**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS**

PEDRO HENRIQUE PEREIRA REBELLO

Aplicações de técnicas de impressão a dispositivos eletrônicos orgânicos.

**São Carlos
2014**

PEDRO HENRIQUE PEREIRA REBELLO

Aplicações de técnicas de impressão a dispositivos eletrônicos orgânicos.

Versão Corrigida
(original na unidade)

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

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

Orientador(a): Roberto Mendonça Faria

**São Carlos
2014**

**AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTES
TRABALHOS, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA
FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.**

REBELLO, Pedro Henrique Pereira.

R291a Aplicações de técnicas de impressão a dispositivos eletrônicos orgânicos. /
Pedro Henrique Pereira Rebello; orientador Roberto Mendonça Faria. São Carlos,
2014.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de
Materiais e Área de Concentração em Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação
de Materiais)-- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo,
2014.

1. Eletrônica Impressa. 2. Eletrônica Orgânica. 3. RFID.
4. Célula Solar Orgânica. 5. Célula Luminescente Orgânica. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Engenheiro **PEDRO HENRIQUE PEREIRA REBELLO**.

Título da dissertação: "Aplicações de técnicas de impressão a dispositivos eletrônicos orgânicos".

Data da defesa: 27/01/2014

Comissão Julgadora:

Prof. Titular **Roberto Mendonça Faria (Orientador)**
(Instituto de Física de São Carlos/IFSC)

Prof. Associado **Fernando Josepetti Fonseca**
(Escola Politécnica/USP)

Prof. Dr. **Francisco Eduardo Gontijo Guimarães**
(Instituto de Física de São Carlos/IFSC)

Resultado:

Aprovado

APROVADO

APROVADO

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais:
Prof. Titular **Waldek Wladimir Bose Filho**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:
Prof. Titular **Denis Vinicius Coury**

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais pelo caráter que me deram, ao meu irmão Marcelo, a minha madrinha Maria Aparecida pela oportunidade de ótima educação que eu tive. Também aos meus avós pelo apoio incondicional em todas as dificuldades enfrentadas nesta vida, aos meus primos e amigos pelos ótimos momentos vividos e compreensão nos momentos ausente desta caminhada. Em especial à minha namorada Ana Flora por todo apoio e ajuda nesse árduo caminho da vida, e a Deus por ter me dado a chance de fazer esse mundo uma migalha melhor.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Roberto Mendonça Faria pela oportunidade me dada, ensinamentos e apoio nos momentos difíceis, contribuindo para meu crescimento científico e intelectual.

Aos meus pais, Marisa e João, pelo afeto e carinho e compreensão nos momentos de minha ausência, ao meu irmão Marcelo, ao qual tenho um amor incondicional. Aos meus avós pelo todo amor me dado. Aos meus primos por considerá-los meus irmãos. Aos meus tios e tias por tanto apoio e carinho recebido. Aos meus amigos pela compreensão dos momentos de ausência e em especial à minha namorada, Ana Flora, que tanto me apoiou e ajudou nesta caminhada.

À Escola de Engenharia de São Carlos e ao Instituto de Física de São Carlos pela oportunidade de realização do curso de mestrado.

Aos meus amigos de laboratório, Marcos Felipe, Josiane, Bruno, Gregório, Alexandre, Lilian, Edna, Felipe. Em especial aos amigos Rafael, Leonardo e Giovani pelos momentos de discussão e aprendizado, e aos amigos Douglas e Washington pela ajuda e aprendizado na construção dos dispositivos. Aos técnicos de laboratório, Bertho, Nibio, Ademir e Débora pelo suporte e boa vontade durante esse caminho. As secretárias Simone e Rosângela pela ajuda em todos os momentos de dificuldades. A todos os funcionários da gráfica, e especial ao Italo pela compressão e agilidade para impressão dessa dissertação

À família Chico Lopes por toda felicidade vivida nesta caminhada

À CAPES pela concessão da bolsa de estudos e pelo apoio financeiro para a realização desta pesquisa.

Ao Flextronics Instituto de Pesquisa, por me dar a oportunidade de aplicar meus conhecimentos. Aos amigos de trabalho, em especial a Vinicius Ferro, que me ajudou com RFIDs

Enfim, a todos que, de uma forma ou outra, estiveram envolvidos na realização desde trabalho e na participação desta etapa da minha vida, os meus sinceros agradecimentos.

Muito obrigado a todos!

“O campo da derrota não está povoado de fracassos,
mas de homens que tombaram antes de vencer.”

Abraham Lincoln

RESUMO

REBELLO, P. H.P. **Aplicações de técnicas de impressão a dispositivos eletrônicos orgânicos.99p.** Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física de São Carlos, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

O trabalho desta dissertação versou sobre avanços em tecnologias de eletrônica impressa de baixo custo. Em particular, aplicamos as técnicas de impressão por serigrafia e por jato de tinta para confeccionar dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos. O primeiro dispositivo construído foi resistências impressas por jato de tinta tendo como matérias primas o poli(3,4-etileno dióxido tiofeno) com sulfonato de poliestireno (PEDOT:PSS) e nanopartículas de prata sobre substratos de vidro. Os valores das resistências foram analisados em se variando parâmetros de impressão. Como segundo dispositivo, imprimimos pela técnica de serigrafia sobre vidro e *kapton*, antenas de cartões de RFIDs (*Radio-Frequency Identifications*), também com os dois materiais: tinta de prata e PEDOT:PSS. Os RFIDs foram projetados para operar em frequências entre 860 MHz e 960 MHz. A antena de PEDOT:PSS mostrou alcance de 0,45m, enquanto que a de tinta prata teve alcance de 1,6 m em 860 MHz e de 4 m em 960 MHz. Fabricamos também células eletroquímicas emissoras de luz (*Organic Light Emitting Electrochemical Cells* - OLECs), no qual substituímos o eletrodo transparente de óxido de índio (ITO), por um feito de PEDOT:PSS, aplicado por serigrafia sobre vidro. A camada ativa da célula luminescente foi feita por uma mistura de óxido de polietileno complexado com sal de lítio e um polímero luminescente derivado de polifluoreno que emite no verde. As curvas características de corrente e luminância em função da voltagem externa aplicada mostrou o bom desempenho das células fabricadas. Finalmente, produzimos células fotovoltaicas orgânicas, em que o eletrodo transparente, também de PEDOT:PSS, foi depositado por serigrafia sobre vidro. A camada ativa nesse caso foi um sistema bifásico feito de poli(3hexiltiofeno) (P3HT) e um éster, o [6,6]-fenil-C₆₁-ácido metil-butírico (PCBM). Esse dispositivo apresentou um Fator de Preenchimento de 0,47 e uma eficiência externa de aproximadamente 2 %.

Palavras-chave: Eletrônica Impressa, Eletrônica Orgânica, RFID, Células fotovoltaica orgânica, Célula luminescente orgânica.

ABSTRACT

REBELLO, P. H.P. **Applications of printing techniques for organic electronic devices.** 99p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física de São Carlos, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

The work developed along this thesis presents advances in printed electronic technologies of low cost. In particular we applied printable serigraphic and Inkjet technologies to produce electronic and optoelectronic devices. First, we produced resistances having poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) and silver paint as active materials, using an Inkjet printer on glass substrate. We made studies of the resistance performance varying some printed parameters. Then, by serigraphy screen printing was printed, on substrates of kapton and glass, an antenna in an Radio-Frequency Identification card (RFID), also from PEDOT:PSS and from silver paint. This RFID was projected to operate in a frequency range from approximately 860 MHz to 960 MHz. The antenna made of PEDOT:PSS operated in a distance of 0.45 m, while that of silver varied from 1.6 m at 860 MHz to 4 m at 960 MHz. In an Organic Light Emitting Electrochemical Cell (OLEC) we applied one of the electrodes, a PEDOT:PSS layer, as a transparent electrode by serigraphy on glass substrate for made to replace of ITO. The active layer was a mixture of a poly(ethylene oxide) complexed with lithium salt and a derivative of polyfluorene that is a green emitter. The characteristic curves of current and luminance against the applied external voltage assured us the good performance of the device. Similar result was obtained with the performance of an organic photovoltaic (OPV), in which the active layer was a biphasic system made by poly(3-hexylthiophene) (P3HT) and [6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester (PCBM), in which the transparent electrode (PEDOT:PSS) was also printed by serigraphy on glass substrate. In this device we obtained a Fill Factor of 0.47 and an external efficiency of almost 2 %.

Keywords: Printed electronics, Organic Electronics, RFID, Organic photovoltaic cell, Organic luminescent cell.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1- BALANÇA COMERCIAL DE PRODUTOS ELETRÔNICOS EM BILHÕES US\$ (3).	25
FIGURA 2 - COMPARAÇÃO ENTRE DISPOSITIVOS DE ELETRÔNICA ORGÂNICA E INORGÂNICA.	27
FIGURA 3 - PREVISÃO DO MERCADO DE COMPONENTES FLEXÍVEIS (9).	28
FIGURA 4– (A) DISPLAY FLEXIVEL SAMSUNG (10); (B) RFID FLEXIVEL POLYIC (11);(C) OPV FLEXIVEL (12);	29
FIGURA 5 - POLIMERIZAÇÃO DO POLIETILENO.	36
FIGURA 6 - HIBRIDIZAÇÃO SP ² DOS POLIMEROS CONJUGADOS.....	37
FIGURA 7 - ESTRUTURA QUÍMICA DO POLIACETILENO.....	38
FIGURA 8– (A) POLIACETILENO TRANS; (B) POLIACETILENO CIS.	38
FIGURA 9 - MOLÉCULA DE POLIACETILENO COM UM DEFEITO.	38
FIGURA 10 - BANDAS ELETRÔNICAS BC (HOMO) E BV (LUMO), COM O NÍVEL ENERGÉTICO NO MEIO DA GAP: MOLÉCULA NEUTRA, POSITIVAMENTE CARREGADA, E NEGATIVAMENTE CARREGADA.	39
FIGURA 11 - ESTRUTURA QUÍMICA DO PEDOT:PSS.	39
FIGURA 12 – MUDANÇA CONFIG. DO PEDOT, ESTRUTURAS BENZÊNICAS TRANSFORMAM-SE ESTRUTURAS QUINÓIDAS.	40
FIGURA 13–ESQUEMA DA TÉCNICA DE SERIGRAFIA.	40
FIGURA 14 – ESQUEMAS DAS TÉCNICAS (A) SERIGRAFIA ROTATIVA PLANA; (B) SERIGRAFIA ROTATIVA CILINDRICA.....	41
FIGURA 15 – ESQUEMA DE IMPRESSÃO JATO DE TINTA CONTÍNUO.....	42
FIGURA 16 - ESQUEMA DO MODO DE IMPRESSÃO POR JATO DE TINTA DOD TÉRMICA.	43
FIGURA 17 - ESQUEMA DO MODO DE IMPRESSÃO POR JATO DE TINTA DOD PIEZO ELÉTRICO.	43
FIGURA 18 – ESQUEMA DA TÉCNICA DE ROTOGRAVURA REVERSA.	44
FIGURA 19 - FOTO DO ROLO DE ROTOGRAVURA GRAVADO.	45
FIGURA 20 - ESQUEMA DA TÉCNICA FLEXOGRAFIA.....	45
FIGURA 21 –CURVA IxV DESTACANDO A LOCALIZAÇÃO DOS PARÂMETROS PARA O CALCULO DO FF.	47
FIGURA 22 - ESQUEMA ILUSTRATIVO DA TECNOLOGIA RFID.	51
FIGURA 23 - ESQUEMA ILUSTRATIVO CELULA TEM UHF	52
FIGURA 24 - FOTO DA INKJET PIEZOELÉTRICO DMP(2831).	53
FIGURA 25 - ESQUEMA ILUSTRATIVO DESTACANDO AS 4 PARTES PRINCIPAIS DA IMPRESSORA.....	54
FIGURA 26 – ESQUEMA ILUSTRATIVO (A) CARRO DE IMPRESSÃO; (B) CARTUCHO.....	55
FIGURA 27 – ILUSTRAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO ÂNGULO DO CARTUCHO EM RELAÇÃO AO ESPASSAMENTO NO EIXO Y.	56
FIGURA 28 – ILUSTRAÇÃO (A) POSIÇÃO 0º DO CARTUCHO; (B) POSIÇÃO 11,4º DO CARTUCHO.	57
FIGURA 29 – ILUSTRAÇÕES DA SEQUÊNCIA APLICADA NO PIEZOELÉTRICO PARA GERAÇÃO DA GOTA (A) ESTADO DE ESPERA; (B) VOLUME	

MÁXIMO; (C) EJEÇÃO DA GOTA; (D) VOLTA PARA O ESTADO DE ESPERA	58
FIGURA 30 - FOTO FEITAS NO DROP WATCHER (A) GOTAS UNIFORMES; (B) BICO OBSTRUÍDO; (C) GOTA COM VELOCIDADE DISTINTA; (D) GOTA COM DEFEITO.	59
FIGURA 31 - GRÁFICO RESISTIVIDADE ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$) X TEMPO(MIN.) PARA DIVERSAS TEMPERATURA DE CURA DA TINTA CABOT DEPOSITADA SOBRE KAPTON (48).....	60
FIGURA 32 - ILUSTRAÇÃO DAS FORÇAS ENVOLVIDAS NA DEPOSIÇÃO DA TINTA.	61
FIGURA 33 – ILUSTRAÇÃO DA SEQUÊNCIA DE TRANSFERÊNCIA DA TINTA PARA O SUBSTRATO.	62
FIGURA 34 – ILUSTRAÇÃO DAS ETAPAS DE FABRICAÇÃO DE UMA TELA PARA SERIGRAFIA.	63
FIGURA 35 – (A) TELAS E RODOS DE SERIGRAFIA; (B) FOTOLITO UTILIZADO PARA TESTE DE RESOLUÇÃO; (C) TINTAS DEPOSITADAS COM 350 μm DE FILME COM 150 μm DE CANAL.....	64
FIGURA 36– GRÁFICO DE RELACIONANDO A CONCENTRAÇÃO DE EG NO FILME DE PEDOT:PSS E SUA CONDUTIVIDADE	66
FIGURA 37 – ILUSTRAÇÃO DO SISTEMA DE ROTOEVAPORAÇÃO DE SOLVENTES.....	66
FIGURA 38 - IMPRESSÃO DA PASTA PH 1000 POR SERIGRAFIA.	67
FIGURA 39 - IMPRESSÃO DE PASTA DE PANI:PSS POR SERIGRAFIA.....	67
FIGURA 40 - IMPRESSÃO DA PASTA DE PRATA COMERCIAL TICON.....	68
FIGURA 41 – ESTRUTURA QUÍMICA DO KAPTON.....	69
FIGURA 42 – ESTRUTURA QUÍMICA (A) P3HT; (B) PCBM.	69
FIGURA 43 – ESTRUTURA QUÍMICA (A) ADS108-GE; (B) PEO; (C) TrIFi.....	70
FIGURA 44– TIRA IMPRESSA POR SERIGRAFIA DE PASTA DE PEDOT:PSS (PH 1000)	71
FIGURA 45 – GRÁFICOS IXV DAS RESISTÊNCIA ENTRE 1, 2, 3 E 4 QUADRANTES.	71
FIGURA 46 – GRÁFICO DA TRANSMITÂNCIA POR COMPRIMENTO DE ONDA APLICADA NO FILME DE PEDOT:OSS, FEITOS COM TELA DE SERIGRAFIA DE 70 FIOS/CM E 120 FIOS/CM.	72
FIGURA 47 – (A) FOTO DO PERFILÔMETRO DEKTA DA MARCA VEECO (B) AGULHA QUE REALIZA A MEDIDA DE PERFILOMETRIA.	72
FIGURA 48 – FOTO MOSTRANDO O PROCESSO DE FILTRAGEM DA TINTA DIRETAMENTE PARA O CARTUCHO.	73
FIGURA 49 – FORMA DE ONDA APLICADA NO PIEZOELÉTRICO DO CARTUCHO PARA EJEÇÃO DA GOTA DE PEDOT:PSS	74
FIGURA 50– FORMA DE ONDA APLICADA NO PIEZOELÉTRICO DO CARTUCHO PARA EJEÇÃO DA GOTA DE TINTA DE PRATA.	75
FIGURA 51 - ILUSTRAÇÃO DO MODELO DE PADRÃO IMPRESSO POR INKJET.....	76
FIGURA 52 - GRÁFICO COM O ESPASSAMENTO ENTRE AS GOTAS E A RESISTÊNCIA OBTIDA.	76
FIGURA 53 - RESISTÊNCIA DE 5k Ω , OBTIDA A PARTIR DE UM ESPASSAMENTO DE 25 μm COM 1 CAMADA.	77
FIGURA 54 - RESISTÊNCIA DE 3,9k Ω , OBTIDA A PARTIR DE UM ESPASSAMENTO DE 20 μm COM 1 CAMADA.	77
FIGURA 55- RESISTÊNCIA DE 900 Ω , OBTIDA A PARTIR DE UM ESPASSAMENTO DE 5 μm COM 1 CAMADA.	78
FIGURA 56 - RESISTÊNCIA DE 350 Ω , OBTIDA A PARTIR DE UM ESPASSAMENTO DE 5 μm COM 2 CAMADA.....	78
FIGURA 57 - MODELO DA ANTENA UTILIZADO NA FABRICAÇÃO DA ETIQUETA (51)	81
FIGURA 58 - FOTO DA ANTENA DE PRATA IMPRESSA POR SERIGRAFIA.....	81

FIGURA 59 - FOTO DA ANTENA DE PEDOT:PSS IMPRESSA POR SERIGRAFIA.	82
FIGURA 60 – FOTOS DAS ANTENAS IMPRESSAS POR SERIGRAFIA (A) DIPOLO MEANDERING; (B) DIPOLO.	82
FIGURA 61- DESENHO DAS DIMENSÕES DO CI COM O STRAP (52).	82
FIGURA 62 - ETIQUETA COM ANTENA DE PRATA.....	83
FIGURA 63 - ETIQUETA COM ANTENA DE PEDOT:PSS.....	83
FIGURA 64 - SISTEMA DE CARACTERIZAÇÃO DE RFID UTILIZADO NESTE TRABALHO.	83
FIGURA 65 - GRÁFICO COM A CARACTERIZAÇÃO DAS ETIQUETAS DA SUA DIST. MAX. DE LEITURA EM CADA FREQUÊNCIA.	84
FIGURA 66– DESENHO DA ARQ. DA OLEC (VIDRO/PEDOT:PSS/TrILi:ADS108-GE:PEO/Al).	85
FIGURA 67 – FOTO DA OLEC ACESSA.....	87
FIGURA 68 - GRÁFICO DAS CURVAS DE (I _{xV}) E (L _{xV}).....	87
FIGURA 69 – DESENHO DA ARQ. DA OPV (VIDRO/PEDOT:PSS/P#HT:PCBM/Ca/Al).	89
FIGURA 70 - FOTO DA OPV FABRICADA COM ELETRODO DE PEDOT:PSS IMPRESSOS POR SERIGRAFIA	90
FIGURA 71 - GRÁFICO COM A %IPCE EM RELAÇÃO AO COMPRIMENTO DE ONDA DO FÓTON.....	91
FIGURA 72 - GRÁFICO COM A CURVA (I _{xV}) DA OPV FABRICADA COM ELETRODO DE PEDOT:PSS IMPRESSOS POR SERIGRAFIA.	91

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – TABELA COM RESISTÊNCIAS ENTRE DUAS PONTAS MEDIDAS DE CADA FILME COM CONCEN. EG DE 0% A 10% E SUAS ESPESURAS.	65
TABELA 2 - DESCRIÇÃO DE CADA SEG. DA ONDA APLICADO AO PIEZOELÉTRICO PARA EJEÇÃO DA GOTA DE PEDOT:PSS.	74
TABELA 3- DESCRIÇÃO DE CADA SEG. DE ONDA APLICADO AO PIEZOELÉTRICO PARA EJEÇÃO DA TINTA DE PRATA.	75

LISTA DE SIGLAS

EO	Eletrônica Orgânica
ITO	Óxido de estanho e índio
OLED	Diodo emissor de luz orgânico
LCD	Display de cristal líquido
PEDOT	poli(3,4-etilenodioxitiofeno)
PSS	poliestireno sulfonado
OPV	Células fotovoltaicas orgânicas
OFET	Transistor de efeito de campo orgânico
OLEC	Célula eletroquímica emissora de luz orgânica
RFID	Identificador por rádio frequência
R2R	<i>Roll-to-roll</i>
LED	Diodo emissor de luz
HOMO	<i>High Occupied Molecular Orbital</i>
LUMO	<i>Low Unoccupied Molecular Orbital</i>
PEO	polióxido de etileno
TriLi	Triflato de Lítio
DMSO	Dimetil sulfóxido
EG	Etileno glicol
PANI	Polianilina
INEO	Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica
CEITEC	Centro de Excelência em Tecnologia Eletrônica Avançada

UHF	Ultra alta frequência
INEO	Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica
CEITEC	Centro de Excelência em Tecnologia Eletrônica Avançada
CI	Circuito Integrado
MCTI	Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação
DOD	Gota-a-gota
TEM	Células transversais eletromagnéticas
P3HT	poli(3-hexiltiofeno)
PCBM	6,6 -fenil-C61-ácido butírico-metil ester
IPCE	<i>Incident photon to converted electron efficiency</i>
GPBG	Grupo de Polímeros Bernhard Gross

SUMÁRIO

1 Introdução	25
1.1 Indústria eletrônica no Brasil	25
1.2 Eletrônica Orgânica	26
1.3 Previsão de mercado da Eletrônica Orgânica.....	27
1.4 Processamento.....	30
2 Objetivos	33
3 Materiais, Métodos de Deposição e Dispositivos	35
3.1 Polímeros e Materiais Poliméricos	35
3.2.1 Descoberta dos polímeros semicondutores.....	36
3.2.2 Estrutura eletrônica dos polímeros	37
3.2.3 PEDOT:PSS.....	39
3.2 Métodos de Deposição.....	40
3.2.1 Screen printing.....	40
3.2.2 <i>Inkjet</i>	42
3.2.3 Rotogravura	44
3.2.3 Flexografia.....	45
3.3 Dispositivos.....	46
3.3.1 <i>OPV</i>	46
3.3.2 <i>OLED e OLEC</i>	48
3.3.2 <i>RFID</i>	50
4 Materiais e métodos	53
4.1 <i>Inkjet</i>	53
4.1.1 Dimatix Materials Printer(2831).....	53
4.1.2 Tintas de <i>Inkjet</i> utilizadas	60
4.2 Serigrafia.....	61
4.2.1 Processo serigráfico	61
4.2.2 Tintas de alta viscosidade para Serigrafia.....	65
4.3 Substratos.....	68
4.5 Caracterização dos filmes feitos da pasta de PH 1000.....	70
5 Resistências impressas	73
5.1 Procedimentos experimentais	73
5.1.2 Formação de gota.....	73
5.2 Resultados e discussões	76

6 <i>RFID</i>	81
6.1 Procedimentos experimentais.....	81
6.2 Resultados e discussão	83
7 <i>OLEC</i>	85
7.1 Procedimentos experimentais.....	85
7.2 Resultados e discussão	86
8 <i>OPV</i>	89
8.1 Procedimentos experimentais.....	89
8.2 Resultados e discussão	90
9 Conclusões.....	93
Bibliografia.....	95

1 Introdução

1.1 Indústria eletrônica no Brasil

A eletrônica inorgânica, mais precisamente a do silício, passou por um extraordinário desenvolvimento à partir da segunda metade do século XX. No início deste século, a tecnologia da microeletrônica parece ter chegado à sua exaustão, consequência do aumento da complexidade dos circuitos eletrônicos acompanhado pelos elevados efeitos da dissipação térmica, e do aumento dos custos de produção (1). Por outro lado a indústria eletrônica continua crescendo, e é hoje um dos maiores mercados globais, movimentando aproximadamente dois trilhões de dólares por ano (2).

A balança comercial brasileira tem apresentado superávit nos últimos anos, porém o setor industrial tem sido deficitário. Dentre os segmentos industriais, o que mais contribui a esse déficit é o da eletrônica, como mostra a figura 1 (3). Essa situação é resultado de políticas e investimentos equivocados que se deu ao longo de muitos anos no setor industrial da eletrônica e dos semicondutores, e que dificilmente será revertido no cenário da tecnologia atual. Apesar de muitas iniciativas do governo, como o programa CI-Brasil e a criação de uma empresa pública, a CEITEC (Centro de Excelência em Tecnologia Eletrônica Avançada), ambos vinculados ao Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação (MCTI), que atuam no segmento de semicondutores inorgânicos, o Brasil deixou passar oportunidades de ter sua própria indústria de semicondutores. Esse mercado é caracterizado pela alta competitividade internacional e também é um campo de intensivo conhecimento e inovação.

Figura 1- Balança comercial de produtos eletrônicos em bilhões US\$ (3).

O surgimento recente de novos materiais aplicados à eletrônica e de novas tecnologias de processamento alteram o cenário da indústria eletrônica no mundo e, com isso, abre ao Brasil uma nova perspectiva que se bem aproveitada poderá contribuir para reverter o panorama adverso e negativo da balança comercial de produtos eletrônicos.

1.2 Eletrônica Orgânica

Esse novo ramo da eletrônica, a eletrônica orgânica (EO), abre novas perspectivas para a indústria de dispositivos e componentes eletrônico, agindo tanto na área de miniaturização, indo em direção ao processador orgânico, quanto na área da eletrônica de grandes áreas. Além disso, traz consigo novas técnicas de processamento, eliminando em muitos casos o processamento em alto vácuo (*sputtering*, evaporação, etc.) abrindo espaço à tecnologia de filmes ultrafinos depositados por meio de solução usando solventes orgânicos. Dessa tecnologia surgiu a inovação da eletrônica impressa e da eletrônica flexível. Hoje, é notório o sucesso da eletrônica impressa em dispositivos como os *OLEDs* (*organic light-emitting diodes*), os *OPVs* (*organic photovoltaics*), os *OFETs* (*organic field-effect transistors*), entre outros (4). Tais dispositivos consistem, basicamente, em uma estrutura de múltiplas camadas de materiais, que podem ser depositadas por diferentes técnicas específicas. A mais comum em laboratórios de pesquisa é a de *spin coating* (5), mas também são usadas em determinados casos a de automontagem (6), e a de *Langmuir-Blodgett* (7). Porém, o que mais tem se destacado na EO é a possibilidade de processamento em grande escala usando técnicas de impressão por *Inkjet*, flexografia, *screen printing*, etc (8).

As tecnologias de impressão usam, portanto, uma tinta eletrônica, que no caso da EO é elaborada à partir das moléculas semicondutoras (poliméricas ou de pequena massa molar) dissolvidas em um solvente orgânico específico. Os processamentos por impressão, além de serem de baixo custo, são realizados à temperatura ambiente e podem ser aplicados a diversos tipos de substratos, rígidos ou flexíveis. Essas técnicas, que ainda encontram-se em fase de desenvolvimento, já mostraram sua eficiência para impressão de grandes áreas, assim como em resolução micrométrica proporcionando a confecção de dispositivos microeletrônicos.

Em paralelo à pesquisa de desenvolvimento das técnicas de impressão, há muita pesquisa na síntese de novas moléculas semicondutoras, procurando o aumento da eficiência de suas propriedades elétricas e óticas de um lado, e do tempo de vida de sua atividade semicondutora, do outro. Ou seja, hoje a tecnologia dos *OLEDs* está bem avançada, porém

dispositivos que emitem numa determinada cor, tem que ter sua vida de utilização aumentada para alcançar sucesso comercial. A área de transistores também vem avançando muito, mas há a necessidade de aumentar a mobilidade eletrônica dos portadores ao longo do canal, para tornarem-se viáveis comercialmente. No caso dos *OPVs*, há a necessidade de aumentar a eficiência dos dispositivos e o seu tempo de vida.

Abaixo ilustramos (Fig. 2) algumas das principais diferenças relacionadas a processamentos e às vantagens e às desvantagens entre a eletrônica hoje dominante no mercado e a EO.

Figura 2 - Comparação entre dispositivos de eletrônica orgânica e inorgânica.

A comparação mostrada na figura 2 tem caráter didático e não de insinuar que a EO vem em substituição à hoje existente. A EO deverá ampliar as aplicações hoje existentes no mundo da eletrônica e em determinados casos será de competição direta em dispositivos e aplicações.

1.3 Previsão de mercado da Eletrônica Orgânica

De acordo com um estudo realizado por uma respeitada empresa de pesquisa de novas tecnologias, a *IDTechEx*, o mercado da EO irá crescer de 16 milhões de dólares em 2013 para 75 bilhões de dólares em 2023. Ainda de acordo com a mesma instituição, mais de 3.000 organizações pelo mundo estão desenvolvendo dispositivos orgânicos flexíveis. Embora algumas dessas tecnologias já estejam em uso, na verdade, existem três setores que dominam o mercado, o display de *OLEDs*, células fotovoltaicas e tintas condutoras, como mostra a figura 3 (9), sendo que os outros setores ainda são comercialmente embrionários.

Figura 3 - Previsão do mercado de componentes flexíveis (9).

Hoje o maior mercado da EO concentra-se nos *OLEDs*, que apesar de serem orgânicos, ainda não são processados por solução. Esses dispositivos foram os primeiros a receber altos investimentos em tecnologia e desenvolvimento. Entretanto são crescentes os investimentos nos *OPVs*, tanto na síntese de novas moléculas como em métodos de processamento. A necessidade de fontes alternativas de energia, limpas e renováveis, tem impulsionado a área de pesquisa em *OPVs*. Uma terceira tecnologia que vem despontando é a de circuitos flexíveis. A impressão de circuitos, sobretudo em substratos leves e flexíveis, pode ser muito útil para diversas aplicações: *RFIDs* (*Radio Frequency Identification*), cartões inteligentes, embalagens eletrônicas, etc. A figura 2 mostra exemplos dessas aplicações. A 4a mostra uma tela de matriz ativa de *OLEDs*, a 4b um *RFID* flexível, a 4c um pequeno painel solar, e a 4d um exemplo de impressão de circuitos.

(a)

(b)

**Figura 4– (a) Display flexível Samsung (10); (b) RFID flexível PolyIC (11);(c) OPV Flexível (12);
(d) circuitos eletrônicos flexíveis (13).**

Uma das aplicações que merece maior destaque são as etiquetas de identificação por radiofrequência, os RFIDs (*Radio Frequency identification*). São formadas por uma antena e um circuito integrado nos casos das etiquetas passivas e uma bateria nas ativas. São inteligentes pois os RFIDs se comunicam com um leitor através de ondas eletromagnéticas emitidas em uma determinada frequência. Atualmente, essa tecnologia vem sendo empregada na cadeia de suprimentos, processos logísticos, identificação e gerenciamento de produtos e de documentos e se apresenta, em muitos casos, como alternativa ao processo por códigos de barras. Não há dúvida de que os RFIDs são muito mais versáteis, uma vez que eles podem armazenar um volume maior de dados e transmitir informações através de suas antenas sem contato visual. Entretanto, um dos principais empecilhos para a adoção desta tecnologia é o custo de fabricação das etiquetas (14), (por volta de dezenas de centavos), fazendo com que as empresas ainda prefiram o código de barras para itens de baixo valor agregado, como em uma cadeia de suprimentos.

As etiquetas RFID orgânicos tem a vantagem de poder serem impressas em muitos tipos de substratos. Pode-se prever um cenário em que não mais existirão filas nos caixas de supermercados. A leitura do preço e a contabilidade do produto poderão ser efetuadas ao colocar o produto dentro do carrinho através de um rótulo inteligente, com um selo RFID, e um leitor no carrinho. Rótulos inteligentes também poderiam ser integrados, avisando quando a data de validade dos produtos ou outras informações que forem pertinentes. Também permitiria objetos comunicarem-se uns com os outros. Tal cenário é chamado de “internet das coisas”. Do ponto de vista técnico, isso já é possível hoje, no entanto, só se tornará viável com a eletrônica flexível de extremo baixo custo.

Dentro de alguns anos, é esperado que os circuitos integrados orgânicos alcancem um ponto de maturidade que viabilize a sua utilização nas aplicações acima mencionadas e em

outras similares. Apesar de um "computador de plástico" ainda estar longe de ser desenvolvido, uma vez que o desempenho dos transistores orgânicos ainda é muito inferior aos baseados em silício, chips de plásticos apresentam vantagens em determinados usos como produtos eletrônicos descartáveis, devido ao baixo custo de processamento.

1.4 Processamento

Como já mencionado acima, uma das grandes vantagens previstas da EO é relacionada às tecnologias de processamento, que são de procedimentos simples e eficientes, e de baixo custo. Obviamente, tudo isso deve-se ao fato de operar com a chamada tinta eletrônica, e com isso usar técnicas de impressão. As técnicas de deposição em filmes finos podem ser classificadas em três categorias: as importadas da indústria inorgânica, como a de *sputtering*, de evaporação de metais e vaporização química; as da indústria gráfica, como rotogravura, flexografia, serigrafia e impressão por jato de tinta; e as de revestimentos, como *spin-coating*, *slot die*, *wire bar* e *doctor blade*.

Para diminuir o custo dos dispositivos orgânicos atuais, novas técnicas de impressão e revestimento devem ser empregadas para sua fabricação. Isso por que elas apresentam baixo desperdício de materiais, sendo aplicadas seletivamente apenas nas áreas de interesse. Já é possível citar os primeiros estudos de dispositivos totalmente impressos (15) (16). Outra vantagem dessas novas técnicas de impressão em relação à importada da indústria inorgânica é referente ao processamento. Elas não necessitam do uso de alto vácuo e de temperaturas elevadas, economizando muita energia e usando infraestrutura e manutenção bem menos custosas.

Outra importância das técnicas de impressão e revestimento é que muitas possibilitam a produção em alta velocidade, o que acarreta na diminuição dos custos de fabricação. Esse processamento, chamado de *roll-to-roll* (R2R), é um processo contínuo de deposição de filmes. Entretanto existem técnicas aplicadas ao R2R que necessitam de grande quantidade de material, tornando-as inadequadas para pequena escala, como para pesquisas realizadas em laboratório. Hoje em dia existem estudos que implementam práticas plausíveis para a demanda laboratorial (17).

Um outro aspecto que é importante destacar reside nas pesquisas que procuram substituir o óxido de estanho e índio (ITO) que é usado como eletrodos transparentes em muitos dispositivos orgânicos. O ITO é depositado pela técnica de *sputtering*. Com a técnicas

de impressão, há uma procura de uma tinta condutora, injetora de buracos e transparente, que possa substituir o ITO. De acordo com Krebs (18), o cenário ideal é que todo o processamento seja feito através de soluções orgânicas, na forma de tinta, na qual a deposição de camadas do material sobre o substrato flexível seja realizada através da combinação de técnicas de revestimento e impressão. O processo deve ser livre de ITO, solventes e produtos químicos tóxicos para que os dispositivos causem o menor impacto ambiental possível e apresentem elevado grau de reciclagem.

Isto posto, um dos desafios atuais é, portanto, identificar as melhores técnicas de impressão e revestimento e materiais ideais para fabricação de dispositivos orgânicos flexíveis. Viscosidade, tensão superficial, energia de superfície e volatilidade são algumas das propriedades importantes que têm de ser otimizadas nas tintas eletrônicas, e que servem de parâmetros para a escolha da técnica de impressão e/ou revestimento. Há também que considerar outras necessidades durante o processamento, como a velocidade de impressão e a espessura da camada depositada. Ajustar o equipamento e adequar a tinta para que todos os parâmetros sejam atingidos requer um intenso trabalho científico que envolve as propriedades físico-químicas das moléculas, dos solventes e da solução final, assim como de grandezas fluidicas como volatilidade do solvente, viscosidade da tinta produzida, molhabilidade da tinta sobre o substrato, etc.

2 Objetivos

O aparecimento de novos materiais e de novos métodos de processamento na área de dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos coloca a área de pesquisa de dispositivos orgânicos como uma das mais atraentes nos dias atuais. Portanto, o trabalho desta dissertação de mestrado tem por objetivo principal o desenvolvimento de técnicas de impressão aplicadas à Eletrônica Orgânica e de iniciar no Grupo de Polímeros Bernhard Gross (GPBG), assim como no Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia de Eletrônica Orgânica (INEO), estudos em processamentos de impressão de dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos.

Para atingir esse objetivo mais amplo, o trabalho foi dividido em objetivos específicos. O primeiro foi a de aplicar a técnica de impressão *Inkjet* na confecção de resistências. O capítulo 5 descreve então os detalhes da aplicação de impressão de um resistor totalmente impresso usando tintas feitas com soluções de nanopartículas de prata e de Poli (3,4-etilenodioxítiofeno) complexado com sulfonato de poliestireno (PEDOT:PSS). Além do procedimento de impressão, são mostradas as curvas de caracterização elétrica das resistências impressas, sendo a técnica de *inkjet* muito versátil para aplicação em microeletrônica. Para impressão de grandes áreas foi proposto trabalhar com a técnica de serigrafia com pastas condutivas aplicadas a dispositivos. Para aplicação desta técnica, uma pasta de PEDOT:PSS de alta condutividade foi desenvolvida. Como ela apresentou alta condutividade, no capítulo 6 ela foi utilizada para impressão de antenas de UHF para fabricação de etiquetas de RFID. Como não necessitavam de transparência foram também fabricadas etiquetas com antenas de prata e caracterizadas em relação a sua máxima distância de leitura. Além de alta condutividade, esta pasta apresentou alta transmitância. Com isso, foi possível aplicá-la como eletrodo transparente para dispositivos optoeletrônicos a fim de se substituir os feitos de óxido de índio. Nos capítulos 7 e 8 são demonstradas células fotovoltaicas orgânicas e células eletroquímicas emissoras de luz, fabricadas com eletrodos impressos com pasta de PEDOT:PSS de menor custo, devido à ausência de óxido de índio no seu processo de fabricação. Além da fabricação, suas curvas de caracterização são demonstrada provando o êxito na proposta.

Cada um desses capítulos, do 5 ao 8, têm um caráter exploratório que mostra o

potencial de aplicações dessas técnicas, e a dissertação tem o mérito de ser pioneira no GPBG, e quiçá no Brasil, pois implementou as técnicas de Inkjet e de Serigrafia na confecção de dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos orgânicos e híbridos orgânicos-inorgânicos.

3 Materiais, Métodos de Deposição e Dispositivos

Nesse capítulo faremos uma breve introdução às técnicas de deposição de tintas eletrônicas, que são de crucial importância à nova área de processamento em eletrônica, e que vem sendo batizada de Eletrônica Impressa. Introduziremos também alguns conceitos fundamentais sobre polímeros, sobretudo os conjugados que apresentam propriedades semicondutoras, sobre materiais poliméricos e solventes orgânicos. Finalmente são apresentados os conceitos básicos de alguns dispositivos.

3.1 Polímeros e Materiais Poliméricos

A palavra polímero tem origem grega, combinando poli (=muito) com mero (=parte). Polímeros são macromoléculas formadas por unidades que se repetem, denominadas unidades monoméricas. Os polímeros orgânicos são formados por átomos de carbono ao longo de sua estrutura unidos por ligações covalentes, e contendo elementos químicos adicionais, dentre eles o mais comum é o hidrogênio. Porém, são comuns polímeros orgânicos contendo oxigênio, nitrogênio, enxofre, entre outros elementos. Os polímeros são em geral gerados a partir de uma pequena molécula base, denominada de monômero. A figura 5 mostra a molécula do polietileno, formada a partir da polimerização do monômero etileno. Um material polimérico, como o plástico, apresenta uma estrutura morfológica semicristalina formada exclusivamente por moléculas poliméricas; isto é, suas moléculas formam uma estrutura parcialmente desordenada (amorfa) e parcialmente ordenada (formada por microcristalitos). Mais especificamente, os microcristalitos encontram-se embebidos na matriz amorfa. Essa morfologia é quem determina as propriedades viscoelásticas características dos materiais termoplásticos, por exemplo. Por outro lado, a fraca interação entre as moléculas facilita sua solubilidade em solventes orgânicos e em água, o que facilita seu processamento em membranas (muito comumente denominadas de filmes) a partir de soluções poliméricas. A propriedade de solubilidade será de fundamental importância para o tema dessa dissertação, como ficará mais claro nos capítulos seguintes.

Figura 5 - Polimerização do polietileno.

3.2.1 Descoberta dos polímeros semicondutores

A descoberta de propriedades condutoras e semicondutoras em polímeros orgânicos contribuiu decisivamente à expansão das fronteiras da eletrônica. Em 1976, no laboratório do Professor Hideki Shirakawa, no Instituto de Tecnologia de Tóquio, um de seus discípulos ao cometer um equívoco na mistura da razão molar entre catalisadores na rota tradicional da síntese do poliacetileno, produziu por acaso uma película polimérica escura e de brilho metálico ao invés do pó negro e infusível que se esperava. O professor Shirakawa ficou intrigado ao ver aquela estranha película e sua intuição lhe dizia que havia nela propriedades a serem exploradas. Algum tempo depois, durante uma visita do professor Alan G. MacDiarmid, da Universidade da Pensilvânia, ao seu laboratório, ambos observaram a película de poliacetileno e resolveram estudar suas propriedades. Nos laboratórios do prof. MacDiarmid, os dois pesquisadores com estudantes e colaboradores obtiveram variações de mais de dez ordens de grandezas na condutividade desses filmes por meio de dopagem química. Juntou-se à equipe o professor Alan J. Hegger do Departamento de Física da Universidade da Pensilvânia. Pela descoberta desses materiais orgânicos condutores e semicondutores e pela compreensão dos mecanismos de condução eletrônica e de suas propriedades semicondutores, esses três pesquisadores foram laureados pelo Prêmio Nobel de Química do ano de 2000 (19).

Essa descoberta e a compreensão das propriedades eletrônicas dos polímeros mostrou que, dependendo de sua estrutura química, os polímeros, também chamados de plásticos, podem exibir propriedades isolantes, semicondutoras ou até mesmo condutoras, após dopagem química (20). Os polímeros tradicionais são ótimos isolantes e já eram amplamente utilizados para esse fim, por exemplo, o isolamento em cabos elétricos. As propriedades semicondutoras e condutoras destes materiais são obtidas devido à estrutura química que contém os chamados polímeros conjugados nas suas cadeias principais. Esses são formados

por uma sequência alternada de ligações químicas simples e duplas, o que gera um sistema de elétrons deslocalizado, conferindo-lhe propriedades semicondutoras. Se uma cadeia polimérica apresentasse duplas ligações ao longo da sua cadeia principal, o mesmo seria um condutor elétrico, porém isso não é possível, como mostra o princípio de instabilidade de Peierls (21). Entretanto existem condutores poliméricos como poliacetileno, polianilina, polipirrol e politiofeno, que, através de suas estruturas reduzidas ou dopadas quimicamente atingem alta condutividade. Devido a essas características, estes materiais podem, em determinadas circunstâncias, emitir luz, como é o caso da camada ativa dos *OLEDs* ou absorver a luz e transformá-la em energia, como nas *OPVs*. Além disso, eles podem ser usados como sensores, transistores entre outros dispositivos orgânicos.

3.2.2 Estrutura eletrônica dos polímeros

A polímeros conjugados são aqueles que apresentam ao longo de sua cadeia polimérica a alternância de ligações simples e duplas entre os carbonos, e sua distribuição eletrônica nos orbitais é do tipo $1s^2 2s^2 2p^2$. Na hibridização sp^2 , mostrada na figura 6, 3 elétrons da camada de valência de um átomo de carbono se ligam a 3 elétrons dos átomos vizinhos através de ligações sigma (σ) formando um ângulo de 120° entre si, estabelecendo uma ligação planar. O quarto elétron, por outro lado, faz parte do orbital p_z , ortogonal ao plano da ligação σ . A sobreposição dos orbitais p_z de átomos vizinho gera uma ligação π , sendo essa mais fraca que a σ , proporcionando, assim, a deslocalização dos elétrons entre três ou mais átomos. Como as funções de onda dos orbitais atômicos podem interagir construtivamente ou destrutivamente, nessas superposições dos orbitais atômicos ocorre a formação dos orbitais ligantes π e orbitais anti-ligantes π^* .

Figura 6 - Hibridização sp^2 dos polímeros conjugados.

Os níveis atômicos quantizados, que determinam os orbitais atômicos, desdobramento em combinações de níveis de energia, obedecendo aos princípios da mecânica quântica, das energias, gerando os orbitais moleculares. No caso de moléculas gigantes esses orbitais formam bandas de energia. Assim, as interações entre os orbitais ligantes π criam uma banda HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) análoga à banda de valência num cristal. As interações dos orbitais anti-ligantes π^* , LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) análoga à banda de condução. A diferença entre essas duas bandas é a banda proibida ou *gap*, cujo tamanho é o que define o comportamento elétrico dos materiais. Para *gap* de energias de até aproximadamente 3,0 eV, podemos classificar o material como semicondutor. Acima desses valores passa a ser considerado um isolante elétrico.

O poliacetileno, mostrado na figura 7, é o polímero protótipo de uma cadeia conjugada, além de ser o polímero orgânico de estrutura química mais simples que existe: sua unidade monomérica é formada por um carbono e um hidrogênio, $-\text{CH}-$. A conformação molecular do poliacetileno pode ser a trans-planar (fig. 8a) e a cis (fig. 8b)

Figura 7 - Estrutura química do poliacetileno.

(a)

(b)

Figura 8- (a) Poliacetileno trans; (b) poliacetileno cis.

Quando ocorre um defeito, ou seja a falta de uma ligação química ao longo da cadeia há uma inversão da sequência das ligações duplas e simples (Fig. 9), e o nível energético do elétron não-ligado ocupa uma posição no meio do *gap* proibido (Fig.10). Quando a densidades dos portadores de carga nesses estados é muito grande, em analogia aos semicondutores inorgânicos, o material se torna um condutor elétrico de alta condutividade.

Figura 9 - Molécula de poliacetileno com um defeito.

Figura 10 - Bandas eletrônicas BC (HOMO) e BV (LUMO), com o nível energético no meio da gap: molécula neutra, positivamente carregada, e negativamente carregada.

3.2.3 PEDOT:PSS

Poli (3,4-etilenodioxitiofeno) ou PEDOT é um politiofeno derivado com base em 3,4-etilenodioxitiofeno. Foi desenvolvido durante a segunda metade da década de 1980 por cientistas do laboratório de pesquisa Bayer AG na Alemanha (22). Este polímero mostrou algumas propriedades muito interessantes como: alta condutividade, alta transparência quando depositado em camadas finas e alta estabilidade química no estado oxidado. Entretanto, o polímero PEDOT é insolúvel, impossibilitando a deposição em forma de solução ou de tintas para técnicas de impressão. Esse problema foi superado por dopagem química, o que é obtido por sua complexação com o poli(estireno sulfonato) (PSS). O PSS, é um polieletrólito solúvel em água, que atua como oxidante, removendo um elétron da cadeia do PEDOT, tornando-o assim com carga positiva. Por consequência, o PSS adquire carga negativa gerando uma blenda polar (+PEDOT : PSS-), solúvel em solventes orgânicos polares como H₂O. O poli(3,4-etilenodioxitiofeno):poli(estireno-sulfonato) (PEDOT:PSS) é mostrado na figura 11.

Figura 11 - Estrutura química do PEDOT:PSS.

De acordo com a literatura (23), a condutividade do filme de PEDOT:PSS pode ser melhorada mais de duas ordens de sua magnitude quando adicionados compostos formados por dois ou mais grupos polares, como glicerol, DMSO (Dimetilsulfóxido) ou EG (etileno

glicol), em sua solução aquosa. Esses aditivos induzem a uma mudança configuracional na cadeia do PEDOT do filme, mostrada na figura 12 abaixo. Onde antes ocorria o domínio de estruturas benzênicas, com essa alteração, passa a ser dominado por estruturas quinóides, que possuem alta condutividade.

Figura 12 – Mudança config. do PEDOT, estruturas benzênicas transformam-se estruturas quinóidas.

3.2 Métodos de Deposição

3.2.1 Screen printing

Screen printing ou serigrafia é utilizada na indústria tanto para tarefas simples, como imprimir texto e camisetas, quanto em tarefa complexas, como impressão de pastas condutoras para teclados ou pastas de soldas para componentes eletrônicos. É uma técnica de impressão muito versátil que permite a padronização de duas dimensões de camada impressa, e não há essencialmente perda de solução durante a impressão. Essa técnica permite impressão em grandes áreas de filmes relativamente espessos, usando para isso uma tinta pastosa, isto é de elevada viscosidade. Essas características a diferenciam de outras técnicas de impressão. O processo básico de impressão é ilustrado na figura 13 e envolve uma tela de fibra sintética, ou malha de aço, presa a uma estrutura chamada de moldura sob uma determinada tensão mecânica. A gravação da tela se dá pelo processo de fotossensibilidade, na qual a matriz é preenchida por uma emulsão fotossensível e colocada sobre uma mesa de luz, com uma máscara protetora que define a região onde se deseja o padrão

Figura 13–Esquema da técnica de Serigrafia.

A tinta pastosa é então depositada num canto da tela e espalhada sobre a imagem por meio de uma lâmina de borracha, semelhante a um rodo. O quadro é apoiado sobre o suporte e a tinta é arrastada pela lâmina sobre a imagem de maneira uniforme. Alguns são os fatores que influenciam no filme impresso. As características do filme produzido variam de acordo com a força, velocidade e ângulo com a qual o rodo é empurrado pela matriz, variam também com a distância da moldura em relação ao substrato e com a viscosidade da tinta. Depois de aplicada a impressão, o produto impresso é colocado para secar. Embora pareça rudimentar, a serigrafia aplicada à eletrônica tem sido muito pesquisada nos últimos anos, passando por várias modificações, sobretudo na sua automatização. Ela também pode ser adaptada a um processo contínuo (*roll-to-roll*), de duas formas (24).

Figura 14 – Esquemas das técnicas (a) Serigrafia rotativa plana; (b) Serigrafia rotativa cilíndrica.

No primeiro processo contínuo, como mostra a figura 14a, a matriz é plana e a tinta é passada para o substrato por meio de um dispositivo cilíndrico rotativo. A matriz e o cilindro de contra impressão movem-se sincronizadamente em uma única direção, no sentido que a tinta é transferida pelas aberturas da tela no substrato por um rodo estacionário. A fôrma de impressão e o rodo de borracha podem ser adaptados para o formato do o substrato de impressão (curvo, arqueado, e redondo). Este corre sincronizadamente em uma direção e o rodo é fixo. Vale ressaltar que esse sistema tem um controle que levanta e abaixa o rodo, que é acionado entre o final de uma impressão e o início da seguinte. No segundo, a matriz é cilíndrica, normalmente de metal, permite uma deposição contínua de tinta. O substrato e o cilindro de contra impressão movem-se de forma sincronizada, como ilustra a figura 14b.

Esta técnica pode se tornar uma das mais importantes para processamentos de dispositivos em grande escala, principalmente àqueles que não necessitam de alta resolução de impressão. Até o presente estágio de desenvolvimento da serigrafia, não é possível o

processamento de camadas ativas de dispositivos orgânicos com boa eficiência. Porém, condutores poliméricos transparentes, como o PEDOT: PSS, e pastas metálicas, como a prata, estão disponíveis comercialmente com formulação de tinta de impressão para serigrafia e estudos (25) (26) relatam a utilização destes materiais em dispositivos flexíveis processados por serigrafia. Um estudo científico (27) relatou um exemplo real de *OPVs* processadas por serigrafia, que apesar da baixa eficiência, mostrou que os dispositivos são viáveis economicamente, apresentando um baixo custo de fabricação.

3.2.2 Inkjet

No processo de *Inkjet*, ou jato de tinta, a tinta pode ser transferida diretamente para o substrato por meio de um bico de impressão. As impressoras que utilizam este processo podem ser classificadas de dois modos em relação à emissão da tinta: o modo gota-a-gota (*Drop-on-demand-DOD*) ou no modo contínuo (24), no qual a tinta é bombeada através de um bico para formando um jato contínuo. O tamanho das gotas e o espaçamento entre elas são obtidos através da imposição de uma perturbação periódica causada por um transdutor. Através da aplicação de um alto campo elétrico, as gotas podem ser desviadas em direção ao substrato, formando o padrão desejado, ou ao dreno, retornando ao reservatório. Neste modo, as gotas formadas possuem diâmetros um pouco maiores do que o diâmetro do bico e é principalmente usado para aplicações gráficas de alta velocidade, tais como a impressão em tecidos e etiquetas. Um esquema de impressão no modo contínuo é mostrado na figura 15.

Figura 15 – Esquema de impressão jato de tinta contínuo.

O segundo modo de operação das impressoras jato de tinta é o gota-a-gota (*DOD*) (24)

que diferente do modo contínuo, pois gera gotas individuais quando requerido, sendo mais econômico com a entrega de tinta. Nesse modo uma onda de pressão ejeta gotas de tinta de um reservatório através de um bico. Existem diferentes técnicas pelas quais a onda de pressão pode ser gerada, sendo que as mais importantes são: jato de tinta térmica e jato de tinta piezoelétrica. No caso das térmicas (que também podem ser chamadas de jato de bolha, “*bubble-jet*”) a tinta é aquecida por uma resistência localmente para formar uma bolha de vapor que se expande rapidamente e colapsa, como mostra na figura 16, gerando a onda de pressão necessária para ejetar a gota. Um limitante (24) para o método *DOD* térmico é que geralmente o solvente usado é água, o que pode limitar o número de polímeros a serem impressos, embora existam tintas não aquosas disponíveis.

Figura 16 - Esquema do modo de impressão por jato de tinta DOD térmica.

Por outro lado, as impressoras jato de tinta piezoelétricas dependem da deformação de algum material piezoelétrico para ocasionar a mudança de volume rápida e então gerar a onda de pressão. Diferente do método DOD térmico, o DOD piezoelétrico, é conveniente para uma variedade de solventes. Seu esquema é mostrado na figura 17.

Figura 17 - Esquema do modo de impressão por jato de tinta DOD piezo elétrico.

Atualmente na eletrônica orgânica, a maioria das atividades de impressão por jato de tinta utiliza o método DOD piezoelétricas, por ele formar gotas de tamanho menores, possuir uma precisão maior e menores restrições nas propriedades das tintas. Existem também impressoras jato de tinta eletrostáticas e acústicas (24). Uma desvantagem é, possivelmente, uma limitação da velocidade, entretanto para protótipos e pesquisa jato de tinta se mostrou uma excelente técnica e é muito estudada em diversos dispositivos, como *OLEDs* (28), *OPVs* (29) e principalmente transistores (15) e (30), devido a sua alta resolução.

3.2.3 Rotogravura

A técnica de rotogravura ou *gravure*, em sua forma mais simples é constituída por um sistema de dois cilindros, que podem girar de modo direto ou reverso. Um cilindro de impressão e outro de suporte (contra-pressão), um sistema de armazenamento da tinta e uma lâmina (*doctor blade*) para retirada do excesso de tinta, como mostra a figura 18, são as partes básicas do sistema. O padrão de impressão na rotogravura é constituído de baixos relevos gravados no cilindro de impressão revestido de cromo. Esses baixos relevos são chamados de alvéolos ou células, na verdade, pequenos sulcos onde a tinta é depositada. O rolo de suporte é feito com um revestimento de borracha dura.

Figura 18 – Esquema da técnica de rotogravura reversa.

Para a impressão, o rolo gravado é parcialmente inserido em um banho de tinta tal que é continuamente recarregado, o excesso de tinta é retirado pelo *doctor blade* para fora do rolo, antes do rolo ser colocado em contato com o substrato. O rolo de contra-pressão está guiando o substrato, enquanto o rolo de impressão é colocado em contato com o substrato colocando a pressão necessária para impressão. Em contato com o substrato, a tinta na gravura é transferida com o padrão desejado. A técnica de rotogravura sofre com o fato de que a mudança de padrão exige que um rolo novo seja gravado e este é um processo caro.

Figura 19 - Foto do rolo de rotogravura gravado.

A forma da gravura no rolo, como é mostrado na figura 19, é muito importante para o processo de impressão. Muitos estudos têm sido realizados sobre o efeito do padrão microscópico da gravura nas áreas impressas e a eficiência de impressão que, em grande medida, também depende da natureza da tinta (24). A vantagem de rotogravura é que as tintas de baixa viscosidade funcionam muito bem e velocidades de impressão muito altas são possíveis. Já é possível vislumbrar a pesquisa e desenvolvimento sendo feitos por *inkjets*, e a alta produção sendo aplicada por rotogravura. Essa técnica é aplicada para estudos de dispositivos como RFIDs orgânicos (31).

3.2.3 Flexografia

Figura 20 - Esquema da técnica flexografia

A Flexografia, como é mostrada na figura 20 é semelhante à rotogravura, exceto que o padrão de impressão se encontra em alto relevo, com a superfície normalmente feita de borracha. Esta técnica tem muitas semelhanças com carimbos, e pode ser vista com um carimbo do modo contínuo. O sistema de flexografia típico é formado por quatro rolos. Um rolo fonte que abastece um outro, o rolo Anilox, no qual há um padrão gravado; este semelhante ao rolo de impressão da rotogravura, porém com toda sua superfície gravada. O rolo Anilox funciona como um dosador de tinta para o rolo com o padrão em relevo, com um rolo de contra pressão para transferência da tinta para o substrato. Este processo é simples e

deve ser altamente aplicável em processamentos de dispositivos orgânicos, pois apresenta alta velocidade de produção, equiparadas às de rotogravura. Porém, o padrão impresso desejado pode ser mais facilmente alterado, mudando apenas borracha do rolo de impressão.

3.3 Dispositivos

3.3.1 OPV

Durante muitos anos fontes de energia não renováveis, como petróleo, carvão e gás natural, têm alimentado a demanda de energia da sociedade humana. Com o crescimento global a demanda vem aumentando assustadoramente, e as fontes atuais além de finitas são muito poluentes. As emissões de gases provenientes do uso de combustíveis fósseis têm causado consequências nocivas ao planeta, provocando o aquecimento global e mudanças climáticas. Portanto, fontes de energias limpas e sustentáveis vêm sendo pesquisadas e os investimentos são crescentes. Um dos métodos mais atraentes para a solução é a geração de energia elétrica através da tecnologia fotovoltaica. As células fotovoltaicas à base de silício são os dispositivos mais empregados nessa tecnologia, entretanto o alto custo para aquisição dessas células ainda é um entrave para que essa tecnologia domine o mercado.

Recentemente, as células fotovoltaicas orgânicas passaram a compor o amplo espectro do mundo das células solares (32). Apesar de ser uma tecnologia relativamente recente, hoje são fabricadas em laboratórios células de quase 10 % de eficiência (33). Esse valor de eficiência ainda não garante sua aplicação comercial, mas ainda há muito campo de investigação na área de OPVs. Uma delas, e que mostra um grande potencial de aplicação num futuro próximo, é a de impressão em grandes áreas. A solubilidade dos materiais orgânicos permite o emprego dessa(s) tecnologia(s), o que pode abaixar em muito o custo de produção da conversão de radiação solar em energia elétrica.

- **Funcionamento básico**

O processo de geração de energia fotovoltaica orgânica pode ser classificado em quatro etapas: absorção de luz, geração de carga, transporte ao longo da camada ativa do dispositivo e coleta de portadores pelos eletrodos (34). O primeiro passo é a absorção de luz, que depende do *gap* do material semicondutor e o seu coeficiente de extinção intrínseca. A segunda etapa é a geração de carga por meio de fótons de luz solar que elevam os elétrons do nível HOMO para o nível LUMO, com essa promoção uma vacância é criada no nível HOMO. O elétron

promovido e o buraco se ligam formando um éxciton, que podem difundir-se no interior do material possibilitando fenômenos de dissociação e recombinação. Os OPVs mais estudados são os chamados *Bulk Heterojunction* (BJH), no qual a camada ativa é formada por um sistema bifásico nanoestruturado, onde uma das fases é o polímero conjugado e absorvedor de luz (chamado de doador por gerar o par excitônico e doar o elétron ao aceitador); a outra fase é a do aceitador: um sistema altamente eletronegativo que “rouba” o elétron do doador. A dissociação do éxciton ocorre apenas na interface entre o doador e o aceitador. Portanto, há um outro fenômeno a ser considerado que é o da difusão do éxciton formado até a interface doador-aceitador. Caso eles não alcancem a interface, podem recombinar-se e a energia absorvida é dissipada sem gerar fotocorrente (35). Para realizar uma boa célula solar orgânica, uma dissociação eficiente de éxcitons é necessária. O terceiro passo é o processo de transporte, que envolve o transporte das cargas dissociadas em direção aos eletrodos. Durante os percursos de cargas, se o meio de transporte tiver defeitos, como armadilhas ou barreiras que impedem o transporte, o desempenho da célula diminui. Portanto, a fim de aumentar o desempenho da célula é necessário otimizar o processo de transporte, reduzindo as perdas. O quarto passo é a coleta das cargas que ocorre quando as cargas transportadas do semicondutor para o cátodo e ânodo são recolhidos na interface.

O desempenho elétrico de uma célula OPV é caracterizado pela curva de tensão x corrente (curva JV), como mostrado na figura 21. Pela curva vê-se que uma célula fotovoltaica é um diodo, que pela sua estrutura é do tipo heterojunção. Os principais parâmetros que caracterizam quantitativamente o funcionamento de uma OPV são a corrente de curto-circuito (J_{sc}), tensão de circuito aberto (V_{oc}), fator de preenchimento (FF), e eficiência quântica externa (IPCE). O fator de enchimento (FF) é definido como a razão entre a potência máxima obtida pelo o produto da tensão de circuito aberto e da corrente de curto-circuito, mostrado na eq. 1:

Figura 21 –Curva IxV destacando a localização dos parâmetros para o calculo do FF.

$$FF = \frac{J_{max}}{J_{sc}} \cdot \frac{V_{max}}{V_{oc}} \quad (1)$$

A eficiência quântica externa é a medida espectral da eficiência de conversão da célula, sendo o número de cargas fotogeradas pelo número de fótons incidentes em determinada frequência. Ela é obtida pela razão entre a densidade de fotocorrente de curto circuito (J_{sc}) medida e a intensidade de luz monocromática que incide sobre a célula $I_0(\lambda)$. Para se obter o espectro, a amostra é submetida à luz monocromática com comprimentos de onda λ alternados, sem a aplicação de tensão. Na eq.2 h é a constante de Plank, c é a velocidade da luz, e é a carga do elétron.

$$IPCE = \frac{hc/e}{\lambda} \cdot \frac{J_{sc}}{I_0(\lambda)} \quad (2)$$

Com isso, a eficiência de conversão de energia η pode ser escrita como, a potência máxima pela potência incidente, como mostra a equação 3:

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{FF \cdot J_{sc} \cdot V_{oc}}{I_0} \quad (3)$$

3.3.2 OLED e OLEC

O primeiro dispositivo luminescente emissor de luz orgânico foi fabricado pela Kodak em 1987, o qual deu origem a uma das tecnologias mais promissoras na área da Eletrônica Orgânica: a dos diodos eletroluminescentes. Em 1990 foi publicado o primeiro trabalho sobre *OLED* polimérico (36). Até hoje uma das desvantagens dos *OLEDs* reside na dificuldade de ajustar adequadamente a função trabalho dos eletrodos (cátodo e ânodo) com os níveis HOMO e LUMO para que se possa promover o equilíbrio de injeção dos portadores positivo e negativo, respectivamente. Uma solução alternativa aos *OLEDs* foi proposta em 1995 com a fabricação da primeira célula eletroquímica emissora de luz orgânica (*OLECs* – *Organic Light Emitting Electrochemical Cells*) (37). Nas *OLECs* a camada ativa é composta por uma mistura de um polímero emissor de luz com um eletrólito polimérico, ou seja, uma película formada por um polímero eletrônico luminescente e um polímero transportador iônico. As aplicações dos dispositivos luminescentes são muitas, podendo citar display de alta resolução flexível,

que necessitam de técnicas com alto vácuo para sua construção (para o caso de *OLEDs* de moléculas pequenas), e luminárias orgânicas de grandes áreas, no qual se estuda a aplicação de técnicas de impressão para redução de custo. Atualmente, os *OLEDs* dominam o mercado de dispositivos orgânicos, devido ao fato de grandes empresas, como Samsung (10) e LG (38) já apresentarem protótipos de *display* flexíveis. Protótipos de novos tipos de lâmpadas de filmes ultrafinos e flexíveis (39) também já começam aparecer no mercado.

Apesar da tecnologia de *displays* de *OLEDs* estar dominada, do ponto de vista comercial ela ainda não é atraente, pois o custo é superior aos das tecnologias de *LDC* e Plasma. Porém, devido ao fato de ser uma tecnologia de filmes ultrafinos, portanto que produz telas muito finas, leves e flexíveis, ser de alta definição, amplo ângulo de visão e de baixo consumo de energia, prevê-se que em poucos anos será dominante entre *displays* de todas as dimensões (de celulares a TVs de grandes áreas). A tecnologia dos *OLECs*, por outro lado, ainda encontra-se em fase preliminar de pesquisa, mas é promissora, sobretudo na área de iluminação.

- **Funcionamento básico**

O mecanismo de funcionamento de um *OLEDs* é praticamente o inverso do dos diodos fotovoltaicos. Enquanto os *OPVs* geram energia elétrica através da absorção de luz, os luminescentes emitem luz estimulados por tensão externa aplicada. O funcionamento de um *OLED* pode ser dividido em quatro etapas: injeção de portadores, transporte de cargas, formação do éxciton, recombinação do éxciton seguida de emissão de fótons. Ao se aplicar uma tensão no dispositivo, os elétrons são injetados pelo cátodo no LUMO do polímero luminescente e os buracos pelo ânodo no HOMO. Os portadores são injetados pelos eletrodos obedecendo o mecanismo de Schottky (injeção termoiônica), ou se o campo elétrico é elevado e em temperaturas relativamente baixas, o mecanismo de tunelamento pode ser dominante. As cargas podem então ser transportadas pelo mecanismo de *hopping*. O transporte de portadores ocorrem através dos orbitais ocupados de maior energia (HOMO) no caso dos buracos, e dos orbitais desocupados de menor energia (LUMO) para os elétrons. A formação do éxciton ocorre quando os buracos e os elétrons se encontram. A emissão ocorre com o decaimento dos estados excitados e cor da luz emitida está relacionada ao *gap* do semiconductor polimérico.

Na maioria dos polímeros eletrônicos a mobilidade dos buracos é maior que a dos elétrons, e, portanto, nos *OLEDs* a recombinação dos portadores ocorre próximo ao cátodo injetor de elétrons. Isso tem como consequência uma perda na eficiência de emissão, além de

causar processos de degradação junto ao cátodo dos dispositivos (40). Para que a recombinação ocorra longe do cátodo, camadas intermediárias são adicionadas à arquitetura do dispositivo, facilitando a injeção de cargas promovidas pelo efeito do tipo escada (41). Por necessitar de muitas camadas com o controle extremo de suas espessuras, os OLEDs tornam-se mais caros e inviáveis para produção por técnicas de impressão de baixo custo de processamento. Para resolver essa questão, as células eletroquímicas emissoras de luz, as *OLECs* apresentam vantagens em relações aos *OLEDs*. Por possuir um eletrólito polimérico dissolvido junto ao polímero luminescente, grandes concentrações de íons (42) são acumulados juntos aos eletrodos. Essa dopagem dá origem, no interior do filme semicondutor, a uma junção PIN(*p*-dopado/*Intrínseco*/*n*-dopado). Essas regiões dopadas são consideradas condutoras, contribuindo para o deslocamento da região de emissão para o centro do filme. Por tais características, as *OLECs* dependem fracamente dos eletrodos utilizados e da espessura da sua camada ativa. Vale ressaltar que o tempo de respostas das *OLECs* são muito maiores que os *OLEDs*, inviabilizando a utilização das *OLECs* em displays. Entretanto, por operar em baixas tensões e não ter a necessidade de camadas intermediárias, esses dispositivos possuem grandes atrativos para fabricação por técnicas de impressão com um baixo custo de produção, podendo ser utilizados em grandes áreas.

3.3.2 *RFID*

Dispositivos de Identificação por rádio frequência (*RFID – radio frequency identification*) compõem uma tecnologia que utiliza ondas eletromagnéticas para realizar a identificação de objetos. A sua grande vantagem é a de realizar a leitura das informações sem a necessidade de contato e permitir a identificação de múltiplos objetos simultaneamente. Um sistema de *RFID* é formado por um leitor (*reader*) composto de uma antena, uma etiqueta (*tags*), que identifica o produto, e um sistema de processamento, como mostrado na figura 22. As etiquetas são formadas por uma antena e um circuito integrado, que possui uma memória para armazenamento de dados, como data de fabricação, lote, peso, etc, sendo assim, outra vantagem em relação ao código de barras. Como as etiquetas de *RFID* tem capacidade de armazenamento de dados é possível realizar leitura e gravação de informações, permitindo criar um histórico do deslocamento e das modificações de um produto, o que é, por exemplo, excelente para o gerenciamento logístico de cargas.

Figura 22 - Esquema ilustrativo da tecnologia RFID.

Existem três tipos de etiquetas (*tags*) de RFID: as passivas, que não necessitam de alimentação interna e sua energia vem do próprio sistema de leitura, as semi-passivas, que possuem uma fonte de alimentação interna (bateria), que é ativada quando a recebe um sinal do leitor aumentando seu alcance, e as ativas que possuem uma fonte de energia interna e um transmissor, e não necessitam do sinal de ativação do leitor. Essas últimas, apesar de possuir um alcance muito maior, são caras e usadas apenas para aplicações de alto custo. As etiquetas também podem ser classificadas de acordo com sua frequência de operação. As de altas frequências têm maiores alcances de leitura (43) sem o uso de baterias, enquanto que as de frequências mais baixas são capazes de se propagar pela água ou outros obstáculos com maior eficiência, porém seus alcances são bem menores (43). Diferentes frequências são utilizadas em aplicações distintas. As faixas de frequência nas quais as *tags* operam são: 125KHz, 13,56MHz, de 860MHz a 960 MHz (dependendo do país), 2,45 GHz e 5,2GHz (43).

O custo de cada etiqueta de RFID ainda é alto se comparado ao custo do código de barras. Porém, esse cenário começa a mudar com o desenvolvimento dos primeiros RFIDs orgânicos ou ORFIDs (31). Entretanto a eficiência dos materiais orgânicos em altas frequências (44) ainda é um empecilho. Devido ao fato de possibilitar o processamento por impressão, os ORIFDs podem substituir os códigos de barras já no processo de impressão das embalagens, o que tornaria o custo dos RFIDs muito baixos, possibilitando o uso desta tecnologia em produtos de baixo valor agregado.

- **Funcionamento básico**

O sistema RFID possui o seguinte funcionamento, um leitor transmite ondas eletromagnéticas, por meio de uma antena em busca de objetos contendo uma etiqueta a ser identificados. No momento em que um objeto entra no campo de radiação das ondas eletromagnéticas do leitor, ocorre um acoplamento entre as antenas do leitor e da etiqueta, o que permite a leitura dos dados armazenados na etiqueta do objeto. O acoplamento dos sistemas de RFID podem ser eletromagnéticos (*backscatter*) (43) ou magnético (indutivo)

(43).

Uma característica muito importante a respeito das etiquetas de RFID está relacionada ao seu desempenho de leitura a uma distância máxima de operação, isto é, a que o leitor de RFID pode detectar a resposta da etiqueta. O alcance de leitura também é sensível a orientação espacial das etiquetas, podendo ter variações em diferentes orientações. Uma medida eficiência sobre a resposta da etiqueta pode ser realizado em um ambiente controlado em relação às ondas eletromagnéticas, tais como câmara anecóica ou células transversais eletromagnéticas (TEM). Em ambos os métodos a posição da etiqueta é fixado e a potência de saída do transmissor é variada através de um atenuação controlada.

Para células TEM a caracterização do desempenhos das etiquetas é de acordo com a eq.4 (45) a seguir:

$$r = h \sqrt{\frac{30EIRP}{P_{min}LZ}} \quad (4)$$

onde r é a distância máxima de leitura, EIRP é a potência efetiva isotropicamente radiada, que de acordo com agência regulamentadora a ANATEL (Agencia Nacional de Telecomunicações), determina que a potência máxima radiada para equipamentos de RFID seja no máximo igual a 4 watts (46). O P_{min} é a potência mínima de saída do leitor, ou seja, potência na qual a etiqueta responde permitindo ao leitor uma leitura correta. L é a medida de perdas nos cabos, Z a impedância na qual a célula TEM será alimentada e h compreende a distância da entrada até o fundo da célula TEM, como pode ser visto na Figura 23.

Figura 23 - Esquema ilustrativo Célula TEM UHF

4 Materiais e métodos

Nesse capítulo descrevemos detalhes dos métodos de impressão usados em nosso trabalho para fabricação de dispositivos eletrônicos orgânicos. Apresentamos também os materiais usados, suas propriedades, e alguns resultados preliminares envolvendo parâmetros usados nas impressões.

4.1 Inkjet

4.1.1 Dimatix Materials Printer(2831)

A seguir serão explicados resumidamente os principais mecanismos de funcionamento do sistema jato de tinta utilizado na impressão de estruturas de condutores e resistências. A explicação das aptidões técnicas é necessária para melhor compreensão dos resultados obtidos no presente trabalho. As informações detalhadas sobre essa técnica encontram-se no manual da impressora (47), mas alguns dados complementares foram adquiridos pela experiência no manuseio da técnica ao longo desse trabalho. Na figura 24 é mostrada a impressora utilizada.

Figura 24 - Foto da inkjet piezoelétrico DMP(2831).

A impressora jato de tinta utilizada foi a *Dimatix Materials Printer*2831(DMP2831). Essa é uma impressora do tipo gota a gota piezoelétrico fornecida pela Dimatix FUJIFILM. A impressora é controlada por um software também fornecido pela Dimatix FUJIFILM. Ela pode ser dividida em 4 partes(fig.25), o que facilita a descrição de suas funcionalidades.

Figura 25 - Esquema ilustrativo destacando as 4 partes principais da impressora.

A primeira parte é o suporte físico onde estão instalados o cartucho (móvel) e a câmera fixa (*Fiducial Camera*) para alinhamento e visualização do filme. Esse suporte é chamado de carro de impressão. Uma caneta com lâmpada para cura UV pode ser adquirida adicionalmente e fixada no carro de impressão. A mesa do substrato é a segunda parte. Ela é responsável pelo sistema de aquecimento, que chega a 60° C, e é responsável pela fixação a vácuo. Porém, para maioria dos substratos rígidos, principalmente quando não são planos, essa fixação precisa ser realizada com fitas adesivas. A estação de limpeza (*cleaning station*) forma a terceira parte, onde se procedem os ciclos de manutenção da cabeça de impressão. A quarta parte é a estação que permite a visualização e modificação (*Drop watcher*), em tempo real, da formação da gota e do painel ao redor dos bicos.

- **Carro de impressão**

O carro de impressão, mostrado na figura 26a, é o núcleo do sistema de impressão, sendo o suporte para o cartucho e a câmara. Esta câmara é uma ferramenta muito útil para o alinhamento, para a avaliação da qualidade e para medidas do padrão impresso. Durante a impressão, o carro move-se exclusivamente no eixo X (horizontal), enquanto que, a mesa do substrato se desloca no eixo Y (vertical). A formação do padrão é obtida por ações de varreduras horizontais do carro de impressão seguidas por deslocamentos verticais da mesa com o substrato. Ele possui também um ajuste no eixo Z que pode variar 25mm da distância entre o bico de impressão e o substrato. Isso possibilita a calibração da altura do cartucho para diferentes espessuras de substrato, além de poder variar o foco da câmera para melhor visualização do filme formado.

Figura 26 – Esquema ilustrativo (a) carro de impressão; (b) cartucho

- **Cartucho**

O cartucho da impressora é encontrado em dois modelos, o DMC-11610 e o DMC 11601. Cada modelo é capaz de ejetar gotas de 10 picolitros e 1 picolitro respectivamente, entretanto apenas o modelo de 10 pico litros foi utilizado neste trabalho. Ele é constituído por duas partes, como mostrado na Figura 26b: o compartimento do fluido, contendo uma sacola plástica como reservatório de tinta e o compartimento dos bicos, possuindo 16 bicos com orifícios de $21,5\mu\text{m}$ espaçados com distância de $25\mu\text{m}$ alinhados. É possível selecionar uma sequência de bicos que serão utilizados para a impressão. Por exemplo, escolher os bicos de 1 ao 4, ou de 3 ao 10, usando apenas um bico ou todos de uma vez. De acordo com o manual da Dimatix, o volume máximo de tinta no reservatório é de 1,5 ml, entretanto por experiências cotidianas, o reservatório de tinta comprovou suportar três ml de tinta. O cartucho é compatível com a maioria dos solventes utilizados na eletrônica orgânica. As características ideais para tinta é fornecida pelo manual, sendo elas: de 10 a 13 centipoise (cP) para viscosidade, de 28 a 33 milinewton por metro (mN/m) de tensão superficial. É necessário que os solventes possuam pontos de ebulição maiores que 100°C . Para tintas com viscosidades maiores do que a ideal, os bicos de impressão podem ser aquecidos até a temperatura de 70°C , entretanto deve-se ressaltar que o aquecimento pode causar o seu entupimento mais rapidamente. Desgaseificação e filtragem da tinta são procedimentos aconselhados para prevenir possíveis entupimentos e falhas dos bicos.

- **Câmera de análise e alinhamento**

A câmara fiducial, como é chamada a câmara de análise e alinhamento, consiste numa câmara montada no carro de impressão. É possível selecionar três diferentes modos de luz de

operação para iluminar o filme: campo claro, campo escuro e ambos simultaneamente. O campo luminoso requer alta intensidade de luz, que é ajustável pelo operador, enquanto o campo escuro requer apenas muito baixa intensidade de luz e permite visualizar facilmente filmes em substratos altamente refrativos. A câmera é utilizada antes da impressão para definir a origem da impressão no substrato ou para alinhar a uma nova impressão com outro padrão já impresso. A câmera permite também medir o tamanho das gotas e as linhas impressas, um fator importante para análise do espaçamento a se utilizar entre as gotas.

- **Espaçamento entre as gotas**

O tamanho de uma única gota depende, entre outros fatores, da interação entre a tinta depositada e o substrato utilizado. Com o tamanho da gota pode-se escolher o espaçamento ideal entre elas para formação de uma linha ou do padrão desejado. O espaçamento é a distância entre o centro de duas gotas subsequentes, tanto na direção X quanto na Y. No eixo X, o software da impressora gerencia a ejeção das gotas no lugar correto, enquanto que no eixo Y a distância é determinada pelo ângulo selecionado no cartucho, como mostra a figura 27 a baixo. Entretanto esse espaçamento vale para distâncias entre as gotas geradas pelos bicos selecionados para serem impressos todos ao mesmo tempo. A distância entre cada conjunto de bicos também é controlada pelo software da impressora. O espaçamento das gotas e a temperatura do substrato são fatores cruciais para uma boa formação de filme, que podem variar de substrato para substrato.

Figura 27 – Ilustração da influência do ângulo do cartucho em relação ao espaçamento no eixo Y.

O espaçamento pode ser ajustado entre 5 e 254 micrometros, pela variação do ângulo do cartucho e o software da impressora. Mudanças de espaçamento geram filmes com diferentes espessuras, característica crítica e desejada para impressões em eletrônica orgânica. O ângulo do cartucho é ajustado manualmente através de um sistema rotativo que permite ao operador rodá-lo, até o ângulo desejado, por meio de duas escalas graduadas. Primeiro é mostrado o cartucho na marca de 0 ° grau, na figura 28a abaixo, pois a marca central do anel interno está alinhado com o 0° graus do anel externo. Para colocar o cartucho no ângulo de 11,4°, como no exemplo ilustrado na figura 28b, a marca do anel interior deve ser colocada a 11° graus do anel externo. Em seguida a quarta marca depois da marca central do anel interno deve ser alinhada com a marca mais próxima à direita do anel externo.

Figura 28 – Ilustração (a) posição 0° do cartucho; (b) posição 11,4° do cartucho.

- **Geração da gota**

A geração da gota depende de vários fatores. Ela deriva da forma, da frequência e da amplitude da onda aplicada no piezoelétrico, e da pressão negativa que mantém a tinta no bico. A sequência de figuras a seguir mostra como ocorre a formação de uma gota através da forma de onda aplicada.

Figura 29 – Ilustrações da sequência aplicada no piezoeletrico para geração da gota (a) estado de espera; (b) volume máximo; (c) ejeção da gota; (d) volta para o estado de espera

A figura 29a mostra a posição de início, ou de espera, da câmara de bombeamento de gotas da cabeça de impressão piezoeletrica. Nota-se que o fluido é pressionado por uma tensão inicial. Já na figura 29b, esta tensão é levada a zero e o piezoeletrico relaxa; nesta fase a tinta é puxada para dentro da câmara deixando a câmara com seu volume máximo. A próxima fase, mostrada na figura 29c, é a fase de ejeção da gota, na qual é aplicada a maior tensão na câmara fazendo com que ela se comprima criando a pressão necessária para geração da gota. A última fase, mostrada na figura 29d é a de recuperação, quando o piezoeletrico volta para posição inicial.

A tensão máxima, ou tensão de polarização pode variar em cada bico, sendo responsável pela velocidade da gota formada. Com a estação para assistir as gotas, pode-se alinhar a velocidade de cada uma delas variando a tensão máxima aplicada para deformar o piezoeletrico. Os bicos com melhores alinhamentos são escolhidos. O número também pode ser definido a partir da estação de visualização de gotas. Se o padrão desejado precisa de alta resolução, como no caso de eletrodos interdigitados, a escolha de poucos bicos é

aconselhável; assim como uma quantidade maior de material é desejada. Muitos bicos operando em conjunto tornam a impressão mais rápida, e resultam em boa uniformidade do material depositado. A fim de manter a uniformidade das gotas (Fig. 30a), e evitar defeitos (Figs. 30b, c, d), ajustes finos em cada piezoelétrico precisam ser operados, além da escolha dos bicos com melhores desempenhos.

Figura 30 - Fotos feitas no drop watcher (a) gotas uniformes; (b) bico obstruído; (c) gota com velocidade distinta; (d) gota com defeito.

- **Estação de Limpeza**

Para manter esse desempenho alto, a Dimatix possui ciclos de limpeza para a cabeça de impressão que podem ser pré-programados antes do início da impressão, durante e após a impressão, assim como o tempo de repouso. Três funções podem ser combinadas em cada etapa formando os ciclos de limpeza:

- *Purge*: o fluido é empurrado para fora dos bicos através de uma pressão aplicada de um reservatório de fluido. O *purge* é necessário para o uso inicial do cartucho para empurrar o ar contido neste para fora, pois bolhas de ar podem causar entupimento dos bicos. Este procedimento pode ser realizado pelo tempo determinado e consome enorme quantidade de

tinta, porém é a solução mais eficiente para a limpeza dos bicos.

- Split*: um determinado número de gotas é expelido em uma determinada frequência, com a finalidade de limpar os bicos e para mantê-los úmidos.

- Blotting*: os bicos são mantidos em contato com a almofada de limpeza a fim remover o excesso de fluídos que podem estar presentes próximos a eles. Esta operação é para prevenir e, em alguns casos, até resolver o empoçamento da tinta em volta dos bicos. Essa tinta pode causar o mau direcionamento das gotas ou a formação de gotas satélites que podem ser depositadas em lugares indesejados.

4.1.2 Tintas de Inkjet utilizadas

Para construção das resistências totalmente impressas, duas tintas comerciais já modificadas para *inkjet* foram utilizadas. Uma delas é a Clevios P Jet 700, PEDOT:PSS fabricado pela Clevios já com aditivos para a melhora de sua performance, com concentração de 1% em peso de polímero na solução, com viscosidade de 12 cP e proporção PEDOT:PSS de 1:2,5. A outra tinta foi de nanopartícula de prata, a CCI-300 fabricada pela Cabot, com viscosidade na faixa de 12 cP, tensão superficial de 33 mN/m, contando 19%-21% em peso de nanopartículas de prata. A tinta é sinterizada em baixa temperatura, na faixa de 100°C a 350°C, na atmosfera. A seguir, é apresentada a figura 31, retirado do *datasheet* da tinta (48), mostrando a relação entre resistividade e tempo de cura em diversas temperaturas sobre o *kapton*.

Figura 31 - Gráfico resistividade ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$) x tempo(min.) para diversas temperatura de cura da tinta CABOT depositada sobre *kapton* (48).

4.2 Serigrafia

Nesse tópico descrevemos os passos para a aplicação da técnica de serigrafia, desde como é feita a fabricação da tela com o padrão desejado até a deposição dos filmes. Entretanto, por se tratar de uma técnica de aplicação manual, o único parâmetro comparativo é o número de linhas por cm da tela utilizada, que influencia diretamente na espessura dos filmes obtidos. Vale ressaltar que, para prova de conceito, a serigrafia manual é bem útil, entretanto, para estudos mais profundos, o controle da velocidade, ângulo do rodo, e a pressão são parâmetros que precisam ser controlados e serem estudadas suas consequências na formação de filmes.

4.2.1 Processo serigráfico

A técnica de impressão serigrafia consiste em depositar uma tinta pastosa (alta viscosidade) através de uma tela. Um padrão é feito nesta tela permitindo a passagem da tinta apenas nas regiões desejadas. Para uma melhor reprodutibilidade é necessário manter constante as características dos elementos de impressão, tais como a tela, o rodo e a tinta, assim como as variações de operação. O processo serigráfico pode ser dividido em duas etapas (49).

Figura 32 - Ilustração das forças envolvidas na deposição da tinta(49).

A primeira é relativa ao preenchimento dos orifícios da tela feito pelo rodo durante seu avanço. Esse processo gera uma força sobre a tinta que a faz preencher as aberturas da tela. A força gerada pode ser dividida em uma força normal à tela, que é responsável pelo preenchimento, e outra tangencial à tela, responsável pelo movimento do rodo, como mostra a figura 32. O ângulo do rodo e a velocidade são fatores importantes para boa formação de filme. O ângulo do rodo de ser fixo num valor entre 45° graus e 75° graus; a velocidade de

passagem do rodo promove grande diferença na moldagem dos filmes em questão, sendo fator de maior importância no ajuste de máquinas serigráficas ou na impressão manual.

A segunda etapa é referente ao processo de transferência da tinta da tela para o substrato. Este processo é muito rápido e nele atuam as forças de coesão da tinta (entre as moléculas do líquido), e as forças de adesão entre a tinta-tela e a tinta-substrato. Ao afastar o rodo da zona de impressão, o contato entre a tela e substrato é desfeito. Nesse momento a tinta tende a deformar-se, devido às forças de adesão com a tela, que está se afastando do substrato, como mostra a figura 33. Essa deformação ocorre até o ponto de ruptura e nesse momento parte da tinta deixa a tela e fica aderida ao substrato.

Figura 33 – Ilustração da sequência de transferência da tinta para o substrato(49).

• **Fabricação das telas**

A tela é composta de uma moldura de madeira para fixação do tecido com a pressão necessária para a abertura da malha e da emulsão fotossensível com o padrão desejado. No seu conjunto, esses elementos determinam a quantidade de tinta depositada e a resolução do padrão. As telas podem causar variadas espessuras devido a variações no seu processo de fabricação ou por sua deterioração durante o uso. No processo de fabricação das telas o resultado nem sempre é o mesmo, principalmente devido à utilização de processo fotográfico na obtenção dos fotolitos e a variações no processo manual de fabricação. Por outro lado, o desgaste das telas se deve principalmente à perda da emulsão e a obliteração das aberturas por partículas. Além disso, a tensão da tela pode diminuir durante o uso, o que também leva a alteração da quantidade de tinta depositada. As propriedades do tecido também são importantes para deposição desejada, sendo que as principais características são:

- Densidade: definida como o número de aberturas por unidade de comprimento, e usualmente expressa como nº fios/cm.
- Diâmetro do fio: expresso em micrômetros (μm).

A fabricação da tela pode ser dividida nas etapas mostradas na figura 34, como fabricação

do quadro, limpeza da tela, aplicação na emulsão, sua secagem, cura com o padrão desejado e limpeza para revelação do padrão.

Figura 34 – Ilustração das etapas de fabricação de uma tela para serigrafia(49).

Para fabricação da tela, deve fixar-se o tecido do quadro aplicando-se uma determinada pressão, para que as linhas do tecido fiquem apertadas. Uma boa tela possui linhas esticadas com a pressão certa e os filmes uniformes. Telas com o máximo de 70 fios/cm, usadas neste trabalho, foram presas manualmente com grampos, entretanto as telas com 200 fios/cm que foram adquiridas já fixadas no quadro. A limpeza da tela com água e sabão deve ser feita para eliminar o máximo de sujeiras e gorduras. A fotoemulsão é preparada adicionando-se um fotocatalisador à emulsão na razão de 9:1 de emulsão/catalizador em volume. Esta mistura é colocada por 15 minutos em de banho de ultrassom a fim de eliminar eventuais bolhas e de melhorar a mistura. Depois da tela limpa e seca e a fotoemulsão pronta, ela é colocada em um ambiente à meia luz para que o processo de cura se dê em condições adequadas. A fotoemulsão é aplicada na tela e espalhada com uma espátula para a retirada de excesso de material e para deixar a aplicação bem uniforme. Dependendo da tinta requerida, usa-se um determinado tipo de emulsão, que pode ser um solvente orgânico específico ou mesmo água. Com a emulsão aplicada, é necessário secar a tela antes da cura com o padrão desejado. Um soprador térmico é utilizado, entretanto deve ser ter muito cuidado para não queimar a tela.

Esse processo deve ser feito em ambiente de pouca luz.

A tela seca está, portanto, pronta para receber o padrão desejado, que foi impresso em uma transparecia com uma impressora *desktop* comum. Em nosso procedimento improvisamos um retroprojeto antigo para a cura da tela, por não possuímos uma mesa de luz. O resultado foi muito bom. Depois de diversos testes, o tempo de cura que resultou em padrão de melhor qualidade foi de 1 minuto. O tempo de cura é um parâmetro muito importante, pois para pequenos tempos de cura, a emulsão pode ser retirada em locais não desejados, enquanto que para tempos muito altos, ou quando a tela é exposta muito tempo à luz, a emulsão é curada onde não deveria. O resultado em ambos os casos não é satisfatório e o padrão desejado não é obtido.

A figura 35a a seguir mostra telas de serigrafia e o rodo utilizados neste trabalho, sendo a tela verde com emulsão para tinta à base de água e a azul com emulsão para tintas à base de solventes orgânicos. A melhor resolução desta técnica obtida em nosso laboratório, foi alcançada utilizando tela de 120 fios/cm curada com fotolito, apresentado na figura 35b, atingindo uma resolução de impressão de 350 μ m de material e 150 μ m de canal, empregando tinta de prata, conforme mostra figura 35c.

(a)

(b)

(c)

Figura 35 – (a) Telas e rodos de serigrafia; (b) fotolito utilizado para teste de resolução; (c) tintas depositadas com 350 μ m de filme com 150 μ m de canal.

4.2.2 Tintas de alta viscosidade para Serigrafia

- **Desenvolvimento da pasta de PEDOT:PSS altamente condutiva**

Com o polímero Clevios PH 1000 (50), de concentração de 1,3% em peso, viscosidade de 45cP, e razão PEDOT:PSS de 1:2,5, realizamos um estudo relacionando a quantidade de etileno glicol (EG) adicionada em volume na solução PEDOT:PSS e a variação da condutividade resultante dos filmes obtidos. Os resultados das resistências medidas são mostrados na tabela 1, onde a variação de EG foi de 0 a 10 % em volume. Essas soluções foram filtradas em 2,4 micros e depositadas sobre lâminas de microscópio através da técnica de *spin coating*, com 3000 rpm de velocidade angular durante 60 segundos. As dimensões das lâminas foram de 12 mm de largura por 24 mm de comprimento, e elas foram curadas às 120°C por 30 min. A espessura foi medida por um perfilômetro *DekTak*, e a condutividade pelo método de 4 pontas.

Tabela 1 – Tabela com resistências entre duas pontas medidas de cada filme com concen. EG de 0% a 10% e suas espessuras.

Concentração de EG %(v)	Resistência entre duas pontas	Espessura do filme
0%	47 MΩ	60 nm
2%	1,2 kΩ	55nm
4%	415Ω	54nm
6%	140Ω	50nm
8%	248 Ω	44 nm
10%	220 Ω	50 nm

A seguir, é apresentado um gráfico (Fig. 36) que mostra a variação da condutividade dos filmes com a porcentagem de EG na solução usada para a fabricação dos filmes. Observa-se que a melhor condutividade ocorreu para a solução com 6% de EG, com um valor próximo a 400 S/cm. Porém, esta solução de alta condutividade ainda não possuía a viscosidade adequada para impressão por serigrafia.

Figura 36– Gráfico de relacionando a concentração de EG no filme de PEDOT:PSS e sua condutividade

Para aumentar a viscosidade e produzir uma pasta polimérica de alta condutividade, foi utilizado um sistema de rotoevaporação a vácuo, mostrado na figura 37. Ele permite a diminuição do ponto de ebulição dos solventes através da redução da pressão interna. Ao mesmo tempo ocorre a rotação do material para que aglomerados de solutos não sejam formados em uma banho de água aquecida. A utilização deste equipamento permite remover os solventes sem o aquecimento excessivo dos materiais.

Figura 37 – Ilustração do sistema de rotoevaporação de solventes

Para produção desta pasta, uma solução contendo 6% de EG em volume de PH 1000 foi preparada. Com uma rotoevaporadora, foi retirada água da solução. O controle desta retirada foi feito através de pesagens da solução, até atingir 1/3 do peso inicial, transformando a concentração de polímero na tinta de 1,3% para aproximadamente 4% em peso. Esse valor tornou adequada a tinta para impressão por serigrafia. A figura 38 mostra a deposição da primeira pasta PH 1000 impressa.

Figura 38 - Impressão da pasta PH 1000 por serigrafia.

- **Tinta de PANI:PSS**

Neste trabalho também foi depositada a pasta de polianilina sintetizada em nossos laboratórios. Sua viscosidade foi aumentada com a retirada de água da solução no mesmo processo descrito anteriormente, a fim de viabilizar sua deposição por serigrafia. Na figura 39 é mostrado o filme do polímero depositado. Entretanto, esta tinta não foi utilizada em nenhum dispositivo fabricado neste trabalho, mas mostra que é possível depositar este material por esta técnica de impressão.

Figura 39 - Impressão de pasta de PANI:PSS por serigrafia.

- **Tinta de prata**

Uma pasta de prata comercial foi utilizada, fabricada pela TICON, a 9070, que é uma pasta com micropartículas de prata, com 70% em peso de prata, viscosidade de 15 Pa.s e cura no ambiente à 120°C durante 30 min. Um filme depositado é mostrado na figura 40.

Figura 40 - Impressão da pasta de prata comercial TICON.

4.3 Substratos

- **Vidro**

Para os dispositivos *OPV* e *OLEC*, que necessitam de eletrodo de alta transparência, foram utilizados substratos de vidros obtidos por corte de lâminas de microscópio de 1mm de espessura. Os vidros foram cortados na dimensão de 12 mm x 20 mm. As resistências também foram impressas sobre o vidro.

- **Kapton**

Para os dispositivos que não necessitaram de alta transmitância foi utilizado um substrato flexível, o Kapton® HN de 125µm de espessura, desenvolvido e comercializado pela DuPont™. Ele é sintetizado por polimerização a partir de um dianidrido aromático e uma diamina aromática, e sua unidade monomérica é mostrada na figura 41. O Kapton possui excelente estabilidade térmica, resistência a solventes e aderência, propriedades ideais para dispositivos orgânicos que não necessitam de eletrodos transparentes.

Figura 41 – Estrutura química do *kapton*.

• Limpeza

Para a eliminação de impurezas das superfícies dos substratos, foi usado um procedimento que constou de 5 etapas:

1. Aquecimento à 100°C por 10 min seguido por banho ultrassônico de 15 min em solução de detergente neutro: Extran diluído em água na proporção de 1:4 em volume. Essa solução é usada para remoção de gorduras;
2. 4 banhos ultrassônico de 10 min para remoção de todo o resíduo da solução;
3. Banho em acetona fervente por 10 min para retirada de sujeiras e água;
4. Banho em isopropanol fervente para auxiliar o processo de secagem;
5. Secagem com jatos de Nitrogênio (N₂) gasoso.

4.4 - Camadas ativas

• OPVs

Os polímeros utilizados na camada ativa das *OPVs* foram: como doador o rr-P3HT, (poli(3-hexiltiofeno)) regiorregular fabricado pela Rieke Metals (Fig. 41a). Esse polímero eletrônico apresenta mobilidade de buracos que pode variar entre 10⁻⁴ a 10⁻² cm²/Vs. Sua massa molar varia de 15.000 à 45.000 g/mol. Como aceitador de elétrons foi utilizado o PCBM [6,6]-fenil-C61-ácido butírico-metil ester, da Sigma-Aldrich, com massa molar de 910 g/mol, mobilidade de elétrons de 0,21 cm²/Vs, também mostrado na figura 41b.

Figura 42 – Estrutura química (a) P3HT; (b) PCBM.

- **OLECs**

Os materiais utilizados para a composição da camada ativa das *OLECs* foram: o semicondutor luminescente ADS108-GE fabricado pela *American Dye Source*, com massa molar entre 50.000 - 300.000 g/mol; o transportador iônico polióxido de etileno PEO, com massa molar de 5.000.000 g/mol, e um sal triflato de lítio (TriLi) com massa molar de 76 g/mol, ambos os últimos fornecidos pela Sigma-Aldrich. O ADS108-GE é mostrado na figura 43a, o PEO na figura 43, e o TriLi na figura 43c.

Figura 43 – Estrutura química (a) ADS108-GE; (b) PEO; (c) TriFi.

4.5 Caracterização dos filmes feitos da pasta de PH 1000

- **Condutividade**

Ao longo deste trabalho, algumas pastas de PH 1000 de alta condutividade foram feitas, e a que apresentou melhor homogeneidade foi a caracterizada e utilizada para fabricação dos eletrodos e antenas. Para caracterização desta pasta condutiva, foi impressa uma tira com 1cm x 5cm por serigrafia, com uma tela de 70 fios/cm, em um substrato de vidro limpo. Foram, então, evaporados eletrodos de ouro resultando numa configuração como mostrada na figura 44. Nesse sistema foram feitas as medidas de resistência, cujos resultados são mostrados nas curvas I-V (Figs.45).

Figura 44– Tira impressa por serigrafia de pasta de PEDOT:PSS (PH 1000)

Figura 45 – Gráficos IxV das resistência entre 1 ,2, 3 e 4 quadrantes.

Os filmes resultantes dessas impressões apresentaram espessuras de aproximadamente $1\mu\text{m}$. Depois de curado a 120°C , o filme medido apresentou resistência de folha de $14.6\ \Omega/\text{sq}$, resultando em condutividade de $685\ \text{S}/\text{cm}$.

• Transmitância

A transmitância das amostras foram medidas através do UV-Vis, modelo Hitachi U2001. A Espectroscopia de ultravioleta-visível refere-se à espectroscopia de absorção ou reflectância na região espectral do ultravioleta ao visível. Isso significa que ele usa a luz nas faixas visíveis e UV para caracterizar as amostras da transmitância em relação ao comprimento de onda.

Para utilização como eletrodos transparente, a pasta PH 1000 de alta condutividade necessita de alta transmitância. Filmes depositados com a tinta mais homogênea foram

caracterizados em relação à sua transmitância, utilizando para a impressão dos filmes telas de 70 linhas/cm e 120 linhas/cm, esses resultados são apresentados na figura 46.

Figura 46 – Gráfico da transmitância por comprimento de onda aplicada no filme de PEDOT:OSS, feitos com tela de serigrafia de 70 fios/cm e 120 fios/cm.

• Espessura

Todas as medições de espessuras realizadas neste trabalho foram feitas por um perfilômetro Veeco Dektak 150, mostrado na 47a abaixo. Ele utiliza uma agulha, exibida na figura 47b, para realizar a técnica de perfilometria de contato, utilizado para a medição da espessuras de 10 nanômetros até várias centenas de micrômetros.

(a)

(b)

Figura 47 – (a) Foto do perfilômetro Dektak da marca Veeco (b) Agulha que realiza a medição de perfilometria.

5 Resistências impressas

5.1 Procedimentos experimentais

O primeiro passo a ser estudado para a impressão a jato de tinta com impressora piezoelétrica é a formação da gota. Com a gota formada, o segundo passo é a escolha do melhor espaçamento entre elas levando-se em consideração a temperatura do substrato, a qual deve se adequar ao padrão desejado.

5.1.2 Formação de gota

Para boa formação da gota, é recomendado filtrar as tintas antes de usá-las em filtros 100x menores que o bico de impressão ($21,5\mu\text{m}$). Em nosso caso usamos filtros de nylon de $0,2\mu\text{m}$ diretamente para dentro do cartucho, como mostra a figura 48. Quaisquer micro impurezas podem entupir ou danificar a boa formação de gota. É importante também, executar o ciclo de limpeza inicial, com um *purge* de 2 segundos para retirada de todo ar do bico, seguido de um *blot* também de 2 segundos para retirada e limpeza de tintas ao redor dos bicos.

Figura 48 – Foto mostrando o processo de filtragem da tinta diretamente para o cartucho.

- **Tinta P Jet 700 (PEDOT:PSS)**

A tinta Clevios P Jet 700 foi ejetada à temperatura de 30°C pelo bico de impressão, com frequência de 1kHz e pressão de 10 mBar ($4\text{ inH}_2\text{O}$) para segurá-la, ou seja, para que a tinta

não escorra. O cartucho foi mantido a 1mm de altura a partir do substrato que possui 1,2mm de espessura (vidro). A melhor gota de PEDOT:PSS obtida e utilizada neste trabalho foi resultante a partir da forma de onda apresentada na figura 49.

Figura 49 – Forma de onda aplicada no piezoelétrico do cartucho para ejeção da gota de PEDOT:PSS

Essa forma de onda possui comprimento total de 37.376 μ s, amplitude máxima de 40V, e é dividida em 3 segmentos. Cada segmento tem funções diferentes, sendo que o primeiro tem a função de puxar a tinta para dentro do cartucho, o segundo de ejetar a gota e o terceiro de colocar o piezoelétrico na tensão de espera. A configuração de cada segmento é mostrado na tabela 2, entretanto, antes de apresentar esses dados, é necessária uma breve explicação de como cada item é feito.

A % da tensão aplicada é a amplitude aplicada ao bico em cada segmento, que determina o quanto o dispositivo piezoelétrico é flexionado. Todos os bicos possuem a mesma forma de onda aplicada, entretanto, a polarização máxima pode variar de bico para bico, com a finalidade de alinhamento da velocidade das gotas formadas. A taxa de variação (*slew rate*), que varia entre 0 e 2, é relacionada com a mudança da voltagem aplicada (inclinação do gráfico) entre um segmento e o seguinte, determinando o quão rápido o transdutor fletirá. Por último, a duração é o tempo que o piezoelétrico fica em cada etapa.

Tabela 2 - Descrição de cada seg. da onda aplicado ao piezoelétrico para ejeção da gota de PEDOT:PSS.

	1 segmento	2 segmento	3 segmento
Tensão aplicada(%)	0	100	27
Taxa de variação**	0,17	0,29	0,08
Duração (μ s)	11,264	11,520	14,592

- **CCI-300 (Prata)**

A tinta CCI-300 foi ejetada à temperatura de 25 ° C no bico de impressão (temperatura ambiente), com frequência de 5kHz e pressão de 11,2 mBar (4,5 inH₂O) para segurá-la. O cartucho foi mantido na mesma distância do caso anterior. A melhor gota de nanopartícula de prata obtida e utilizada neste trabalho foi a resultante a partir da forma de onda apresentada na figura 50.

Figura 50– Forma de onda aplicada no piezoelétrico do cartucho para ejeção da gota de tinta de prata.

Essa forma de onda possui comprimento total de 7.488μs, amplitude máxima de 22V, e também é dividida em 3 segmentos. A configuração de cada segmento é mostrado na tabela 3.

Tabela 3- Descrição de cada seg. de onda aplicado ao piezoelétrico para ejeção da tinta de prata.

	1 segmento	2 segmento	3 segmento
Tensão aplicada(%)	0	100	13
Taxa de variação	1	2	2
Duração (μs)	3,392	3,456	0,640

5.1.3 Formação do padrão

O modelo do padrão impresso é mostrado na figura 51. Inicialmente, foi impressa a tinta CCI-300 para fabricação dos eletrodos, sua gota apresentou um tamanho de 85μm de diâmetro e foi depositada no substrato de vidro à 60°C. Com isso, utilizamos o espaçamento de gotas de 35μm para impressão dos eletrodos, posteriormente as impressões foram curadas a 200 °C. Depois dos eletrodos curados, foi realizada a impressão do P Jet 700, para fabricação da camada ativa. Sua gota apresentou um tamanho de 100 μm, e assim, foi possível

a variação de espaçamento entre os centros das gotas de 5 a 50 μm , onde ocorreram as mudanças das resistências obtidas.

Figura 51 - Ilustração do modelo de padrão impresso por *inkjet*.

5.2 Resultados e discussões

Os valores das resistências obtidas foram de 900 Ω para uma camada e 350 Ω para duas camadas para o menor espaçamento, até 12.500 Ω e 6.000 Ω para o maior espaçamento. A figura 52 mostra todas as resistências obtidas.

Figura 52 - Gráfico com o espaçamento entre as gotas e a resistência obtida.

Algumas fotos tiradas com a câmara da impressora são apresentadas, na qual a figura 53 é a resistência impressa com espaçamento de $25\mu\text{m}$, de 5000Ω , com a espessura de linha de $79\mu\text{m}$.

Figura 53 - Resistência de $5\text{k}\Omega$, obtida a partir de um espaçamento de $25\mu\text{m}$ com 1 camada.

A figura 54 é a resistência fabricada com espaçamento de $20\mu\text{m}$, apresentando uma resistência de 3900Ω e espessura de $99\mu\text{m}$.

Figura 54 - Resistência de $3,9\text{ k}\Omega$, obtida a partir de um espaçamento de $20\mu\text{m}$ com 1 camada.

Por último, são apresentadas as resistências impressas com 5 μ m de espaçamento, possuindo a primeira, mostrada na figura 55, uma camada impressa com valor de resistência de 900 Ω e espessura de linha de 282 μ m. A segunda, mostrada na figura 56, possui duas camadas impressas com 350 Ω de resistência e espessura de linha de 321 μ m.

Figura 55- Resistência de 900 Ω , obtida a partir de um espaçamento de 5 μ m com 1 camada.

Figura 56 - Resistência de 350 Ω , obtida a partir de um espaçamento de 5 μ m com 2 camadas.

Com este estudo, pudemos demonstrar que resistores podem ser fabricados totalmente por impressão, sendo possível variar seus valores apenas com alterações de processos de impressão. Esta variação foi feita através da mudança do espaçamento entre as gotas depositadas de PEDOT:PSS e o número de camadas. Resistores com valores de resistência maiores podem ser obtidos com tintas de PEDOT:PSS com menor concentração de aditivos, entretanto, esse não era o foco deste trabalho, o qual queria demonstrar a variação das resistências apenas com o método de impressão. Vale ressaltar que a limpeza prévia do substrato influi diretamente na micro fluídica da gota sobre o substrato, sendo que qualquer gordura ou impureza muda dramaticamente a formação do filme, comprometendo a sua reprodutibilidade. Finalmente, o conceito de impressão de resistores nos dá a confiança para produção de dispositivos totalmente impressos a baixo custo e circuitos eletrônicos orgânicos personalizados através da técnica de *inkjet*.

6 RFID

Neste capítulo apresentaremos os detalhes técnicos da impressão usada na confecção de antenas para cartões identificadores de radio-frequência (*Radio-Frequency Identification* - RFID). A antena foi projetada para operar em frequência de 915 MHz, ou seja na faixa de *UHF* (*Ultra High Frequency*). Fabricamos com essa antena, uma etiqueta passiva de *RFID* na qual foi inserido um circuito integrado. Para este trabalho, foi aplicada a técnica de serigrafia usando como tinta orgânica uma pasta de PEDOT:PSS.

6.1 Procedimentos experimentais

As antenas fabricadas neste trabalho foram impressas por serigrafia plana manual. Duas telas de 70 fios/cm foram fabricadas, uma com emulsão para tinta orgânica e outra com emulsão para solvente aquoso. Como fotolito foi utilizado um modelo (51) de antena dipolo de meia onda para, apresentado na figura 57 abaixo.

Figura 57 - Modelo da antena utilizado na fabricação da etiqueta (51).

A figura 58 mostra a antena impressa através de tela com emulsão para tinta orgânica, à distância de 4 mm do substrato de kapton, com uma pasta de prata comercial TICON. Esta antena apresentou espessura de 7,5 μm .

Figura 58 - Foto da antena de prata impressa por serigrafia.

Já a figura 59 abaixo mostra a antena impressa com a pasta PH 1000 de alta condutividade, com a mesma distância aplicada anterior, porém, com a tela para a tinta aquosa. A espessura desta impressão foi de 1 μm .

Figura 59 - Foto da antena de PEDOT:PSS impressa por serigrafia.

Outros modelos de antenas foram impressos, mostrados nas figuras 60a e 60b mas apenas a dipolo de meia onda sobre *kapton* foi caracterizada junto ao C.I.

(a)

(b)

Figura 60 – Fotos das antenas impressas por serigrafia (a) Dipolo Meandering; (b) Dipolo.

O circuito integrado utilizado foi o modelo Higgs 4 com *strap* fabricado pela Alien Technology, conforme mostra a figura 61, com sensibilidade (potência de ativação do C.I.) de -18.5dBm, frequência de operação em 915 MHz, capacitância de 0.89pF e resistência interna de 1800 Ω . Todas informações retiradas do *datasheet* do componente (52).

Figura 61- Desenho das dimensões do CI com o *strap* (52).

6.2 Resultados e discussão

As figuras 61 e 62 abaixo mostram as etiquetas fabricadas tendo o CI acoplado às antenas impressas por serigrafia.

Figura 62 - Etiqueta com antena de prata

Figura 63 - Etiqueta com antena de PEDOT:PSS

Para caracterização das etiquetas foi utilizado ambiente de propagação da onda eletromagnética controlado, UHF TEM Cell, modelo TC-5060A. O sistema que foi definido para a realização do teste, é mostrado na figura 64. Ele consiste nas seguintes características: um leitor (*reader*) da marca Sirit modelo 510, que através de um *software* varia a potência de zero a 33dBm ou até a conseguir leitura de 50 vezes da etiqueta. A frequência variou da faixa de 860 MHz a 960 MHz com incremento de 2 MHz.

Figura 64 - Sistema de caracterização de RFID utilizado neste trabalho.

Para os cálculos de distância de leitura, utilizamos a fórmula 4 com os parâmetros da célula UHF TEM de 220 mm de tamanho da base, 50Ω de impedância de entrada e 0,5dB de perdas nos cabos e potência mínima necessária em cada frequência para leitura da etiqueta. A seguir, é mostrado na figura 65, a distância de leitura máxima de cada etiqueta.

Figura 65 - Gráfico com a caracterização das etiquetas da sua dist. max. de leitura em cada frequência.

A etiqueta orgânica apresentou distância máxima de leitura de 0,45m em toda faixa (860MHz a 960MHz), enquanto que a etiqueta de prata apresentou uma distância máxima de leitura de 1,6m na frequência de 860MHz a 4m na frequência de 960MHz. Entretanto, esses dados não podem ser comparados, pois as antenas possuem grande diferença de espessura, devido ao fato da pasta de prata conter 70% em peso de partículas, enquanto que a de polímero, apenas 4%.

Este estudo demonstrou que é possível a fabricação de etiquetas de RFID com antenas orgânicas, ou seja, as etiquetas foram funcionais e apresentaram boa distância de leitura em toda faixa do RFID, devido a pasta PH 1000 apresentar alta condutividade. Entretanto, essa distância pode ser melhorada com a fabricação automatizada, afim de depositar múltiplas camadas, obtendo maior espessura de antena.

7 OLEC

Uma das grandes contribuições que a Eletrônica Orgânica impressa pode vir a oferecer está na área de painéis luminosos. Não há dúvida de que as lâmpadas atuais, tanto de uso interno quanto de uso externo, serão em breve substituídas por fontes de luz mais eficientes como os dispositivos *LEDs* (*Light Emitting Diodes*) de grandes áreas, ou mesmo as *LECs* (*Light Emitting Electrochemical Cells*). Essas duas tecnologias estão em fase de pesquisa e as moléculas orgânicas são fortes candidatas a concorrer por uma grande fatia desse enorme mercado. Uma das vantagens dos dispositivos luminosos aplicados a painéis de iluminação reside justamente no fato de ser possível o uso de impressão em sua confecção, o que deverá tornar os custos de fabricação bastante competitivos. Nesse sentido, as OLECs levam vantagem sobre os OLEDs pela versatilidade no uso de materiais, sobretudo na escolha dos eletrodos, o que facilita o processamento por impressão. Nesse capítulo, apresentamos os primeiros resultados que obtivemos na fabricação de dispositivos OLECs usando a técnica de serigrafia para a impressão de um dos eletrodos.

7.1 Procedimentos experimentais

As OLECs por nós fabricadas possuem uma arquitetura simples, ou seja, uma estrutura tipo capacitiva onde a camada ativa é depositada entre os dois eletrodos, como mostrada na figura 66:

Figura 66– Desenho da arq. da OLEC (VIDRO/PEDOT:PSS/TriLi:ADS108-GE:PEO/Al).

Para explicar melhor os passos de processamento da OLEC, ele foi dividida em 3 etapas.

- **Primeira etapa (Eletrodo transparente)**

O eletrodo transparente (ânodo), o filme de PEDOT:PSS, foi impresso por serigrafia utilizando a pasta PH 1000 de alta condutividade, com uma tela de 120 fios/cm fabricada com fotolito de 5mmx20mm. Esta pasta foi depositada sobre o vidro previamente limpo e curada à 120°C durante 30min. O filme apresentou 750µm de espessura.

- **Segunda etapa (Camada Ativa)**

Os materiais utilizados para a composição da camada ativa foram o semicondutor luminescente (ADS108-GE), o transportador iônico polióxido de etileno (PEO) e o sal triflato de lítio (TriLi). Os materiais poliméricos foram dissolvidos em clorofórmio na concentrações de 15 mg/ml para o ADS108-GE e de 10 mg/ml de PEO. O sal TriLi foi dissolvido em acetonitrila na concentração de 30 mg/ml. A solução de TriLi foi adicionada à de PEO antes de esta solução ser adicionada ao semicondutor, com uma proporção em massa final de 1:1:0,1(ADS:PEO:TriLi). Todas as soluções foram mantidas em constante agitação através de agitador magnético por 24 horas e também foram preparadas, depositadas e curadas em uma câmara de atmosfera de N₂ controlada Intertec AG. A solução foi depositada por *spin coating* à velocidade de 3000 rpm durante 1 minuto. A cura foi realizada por 15 minutos à temperatura de 100°C, resultando em um filme com espessura de 200nm. Por fim, foi limpa com acetona a parte do filme onde é realizado o contato com o eletrodo transparente.

- **Terceira etapa**

O eletrodo injetor de elétrons (cátodo) foi fabricado com uma evaporadora de metais, metalizando uma camada de 100nm de alumínio numa taxa de 1-3 Å/s e pressão de 10⁻⁶ mBar, sobre o substrato fixado sob máscara com eletrodos de 2mm por 10mm. A parte do contato com o eletrodo transparente foi protegida com uma fita adesiva.

7.2 Resultados e discussão

Uma das OLECs fabricadas neste trabalho é mostrada na figura 67 abaixo, e resultaram em dispositivos com área ativa de 10 mm², com eletrodo transparente de PEDOT:PSS impressos por serigrafia.

Figura 67 – Foto da OLEC acesa.

As características de corrente por tensão ($I \times V$) e luminância por tensão ($L \times V$) das OLECs, com eletrodos fabricados por serigrafia, são mostrados na figura 68. A curva $I \times V$ foi adquirida utilizando um eletrômetro modelo 2400 da marca Keithley, enquanto a corrente do fotodiodo foi mensurada utilizando um eletrômetro modelo 617, também da marca Keithley, ambos ligados através de uma placa GPIB-USB da *National instruments*, sendo que todas as medidas foram realizadas em um creostato à vácuo na temperatura ambiente.

Figura 68 - Gráfico das Curvas de ($I \times V$) e ($L \times V$).

As OLECS apresentaram uma tensão de operação de 4V, resultado semelhante às fabricadas com eletrodo de ITO, entretanto, os dispositivos fabricados não apresentaram luminescência em tensões negativas, diferentemente das feitas com o óxido. A luminescência máxima foi de 50 candelas/m², um resultado bom para dispositivos de baixo custo, porém inferiores aos fabricados com ITO.

O dispositivo acesso mostrado na figura xx acima apresentou defeitos, pois a pasta de PH 1000 não ficou totalmente homogênea e a deposição manual apresentou falhas de uniformidade. Entretanto, foi possível demonstrar que OLECS livres de ITO são uma tecnologia promissora, devido principalmente a sua facilidade de processamento e ao seu baixo custo.

8 OPV

Outra contribuição inestimável que a tecnologia de impressão de dispositivos orgânicos pode vir a dar está na da fabricação de painéis fotovoltaicos aplicados à conversão de energia da radiação solar em energia elétrica. Essa tecnologia encontra-se também em fase de desenvolvimento, e são muitos os materiais e as tecnologias de processamento que hoje estão em fase pesquisa. Nesse capítulo mostramos a possibilidade de usar a técnica de serigrafia para a confecção de painéis fotovoltaicos de grandes áreas, e com isso, tornar-se uma tecnologia atraente ao promissor mercado dos coletores solares.

8.1 Procedimentos experimentais

As OPVs fabricadas em nosso laboratório apresentam arquitetura semelhante à das OLECs, como mostrada na figura 69:

Figura 69 – Desenho da arq. da OPV (VIDRO/PEDOT:PSS/P#HT:PCBM/Ca/Al).

Para explicar melhor os passos de processamento da OPV, ela foi dividida em 3 etapas.

- **Primeira etapa (Eletrodo transparente)**

O eletrodo transparente (ânodo), o filme de PEDOT:PSS, impresso por serigrafia utilizando a pasta PH 1000 de alta condutividade, com uma tela de 120 fios/cm fabricada com fotolito de 5mmx20mm. Está pasta foi depositada sobre o vidro previamente limpo e curada à 120°C durante 30min. O filme apresentou 750µm de espessura.

- **Segunda etapa (Camada Ativa)**

A camada ativa foi fabricada com a mistura de dois polímeros comerciais, o P3HT/PCBM (aceitador/doador), dissolvida por agitação magnética à 60° C durante 24 horas, na proporção de 1:1 em ortodichlorobenzene com concentração de 40 mg/ml. A camada ativa foi depositada por *spin-coating* à velocidade de 1000 rpm por 3 minutos, e formou um filme de 250nm, após ser curado por 15 minutos à temperatura de 100° C, sendo todas as etapas deste processo foram feitas em câmara de atmosfera de N₂ controlada Intertec AG. Por fim, foi limpa com acetona a parte do filme onde é realizado o contato com o eletrodo transparente.

- **Terceira etapa**

O eletrodo injetor de elétrons (cátodo) foi fabricado com uma evaporadora de metais, metalizando uma camada de 30nm de cálcio inicialmente e 70nm de alumínio numa taxa de 1-3 A/s e pressão de 10⁻⁶ mBar, sobre o substrato fixados numa máscara com eletrodos de 2mm por 10mm, a parte do contato com o eletrodo transparente foi protegida com uma fita adesiva.

8.2 Resultados e discussão

Uma das OPVs fabricadas neste trabalho é mostrada na figura 70 abaixo, e resultaram em dispositivos com área ativa de 10 mm², com eletrodo transparente de PEDOT:PSS impressos por serigrafia.

Figura 70 - Foto da OPV fabricada com eletrodo de PEDOT:PSS impressos por serigrafia

As medidas do espectro de IPCE(%) foram realizadas através de lâmpada de xenônio e um monocromador da marca Oriel e a fotocorrente gerada foi mensurada utilizando um

eletrômetro modelo 2400 da marca Keithley. O resultado é apresentado na figura 71

Figura 71 - Gráfico com a %IPCE em relação ao comprimento de onda do fóton.

As características de corrente por tensão ($I \times V$) das OPVs, fabricados com eletrodos impressos por serigrafia, sob iluminação são mostrados na figura 72. As curvas foram adquiridas utilizando o mesmo eletrômetro, sendo que todas as medidas foram realizadas em um criostato a vácuua na temperatura ambiente.

Figura 72 - Gráfico com a curva ($I \times V$) da OPV fabricada com eletrodo de PEDOT:PSS impressos por serigrafia.

As OPVs apresentaram os seguintes parâmetros: corrente de curto circuito (J_{sc}) de $7,05\text{mA}/\text{cm}^2$, tensão de circuito aberto de $0,56\text{ V}$, fator de preenchimento (FF) de 47% e eficiência (η) de $1,8655\%$.

Em conclusão, um dispositivo OPV livre de ITO, com eletrodos de PEDOT:PSS processados por serigrafia foi demonstrada. A eficiência da energia da OPV livre de ITO foi mais baixa se comparada com feitas deste óxido, entretanto este desempenho pode ser ainda mais melhorado pela otimização e automação do processo. No entanto, este trabalho mostrou que é promissora a tecnologia de fabricação das células solares orgânicas de baixo custo.

9 Conclusões

O grande avanço que houve na área da eletrônica com a descoberta dos dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos do estado sólido, a partir da segunda metade do século XX, contribuiu para a melhora das condições de vida da sociedade humana no que diz respeito há comunicações, transportes, saúde, tecnologias de ensino, etc. No início do século XXI prevê-se uma nova revolução nas áreas da Eletrônica, com o surgimento de novos materiais aplicados à Eletrônica (óxidos, materiais à base de carbono, moléculas orgânicas, etc.), e com isso novas técnicas de processamento, como as de impressão, que além de tornarem a fabricação bem mais baratas, poderão ser aplicadas em tecnologias de grandes áreas e também de miniaturização. O Grupo de Polímeros Bernhard Gross (GPBG) vem realizando pesquisas na área de Eletrônica Orgânica há mais de 20 anos, e nos últimos anos implantou um laboratório para a fabricação de dispositivos orgânicos eletrônicos e optoeletrônicos, o LEO (Laboratório de Eletrônica Orgânica). Parte desse laboratório é dedicado ao desenvolvimento de técnicas de processamento de dispositivos, e essa dissertação é pioneira no GPBG porque nela foram desenvolvidos os primeiros experimentos aplicando a serigrafia na confecção de dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos.

A técnica de serigrafia, muito usada em estampas de tecidos, tem sido aperfeiçoada para o uso em eletrônica através da aplicação de tintas eletrônicas como camadas ativas em dispositivos eletrônicos. Para isso, usam-se, no caso da Eletrônica Orgânica, moléculas orgânicas conjugadas, pequenas ou poliméricas, dissolvidas em solventes orgânicos para compor a tinta eletrônica. As propriedades dessas moléculas são previamente caracterizadas por técnicas de espectroscopias óticas e de cromatografia por permeação em gel, e também são estudadas as propriedades elétricas e óticas dos filmes resultantes que são aplicados em substratos sólidos.

O nosso trabalho usou, então, os conhecimentos prévios de toda a química orgânica e da físico-química das moléculas e de suas soluções, assim como as propriedades elétricas e óticas dos filmes, para a confecção e caracterização dos dispositivos produzidos, os quais foram apresentados nos capítulos anteriores. A contribuição, portanto, do trabalho foi o de desenvolver e aplicar as técnicas de impressão de serigrafia e de *Inkjet* na produção de resistências, RFIDs, OPVs e OLECs. As resistências foram desenvolvidas e fabricadas pela

técnica de impressão *inkjet*, das quais obtivemos uma variação de três ordens de grandeza nos valores das mesmas apenas com mudanças no processo. Para aplicação da técnica de serigrafia, uma pasta de PEDOT:PSS de alta condutividade (685 S/cm) foi desenvolvida e aplicada em antenas de *RFID*, a qual demonstrou uma antena polimérica funcional. Por apresentar alta transmitância foi possível também utilizar a técnica de serigrafia para fabricação de eletrodos transparente, a fim de substituir o ITO, em células fotovoltaicas, as quais apresentaram aproximadamente 2% de eficiência e células eletroquímicas emissoras de luz as quais apresentaram uma tensão de operação de 4V e luminescência máxima de 50 candelas/m².

O resultado desse trabalho de dissertação foi duplamente satisfatório. Em primeiro lugar, por ter sido pioneiro no GPBG, podemos considerar que evoluímos bastante na introdução das técnicas no grupo, visto que conseguimos fabricar parcialmente e totalmente os dispositivos que inicialmente foram propostos. Se os resultados de desempenho e tempo de vida não estão ainda no nível esperado ao de um protótipo comercial, podem, por outro lado, ser considerados muito bons por terem sido os primeiros a serem fabricados por técnicas consideradas relativamente simples e de baixo custo. Foram satisfatórios também, porque a partir dela outros trabalhos no GPBG estão em andamento, como é o caso da aplicação da técnica *Inkjet* para a fabricação de transístores e circuitos inversores.

Além disso, a técnica proporcionou ao GPBG a aproximação com centros de desenvolvimento de tecnologia para a indústria, que começam a se interessar pela área de Eletrônica impressa e pelas inúmeras possibilidades de aplicações que essa área vislumbra.

Além da aplicação em dispositivos na escala micrométrica, esse estudo abre possibilidades para aplicações em dispositivos de grandes áreas, como a de painéis solares e painéis de iluminação. Essas duas áreas, de mercado muito promissor, têm ainda a vantagem de caminhar em direção a tecnologias limpas e renováveis, que é o maior apelo que a sociedade humana vem enfrentando já nesse início de século.

Portanto, já são previstos novos trabalhos de tese dentro do GPBG e da rede do INEO na área de Eletrônica Orgânica Impressa, assim como projetos de aplicação em colaborações com instituto de desenvolvimento de novas tecnologias.

Bibliografia

1. **LODHA, ANURAG e SINGH, RAJENDRA.** Prospects of Manufacturing Organic Semiconductor-Based Integrated Circuits. *IEEE Transactions on semiconductor manufacturing*. 2001, Vol. 14, 3.

2. **FARIA, R. M., et al., et al.** *Ciência, Tecnologia e Inovação para um Brasil Competitivo*. São Paulo : Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência - SBPC, 2011.
3. abinee. [Online] <http://www.abinee.org.br/>.

4. **ARIAS, ANA CLAUDIA, et al., et al.** Materials and Applications for Large Area Electronics: Solution-Based Approaches. *Chem. Rev.* 2010, Vol. 110, 3-10.

5. **HALL, DAVID B., UNDERHILL, PATRICK e TORKELSON, JOHN M.** Spin coating of thin and ultrathin polymer films. *Polymer Engineering & Science*. Vol. 38, 12.

6. **MASTRABGELI, M., ABBASI, S. e BOHRINGEER, K. F.** Self-assembly from milli- to nanoscales: methods and applications. *Journal of Micromechanics and Microengineering*. 2009, Vol. 19, 8.

7. **TALHAM, DANIEL R. e MEISEL, MARK W.** Langmuir–Blodgett films of molecular organic materials. *Journal of Physics: Condensed Matter* *Email alert RSS feed*. 2008, Vol. 20, 18.

8. **KREBS, FREDERIK C.** Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 2009, Vol. 93, 394-412.

9. IDTechEX. [Online] <http://www.idtechex.com>.

10. Samsung's transparent OLED . *Engadget*. [Online] 2010. <http://www.engadget.com/>.

11. Poly IC. [Online] <http://www.polyic.com/>.

12. **GALAGAN, YLULIA e ANDRIESSEN, RONN.** Organic Photovoltaics: Technologies and Manufacturing. 2012.

13. **SEKITANI, TSUYOSHI, KLAUL, HAGEN e SOMEYA, TAKAO.** Flexible organic transistors and circuits with extreme bending stability. *Nature Materials*. 2013, Vol. 9, 1015-1022.

14. **TIU, D JOEL e BAHK, S SHAWN.** A Cost Benefit Analysis of Radio Frequency Identification (RFID) Implementation At the Naval Postgraduate School's Dudley Knox Library. *NAVAL POSTGRADUATE SCHOOL*. MONTEREY, CALIFORNIA : s.n., 2006.

15. **CHUNG, SEUNGJUN, LEE, CHANGHEE e HONG, YONGTAEK.** All-Inkjet-Printed Organic Thin-Film Transistor Inverter on Flexible Plastic Substrate. *IEEE Electron Device Letters* . 8, 2011, Vol. 32, 1134-1136.

16. **JUNG, MINHUN, LIM, NAMSOO e CHO, GYOUJIN.** All-Printed and Roll-to-Roll-Printable 13.56-MHz-Operated 1-bit RF Tag on Plastic Foils. *IEEE Transactions on electron devices*. 3, 2010, Vol. 57, 571-580.

17. **CAGNANI, LEONARDO DIAS.** Desenvolvimento e fabricação de protótipo de impressão roll-to-roll para estudos de produção em série de dispositivos orgânicos. EESC-USP : s.n., 2013.

18. **KREBS, F. C.** Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 2009, Vol. 93, pp. 394–412.

19. **HEEGER, A. J.** Nobel lecture: Semiconductive and metallic polymers; the fourth generation of polymeric materials. *Reviews of Modern Physics*. 2001, Vol. 73, 681-700.

20. **FAEZ, ROSELENA e DE PAOLI, MARCO A.** Polímeros Condutores. *QUÍMICA NOVA NA ESCOLA*. 2000, Vol. 11.

21. **KITTEL, C.** Introduction to solid state physics. 8, 2005.

22. **GROENENDAAL, L., JONAS, FRIEDRICH e JOHN, REYNOLDS.** Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and Its Derivatives: Past, Present, and Future. *Advanced Materials*. 2000, Vol. 12, 7.

23. **OUYANG, JIANYONG, LI, GANG e SHINAR, JOSEPH.** On the mechanism of conductivity enhancement in poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate) film through solvent treatment. *POLYMER*. 2004, Vol. 45, 8443-8450.

24. **KIPPHAN, HELMUT.** *Handbook of Print Media*. Berlin : Springer, 2001.

25. **YANG, HONG, LEI, XIANDAO e WANG, MINQIANG.** Investigation of contact resistance between silicon and silver paste made by screen-printing. *Clean Technologies and Environmental Policy*. 2012.

26. *Compaction uniformity and environmental adaptability of printed RFID antenna.* **CHEN, YUANMING e HE, XUEMEI.** Chengdu : IEEE, 2010.

27. **KREBS, FREDERIK C., JORGENSEN, MIKKEL e KRISTENSEN, JETTE.** A complete process for production of flexible large area polymer solar cells using screen printing. *Solar Energy Materials & Solar Cells* . 2009, 422-441.

28. *Fabrication of organic light emitting display using inkjet printing technology.* **LEE, SANG-HO.** Istanbul : IEEE - Optomechatronic Technologies, 2009. ISOT 2009. International Symposium on, 2009.

29. *Solution processed ITO-free organic photovoltaic devices.* **HE, PEI.** Shanghai : IEEE-Communications and Photonics Conference and Exhibition, 2011. ACP. Asia, 2011.
30. High-Resolution Inkjet Printing of All-Polymer Transistor Circuits. *Science Magazine*. 2000, Vol. 290, 2123-2126.

31. **HYEJIN, PARK<, LEE, YONGGIL e CHO, GYOUJIN.** Fully roll-to-roll gravure printed rectenna on plastic foils for wireless power transmission at 13.56 MHz. *Nanotechnology* . 23, 2012.

32. **SARICIFTCI, N. S., SMILOWITZ, L e HEEGER, A. J.** Photoinduced Electron Transfer from a Conducting Polymer to Buckminsterfullerene. *Science* . 1992.

33. **ZHOU, HUIQIONG, ZHANG, YUAN e HEEGER, ALAN j.** High-Efficiency Polymer Solar Cells Enhanced by Solvent Treatment. *Advanced Materials*. 2013, Vol. 25, 11, 1646-1652.

34. **FORREST, STEPHEN R.** The Limits to Organic Photovoltaic Cell Efficiency. *Cambridge University Press*. 2005, Vol. 30, 01.

35. **KNUPFER, M.** Exciton binding energies in organic semiconductors. *Applied Physics A*. 2003, Vol. 77, 5.

36. **BOURROUGHES, J H, BRADLEU, D D C e MACKAY, K.** Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature*. 1990, Vol. 347, 539-541.
37. **PEI, Q. B., YU, G. e HEEGER, A. J.** Polymer Light-Emitting Electrochemical-Cells. *science*. 1995, Vol. 269.
38. OLED TV: Discover LG's OLED TV. [Online] LG, 2013.
<http://www.lg.com/us/oled/index.jsp>.
39. [Online] Philips. [Citado em: 19 de 11 de 2013.]
<http://www.lighting.philips.com/main/led/oled/>.
40. **PARKER, I.** Carrier tunneling and device characteristics in polymer light-emitting diode. *Journal of Applied Physics*. 1994, Vol. 75, 3, pp. 1656–1665.
41. **QUEIRÓZ, E., L.** Tese de Doutorado em Ciências. s.l. : IFSC – USP, 2008.
42. **LI, Y., et al., et al.** Electrochemical properties of luminescent polymers and polymer light-emitting electrochemical cells. *Synthetic Metals*. 1999, Vol. 99, p.243–248.
43. **RAMPIN, RENATA e AMAZONAS, JOSÈ ROBERTO.** *Implementando RFID na Cadeia de Negócios*.
44. **STEUDEL, SOEREN, VUSSER, STIJN DE e HEREMANS, PAUL.** 50MHz rectifier based on an organic diode. *Nature*. 2005, Vol. 5, 597-600.
45. **RAO, K. V. SESHAGIRI e LAM, SANDER F.** Antenna Design for UHF RFID Tags: A Review and a Practical Application. *IEEE TRANSACTIONS ON ANTENNAS AND PROPAGATION*. 12, 2005, Vol. 53.
46. Resolução nº 506. [Online] 01 de 07 de 2008.
<http://legislacao.anatel.gov.br/resolucoes/23-2008/104-resolucao-506>.
47. **FUJIFILM, DIMATIX.** *Dimatix Materials Printer DMP-2800 Series User Manual*. 2008.
48. **INK, CABOT.** *DATASHEET*.

49. **SANZ, V., SANCHEZ, E. e TIRADO, M.** *Influência da Serigrafia sobre a Variação de Tonalidade de Revestimentos Cerâmicos*. s.l. : Cerâmica Industrial, 1999.
50. **Heraeus**. CLEVIOS™ PH 1000. *Datasheet*. s.l. : CONDUCTIVE POLYMERS DIVISION, 2010.
51. **SHIN, DONG_YOUN e KIM, CHUNG HWAN**. Performance characterization of screen printed radio frequency identification antennas with silver nanopaste. *Thin Solid Films*. 2009, Vol. 517 , 6112–6118.
52. **TECNOLOGY, ALIEN**. DATASHEET - Higgs 4.