias amorfas apresentam maior mobilidade, no gráfico é possível verificar nessa temperatura uma inflexão, aonde a mobilidade do polímero aumenta.

Os cristais apresentam diferentes tamanhos, então há uma faixa de temperatura mais elevada na qual os cristais vão começar a fundir, depois da fusão um aumento da temperatura vai acarretar em aumento gradual da mobilidade das cadeias. [33].

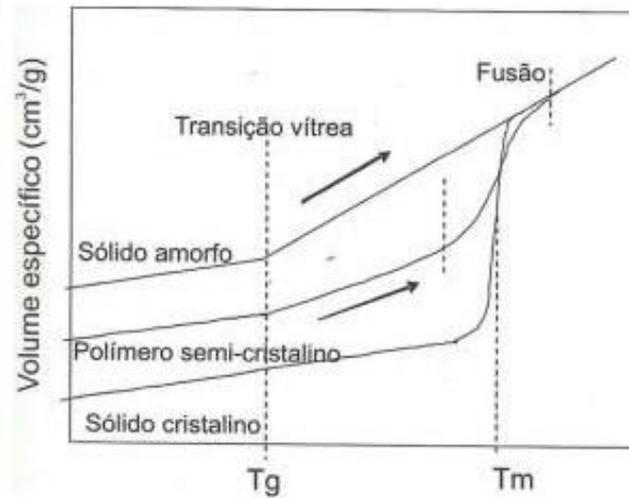


Figura 8: Variação do volume específico com o aumento da temperatura, para um sólido amorfo, um polímero semicristalino e um sólido cristalino, respectivamente [33].

2.2.3 - Temperatura de cristalização (T_c)

Um polímero semicristalino apresenta uma faixa de temperatura em que grande parte das cadeias poliméricas se organizam espacialmente de forma regular durante um processo de resfriamento. Isso ocorre quando o polímero em questão é aquecido até uma temperatura $T > T_m$, sendo resfriado logo em seguida, permitindo assim a formação de cristalitos na região [33]. Esta é a chamada temperatura de cristalização.

A cristalização pode acontecer de forma dinâmica ou isotérmica. No caso em que a cristalização ocorre de forma dinâmica a temperatura é reduzida de forma contínua e a cristalização acontece em uma faixa de temperatura. No caso da figura 9, a cristalização dinâmica é observada por meio da variação do volume específico de um polímero semicristalino durante o aquecimento e o resfriamento. A cristalização ocorre em uma faixa de temperatura, nessa faixa é determinado um valor denominado temperatura de cristalização. Geralmente esse valor é aquele para o qual acontece a máxima taxa de conversão da cristalização, na figura 9 isso é observado por meio do ponto de inflexão da curva de resfriamento [33].

A outra maneira segundo a qual pode haver cristalização é a isotérmica, nesse caso a temperatura é reduzida até T_c , em seguida ela é estabilizada e mantida constante até que todo o processo de cristalização aconteça [33].

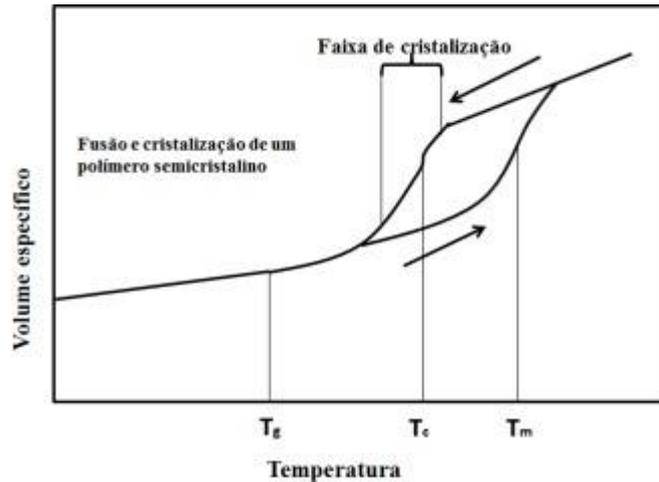


Figura 9: Variação do volume específico durante um ciclo térmico de aquecimento e resfriamento de um polímero semicristalino. A faixa de cristalização está mostrada na figura, além da temperatura de cristalização que é o ponto de inflexão [33]

2.3 Reticulação em polímeros

A reticulação ou *crosslink* é o procedimento em que as cadeias poliméricas se unem por ligações iônicas ou covalentes. Para que duas ou mais cadeias poliméricas se unam uma ponte de átomos é criada entre elas [33]. Assim, a reticulação altera a rigidez do material e quanto maior o grau de reticulação do material, maior é a temperatura de fusão e mais rígido o material vai ser. Em contrapartida quanto menor o grau de reticulação mais flexível será o polímero.

A reticulação do PVA torna esse material um melhor isolante e como consequência há redução na corrente de fuga [37, 38, 39]. Para a reticulação do PVA um material comumente utilizado é o ADC, Dicromato de amônio. [40]. O ADC é um sal inorgânico que atinge o equilíbrio com o cromato de amônio, ao ser exposto a presença de água. Ao se reticular PVA com ADC as cadeias unem-se e uma rede tridimensional é formada [41].

Na sequência está presente uma figura com a estrutura química do ADC.

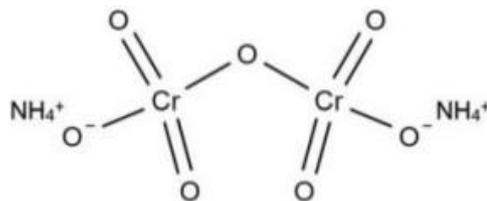


Figura 10: Estrutura química do Dicromato de Amônio [40]

O PVA reticulado torna esse material mais imune a presença de umidade, além de fazer com que filmes menos rugosos e mais finos possam ser preparados [38].

2.4 Propriedades Físicas e Químicas do PVA

O PVA ou álcool poli vinílico, cuja estrutura química é exposta na figura 11, é um polímero semicristalino não tóxico cujas propriedades básicas dependem do grau de polimerização e do grau de hidrólise. Esse polímero é sintético semicristalino, hidrossolúvel e sólido com alto poder aderente e excelente capacidade de formar filmes finos [42] [43].

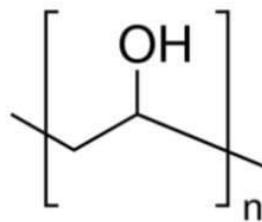


Figura 11: Estrutura química do PVA [40]

Ao ser dissolvido em água os grupos OH, da cadeia do álcool poli vinílico, atuam como sítios de reticulação física tornando a estrutura do polímero tridimensional. A reticulação ocorre via ligação de hidrogênio entre cadeias poliméricas adjacentes. [4]

Quando o PVA está totalmente hidrolisado ele apresenta constante dielétrica relativa de 7,5 – 8, calor específico 0,4 cal/gC, além de resistividade elétrica variando entre $3,1 \times 10^7$ e $3,8 \times 10^7$ ohm.cm e ponto de fusão de 230 °C. [44].

O PVA é compatível com substratos flexíveis e possui uma das maiores constantes dielétricas entre os dielétricos orgânicos [9] [8] o que torna esse um material promissor para ser usado em isolantes de porta. Esse material pode ser reticulado, com o auxílio de um material reticulante, por meio de aquecimento ou presença de luz UV, a reticulação melhora as características isolantes do álcool poli vinílico permitindo a construção de OFETs por fotolitografia [37, 38, 44, 39].

2.4.1 Síntese do PVA

A síntese do PVA pode permitir sobre de monómeros com grupos acetila em diferentes quantidades [40]. A porcentagem de grupos acetila que foram convertidos em hidroxila determina o grau de hidrólise do PVA e a quantidade de grupos acetila varia de acordo com as condições usadas nas reações [38].

A síntese de PVA é feita pela saponificação de poli(ésteres de vinila), esses poliésteres podem ser, por exemplo, o poli(acetato de vinila), mais comumente usado, e o poli(pivalato de vinila). A conversão do poli(acetato de vinila) em PVA pode ser completa ou parcial [45].

Para a formação do PVA por polimerização em suspensão são necessárias duas etapas. Inicialmente, a partir do acetato de vinila ($CH_3COOCH=CH_2$) forma-se o Polivinil Acetato (PVA_c) ($[CH_2CH]_nCH_3COO$). O peróxido de benzoíla é usado para iniciar a reação polimérica. Como solvente pode-se utilizar o terc-butanol, esse é insolúvel em água e miscível em acetato de vinila e peróxido de benzoíla que será usado para iniciar a reação [45].

A reação começa quando a temperatura reacional do sistema é aumentada e como consequência ocorre rompimento da ligação entre os oxigênios, assim formam-se radicais livres a partir do peróxido de benzoíla. Na sequência os radicais livres interagem com o Acetato de Vinila e com isso inicia-se a propagação que vai originar a formação do PVA_c . Em seguida os monómeros e os radicais livres se ligam e há a ligação sequencial das unidades poliméricas [45].

Depois desses processos iniciais é adicionado hidróxido de sódio na solução e, por meio da saponificação, obtém-se PVA ($[CH_2CH]_nOH$), como pode ser analisado na sequência.

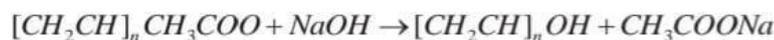


Figura 12: Reação de formação do PVA por intermédio da adição da solução alcalina ao PVA_c . Como segundo produto é formado o acetato de sódio [45]

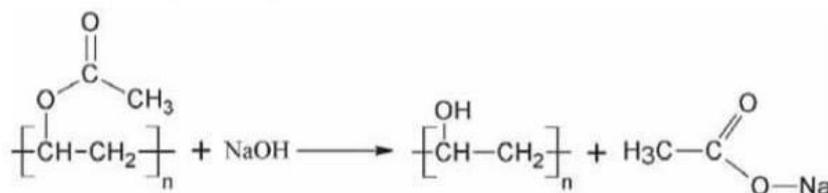


Figura 13: Fórmulas estruturais dos reagentes envolvidos na formação do PVA [45].

3 METODOLOGIA

Neste capítulo serão apresentadas as técnicas utilizadas para preparação e medida das amostras. Com isso, no decorrer do capítulo serão vistas: a preparação das amostras, a limpeza RCA, a deposição por *Spinner*, o recozimento, a medição de espessura de camadas dielétricas, a deposição dos contatos de alumínio, a medição dos contatos de alumínio, além da caracterização elétrica apresentando como ocorreram as medidas I-V e C-V.

3.1 Preparação das amostras

O dielétrico de porta presente nas amostras é o PVA reticulado com Dicromato de Amônio. O PVA foi adquirido da empresa Sigma Aldrich e ele tem grau de hidrólise de 87- 89% e peso molecular M_w (g/mol) na faixa de 31.000-50.000. O agente reticulante presente nas amostras é o Dicromato de Amônio (ADC), ele possui 99,9 % de pureza e foi fornecido pela empresa B. Herzog de São Paulo.

As soluções de PVA (5% p/p) foram preparadas com diferentes concentrações de agente reticulante, sendo elas 0,2% p/p, 0,4 % p/p, 0,8% p/p, 1,2% p/p e 1,6% p/p, nessa preparação foi utilizada água deionizada aquecida (55°C – 65°C) e, com o objetivo de eliminar possíveis partículas essas soluções foram filtradas.

Os capacitores metal/PVA/Si foram preparados por *spin coating* das soluções de PVA + ADC sobre os *wafers* de silício tipo P. Ao se preparar os filmes inicialmente foi utilizada velocidade de rotação de 4000 rpm por 50 segundos e na sequência esses filmes passaram por duas etapas de recozimento, a primeira a 110 °C por 10 minutos e segunda por 130°C por 60 minutos .

Após cada um dos recozimentos foi utilizada refletância óptica para fazer as medidas de espessura dos filmes. Os contatos circulares de alumínio foram depositados por evaporação óptica através de máscara mecânica. Na parte posterior das amostras foi depositada uma liga Índio Gálio para que os contatos ôhmicos fossem obtidos.

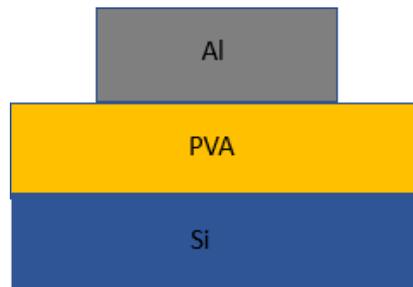


Figura 14: Estrutura MIS do capacitor que foi fabricado durante o desenvolvimento do trabalho.

3.1.1 Limpeza RCA

Para remoção de possíveis resíduos presentes nas lâminas de silício, inicialmente foi feita uma limpeza RCA, essa técnica permite remover por exemplo, resíduos resultantes do contato da lâmina com a pele humana ou poeira adquirida do contato com o ambiente.

Para limpeza RCA foi utilizada na proporção 4:1:1 água deionizada (H_2O), Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2) e Hidróxido de Amônio (NH_4OH), essa solução foi inicialmente aquecida e então as lâminas de silício foram mantidas nessa solução por cerca de 10 minutos. Na sequência as lâminas foram colocadas em água corrente deionizada para ocorrer o enxágue. Depois de limpas as amostras foram secas com nitrogênio (N_2).

3.1.2 Deposição por *Spinner*

Depois da limpeza RCA as lâminas de silício foram para a deposição por *spinner*.

Deposição por *spinner* ou *spin coating* é um método de deposição de filmes finos que ocorre por rotação. A amostra ou substrato é colocado em um porta amostras e o material que vai gerar o filme é colocado no centro desse substrato. Quando a amostra for girada em velocidades angulares mais altas, ocorre a formação do filme fino. Fatores como viscosidade do material aplicado e quantidade de material colocada sobre a amostra alteram a espessura do filme, com isso para as mesmas condições de deposição quanto maior for a velocidade angular de rotação mais fino será o filme gerado.

Nas amostras em questão a solução PVA+ ADC foram depositadas por 50 segundos com velocidade constante de 4000 rpm.

3.1.3 Recozimento

Na preparação e caracterização das amostras ocorreram dois recozimentos. Inicialmente as amostras foram recozidas a 110°C por 10 minutos, esse recozimento inicial foi necessário pois o aquecimento auxilia no processo de reticulação do material. Posteriormente foi realizado outro aquecimento de 130°C por 60 minutos.

Nesse segundo caso o aquecimento auxiliou a entender os resultados obtidos nessa pesquisa. Isso porque esse aquecimento permite a evaporação da água presente nas amostras contribuindo para o entendimento das análises em questão.

3.1.4 Medida de Espessura das camadas dielétricas

Para as medidas de espessura das camadas dielétricas foi utilizado o medidor de espessura Nanospec. Esse equipamento permite medidas de espessura que variam entre 100 e 40.000 Angstroms. O princípio de funcionamento da medida que foi realizado para se obter a espessura das camadas dielétricas é a espectro-refletometria aonde é incidida luz sobre a amostra e mede-se a intensidade da luz refletida em função do comprimento de onda que incidiu na amostra. [46]

Antes de realizar a medida de espessura foi necessário calibrar o aparelho, isso foi feito com uma medida inicial do substrato sem a deposição do filme fino. Então, inicialmente a lâmina de silício é colocada no suporte e uma análise dessa lâmina é feita.

Na análise de espessura pelo princípio de espectro-reflectometria é possível determinar a espessura de amostras com até duas camadas.

3.1.5 Deposição dos contatos de Alumínio

Depois da medida da espessura da camada dielétrica foi feita a deposição dos contatos de alumínio. Para a deposição dos contatos de alumínio foi utilizada uma evaporadora de alumínio.

Então inicialmente foram presas máscaras mecânicas sobre as amostras, essas máscaras foram desenvolvidas no laboratório de microeletrônica. Elas são formadas por orifícios circulares de 200 micro metros que formaram os contatos de alumínio após a deposição.

Para deposição do alumínio a amostra foi colocada dentro de um recipiente, abaixo da amostra foi colocado o alumínio. A evaporação do alumínio ocorre porque na evaporadora está presente um filamento de tungstênio que ao ser percorrido por uma

corrente permite o aquecimento do metal. Isso torna possível a evaporação do alumínio. Os orifícios circulares presentes nas amostras geraram os contatos circulares.

3.1.6 Medidas de espessura dos Contatos de Alumínio

Depois da deposição dos contatos circulares de alumínio foi realizada a medida da espessura deles. Para essa medida foi utilizado o perfilômetro Dektak IIa, esse equipamento realiza medidas entre 100 e 655.000 Angstroms.

Para a medida da espessura dos contatos de alumínio a amostra foi colocada embaixo de uma agulha e movimentada horizontalmente. Assim, um sensor de medição linear mediu os deslocamentos verticais da agulha e digitalizou eles salvando-os na memória do equipamento, a partir disso foram gerados gráficos com o perfil da superfície da amostra [46].

3.2 Caracterização Elétrica

Depois das medidas de espessura terem sido realizadas os capacitores MIS foram caracterizados eletricamente. Para a caracterização elétrica foram feitas medidas I-V e C-V.

3.2.1 Medidas I-V

Para a realização das medidas I-V foi utilizado o equipamento HP4155A presente no laboratório de microeletrônica.

A figura 15 mostra um esquema do medidor de curvas I-V. Esse equipamento permite a movimentação da amostra, nele a amostra foi colocada sobre uma superfície metálica ficando presa com o auxílio de vácuo, a superfície metálica permite um contato ôhmico com a parte de trás da amostra e os contatos de alumínio foram tocados por uma agulha.

Durante a análise uma tensão variável foi aplicada através do capacitor, essa tensão foi aplicada da ponta para a base e durante esse processo a corrente que passa pelo circuito foi medida [47].

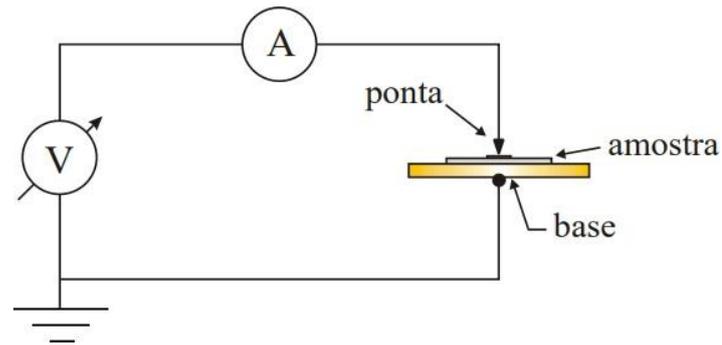


Figura 15: Circuito para as medidas I-V [47].

3.2.2 Medidas C-V

Para a realização das medidas C-V a amostra foi colocada sobre uma superfície metálica ficando presa a superfície com o auxílio de vácuo. Uma agulha entrou em contato com os contatos de alumínio possibilitando a medida. Durante a medida a amostra foi isolada dos raios eletromagnéticos por uma caixa metálica.

A medida foi feita por um medidor de precisão (LCR HP4284A) controlado por software. Durante a medida uma tensão dc foi aplicada superposta ao sinal ac e um software foi utilizado para que os processos fossem monitorados, o software que foi utilizado nessa medida é o Agilent VEE Pro 6.2 [4].

Na figura 16 está presente um gráfico gerado a partir da medida de capacitância versus tensão em um capacitor MOS de substrato tipo P.

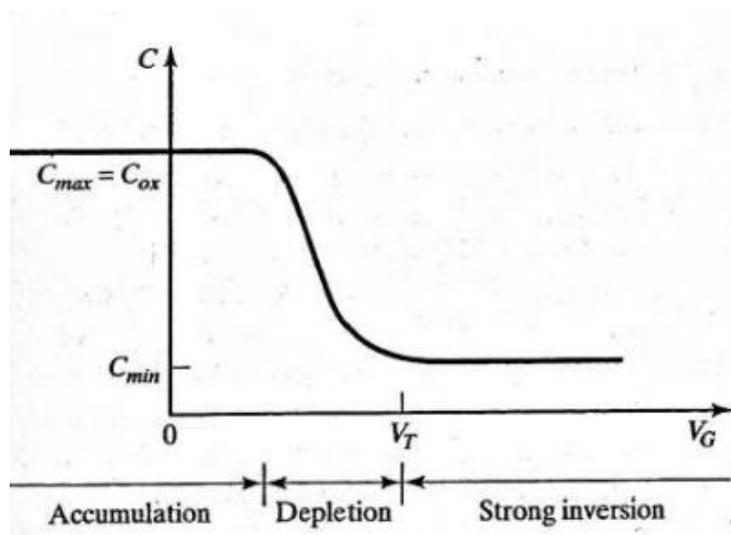


Figura 16: Características capacitância tensão de um capacitor MOS de substrato tipo P [21]

A região de acumulação é formada quando a polarização negativa aplicada a porta causa um acúmulo de portadores majoritários na interface do óxido e do semicondutor, e uma camada superficial correspondente de elétrons é formada na interface do metal com o óxido [21]. Assim, a capacitância total é a capacitância do óxido.

Na sequência a tensão aumenta, se tornando positiva. O aumento da tensão faz com que as lacunas se afastam da interface do semicondutores e assim forma-se a região de depleção [21].

Com o aumento da tensão a camada de depleção torna-se mais larga camada de depleção. A capacitância total diminui a medida que a tensão de porta aumenta [21], ocasionando a inversão.

Durante o aumento da tensão os elétrons tendem a se acumular na superfície do semicondutor, a partir deste ponto a capacitância resultante é a capacitância do óxido em série com a capacitância mínima do semicondutor [21].

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir estão presentes os resultados obtidos com a pesquisa realizada.

4.1 PVA Reticulado

Cinco amostras de capacitores Metal-PVA-Si foram fabricados no laboratório de microeletrônica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Durante a fabricação e caracterização desses capacitores foram utilizados os métodos descritos anteriormente.

Na sequência estão presentes as curvas I-V para as cinco amostras fabricadas durante o desenvolvimento do projeto. Nessas imagens estão presentes 15 curvas obtidas para cada amostra, de modo a garantir a variabilidade e a confiabilidade dos resultados.

Como o substrato utilizado é o Si tipo P, as medições foram feitas aplicando uma tensão negativa no contato superior para manter a estrutura MIS em acumulação e garantir que a tensão caia apenas na camada de PVA.

Na figura 17 estão as curvas I-V para filmes de PVA com diferentes concentrações de ADC.

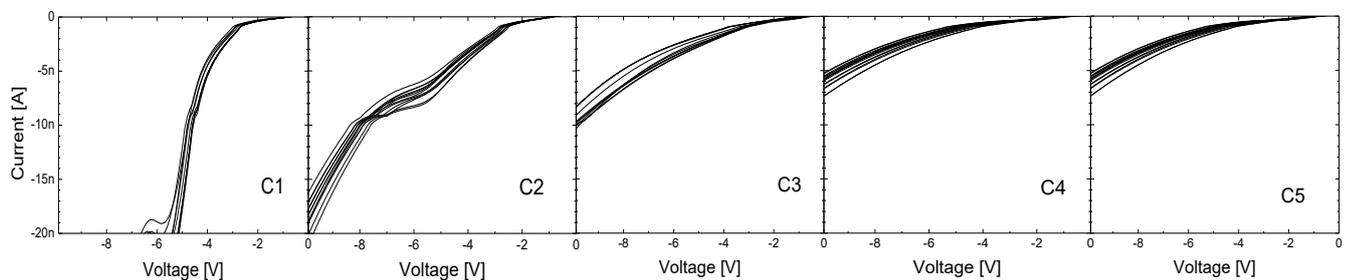


Figura 17: Curvas I-V para filmes de PVA com diferentes concentrações de ADC. Da esquerda para a direita, as concentrações são 0,2% ADC, 0,4% ADC, 0,8% ADC, 1,2% ADC e 1,6% ADC para as amostras denominadas C1, C2, C3, C4 e C5, respectivamente.

A amostra C1 possui uma discrepância de resultado em relação as outras devido a baixa concentração de agente reticulante e retificação quase nula dessa amostra.

Quanto maior a quantidade de agente reticulante de uma amostra maior o número de ligações e mais essa amostra tende a se tornar rígida. Devido a isso, quanto maior a quantidade de agente reticulante de um material menor é a quantidade de água absorvida por esse material.

O PVA é um material sensível a umidade, assim quanto maior for a quantidade de ADC menor será a corrente de fuga devido a menor mobilidade da cadeia e hidrofobicidade do material.

Na tabela 1 estão os resultados obtidos nas medidas de espessura das amostras antes e após os recozimentos de 110 °C que ocorreu por 10 minutos e o recozimento de 130°C que ocorreu por 60 minutos.

Tabela 1: Espessura das amostras quando houve a deposição, depois de um recozimento de 110 °C e depois de um recozimento de 130 °C.

Amostra	ADC conc.	Como depositada (sem recozimento)	110° C, 10min	130° C, 60min
C1	0.2% p/p	1416±20 Å	1310±10 Å	1532±66 Å
C2	0.4% p/p	1450±22 Å	1324±10 Å	1277±18 Å
C3	0.8% p/p	1447±29 Å	1342±18 Å	1282±13 Å
C4	1.2% p/p	1514±19 Å	1421±8 Å	1390±11 Å
C5	1.6% p/p	-----	1416±10 Å	1418±17 Å

Como citado anteriormente a amostra C1 possui baixa concentração de agente reticulante e retificação é baixa, devido a isso não foi possível observar uma redução na espessura da amostra após o segundo recozimento.

As amostras C2, C3 e C4 têm as suas espessuras diminuídas após cada um dos recozimentos. Isso ocorre porque após o recozimento há perda de água nas amostras.

A temperatura de 130 graus está associada ao evento de evaporação de água no PVA [37]. Essa evaporação contribui para a diminuição da espessura das amostras, isso pode ser verificado ao se analisar a mudança de espessura para as amostras C1, C2, C3, C4 e C5 após o segundo recozimento.

A amostra C5 possui maior grau de reticulação, dificultando a medida sem recozimento. A alta reticulação ocasiona maior rigidez do material, devido à isso essa amostra não possui muita água para perder e não tem alteração significativa na espessura depois do segundo recozimento.

Na figura 17 é possível ver que a amostra C1 possui um comportamento de isolamento muito baixo, essa amostra possui baixa concentração de agente reticulante em decorrência disso ela será desconsiderada nas análises seguintes.

Na figura 18 estão apresentadas as curvas C-V para as amostras C2, C3, C4 e C5 com concentrações de 0,4% ADC, 0,8% ADC, 1,2% ADC e 1,6% ADC. As medidas das curvas foram feitas de acumulação a inversão e de inversão a acumulação para os filmes de PVA após o recozimento de 110° C com frequência de 10kHz.

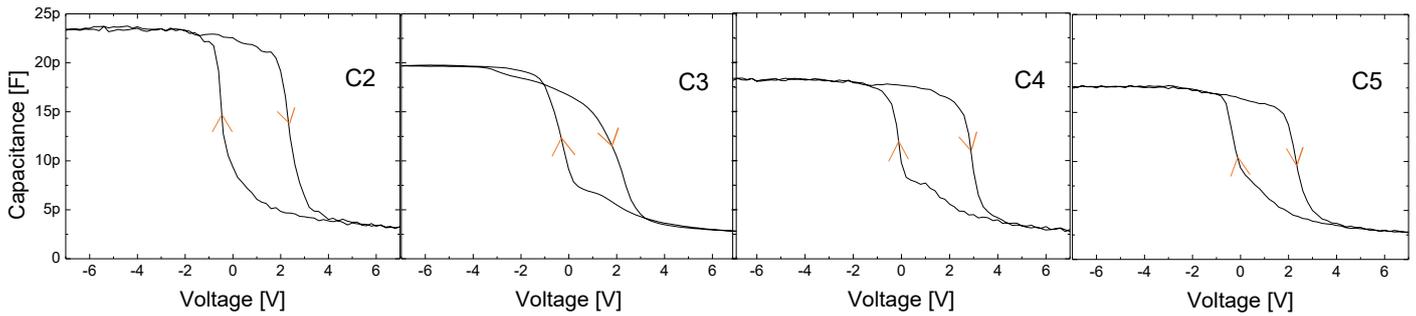


Figura 18: : Curvas C–V a 10 kHz, medidas de acúmulo a inversão e de inversão a acúmulo para filmes de PVA após recozimento a 110° C, 10 min. Da esquerda para a direita, as concentrações são 0,4% ADC, 0,8% ADC, 1,2% ADC e 1,6% ADC para as amostras denominadas C2, C3, C4 e C5, respectivamente.

Na sequência a figura 19 mostra os resultados obtidos para as curvas C-V medidas da acumulação para a inversão e da inversão para a acumulação para as amostras, quando essas foram submetidas à um recozimento de 130° C por 30 minutos com frequência de 10 kHz.

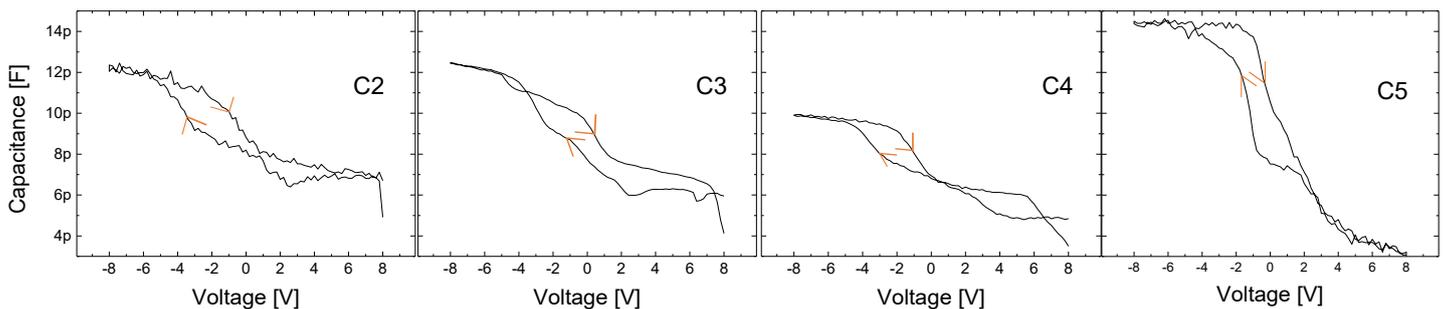


Figura 19: Curvas C–V a 10 kHz, medidas de acúmulo a inversão e de inversão a acúmulo para filmes de PVA após recozimento a 130° C, 60 min. Da esquerda para a direita, as concentrações são 0,4% ADC, 0,8% ADC, 1,2% ADC e 1,6% ADC para as amostras denominadas C2, C3, C4 e C5, respectivamente.

A histerese em OFETs com polímero como dielétrico de porta está normalmente associado ao armazenamento de carga, polarização lenta do dielétrico e aprisionamento de portadores no semicondutor [25]. O entendimento comum na literatura é que o processo de reticulação introduz espécies iônicas que se comportam como cargas móveis aumentando consideravelmente a histerese do filme [48], considerando que impurezas como íons residuais do ADC se movem com o campo elétrico aplicado para cima e para baixo mesmo em temperatura ambiente [49].

Nas figuras 18 e 19 fica evidente que os filmes recozidos a 130°C apresentam menor histerese em relação aos filmes recozidos a 110°C. Medidas anteriores de TGA (perda de peso versus temperatura) para amostras de PVA mostram que a temperatura de 130°C é uma temperatura característica para forte evaporação da água [37], explicando as

diferenças entre as curvas obtidas após o recozimento de 110°C e as curvas obtidas após o recozimento de 130°C.

Além disso as curvas nas figuras 18 e 19 mostram a diferença na capacitância máxima devido à perda de água após o recozimento em mais alta temperatura.

A seguir estão mostrados os resultados dos valores das cargas móveis e das constantes dielétricas obtidas para as amostras C2, C3, C4 e C5.

Tabela 2: Valor das cargas móveis e das constantes dielétricas nas amostras

Sample	110° C, 10min		130° C, 60min	
	$Q_m [cm^{-2}]$	k	$Q_m [cm^{-2}]$	k
C2-0.4% w/w ADC	$12.3 \cdot 10^{11} cm^{-2}$	11.3	$6.9 \cdot 10^{11} cm^{-2}$	5.7
C3-0.8% w/w ADC	$5.5 \cdot 10^{11} cm^{-2}$	9.5	$6.0 \cdot 10^{11} cm^{-2}$	5.8
C4-1.2% w/w ADC	$10.2 \cdot 10^{11} cm^{-2}$	9.4	$4.0 \cdot 10^{11} cm^{-2}$	5.0
C5-1.6% w/w ADC	$8.5 \cdot 10^{11} cm^{-2}$	9.0	$3.5 \cdot 10^{11} cm^{-2}$	7.5

As concentrações resultantes de cargas móveis foram obtidas multiplicando as diferenças de tensão entre ambas as curvas no nível da capacitância de banda plana pela capacitância máxima em acumulação.

Na tabela observa-se, como já citado, que a quantidade de cargas móveis diminui com os recozimentos, confirmando que as cargas móveis presentes nos capacitores estão relacionados majoritariamente a quantidade de água nas amostras e não somente a quantidade de ADC.

Na tabela 2 também são observados os valores obtidos para constante dielétrica das amostras. Esses valores foram calculados a partir do valor da capacitância máxima em acumulação e da área dos capacitores.

A constante dielétrica está relacionada com a liberdade mecânica em algumas ligações da cadeia polimérica. Antes do último recozimento, os valores mostram que para menor concentração de reticulação, a constante dielétrica é maior. Após o recozimento houve uma diminuição nos valores da constante dielétrica e na espessura das amostras, devido à perda de água. A amostra 5 com concentração máxima de ADC apresenta menor perda de água, menor variação na constante dielétrica e a mesma espessura antes e depois do último recozimento.

Na Figura 20 é mostrada a capacitância máxima das amostras em acumulação para tensão no contato de alumínio para diferentes frequências (1kHz, 10kHz, 100kHz e 1000kHz). O aumento na frequência causa uma diminuição na capacitância devido ao atraso na resposta de polarização. Quanto menor a concentração de agente reticulante, maior é a capacitância, porque a estrutura é menos rígida e a resposta dielétrica é mais forte. Observa-se que as amostras C3, C4 e C5 apresentam valores de capacitância coincidentes para todas as frequências.

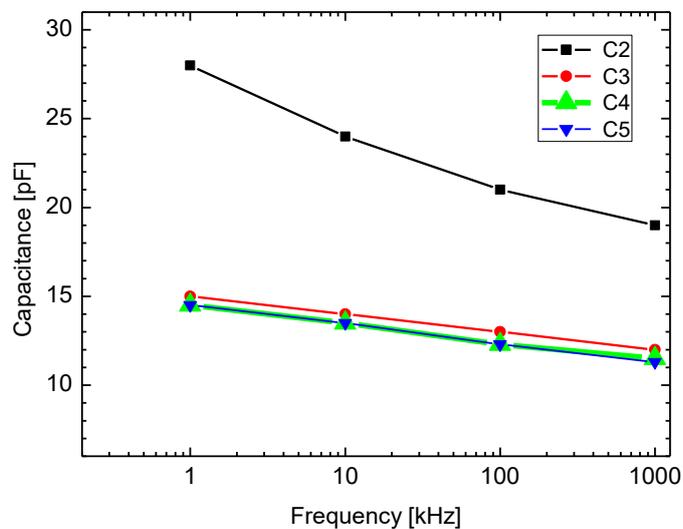


Figura 20: Capacitância máxima das amostras em acumulação em função da frequência após recozimento a 110° C, 10 min.

A partir deste resultado fica claro que a constante dielétrica é a mesma para concentrações de ADC na região de 0,8% a 1,6% p/p. Para 0,4% p/p, quando a reticulação não é suficiente, a constante dielétrica é maior, mas a corrente de fuga também é maior.

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho, capacitores Al/PVA/Si foram caracterizados, por meio de medidas de I-V e C-V, variando a concentração do agente de reticulação ADC para estudar a influência nas características do capacitor. O reticulante tem influência direta na rigidez do material e na concentração de água presente na estrutura. Essa concentração de água gera variação na quantidade de cargas móveis e aumenta artificialmente a constante dielétrica dos capacitores. Finalmente, é possível concluir que não apenas a quantidade de reticulante está relacionada com as cargas móveis no PVA, mas também com a combinação da concentração de água restante e agente de reticulação.

O maior impacto nas propriedades do PVA é dado pela reticulação. O controle de reticulação pode ser usado para otimizar as características do filme, dependendo das propriedades desejadas. Isolamento e resposta dielétrica estão em antítese; o aumento de um proporciona a diminuição do outro, pois ambos são afetados de forma oposta pela mobilidade da cadeia. Isso gera a necessidade de um compromisso entre essas duas propriedades.

REFERÊNCIAS:

- [1] Van Etten, Eliane Antunes Maciel Aquino, Fabricação de Transistor orgânico de efeito decampo sobre substrato plástico flexível, 2017.
- [2] CLOVER, I. http://www.pv-magazine.com/news/details/beitrag/organicelectronics-market-to-be-worth-796-billion-by2020_100016825/#axzz3kPhG15aE, 16 Out 2014.
- [3] COROPCEANU, V. et al. Charge Transport in Organic Semiconductors. *Chemical Reviews*, March 2007. 926-652
- [4] Xiemenes, Eder Sandim, Álcool Polivinílico (PVA) Como Dielétrico De Porta Em Eletrônica Orgânica, 2014.
- [5] PAYNE, M. M. et al. Organic Field Effect Transistor from solution deposited functionalized acenes with mobilities as high as 1 cm²/Vs. *Journal of American Chemical Society*, 2005. 4986.
- [6] EBATA, H. et al. Highly soluble [1]Benzothieno[3,2- b]Benzothiophene(BTBT) Derivatives for high performance, SolutionProcessed Organic Field Effect Transistors. *Journal of American Chemical Society*, 2007. 15732.
- [7] S. M. Rezende, *Materiais e Dispositivos Eletrônicos*, 2a ed. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2004.
- [8] J. Jeon, S. Member, B. Murmann, S. Member, and Z. Bao, “Full-Swing and High-Gain Pentacene Logic Circuits on Plastic Substrate,” vol. 31, no. 12, pp. 1488–1490, 2010.
- [9] W. S. Machado, “Memórias Orgânicas Baseadas em Esferas de Carbono e Transistores de Efeito de Campo Orgânicos de Baixa Tensão de Operação,” Universidade Federal do Paraná - UFPR, 2011.
- [10] Dimitrijević, Sima, “Principles of semiconductor devices”, second edition.
- [11] Hagen Marien, Michiel Steyaert, and Paul Heremans. *Analog Organic Electronics*.
- [12] Springer, 2013
- [13] Gilles Horowitz, Denis Fichou, Xuezhou Peng, Zhigang Xu, and Francis Garnier. A field-effect transistor based on conjugated alpha-sexithienyl. *Solid State Communications*, 72(4):381–384, 1989.
- [14] Akira Tsumura, Hiroshi Koezuka, Sei Tsunoda, and Torahiko Ando. Chemically prepared poly(n-methylpyrrole) thin film. its application to the field-effect transistor.

Chemistry Letters, pages 863–866, 1986.

[15] Akira Tsumura, Hiroshi Koezuka, and Torahiko Ando. Polythiophene field-effect transistor: its characteristics and operation mechanism. *Synthetic Metals*, 25:11–23, 1988.

[16] J. H. Burroughes, C. A. Jones, and R. H. Friend. New semiconductor device physics in polymer diodes and transistors. *Nature*, 335:137–141, 1988.

[17] Stijn De Vusser, Soeren Steudel, Kris Myny, Jan Genoe, and Paul Heremans. A 2V organic complementary inverter. In *IEEE International Solid State Circuits Conference - Digest of Technical Papers*, pages 1082–1091. IEEExplore, 2006.

[18] J. Bardeen and W. H. Brattain. The transistor, a semi-conductor triode. *Physical Review*, 74:230–231, Jul 1948.

[19] Zanchin, Vinicius Ramos, “Análise do desempenho elétrico de transistores orgânicos visando a fabricação sobre substratos flexíveis”, São Paulo, 2013.

[20] X. Wang, S. Ochiai, G. Sawa, Y. Uchida, K. Kojima, A. Ohashi, and T. Mizutani, “Organic Field-Effect Transistors with Crosslinkable Poly(vinyl alcohol) Insulator and Spin-Coated/Drop-Cast Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) Semiconductor,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 46, no. 3B, pp. 1337–1342, Mar. 2007.

[21] J. A. Martino, M. A. Pavanello, and P. B. Verdonck, *Caracterização Elétrica de Tecnologiae Dispositivos MOS*. São Paulo, 2003.

[22] K. Kano, *Semiconductor Devices*, 1a ed. New Jersey: Prentice Hall, 1998.

[23] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, 2a ed. New York, 1981.

[24] IRIMIA-VLADU, M. et al. Environmentally Sustainable Organic Field Effect Transistors. *Organic Electronics*, 11, 2010. 1974-1990.

[25] XU, W.; RHEE, S.-W. Low-operating voltage organic field-effect transistors with high-k-cross-linked cyanoethylated pullulan polymer gate dielectrics. *Journal of Material Chemistry*, 19, 2009. 5250.

[26] MUKHERJEE, B.; MUKHERJEE, M. Programmable memory in organic field effect transistor based on lead phthalocyanine. *Organic Electronics*, 10, 2009. 1282.

[27] FENG, L. et al. Ultralow-voltage Solution Processed Organic Transistors with Small Gate Dielectric Capacitance. *IEEE Electronic Devices Letters*, 34, 2013. 129.

[28] DAS, S. et al. Effects of gate dielectric composition on the performance of organic thinfilm devices. *Synthetic Metals*, 162, 2012. 598

[29] LIM, S. et al. Hysteresis of pentacene thin film transistors and inverters with cross-

linkedpolz(4-vinylphenol) gate dielectrics. *Applied Physics Letters*, 90, 2007. 173512.

[30] RAMBAUSEK, L. et al. Polyimide Dielectric Layer on Filaments for Organic Field Effect Transistors: Choice of Solvent, Solution Composition and Dip-Coating Speed. *Autex ResearchJournal*, 14, Jul 2014. 121- 134.

[31] PYO, S. et al. Low Temperature processable inherently photosensitive polyimide as a gateinsulator for organic thin-film transistor. *Applied Physics Letters*, 86, 2005. 133508.

[32] BAEK, Y. et al. Fluorinated Polyimide Gate Dielectrics for the Advancing the Electrical Stability of Organic Field Effect Transistors. *Applied Materials and Interfaces*, 6, August 2014.15209-15216.

[33] J. W. Swart, *Semicondutores: Fundamentos, técnicas e aplicações*. Campinas, 2008.

[34] S. V. Canevarolo Jr., *Ciência dos Polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros*, 3a ed. São Paulo: Artliber Editora, 2006.

[35] Magalhães, Bruno Henrique Ferreira, “Comparação entre as técnicas difração de raios-x eDSC na obtenção do grau de cristalinidade do PP e do PEAD”, Belo Horizonte, 2017.

[36] dos Santos, Wilson N. and de Souza, José A. and Gregório Jr., Rinaldo, “EFEITO DA TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA NA CONDUTIVIDADE TÉRMICA DE POLÍMEROS AMORFOS”, 12º Congresso Brasileiro de Polímeros.

[37] POLÍMEROS. Engenharia de materiais, 2016. Disponível em <<https://engenhariadeelite.wordpress.com/polimeros/>>.

[38] Eliana A. Van Etten, Eder S. Ximenes, Lucas T. Tarasconi, Irene T.S. Garcia, Maria M.C. Forte, and Henri Boudinov. Insulating characteristics of polyvinyl alcohol for integrated electronics. *Thin Solid Films*, 568:111 – 116, 2014.

[39] Ali Nawaz and Ivo A. Hümmelgen. Poly(vinyl alcohol) gate dielectric in organic field- effect transistors. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30(6):5299–5326, Feb2019

[40] G. V. Leite, M. A. H. Vogt, H. I. Boudinov, and E. A. Van Etten. Photolithographic and plasma etching technique for organic field effect transistor fabrication. In 2017 32nd Symposium on Microelectronics Technology and Devices (SBMicro), pages 1–4, Aug 2017

[41] Leite, Gabriel Volkweis, *Desenvolvimento, Caracterização e Otimização de Transistores Orgânicos de Efeito de Campo*, 2019.

[42] Y. Yin, J. Li, Y. Liu, and Z. Li, “Starch Crosslinked with Poly(vinyl alcohol) by Boric Acid,” 2004. [Online]. Available:

<http://www.readcube.com/articles/10.1002/app.21569>. [Accessed: 28-Apr-2014].

[43] I. C. Moraes, G. Ghizi, R. A. De Carvalho, A. Mônica, Q. Barbosa, P. Victor, D. A. Bergo, and P. José, “Influência do grau de hidrólise do poli (vinil álcool) nas propriedades físicas de filmes à base de blendas de gelatina e poli (vinil álcool) plastificados com glicerol,” vol. 2008, no. 002981, pp. 738–745, 2008.

[44] R. E. Hummel, *Electronic Properties of Materials*, 2a ed. Flórida: Springer-Verlag, 1985.

[45] Gabriel V. Leite, Eliana A. Van Etten, Maria M. C. Forte, and Henri. I. Boudinov. Degradation of current due to charge transport in top gated p3ht–pva organic field-effect transistors. *Synthetic Metals*, 229:33–38, 2017.

[46] da Silva, Danilo Antonio “Síntese e caracterização de partículas de poli(álcool vinílico) utilizadas em aplicações biomédicas: contribuição da análise fractal e entropia de Shannon.”

São José do Rio Preto, 2011

[47] G. C. Pesenti, “Desenvolvimento e Otimização de Tecnologia CMOS com Porta de Silício Policristalino,” Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, 2008.

[48] Palmieri, Rodrigo “Caracterização elétrica e físico-química de estruturas dielétrico/4H- SiC obtidas por oxidação térmica”, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.

[49] S. Lee et al, “Effects of hydroxyl groups in polymeric dielectrics on organic transistor performance,” *Appl. Phys. Lett.* 88, 2006, p. 162109.

[50] G.W. Hyung et al, “ZnO thin-film transistors with a polymeric gate insulator built on a polyether sulfone substrate”, *Solid State Electron.* 69, 2012, p. 27.