

POLIVINIL ÁLCOOL COMO DIELÉTRICO DE PORTA PARA ELETRÔNICA ORGÂNICA

Eliana A. Van Etten¹, Eder S. Ximenes², Lucas T. Tarasconi^{3*}, Irene T. S. Garcia⁴, Maria M. C. Forte¹, Henri Boudinov^{2,3}

¹Lapol, Escola de Engenharia, UFRGS, Porto Alegre, RS 91501-970, Brazil

²PGMicro, UFRGS, Porto Alegre, RS 91501-970, Brazil

³Laboratório de Microeletrônica, Instituto de Física, UFRGS, Porto Alegre, RS 91501-970, Brazil

⁴Instituto de Química, UFRGS, Porto Alegre, RS 91501-970, Brazil

Resumo- A maioria das pesquisas na área de transistores orgânicos de efeito de campo (OFETs) concentra-se no desenvolvimento e na caracterização do semicondutor. A camada dielétrica, apesar de sua importância, recebe menos atenção. O polivinil álcool (PVA) é um possível candidato para uso como dielétrico de porta, devido às suas propriedades. Neste trabalho, foi relatado a avaliação dos efeitos de diferentes pesos moleculares, graus de hidrólise e reticulação na performance do PVA. A metodologia criada se baseia na caracterização do material dielétrico, excluindo a influência do semicondutor. A análise da estrutura do polímero foi feita por análise DSC e das propriedades dos filmes foi baseada no estudo de capacitores do tipo MIS. A reticulação mostra o maior impacto nas propriedades dielétricas do polímero, seguido do grau de hidrólise, devido a sua larga influência na mobilidade das cadeias. Um aumento na mobilidade das cadeias afeta positivamente a resposta dielétrica e negativamente a capacidade de isolamento, gerando a necessidade de um compromisso dentre estas propriedades.

Palavras-chave: *Eletrônica Orgânica, Dielétrico de Porta, PVA, DSC, C-V.*

Introdução

Muitos progressos têm sido relatados no desenvolvimento de transistores orgânicos de efeito de campo (OFET), os quais se apresentam como uma tecnologia muito promissora para ganhar espaço em aplicações com baixo custo, grande volume e flexibilidade [1-2].

Polivinil Álcool (PVA) é candidato promissor a ser aplicado como material dielétrico em transistores orgânicos de efeito de campo (OFETs) devido a sua versatilidade, alta solubilidade na água, baixo custo, não toxicidade e redes hidrofílicas flexíveis. PVA é um polímero muito semicristalino que é produzido pela polimerização do acetato de vinila para Polivinil Acetato (PVAc), e subsequente hidrólise de PVAc para PVA. Esta reação é incompleta resultando em polímeros com diferentes graus de hidrólise [3]. Suas propriedades podem ser controladas através da variação de seu conteúdo residual de acetato de vinila (grau de hidrólise), entre outros parâmetros. O grupo hidroxílico age como sítios físicos de reticulação, eles formam pontes de hidrogênio entre cadeias adjacentes, as quais tornam o polímero em uma rede tridimensional estável. Este congelamento é termicamente reversível. PVA também pode ser quimicamente estabilizado usando diferentes agentes reticulantes, tais como o Dicromato de Amônia (ADC) [4-5].

O objetivo deste trabalho é avaliar o efeito de diferentes pesos moleculares, graus de hidrólise, e reticulação na performance do PVA quando usado como um material dielétrico em um transistor orgânico de efeito de campo. Para esta proposta, foi criada uma metodologia que simplifica o estudo e a caracterização do material dielétrico, excluindo a influência do semicondutor orgânico. Neste artigo, o foco foi colocado no comportamento unicamente do dielétrico e nenhum transistor foi fabricado. A caracterização foi baseada na análise de filmes poliméricos e capacitores do tipo Metal-Isolante-Semicondutor (MIS).

Parte Experimental

Foram avaliados três tipos de álcool polivinílico (PVA), obtidos de Sigma-Aldrich. As características físicas destes polímeros estão descritas na Tabela I. Dicromato de amônia (ADC) foi usado como agente reticulante e foi fornecido por B. Herzog, São Paulo. Todos materiais foram usados tal como recebidos.

Cada tipo de PVA foi dissolvido em água quente (60- 80°C) com uma concentração final de 5% w/w. As soluções foram então filtradas para eliminar partículas residuais. Estas três soluções foram divididas em duas porções. À primeira porção, nenhum reticulante foi adicionado. À segunda porção, ADC foi adicionado em uma concentração de 0,8% w/w. As amostras sem reticulante são nomeadas PVA1, PVA2 e PVA3 e aquelas com ADC: PVA1cr, PVA2cr e PVA3cr.

Tabela I. Propriedades físicas do PVA

	Peso molecular	Grau de hidrólise [%]
PVA_1	31 – 50k	87 – 89
PVA_2	146 – 186k	99
PVA_3	31 – 50k	87 – 89

Dois tipos de filmes foram criados. Os filmes submetidos a análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC) foram fabricados pelo dispensar da solução de PVA sobre placas de Petri de poliestireno e secagem a 60 °C por 36 h. Estes filmes foram, após recozidos por 24 h a 90 °C. A análise de DSC foi feita no equipamento DSC 2919, TA Instruments, utilizando uma taxa de aquecimento/resfriamento de 10 °C/min. Apenas a segunda corrida de aquecimento da análise foi considerada, para eliminação da história térmica do polímero (primeiro aquecimento foi feito de 20 °C a 230 °C).

Estruturas MIS foram preparadas por spin coating sobre lâminas de silício tipo-p, simulando o dielétrico de porta em OFETs. Estes filmes foram preparados com uma velocidade de rotação constante de 2000 rpm por 50 seg e aquecidos a 90°C por 2h em prato quente. A espessura dos filmes foi medida por elipsometria e técnicas óticas de refletâncias. Contatos circulares de alumínio com diâmetro de 200 µm e espessura de 0.5 µm foram obtidos por evaporação resistiva através de máscaras mecânicas. Uma liga de índio-gálio foi manualmente aplicada na parte inferior da lâmina para o contato ôhmico. Para a caracterização, o equipamento HP4155A Semiconductor Parameter Analyzer foi usado para medir as características de corrente-tensão (I-V) e o HP4284A LCR Meter para capacitância-tensão (C-V), para estas últimas uma frequência variável foi utilizada.

Resultados e Discussão

A Fig. 1 apresenta as curvas endotérmicas do DSC das seis amostras estudadas e a Tabela II sumariza as transições térmicas dos três filmes sem o reticulante. Estas transições não são detectadas nos filmes com ADC, devido à rigidez da estrutura e limitação do equipamento.

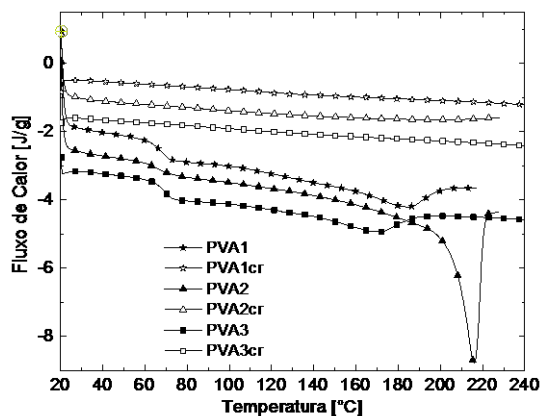


Fig. 1: Curvas DSC dos PVAs (segundo aquecimento)

A Fig. 2 apresenta a resposta isolante das seis amostras estudadas. Considerando que o efeito de isolamento de uma camada depende da espessura, as respostas foram normalizada para ação do campo elétrico: a tensão aplicada foi dividida pela espessura do dielétrico. A espessura das amostras é mostrada na Tabela III. O aumento do grau de hidrólise do polímero tem um forte efeito na viscosidade da solução e então nas espessuras dos filmes. O reticulante afeta a viscosidade do polímero, entretanto não foi detectado mudança de viscosidade da solução diluída, indicando que a reticulação das cadeias começa após a evaporação do solvente, provavelmente durante o recozimento, quando ocorre mudança na coloração dos filmes.

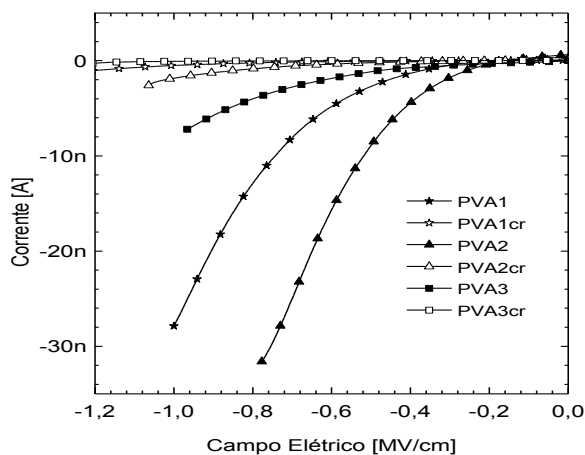


Fig. 2: Características I-V das seis amostras estudadas

Tabela II: Resumo das propriedades térmicas obtidas na Fig. 1.

Descrição da Amostra	Temp. Transição Vítreia (T_g) [°C]	Temp. de Fusão (T_m) [°C]	Entalpia de Fusão [J/g]
PVA1	68	185	8,2
PVA2	65	216	50
PVA3	70	171	8

Tabela III: Espessuras dos filmes dielétricos em MIS

Descrição da amostra	Espessura do filme	
	Sem Reticulante [nm]	Com ADC [nm]
PVA1	170	150
PVA2	211	188
PVA3	207	165

A reticulação reduz muito a corrente de fuga, devido à redução da mobilidade das cadeias. PVA3cr apresenta o melhor isolamento devido ao cruzamento dos efeitos do peso molecular e reticulação. Dentre os filmes sem reticulação, PVA2 apresenta o pior resultado, permitindo uma corrente de fuga 3 vezes maior que a do PVA1. Este efeito pode ser associado com 3 fatores: maior mobilidade das cadeias na região amorfa (T_g baixa), maior cristalinidade (maior área no pico da T_m), ou a maior densidade do grupo das hidroxilas, que pode resultar no movimento livre de prótons.

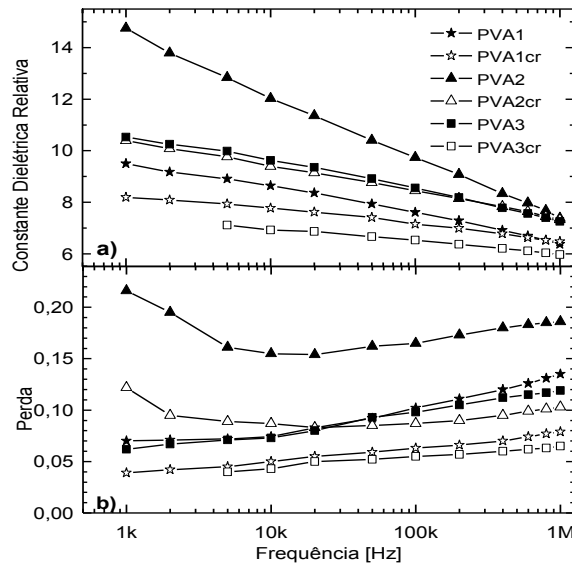


Fig. 3: Variação da constante dielétrica e perda para os PVAs

A Fig. 3 mostra a variação da constante dielétrica e da perda com a frequência para os diferentes filmes. A primeira diminui com o aumento da frequência, pois os movimentos coordenados necessários para a polarização são controlados pelo tempo. Para baixas frequências há mais tempo para polarização, resultando numa constante dielétrica maior. Polímeros reticulados têm menor constante dielétrica do que polímeros não reticulados pela mesma razão que possuem maior capacidade de isolamento: as cadeias apresentam menor mobilidade, que é necessária para polarização. PVA2, devido sua maior densidade de hidroxilas tem uma constante dielétrica maior. Grupos hidroxílicos funcionam como um forte dipolo permanente que pode-se alinhar com o campo, aumentando a polarização.

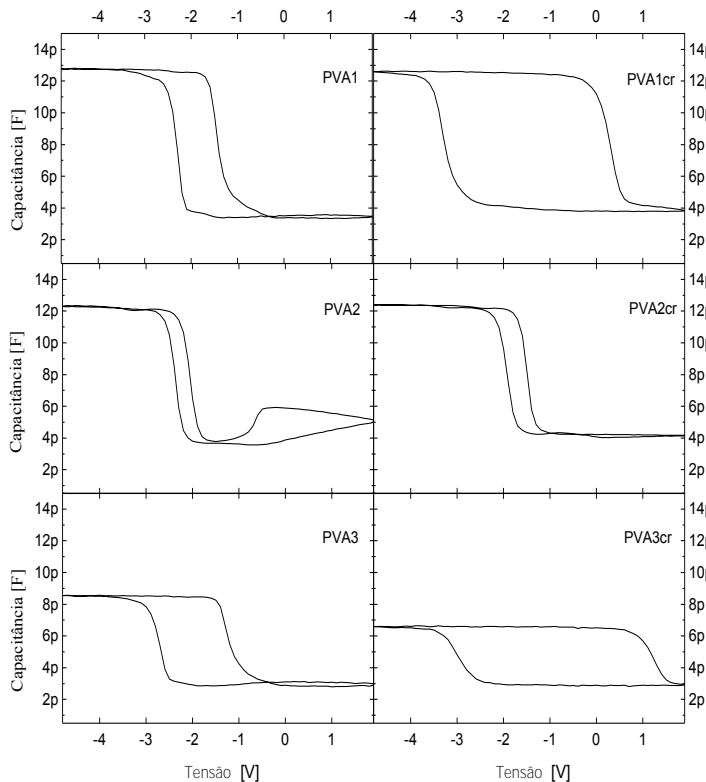


Fig. 4: Características C-V dos seis filmes de PVA

Tabela IV: Cargas móveis calculadas a partir do gráfico da Fig. 4.

Descrição da amostra	Sem reticulante [cm^{-2}]	Com ADC [cm^{-2}]
PVA1	2.4E+11	9.3E+11
PVA2	0.76E+11	1.1E+11
PVA3	2.5E+11	5.7E+11

PVA2cr que, apesar de sua estrutura rígida, contém uma alta densidade de dipolos o que aumenta sua capacidade de polarização e consequentemente sua constante dielétrica. As curvas das perdas das amostras com um menor grau de hidrólise são quase idênticas. A reticulação diminui a perda dielétrica devido ao menor alinhamento e movimentação de dipolos. Pela mesma razão que a constante dielétrica do PVA2 e PVA2cr são muito maiores à baixas frequências, suas perdas aumentam nesta região. Esta diferença é associada possivelmente à maior densidade dos grupos hidroxílico.

A Fig. 4 mostra as curvas de histerese dos filmes estudados e a Tabela IV, mostra os resultados das cargas móveis calculadas a partir destes gráficos. As cargas móveis são obtidas pela multiplicação da diferença de tensão entre os ciclos pela capacitância máxima. Ao contrário do que se esperaria, filmes reticulados apresentam a maior histerese. Isto pode indicar a presença de contaminações na estrutura dos filmes que foram possivelmente introduzidas pelo processo de reticulação. A presença destas cargas tem um efeito menor nos filmes de PVA2cr, devido a sua menor hidrofília. Embora a reticulação do PVA reduza a hidrofílicidade da estrutura, a resposta de histerese das estruturas reticuladas é mais sensível a umidade quando comparadas à resposta de polímeros não reticulados. É possível que processo de reticulação introduza espécies iônicas que uma vez hidratadas comportam-se como cargas móveis, aumentando consideravelmente a histerese do filme.

Conclusão

Em suma, é mostrado que o PVA é um candidato promissor para ser usado como dielétrico de porta em estruturas OFETs devido características apropriadas, tais como a baixa corrente de fuga, alta constante dielétrica, fácil aplicação e boa formação dos filmes. O PVA também permite a engenharia de sua estrutura, através do controle da reticulação, grau de hidrólise e peso molecular, garantindo a otimização das propriedades dos filmes, dependendo da aplicação desejada. Isolamento e resposta dielétrica são antíteses; o aumento de um significa a diminuição de outro, uma vez que ambos são afetados, positivamente ou negativamente, pela mobilidade das cadeias. Isto gera a necessidade de um compromisso entre estas duas propriedades. Enquanto que o grau de hidrólise das amostras de PVA analisadas mudou 20% e o peso molecular mudou 400%, o primeiro apresentou efeitos mais pronunciados na estrutura do material, como em suas propriedades dielétricas. Não obstante, o maior impacto sobre o polímero é proveniente da reticulação. A maior desvantagem encontrada nos estudos destes filmes foi a alta sensibilidade às condições ambientais, especialmente a umidade, a qual contribui negativamente para o aumento da histerese.

A metodologia usada para este estudo provou ser bem sucedida por concentrar-se na análise das propriedades dos dielétricos de porta, não levando em conta a performance do semiconductor. Além do mais, as ferramentas clássicas utilizadas para análise térmica de polímeros, tais como DSC, fornecem uma boa caracterização das estruturas e permite a correlação entre estrutura e propriedades, e pode ser usada posteriormente para simulação de propriedades.

Agradecimentos

Este trabalho foi parcialmente apoiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), INCT-NAMITEC, Proc. 573.738/2008-4, Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS).

Referências

- [1] X. Zhang, W.J. Potscavage, Jr., S. Choi and B. Kippelen, "Low-voltage flexible organic complementary inverters with high noise margin and high dc gain", *Appl. Phys. Lett.*, vol.94, pp. 043312, January 2009.
- [2] M. Maccioni, E. Orgiu, S. Locci, P. Cosseddu, A. Bonfiglio, "Towards the textile transistor: Assembly and characterization of an organic field effect transistor with a cylindrical geometry", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, pp. 143515, October 2006.
- [3] C.M. Hassan, N.A. Peppas, "Structure and Applications of Poly(vinyl alcohol) Hydrogels Produced by Conventional Crosslinking or by Freezing/Thawing Methods", *Advanced in Polymer Science*, vol. 153, pp.37-65, 2000.
- [4] L. Grimm, K. J. Hilke, E. Scharrer, "The Mechanism of the Cross Linking of Poly(Vinyl Alcohol) by Ammonium Dichromate with U.V.-Light", *J. Electrochem. Soc.*, vol. 130- 8, pp. 1767-1771, 1983.
- [5] C.C. Kuo, T.N. Jackson, "Direct lithographic top contacts for pentacene organic thin-film transistors", *Applied Physics Letters*, vol. 94, pp. 53304, 2009.