Universidade de São Paulo
Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

VIVIANE NOGUEIRA HAMANAKA

Desenvolvimento de diodos orgânicos emissores de luz por *blade coating*

São Paulo

2020

VIVIANE NOGUEIRA HAMANAKA

Desenvolvimento de diodos orgânicos emissores de luz por *blade coating*

Versão Corrigida

**Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção do
título de Doutor em Ciências**

Área de concentração: Engenharia Elétrica

**Orientador: Prof. Dr. Fernando Josepetti
Fonseca**

São Paulo

2020

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 19 de Junho de 2020

Assinatura do autor:

Assinatura do orientador:

Catálogo-na-publicação

Hamanaka, Viviane Nogueira

Desenvolvimento de diodos orgânicos emissores de luz por blade coating
/ V. N. Hamanaka -- versão corr. -- São Paulo, 2020.
113 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos.

1.OLED 2.Eletrônica Orgânica 3.Blade Coating 4.Spin Coating 5.Morfologia
I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de
Engenharia de Sistemas Eletrônicos II.t.

Dedico esta tese às minhas filhas, Júlia e Rebeca.
Vocês são minha maior fonte de motivação e inspiração.

AGRADECIMENTOS

À Deus, por me capacitar para a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Fernando Josepetti Fonseca pela orientação, paciência e confiança. Obrigada também pelas conversas sobre inovação tecnológica que ampliaram meus horizontes.

Ao Prof. Dr. Hany Aziz da Universidade de Waterloo (Canadá) por me abrir as portas de seu laboratório e por sua valiosa orientação durante o estágio de doutorado sanduíche.

Ao engenheiro mecânico Remco J. van Dassel, da Universidade de Twente, pela contribuição no projeto e desenvolvimento do sistema automatizado de deposição de filmes finos por *blade coating* com duas fontes de energia térmica.

Aos colegas e ex-colegas do Grupo de Eletrônica Molecular (GEM): Jose Enrique Eirez Izquierdo, Mariane Oide, Marco Roberto Cavallari, Gerson dos Santos, Rodrigo Pereira, Guilherme Braga, pelo incentivo e ajuda.

Aos colegas da Universidade de Waterloo pela contribuição no desenvolvimento do trabalho durante o período de estágio de doutorado sanduíche: Elizabeth Salsberg, Tyler Davidson-Hall, Hyeonghwa Yu, Mozghan Sadeghianlemraski, Peng Wang e Richard Barber.

Aos colegas do Centro de Tecnologia da Informação Renato Archer, Vinicius Pimentel e Maria Cecília Bazetto pela contribuição nas análises de espessura e de microscopia de força atômica. Agradeço também aos colegas, Natanael Dias, Antônio Amaral e Igor de Oliveira, pela contribuição no desenvolvimento da parte elétrica e confecção de algumas partes mecânicas do sistema automatizado de *blade coating* com duas fontes de energia térmica.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de doutorado (número do processo: 141986/2015-8).

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes) pela bolsa de doutorado sanduíche no exterior (Programa PDSE, Edital Capes 47/2017, número do processo: 88881.187025/2018-01).

Aos meus pais, José Luiz e Alayde, e meus irmãos, Alexandre e Fernando, pelo constante incentivo e apoio em todos os momentos.

Ao meu marido e companheiro Marcos Hamanaka por acreditar em meu potencial, pelo incentivo e contribuição no desenvolvimento dos sistemas de deposição por *blade coating* e em outras etapas deste trabalho.

RESUMO

HAMANAKA, Viviane Nogueira. Desenvolvimento de diodos orgânicos emissores de luz por *blade coating*. 2020. Tese (Doutorado em Engenharia Elétrica) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2020.

Diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs) tem sido amplamente utilizados em *displays* e fontes de iluminação em diversos produtos comerciais. Estes são em geral fabricados por métodos de deposição física em fase vapor (PVD) de pequenas moléculas orgânicas que requerem a utilização de câmaras de vácuo, e apresentam custo elevado e baixo rendimento. Deste modo, tem-se buscado o desenvolvimento de métodos de deposição de materiais orgânicos em solução. O método de *blade coating*, que consiste na formação de um menisco entre a solução, a lâmina e o substrato seguido de seu arraste resultando na deposição de um filme fino de material sobre uma superfície, apresenta-se como uma alternativa promissora para a deposição das camadas de materiais orgânicos. Não só em OLEDs mas, em outros tipos de dispositivos eletrônicos orgânicos como células solares orgânicas e transistores de filme fino. Neste trabalho foram desenvolvidos dois sistemas automatizados de deposição de filmes finos por *blade coating*. Um com duas fontes de energia térmica de modo a promover a rápida remoção do solvente, e outro com dimensões compactas que pode ser facilmente inserido e utilizado dentro de ambiente inerte de uma *glovebox*. Estes sistemas foram utilizados com sucesso na obtenção de filmes finos de espessura nanométrica de materiais semicondutores orgânicos comumente utilizados como camada injetora de buracos (HIL), camada transportadora de buracos (HTL) e camada emissiva (EML) em dispositivos OLED. Filmes finos de PEDOT:PSS depositados por *blade coating* apresentaram boa uniformidade e baixa rugosidade, similar aos filmes obtidos por *spin coating*. OLEDs com HIL de PEDOT:PSS depositada por ambos os métodos apresentaram eficiência e tempo de vida similares. Porém, o método de *blade coating* apresentou como vantagens a eliminação da etapa de tratamento de superfície dos substratos de vidro-ITO com plasma RIE de O₂ e a utilização de um volume de solução 15 vezes menor do que o volume necessário para a deposição por *spin coating*. A influência dos métodos de deposição nas camadas HTL e EML também foi investigada. Medidas de fotoluminescência resolvida do tempo (TrPL) mostraram que os filmes obtidos por *blade coating* apresentam maior tempo de vida do éxciton do que os filmes obtidos por *spin coating*, indicando que a técnica de *blade coating* produz filmes com morfologias mais uniformes e com menos agregados. O dispositivo OLED com EML de CPB:Ir(ppy)₃ depositada por *blade coating* apresentou valores mais altos de eficiência quântica externa (EQE = 8,6% em 20 mA/cm²) do que o OLED com a EML depositada por *spin coating* (6,4%). Além disso, o dispositivo obtido por *blade coating* apresentou uma redução da intensidade do pico de emissão de eletroluminescência (~510 nm) em cerca de 52% do seu valor inicial após 20 min. de *stress* elétrico, enquanto que para o dispositivo obtido por *spin coating* a redução observada foi de 74%. A maior eficiência e o maior tempo de vida dos dispositivos obtidos por *blade coating* é provavelmente resultado de uma morfologia de filme mais uniforme ou menos agregada. Essas descobertas demonstram que a técnica de *blade coating* é promissora para a fabricação de OLEDs e outros tipos de dispositivos eletrônicos orgânicos baseados em solução mais eficientes e com maior tempo de vida.

Palavras-chave: OLED. Eletrônica orgânica. *Blade coating*. *Spin coating*. Morfologia.

ABSTRACT

HAMANAKA, Viviane Nogueira. Development of organic light-emitting diodes by blade coating. 2020. Tese (Doutorado em Engenharia Elétrica) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2020.

Organic light-emitting diodes (OLEDs) have been widely used in displays and lighting sources in several commercial products. These are in general manufactured by methods of physical vapor deposition (PVD) of small molecules that requires the use of vacuum chambers, and in general have high cost and low yield. Thus, the development of methods for depositing organic materials in solution has been pursued. Blade coating consists in the formation of a meniscus between the solution, the blade and the substrate followed by its drag resulting in the deposition of a thin film of material on a surface. This is a promising alternative for the deposition of organic material layers not only for OLEDs but also for other types of organic electronic devices such as organic solar cells and thin film transistors. In this work, two automated systems for thin film deposition by blade coating were developed. One system presents two heating sources for fast solvent removal and the other is a compact system that can be easily inserted and used within an inert glovebox environment. These systems were successfully used to coat nanometric thickness thin films of organic semiconductor materials commonly used as hole injection layer (HIL), hole transport layer (HTL) and emissive layer (EML) in OLED devices. Thin films of PEDOT:PSS deposited by blade coating presented good uniformity and low roughness, similar to spin-coated films. OLED devices with PEDOT:PSS HIL deposited by both methods presented similar efficiency and lifetime, however, blade coating shows as advantages, the elimination of the process step for glass-ITO substrate surface treatment with O₂ RIE plasma and the use of 15 times less solution volume than the volume required for the spin coating deposition. The effect of coating methods was also investigated for the HTL and EML layers. Transient photoluminescence measurements (TrPL) showed that blade-coated films have longer exciton lifetimes than spin-coated films, indicating that blade coating leads to films with less aggregated and more uniform morphologies. OLEDs with a blade-coated CBP:Ir(ppy)₃ EML exhibited an external quantum efficiency (EQE) at 20 mA/cm² of 8.6% versus 6.4% in case of device with the same structure but with a spin-coated EML. Additionally, the blade coated CBP:Ir(ppy)₃-based device showed a decrease in electroluminescence emission peak (~510 nm) by about 52% from its initial value after 20 min. of electrical aging, whereas for the spin-coated device, the decrease was 74%. The higher efficiency and longer lifetime in the blade coated devices are likely a result of a more uniform or less aggregated film morphology. These findings demonstrate that blade coating is a promising solution-based fabrication technique to enable more efficient and longer-lived, solution-coated OLEDs and organic optoelectronic devices.

Keywords: OLED. Organic electronics. Blade coating. Spin coating. Morphology.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - (a) Primeira TV de OLED (11') comercializada no mundo pela Sony em 2007, (b) TV de 55' de OLED fabricada pela LG.....	24
Figura 2 - Produtos com <i>displays</i> de OLED: (a) relógio inteligente da Apple, (b) <i>smartphone</i> dobrável <i>Galaxy Fold</i> da Samsung e (c) <i>smartphone</i> dobrável <i>FlexPai</i> da Royole.....	24
Figura 3 - Ilustração da utilização de painéis de OLEDs para iluminação em janelas.....	25
Figura 4 - Luminárias de OLED das empresas (a) LG e (b) AcuityBrands.....	25
Figura 5 - Ilustração da estrutura básica de um dispositivo OLED.....	26
Figura 6 - Ilustração do princípio de funcionamento de um dispositivo OLED.....	27
Figura 7 - Diagrama de Jablonski ilustrando os processos de formação e desativação (radiativa e não-radiativa) dos estados excitados de moléculas.....	29
Figura 8 - Ilustração das vias de dissipação dos estados excitados singletos e tripletos em OLEDs fluorescentes e fosforescentes.....	30
Figura 9 - Desenho ilustrativo do método de evaporação térmica.....	31
Figura 10 - Desenho ilustrativo do método de <i>spin coating</i>	32
Figura 11 - Impressora jato de tinta desenvolvida pela empresa Kateeva para fabricação de OLEDs de grande área.....	33
Figura 12 - Ilustração do método de <i>blade coating</i> para deposição de filmes finos.....	34
Figura 13 - Ilustração da formação de meniscos no método de <i>blade coating</i>	35
Figura 14 - Ilustração dos regimes de deposição evaporativo (a) e regime de Landau-Levich (b). (c) Gráfico da variação de espessura do filme de perovskita em função da velocidade de deposição para os diferentes regimes de deposição.....	36
Figura 15 - Ilustração do método de <i>slot die</i> para deposição de filmes finos.....	37
Figura 16 - Ilustração dos métodos para remoção do solvente de dispositivos multicamadas de semicondutores orgânicos em solução depositados por <i>blade coating</i> utilizando: (a) <i>spin coating</i> e (b) soprador de ar quente e placa de aquecimento.....	40
Figura 17 - Ilustração do método de modificação da energia de superfície do substrato (<i>Surface Energy Patterning</i> , SEP) para a gravação dos eletrodos de fonte e dreno em dispositivos OTFTs. A solução de material orgânico foi depositada por <i>blade coating</i>	42
Figura 18 - Ilustração da deposição simultânea, em uma única etapa de deposição, de duas soluções de polímeros emissivos verde e vermelho por <i>blade coating</i> para obtenção de OLEDs. As regiões para deposição de cada uma das soluções foram delimitadas através do método de modificação da energia de superfície do substrato (SEP).....	43

Figura 19 - (a) Ilustração da estrutura do substrato de vidro-ITO utilizado para a confecção dos dispositivos OLED. (b) Ilustração do sentido de movimentação da lâmina para deposições por <i>blade coating</i> e (c) foto sob iluminação UV de dispositivos OLED com a camada emissiva depositada por <i>blade coating</i> e <i>spin coating</i>	53
Figura 20 - Diagrama dos níveis de energia das camadas utilizadas na confecção dos dispositivos OLED deste trabalho.....	55
Figura 21 - Desenho 3D do sistema de <i>blade coating</i> automatizado com duas fontes de energia térmica.....	56
Figura 22 - Foto do sistema de <i>blade coating</i> automatizado com duas fontes de energia térmica desenvolvido e suas partes principais.....	57
Figura 23 - Fotos mostrando detalhes: (a) do controle do sistema de deposição e da lâmpada de IR e (b) do sistema de movimentação da lâmina.....	58
Figura 24 - Variação da velocidade do sistema em função do tempo para o sistema utilizando um fuso trapezoidal com passo de 8 mm (a) e um fuso trapezoidal com passo de 2 mm (b). Valores de velocidade medidos diretamente no eixo de movimentação utilizando um tacômetro digital.....	59
Figura 25 - Fotos com detalhes da placa de aquecimento, do sensor termopar e do controlador de temperatura.....	60
Figura 26 - Foto com detalhes do sistema de exposição a luz infravermelha.....	61
Figura 27 - Fotos do sistema móvel de lâmina e em destaque desenhos com o perfil das geometrias das lâminas.....	62
Figura 28 - Foto do sistema de <i>blade coating</i> automatizado compacto e suas partes principais.....	63
Figura 29 - Fotos do sistema de <i>blade coating</i> automatizado compacto ilustrando suas dimensões e partes que podem ser removidas (a) para inserção na <i>glovebox MBraun</i> através da antecâmara de menor volume (b).....	64
Figura 30 - Foto ilustrando o posicionamento do substrato de vidro-ITO sobre lâmina de silício utilizada como suporte para facilitar o posicionamento sob a lâmina e a remoção ao final do processo de deposição.....	65
Figura 31 – Foto ilustrando a aplicação da solução sobre o substrato de vidro-ITO utilizando uma micropipeta.....	65
Figura 32 – Foto ilustrando: (a) o controlador do sistema e (b) o sistema de movimentação da lâmina em funcionamento deslocando-se horizontalmente e promovendo a deposição da solução sobre o substrato.	66

Figura 33 - Substrato de vidro-ITO com o filme fino de material depositado, sobre a lâmina de silício utilizada como suporte.	66
Figura 34 - Exemplo de curvas J-V-L típicas dos OLEDs obtidos neste trabalho.....	68
Figura 35 - Exemplo das curvas de caracterização do tempo de vida de EL (luminância normalizada e variação da tensão de operação em função do tempo) de um OLED obtido neste trabalho.....	68
Figura 36 - Imagens de microscopia de força atômica (AFM) de filmes de PEDOT:PSS depositados em substratos de vidro-ITO através das técnicas de <i>spin coating</i> (a) e <i>blade coating</i> (b). Área = 10 x 10 μm	71
Figura 37 - Estrutura dos dispositivos OLED confeccionados para avaliar o efeitos dos métodos de deposição (<i>spin coating</i> versus <i>blade coating</i>) nas propriedades de injeção de cargas da camada injetora de buracos (HIL) de PEDOT:PSS.....	71
Figura 38 - Curvas de: (a) densidade de corrente e luminância em função da tensão e (b) EQE em função da densidade de corrente para OLEDs com a camada de PEDOT:PSS depositada por <i>spin coating</i> (vermelho, ■) e <i>blade coating</i> (preto, ●).....	72
Figura 39 - Espectros de eletroluminescência para OLEDs com a camada de PEDOT:PSS depositada por <i>spin coating</i> (linha vermelha) e <i>blade coating</i> (linha preta).....	73
Figura 40 - Resultado dos testes de tempo de vida de eletroluminescência (EL) (variação da luminância e da tensão de operação em função do tempo) para os dispositivos acionados em 20 mA/cm ² para OLEDs com a camada de PEDOT:PSS depositada por <i>spin coating</i> (vermelho, ■) e <i>blade coating</i> (preto, ●).....	74
Figura 41 - Foto ilustrando o volume de solução de PEDOT:PSS necessário para obter filmes de 25 nm de espessura em substratos de vidro-ITO com dimensões de 2,54 cm x 2,54 cm através da deposição da solução por (a) <i>blade coating</i> e (b) <i>spin coating</i>	75
Figura 42 - Estrutura dos dispositivos OLED confeccionados com a camada injetora de buracos (HIL) de MoO ₃	76
Figura 43 - Curvas de: (a) densidade de corrente em função da tensão e (b) EQE em função da densidade de corrente para OLEDs com a camada de HIL de MoO ₃ depositada por <i>blade coating</i> (azul, ●) e evaporação térmica (verde, ▲).....	77
Figura 44 - Resultado dos testes de tempo de vida de eletroluminescência (EL): Variação da luminância (a) e da tensão de operação (b) em função do tempo para dispositivos OLED acionados em 20 mA/cm ² . Dispositivos com HIL de MoO ₃ depositada por <i>blade coating</i> (azul, ●), evaporação térmica (verde, ▲) e PEDOT:PSS depositado por <i>blade coating</i> (preto, ●).....	78

Figura 45 - Diagrama dos níveis de energia dos dispositivos com as diferentes camadas injetoras de buracos (HIL): MoO ₃ e PEDOT:PSS.....	79
Figura 46 - Espectros de fotoluminescência (PL) para os filmes finos de CBP depositados por <i>blade coating</i> (linha preta), <i>spin coating</i> (linha vermelha) e evaporação térmica (linha verde).....	81
Figura 47 - Imagens de microscopia de força atômica (AFM) de filmes de CBP depositados em substratos de vidro-ITO-PEDOT:PSS através das técnicas de <i>blade coating</i> (a) e <i>spin coating</i> (b). Área = 10 x 10 µm.....	81
Figura 48 - Espectros de fotoluminescência resolvida do tempo (TrPL) normalizados para filmes finos de: (a) CBP e (b) CBP:Ir(ppy) ₃ , depositados por <i>blade coating</i> (linha preta), <i>spin coating</i> (linha vermelha) e evaporação térmica (linha verde). Os comprimentos de onda de excitação e emissão foram 365 nm e 400 nm, respectivamente.....	83
Figura 49 - Espectros de absorção de filmes finos CBP (a) e CBP:Ir(ppy) ₃ (b) depositados por <i>blade coating</i> (linha preta), <i>spin coating</i> (linha vermelha) e evaporação térmica (linha verde) em substratos de vidro-ITO-PEDOT:PSS.....	83
Figura 50 - Estrutura dos dispositivos OLED confeccionados para avaliar o efeitos dos métodos de deposição nos espectros de eletroluminescência de dispositivos OLED com a camada emissiva de CBP não dopada.....	84
Figura 51 - Espectros de eletroluminescência (EL) normalizados para dispositivos OLED com a camada de CBP (não-dopado) depositada por <i>blade coating</i> (linha preta), <i>spin coating</i> (linha vermelha) e evaporação térmica (linha verde). Os espectros foram obtidos a cada 10 segundos durante o acionamento dos dispositivos em 20 mA/cm ² . A Figura apresenta os espectros no tempo inicial zero (linhas sólidas) e após 60 segundos (linhas tracejadas) e indica o aumento relativo da intensidade da eletroluminescência da banda em 500 nm após 60 segundos.....	85
Figura 52 - Estrutura dos dispositivos OLED confeccionados para avaliar o efeitos dos métodos de deposição nas propriedades de transporte de carga da camada transportadora de buracos (HTL) de CBP.....	86
Figura 53 - Curvas de: (a) densidade de corrente em função da tensão e (b) EQE em função da densidade de corrente para OLEDs com a camada de HTL de CBP depositada por <i>spin coating</i> (vermelho, ■), <i>blade coating</i> (preto, ●) e evaporação térmica (verde, ▲).....	87
Figura 54 - Resultados dos testes de tempo de vida de eletroluminescência (EL): (a) variação da luminância e (b) da tensão de operação em função do tempo, para OLEDs acionados	

continuamente em 20 mA/cm ² , com a camada de HTL de CBP depositada por <i>spin coating</i> (vermelho, ■), <i>blade coating</i> (preto, ●) e evaporação térmica (verde, ▲).....	88
Figura 55 - Estrutura dos dispositivos OLED confeccionados para avaliar os efeitos dos métodos de deposição na camada emissiva (EML) de CBP:Ir(ppy) ₃ ou CBP:C545T.....	89
Figura 56 - Curvas de: (a) densidade de corrente em função da tensão e (b) EQE em função da densidade de corrente para OLEDs com a camada emissiva de CBP:Ir(ppy) ₃ depositada por <i>spin coating</i> (vermelho, ■) e <i>blade coating</i> (preto, ●).....	90
Figura 57 - Resultados dos testes de tempo de vida de eletroluminescência (EL): (a) variação da luminância e (b) da tensão de acionamento em função do tempo, para OLEDs acionados continuamente em 20 mA/cm ² , com a camada emissiva de CBP:Ir(ppy) ₃ depositada por <i>spin coating</i> (vermelho, ■) e <i>blade coating</i> (preto, ●).....	91
Figura 58 - Espectros de eletroluminescência (EL) para dispositivos OLED com a camada emissiva de CBP:Ir(ppy) ₃ depositada por <i>spin coating</i> (linha vermelha) e <i>blade coating</i> (linha preta). Os espectros foram obtidos a cada minuto durante o acionamento dos dispositivos em 20 mA/cm ² . A Figura apresenta os espectros no tempo inicial zero (linhas sólidas) e após 20 minutos (linhas tracejadas) e indica a diminuição relativa do pico de eletroluminescência em 510 nm após este tempo.....	92
Figura 59 - Curvas de: (a) densidade de corrente em função da tensão e (b) EQE em função da densidade de corrente para OLEDs com a camada emissiva de CBP:C545T depositada por <i>spin coating</i> (vermelho, ■) e <i>blade coating</i> (preto, ●).....	93
Figura 60 - Espectros de eletroluminescência (EL) para dispositivos OLED com a camada emissiva de CBP:C545T depositada por <i>spin coating</i> (linha vermelha) e <i>blade coating</i> (linha preta). Os espectros foram obtidos a cada minuto durante o acionamento dos dispositivos em 20 mA/cm ² . A Figura apresenta os espectros no tempo inicial zero (linhas sólidas) e após 20 minutos (linhas tracejadas) e indica a diminuição relativa da intensidade do pico de eletroluminescência em 540 nm após este tempo.....	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Resumo das principais características de alguns métodos de deposição de semicondutores orgânicos em solução para fabricação de dispositivos eletrônicos orgânicos.....	44
Tabela 2 - Lista dos materiais utilizados na confecção de filmes finos e dispositivos OLED obtidos neste trabalho.....	48
Tabela 3 - Macro-etapas de processo utilizadas para a definição dos parâmetros de deposição associados ao método de <i>blade coating</i>	49
Tabela 4 - Parâmetros experimentais utilizados na deposição dos filmes finos de PEDOT:PSS por <i>spin coating</i> e <i>blade coating</i> (sistema compacto).....	50
Tabela 5 - Parâmetros experimentais utilizados na deposição dos filmes finos de CBP e CBP dopados com Ir(ppy) ₃ por <i>spin coating</i> e <i>blade coating</i> (sistema com duas fontes de energia térmica).....	51
Tabela 6 - Lista de materiais investigados como camada injetora de buracos (HIL), camada transportadora de buracos (HTL) e camada emissiva (EML) em dispositivos OLED, métodos de deposição e espessuras.....	52
Tabela 7 - Parâmetros experimentais utilizados na deposição da camada HIL de MoO ₃ por <i>blade coating</i> (sistema com duas fontes de energia térmica).....	54
Tabela 8 - Parâmetros experimentais utilizados na deposição dos filmes finos de CBP dopados com C545T por <i>spin coating</i> e <i>blade coating</i> (sistema com duas fontes de energia térmica).....	54

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A - Absorção

AFM - Microscopia de força atômica

Al - Alumínio

AMOLED - *Display* de matriz ativa de OLED

AUSPIN - Agência USP de Inovação

BLU - Unidade de retro-iluminação (*Backlight unit*)

CBP - 4,4'-bis(N-carbazol)-1,1'-bifenil

CIE - Comissão Internacional de Iluminação (*Comission Internationale de l'Éclairage*)

C545T - 2,3,6,7-tetrahidro-1,1,7,7,-tetrametil-1H,5H,11H-10-(2 benzothiazolil)quinolizino
[9,9a,1gh]cumarin

DI - Água deionizada

EBL - Camada bloqueadora de elétrons (*Electron blocking layer*)

EDT - 3,4-etileno-dioxitiofeno

EIL - Camada injetora de elétrons (*Electron Injection Layer*)

EL - Eletroluminescência

EML - Camada emissiva (*Emissive Layer*)

EQE - Eficiência quântica externa

ETL - Camada transportadora de elétrons (*Electron Transport Layer*)

F - Fluorescência

Fapesp - Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo

GISAXS - Difração de raios-x em pequeno ângulo com incidência rasante

HBL - Camada bloqueadora de buracos (*Hole Blocking Layer*)

HIL - Camada injetora de buracos (*Hole Injection Layer*)

HOMO - Orbital molecular ocupado de maior energia

HTL - Camada transportadora de buracos (*Hole Transport Layer*)

IC - Conversão interna

INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial

IQE - Eficiência quântica interna

IR - Infravermelho

Ir(ppy)₃ - Tris(2-fenilpiridina) irídio (III)

ISC - Cruzamento inter-sistemas

ITO - Óxido de índio e estanho

J-V - Curvas de densidade de corrente versus tensão

J-V-L - Curvas de densidade de corrente, tensão e luminância

L - Luminância

LCD - Display de cristal líquido

LED - Diodo emissor de luz inorgânico

LiF - Fluoreto de lítio

LL - Regime de Landau-Levich

LT50 - Tempo necessário para que a luminância atinja metade de seu valor inicial

LUMO - Orbital molecular desocupado de menor energia

mCP - 1-Metilciclopropeno

OLED - Diodo orgânico emissor de luz (*Organic Light Emitting Diode*)

MGC - Deposição guiada por menisco (*Meniscus-Guided Coating*)

MoO₃ - Óxido de molibdênio

OSC - Célula solar orgânica (*Organic Solar Cell*)

OTFT - Transistor orgânico de filme fino (*Organic Thin Film Transistor*)

P - Fosforescência

PEDOT:PSS - Poli(3,4-etilenodioxítiofeno)-poli(estirenosulfonato)

PFO - Poli(9,9-di-n-octilfluorenil-2,7-diil)

PhOLED - OLED fosforescente

PID - Controlador proporcional integral derivativo

PIPE - Pesquisa Inovativa em Pequenas Empresas

PL – Fotoluminescência

PLED - OLED polimérico

PLQY - Rendimento quântico de fotoluminescência

PP - Polipropileno

PSS - Ácido poliestireno sulfônico

PTFE - Politetrafluoretileno

PVD - Deposição física em fase vapor

PVDF - Fluoreto de polivinidileno

PWM – Modulação por largura de pulso

QD-LED - Diodo emissor de luz baseado em pontos quânticos (*Quantum Dot Light Emitting Diode*)

RGB - Pixels com as cores vermelho, verde e azul (*Red, Green, Blue*)

RIE - Plasma de íons reativos (*Reactive Ion Etching*)

RMS - Rugosidade média quadrática

R2R - Processo contínuo de fabricação por rolos (*Roll-To-Roll*)

SEP - Modificação da energia de superfície do substrato (*Surface Energy Patterning*)

S-Y - Copolímero poli(*para*-fenileno vinileno)

TCTA - tris(4-(9H-carbazol-9-il)fenil)amina

TFT - Transistor de filme fino

TPBi - 2,2,2''-(1,3,5-benzinetriil)-tris(1-fenil-1-H benzimidazol)

TrPL - Fotoluminescência resolvida no tempo

UV - Ultravioleta

VR - Relaxação vibracional

WRGB ou WOLED-CF - OLED branco com filtro de cor

26DczPPy - 2-6-bis[3-(9H-Carbazol-9-il)fenil]piridina

LISTA DE SÍMBOLOS

c - Velocidade da luz no vácuo

ΔV - Variação na tensão de operação

e - Carga de um elétron

h - Constante de Planck

I_e - Corrente

$I(\lambda)$ - Intensidade relativa de eletroluminescência em cada comprimento de onda

$K(\lambda)$ - Função resposta fotópica

N_p - Número de fótons emitidos

N_e - Número de elétrons injetados

S - Estado singleto

S_0 - Estado fundamental singleto

S_1 - Primeiro estado excitado singleto

S_2 - Segundo estado excitado singleto

T - Estado tripleto

T_1 - Primeiro estado excitado tripleto

T_g - Temperatura de transição vítrea

Φ_p - Rendimento quântico de fotoluminescência

γ - Eficiência na formação de éxcitons

η_{ex} - Razão entre a fração total de éxcitons formados que resultam em transições radiativas

η_{out} - Eficiência de extração da luz

λ - Comprimento de onda

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	23
1.1	Diodos Orgânicos Emissores de Luz (OLEDs).....	23
1.2	Métodos de fabricação de OLEDs	31
1.3	<i>Blade Coating</i>	34
2	OBJETIVOS.....	45
3	METODOLOGIA	46
3.1	Desenvolvimento de sistemas automatizados de deposição de filmes finos por <i>blade coating</i>	46
3.2	Desenvolvimento de filmes finos de materiais semicondutores orgânicos e dispositivos OLED.....	47
3.2.1	Filmes Finos.....	49
3.2.2	Dispositivos OLED.....	52
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	56
4.1	Desenvolvimento de sistemas automatizados de deposição de filmes finos por <i>blade coating</i>	56
4.1.1	Sistema automatizado de deposição de filmes finos por <i>blade coating</i> com duas fontes de energia térmica.....	56
4.1.1.1	Sistema de movimentação da lâmina e controle do sistema de deposição e da lâmpada de infravermelho (IR).....	57
4.1.1.2	Placa de aquecimento.....	59
4.1.1.3	Lâmpada de infravermelho (IR).....	60
4.1.1.4	Lâmina	61
4.1.2	Sistema automatizado compacto de deposição de filmes finos por <i>blade coating</i>	62
4.2	Desenvolvimento de dispositivos OLED.....	67
4.2.1	Caracterização eletro-óptica de dispositivos OLED	67
4.2.1.1	Curvas J-V-L e tempo de vida de eletroluminescência (EL).....	67
4.2.1.2	Eficiência quântica externa (EQE).....	69
4.2.2	Avaliação do efeito dos métodos de deposição na camada injetora de buracos (HIL) de PEDOT:PSS.....	70
4.2.3	Avaliação do impacto da utilização de HIL de MoO ₃ na estabilidade dos dispositivos	75
4.2.4	Avaliação do efeito dos métodos de deposição nas camadas transportadoras de buracos (HTL) e emissiva (EML).....	79

5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS.....	95
	APÊNDICES.....	98
	APÊNDICE A – Esquemático das conexões elétricas do Arduino DUE para o sistema automatizado de deposição de filmes finos por <i>blade coating</i> com duas fontes de energia térmica.....	99
	APÊNDICE B – Caracterização da lâmpada de infravermelho.....	100
	APÊNDICE C – Lista de Publicações	106
	REFERÊNCIAS	107

1 INTRODUÇÃO

1.1 Diodos Orgânicos Emissores de Luz (OLEDs)

Os diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs, *Organic Light Emitting Diodes*) são dispositivos autoemissores de luz muito utilizados em *displays* e mais recentemente na área de iluminação. O marco inicial no desenvolvimento dos OLEDs foi o trabalho realizado por pesquisadores da Eastman Kodak.¹ Em 1987, C.W. Tang e S.A. VanSlyke reportaram a bem-sucedida construção de um dispositivo eletroluminescente utilizando pequenas moléculas orgânicas, também conhecidas como *small molecules*, depositadas por evaporação térmica como materiais emissores de luz.¹ O dispositivo apresentou alta eficiência e alto brilho ($> 1000 \text{ cd/m}^2$) com uma tensão de acionamento de 10 V, mostrando a viabilidade da utilização de semicondutores orgânicos em dispositivos do tipo OLED.¹

Os OLEDs apresentam características muito interessantes como sua estrutura simples (ausência de unidade de retro-iluminação (*backlight unit*, BLU) e filmes polarizadores de luz, usualmente empregados em *displays* de cristal líquido), amplo ângulo de visão, ampla gama de cores, fina espessura e a possibilidade de obtenção de *displays* flexíveis.² Estas características permitiram um avanço muito rápido da tecnologia de OLEDs. Os primeiros produtos comerciais com *displays* de OLED datam do início dos anos 2000. A primeira TV de OLED do mundo era vendida por US\$ 2.500 pela Sony em 2007 (Figura 1(a)). No início de 2013, a LG iniciou a comercialização da primeira televisão de OLED de 55 polegadas (Figura 1(b)), que atualmente vem sendo comercializada nos Estados Unidos por US\$ 1.400.³ No Brasil, as TVs de OLED de 55 polegadas da LG estão sendo vendidas por aproximadamente R\$ 6.000.⁴ Além da aplicação em TVs, os *displays* de OLED têm sido utilizados em diversos produtos como relógios inteligentes, *videogames*, *smartphones*, *tablets*, *laptops*, e etc. A Figura 2 apresenta alguns produtos com *displays* de OLED.

Figura 1 - (a) Primeira TV de OLED (11') comercializada no mundo pela Sony em 2007, (b) TV de 55' de OLED fabricada pela LG.

Fonte: Autoria própria.

Figura 2 - Produtos com *displays* de OLED: (a) relógio inteligente da Apple, (b) *smartphone* dobrável *Galaxy Fold* da Samsung e (c) *smartphone* dobrável *FlexPai* da Royole.

Fonte: Apple (2019), Samsung (2019) e Royole (2019).⁵⁻⁷

OLEDs com emissão de luz branca apresentam grande potencial para aplicação como fontes de iluminação. A fabricação dos OLEDs para iluminação é mais simples do que a fabricação de *displays*, pois lâmpadas de OLED não necessitam de transistores de filme fino (TFTs) para o seu acionamento. Empresas como LG, Osram, Toshiba, GE, Acuity Brands e muitas outras têm investido no desenvolvimento de OLEDs para iluminação. Os OLEDs ainda apresentam tempo de vida e eficiência inferiores aos diodos emissores de luz inorgânicos (LEDs), mas destacam-se pela liberdade de formatos que podem ser fabricados, fina espessura e flexibilidade. Estas características permitem imaginar um futuro no qual as janelas de casas serão substituídas por painéis de OLEDs brancos que, quando desligados, proporcionarão visibilidade da área externa e, quando ligados, fornecerão iluminação para o ambiente interno

e ao mesmo tempo proporcionarão privacidade em relação ao ambiente externo (Figura 3). Os OLEDs com emissão de luz branca também poderão ser utilizados como BLU em *displays* de cristal líquido (LCD), além de outras aplicações. Muitas luminárias de OLED já foram desenvolvidas e estão sendo comercializadas. Porém, devido ao alto custo, até o momento o segmento atendido pelas luminárias de OLED é o mercado de alto luxo, como hotéis de alto padrão. A Figura 4 apresenta algumas luminárias de OLED.

Figura 3 - Ilustração da utilização de painéis de OLEDs para iluminação em janelas.
Fonte: Elit Packaging (2019).⁸

(a)

(b)

Figura 4 - Luminárias de OLED das empresas (a) LG e (b) AcuityBrands.
Fonte: LG (2019) e AcuityBrands (2019).^{9,10}

A estrutura básica de um dispositivo OLED consiste em um empilhamento de camadas orgânicas de espessura nanométrica (< 100 nm) entre um ânodo, em geral óxido de índio e estanho (ITO), depositado sobre substrato de vidro ou plástico, e um cátodo metálico. As principais camadas orgânicas são: camada injetora de buracos (HIL, *Hole Injection Layer*) – responsável pela injeção de buracos do anodo; camada transportadora de buracos (HTL, *Hole Transport Layer*) – responsável pelo transporte de buracos da HIL para a camada emissiva; camada emissiva (EML, *Emissive Layer*) – responsável pela recombinação dos elétrons/buracos para formação dos éxcitons que geram a emissão de luz; camada transportadora de elétrons (ETL, *Electron Transport Layer*) – responsável pelo transporte de elétrons; e camada injetora de elétrons (EIL, *Electron Injection Layer*) – responsável pela injeção de elétrons do catodo.⁶ A camada emissiva pode conter materiais emissores de diferentes cores ou a mistura de materiais para obtenção de emissão de luz branca. Para se obter dispositivos altamente eficientes é necessário balancear a injeção e o transporte de buracos e elétrons de modo a confinar os éxcitons na camada emissiva, o que é possível através de estruturas multicamadas. A Figura 5 apresenta a ilustração da estrutura básica de um dispositivo OLED.

Figura 5 - Ilustração da estrutura básica de um dispositivo OLED.
Fonte: Autoria própria.

O princípio de funcionamento dos OLEDs, ilustrado na Figura 6, envolve quatro etapas principais: (1) injeção de cargas, (2) transporte de cargas, (3) formação do éxciton e (4) recombinação radiativa e emissão de luz. Com a aplicação de uma diferença de potencial, elétrons são injetados do cátodo metálico e buracos (ou lacunas) são injetados do ânodo nas camadas orgânicas (representadas na Figura 6 pelas camadas de HTL, EML e ETL). Os elétrons do nível de Fermi do cátodo metálico são injetados (1) no orbital molecular desocupado de

menor energia (LUMO) da camada ETL, enquanto buracos, do nível de Fermi do ânodo, são injetados no orbital molecular ocupado de maior energia (HOMO) da camada HTL.¹¹ Para que ocorra a injeção de cargas, os elétrons e buracos precisam ultrapassar as barreiras de energia das interfaces cátodo, ânodo/camada orgânica. A aplicação do potencial externo promove a injeção de cargas nas bandas de energia das camadas de material orgânico. As cargas positivas e negativas movem-se através dos níveis de energia HOMO e LUMO das moléculas das camadas orgânicas e então recombinam formando um par elétron-buraco chamado de éxciton (3). Finalmente, o éxciton decai radiativamente (retornando ao estado fundamental) gerando um fóton (4) com energia aproximadamente igual ao *gap* de energia do material orgânico da camada onde ocorreu a recombinação.¹¹

Figura 6 - Ilustração do princípio de funcionamento de um dispositivo OLED.
Fonte: Autoria própria.

Um éxciton corresponde a um par elétron-buraco ligados por meio de interação de coulomb. O éxciton possui dois elétrons desemparelhados em diferentes orbitais moleculares, e estes elétrons podem apresentar spins paralelos ou anti-paralelos, correspondendo a éxcitons tripletos e singletos, respectivamente. O éxciton tripleto tem menor energia do que o éxciton singleto devido à natureza repulsiva das interações spin-spin entre elétrons com spins paralelos. Do ponto de vista da mecânica quântica, os estados singletos e tripletos podem ser expressados através das seguintes equações¹²:

$$\begin{array}{lcl}
 |1,1\rangle = \uparrow\uparrow & & \\
 |1,0\rangle = (\uparrow\downarrow + \downarrow\uparrow) / \sqrt{2} & \left. \vphantom{\begin{array}{l} |1,1\rangle \\ |1,0\rangle \\ |1,-1\rangle \end{array}} \right\} & s = 1 \text{ (triplete)} \\
 |1,-1\rangle = (\downarrow\downarrow) & & \\
 \\
 |0,0\rangle = (\uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow) / \sqrt{2} & \left. \vphantom{\begin{array}{l} |1,1\rangle \\ |1,0\rangle \\ |1,-1\rangle \end{array}} \right\} & s = 0 \text{ (singleto)}
 \end{array}
 \quad \begin{array}{l} \text{Eq. 1} \\ \\ \text{Eq. 2} \end{array}$$

As equações acima predizem teoricamente que em um OLED, 25% dos éxcitons criados a partir de elétrons/buracos desemparelhados são singletos e 75% são tripletos. Em geral, o tempo de vida dos éxcitons é curto ($\sim$ ns para éxcitons singletos e $\sim$ ms para éxcitons tripletos).¹³ Os processos de formação e desativação dos estados excitados são representados no diagrama de Jablonski, ilustrado na Figura 7.¹⁴ As linhas contínuas verticais referem-se a processos radiativos e as linhas tracejadas a processos não radiativos. Os estados singleto são representados por S sendo S_0 o estado fundamental e, S_1 e S_2 , o primeiro e segundo estados excitados singletos, respectivamente. Os estados tripletos são representados por T, sendo que neste diagrama simplificado é mostrado somente o primeiro estado excitado T_1 . As linhas horizontais referem-se aos níveis vibracionais de um determinado estado eletrônico.

Uma vez que uma molécula é excitada para o estado excitado a partir do estado fundamental ($S_0 \rightarrow S_1$ ou $S_0 \rightarrow T_1$), através de excitação óptica ou recombinação do par elétron-buraco, por exemplo, os caminhos para a dissipação de energia podem ser classificados em duas categorias principais, transições radiativas e transições não-radiativas. No caso de transições radiativas, a molécula excitada passa do estado excitado para o estado fundamental através da emissão de um fóton. Há dois processos de transições radiativas: (a) fluorescência (F), que resulta de uma rápida transição radiativa ($\sim$ ns) entre estados de mesma multiplicidade, tipicamente a transição $S_1 \rightarrow S_0$; e (b) fosforescência (P), que é o resultado da transição entre estados de diferente multiplicidade, tipicamente $T_1 \rightarrow S_0$.

As transições não-radiativas ocorrem por meio de três processos principais: (a) relaxação vibracional (VR), que é a relaxação para o menor nível vibracional e envolve a dissipação de energia de uma molécula para moléculas vizinhas, (b) conversão interna (IC) que consiste na transição entre estados isoenergéticos de mesma multiplicidade; e (c) cruzamento inter-sistemas (ISC), que consiste na transição entre estados de diferentes multiplicidade (singleto-triplete). O ISC de S_1 a T_1 é o princípio fundamental para OLEDs fosforescentes (PhOLEDs) através do qual são gerados uma grande quantidade de éxcitons tripletos. A transição não-radiativa entre T_1 e S_1 no entanto, requer a ativação térmica de T_1 para um nível

vibracional isoenergético com S_1 . Nestas transições não-radiativas, a energia do estado excitado é liberada para os modos vibracionais da molécula. A energia de excitação é, portanto, transformada em calor. Deve-se salientar que os processos não-radiativos competem com os processos radiativos (por exemplo, IC de S_1 a S_0 vs. fluorescência ou ISC de T_1 a S_0 vs. fosforescência) na desativação de um estado excitado, e a magnitude relativa das taxas de velocidade determina a contribuição dada por cada caminho.

Figura 7 - Diagrama de Jablonski ilustrando os processos de formação e desativação (radiativa e não-radiativa) dos estados excitados de moléculas.

Fonte: Autoria própria.

Com base na escolha dos materiais emissores, os OLEDs podem ser divididos em duas categorias: fluorescentes e fosforescentes (PhOLEDs). Conforme mencionado anteriormente, existe uma probabilidade de 25% de formar um éxciton singlete e 75% de formar um éxciton tripleto.⁷ No caso de OLEDs fluorescentes, o decaimento de éxcitons tripletos diretamente para o estado fundamental é mecanicamente proibido pelas regras de seleção. Conclui-se, portanto, que, em OLEDs fluorescentes, apenas o decaimento de éxcitons singletos levará à emissão de luz, o que limita a máxima eficiência quântica interna (IQE) deste tipo de dispositivo em 25%. No caso de PhOLEDs, o relaxamento de éxcitons tripletos via emissão de fótons se torna permitido. Os PhOLEDs apresentam um material hospedeiro fluorescente dopado com um complexo organometálico fosforescente contendo um átomo de metal pesado,

como platina ou irídio, no centro da molécula. A presença de um átomo de metal pesado resulta em um forte acoplamento spin-órbita facilitando a transição $T_1 \rightarrow S_0$.^{15,16} As vias de dissipação de éxcitons singletos e tripletos em OLEDs fluorescentes e fosforescentes são mostradas na Figura 8.

Figura 8 - Ilustração das vias de dissipação dos estados excitados singletos e tripletos em OLEDs fluorescentes e fosforescentes.

Fonte: Autoria própria.

A IQE é descrita pela equação (3), e leva em consideração a eficiência na formação de éxcitons (γ), a razão entre a fração total de éxcitons formados que resultam em transições radiativas (η_{ex}) e, o rendimento quântico de fotoluminescência (Φ_p ou PLQY).¹⁵⁻¹⁷ Em PhOLEDs, η_{ex} pode atingir 100%, uma vez que tanto éxcitons singletos como tripletos resultam em transições radiativas.¹⁵⁻¹⁸ O parâmetro γ , consiste na proporção entre elétrons e buracos no dispositivo, e idealmente a concentração de cada uma destas espécies deve ser igual. Este balanço de cargas pode ser obtido através do controle da espessura das camadas orgânicas, bem como através da utilização de camadas bloqueadoras de elétrons e buracos.¹⁷ Já o parâmetro Φ_p ou PLQY está relacionado com o material emissor. Os três parâmetros relacionados com a IQE, tem sido otimizados em PhOLEDs, de modo que este tipo de dispositivo apresenta IQEs próximas a 100%.¹⁵⁻¹⁸ Este é um dos motivos que levam os PhOLEDs a serem atualmente amplamente utilizados pela indústria de OLEDs.

$$IQE = \gamma \cdot \eta_{ex} \cdot \Phi_p \quad \text{Eq. (3)}$$

1.2 Métodos de fabricação de OLEDs

Atualmente a maioria dos *displays* de matriz ativa de OLED (AMOLED) comercialmente disponíveis são fabricados através de métodos de deposição física em fase vapor (PVD) de pequenas moléculas orgânicas utilizando máscaras mecânicas para gravação dos pixels.¹⁹ Estes métodos apresentam alto custo e baixo rendimento devido ao alto desperdício de material depositado nas paredes das câmaras de PVD e nas máscaras mecânicas (somente 20 % do material orgânico introduzido na câmara de PVD é depositado no substrato)²⁰, ao uso de câmaras com alto vácuo, e à necessidade de realizar frequentes processos de limpeza nas máscaras mecânicas para gravação dos pixels. Além disso, a sucessiva introdução e retirada das máscaras mecânicas da câmara de PVD pode resultar na introdução de partículas contaminantes na câmara.¹⁹⁻²² Estas partículas podem gerar defeitos nos AMOLEDs e contribuir para a diminuição do tempo de vida. Outro aspecto negativo está relacionado com a dificuldade e o alto custo de escalonamento dos métodos de PVD devido a utilização de câmaras de alto vácuo ($\sim 10^{-7}$ Torr) de grande área e a utilização de máscaras mecânicas muito grandes que são muito suscetíveis a problemas de tensionamento mecânico e estabilidade dimensional.¹⁹⁻²² A Figura 9 ilustra o método de deposição de PVD por evaporação térmica que é muito utilizado para a deposição das camadas orgânicas dos OLEDs.

Figura 9 - Desenho ilustrativo do método de evaporação térmica.
Fonte: Autoria própria.

Em 2014 a empresa Samsung interrompeu a produção de televisões de OLED devido à grande dificuldade de escalonamento da tecnologia de fabricação de *displays* de OLED de grande área por PVD.²³ Atualmente a única fabricante de painéis de OLED para TVs é a empresa LG que utiliza a tecnologia de OLED branco e filtro de cor (WRGB ou WOLED-CF) desenvolvida pela Kodak. Esta tecnologia é um pouco mais simples em termos de escalonamento do que a proposta da Samsung que consistia na deposição direta de pixels com as cores vermelho, verde e azul (padrão RGB) por métodos de PVD.

As dificuldades de fabricação de OLEDs de grande área por PVD mencionadas nos parágrafos anteriores aliadas ao alto custo dos processos de PVD tem levado ao desenvolvimento de métodos para deposição de materiais orgânicos em solução. Os métodos de deposição de materiais orgânicos em solução mais conhecidos são os de *spin coating* e impressão por jato de tinta (*inkjet printing*).

No método de *spin coating*, ilustrado na Figura 10, o material em solução é depositado no substrato seguido de sua rotação em alta velocidade. A velocidade angular do substrato promove a ejeção da maior parte da solução depositada sobre o substrato deixando um filme fino sobre sua superfície. A espessura do filme obtido depende da velocidade angular, do tempo e de parâmetros relacionados com a solução como a concentração e a viscosidade.²² Este método produz filmes uniformes, porém, não permite a obtenção de padrões ou estruturas. Além disso, a obtenção de sistemas multicamadas requer o emprego de estratégias para evitar a dissolução de camadas sucessivas tais como a modificação dos materiais orgânicos de modo a se obter ligações cruzadas (*cross-linking*) ou o uso de solventes ortogonais.²⁵ Apesar de ser muito simples, a deposição de materiais orgânicos em solução por *spin coating* está limitada a escala laboratorial devido à dificuldade de escalonamento e ao grande desperdício de material.

Figura 10 - Desenho ilustrativo do método de *spin coating*.

Fonte: Autoria própria.

No método de impressão por jato de tinta, a deposição de materiais em solução é feita através de uma impressora especial do tipo jato de tinta. A solução do material orgânico é inserida no reservatório ou cartucho (que deve ser substituído a cada nova solução utilizada) e é depositada somente nas áreas desejadas evitando o desperdício de material. Este método permite a obtenção de estruturas de alta resolução, porém, é bastante complexo. Para se obter filmes com propriedades adequadas para aplicação em dispositivos eletrônicos, é necessário ajustar vários parâmetros relacionados com a formação das gotas como a viscosidade e a tensão superficial da solução, a velocidade de deposição e a temperatura do cartucho.^{24,26,27} A energia de superfície do substrato e tratamentos térmicos pós deposição também são parâmetros importantes na obtenção de filmes de semicondutores orgânicos por impressão por jato de tinta. No caso da utilização para a obtenção de *displays* de OLED, faz-se necessária a criação de estruturas para confinar a tinta e criar os *pixels* RGB. Empresas como Kateeva, Tokyo Electron e Seiko Epson tem se dedicado a desenvolver impressoras jato de tinta para fabricação de AMOLEDs de grande área. A Figura 11 mostra uma impressora jato de tinta para deposição de materiais para OLEDs de grande área desenvolvida pela empresa Kateeva.²⁸ Recentemente a empresa JOLED Inc. (empresa japonesa criada em 2015 através da fusão das divisões de desenvolvimento de *displays* de OLED das empresas Sony e Panasonic) iniciou a comercialização de um monitor de 21,6 polegadas fabricado por impressão jato de tinta.²⁹ O monitor está sendo comercializado pela empresa japonesa EIZO.

Figura 11 - Impressora jato de tinta desenvolvida pela empresa Kateeva para fabricação de OLEDs de grande área.

Fonte: MADIGAN (2014).²⁸

1.3 Blade Coating

Um método de deposição de semicondutores orgânicos em solução bastante simples, porém, não tão conhecido como os métodos anteriormente citados é o método de *blade coating* (ou deposição por lâmina). Este método não depende da utilização de equipamentos caros ou sofisticados e é utilizado nos processos de desenvolvimento e controle de qualidade na indústria de tintas e vernizes e, na deposição de filmes de espessura micrométrica de fotoresistes e filtros de cor na indústria de displays de cristal líquido (LCD).³⁰ Neste método, ilustrado na Figura 12, a solução é colocada sobre o substrato em frente a uma lâmina ajustada a certa altura do substrato. Com a movimentação da lâmina ou do substrato, há a formação de um menisco entre a solução, a lâmina e o substrato. O menisco é arrastado formando um filme fino sobre o substrato. Uma placa de aquecimento promove a remoção do solvente. A espessura final do filme, que pode variar de dezenas de nanômetros a centenas de micrômetros, depende de vários parâmetros tais como, o volume de solução depositado, a concentração da solução, a temperatura, a distância entre a lâmina e o substrato e a velocidade de movimentação da lâmina.³¹⁻³⁴

Figura 12 - Ilustração do método de *blade coating* para deposição de filmes finos.
Fonte: Autoria própria.

O método de *blade coating* também é conhecido como *doctor blade*, *bar coating* (quando a geometria da lâmina utilizada é cilíndrica) ou *knife coating* (quando se utiliza uma lâmina tipo faca). Este método faz parte de um grupo de métodos de deposição nos quais o filme fino é depositado a partir do arraste dos meniscos formados entre o contato da solução e as duas extremidades da lâmina (ou a cabeça de deposição) que corresponde a interface líquido-ar que conecta a lâmina ao substrato, conforme ilustra a Figura 13.³³⁻³⁶ Estes métodos de

deposição têm sido denominados de deposição guiada por menisco (*Meniscus-Guided Coating*, MGC). Outros métodos de MGC são os de *dip coating*, *slot die* e *solution shearing*.^{33,34} O menisco dianteiro impacta no espalhamento da solução no substrato enquanto que o menisco traseiro, de maior importância, tem impacto na uniformidade e espessura do filme fino pois é nesta região que ocorre a formação do filme e pode ocorrer a remoção do solvente e a solidificação do filme.³⁵

Figura 13 - Ilustração da formação de meniscos no método de *blade coating*.
Fonte: Adaptado de DAI (2019).³⁵

Em virtude da direcionalidade intrínseca dos métodos de MGC, estes podem conferir alinhamento molecular e controlar a morfologia dos filmes de semicondutores orgânicos. O controle da morfologia dos filmes finos é fundamental para se otimizar as propriedades de transporte de carga e consequentemente aumentar a eficiência de dispositivos.³⁰⁻³⁴ Esta característica tem atraído grande interesse para aplicação do método de *blade coating* em transistores orgânicos de filme fino (OTFTs)³⁷⁻⁴⁰, células solares orgânicas (OSC)⁴¹⁻⁴⁴ e células solares de perovskitas.^{35,45-47}

Diferentemente do método de *spin coating*, onde mais de 90% de material é desperdiçado, nos métodos de MGC, quase a totalidade da solução de material aplicada sobre a superfície do substrato é utilizada na formação do filme fino.^{33,34} Em geral, as técnicas de deposição de MGC apresentam 2 regimes principais de deposição, o regime evaporativo e o regime de Landau-Levich (LL), conforme ilustra a Figura 14.³⁵ Estes regimes de deposição influenciam a morfologia final do filme fino e são caracterizados pela velocidade de deposição. Para baixas velocidades de deposição, tem-se o regime evaporativo, no qual a evaporação do solvente ocorre durante a deposição e formação do filme fino sólido. Neste regime de deposição, a formação do filme fino é diretamente influenciada pelo menisco, pelas forças de cisalhamento e pelo fluxo dos fluídos. Este regime evaporativo caracteriza-se pela diminuição da espessura do filme em função do aumento da velocidade de deposição, uma vez que em

velocidades mais altas há menor evaporação do solvente e consequentemente uma menor quantidade de material sólido fica retida no filme resultando em um filme fino seco de menor espessura. Com o aumento da velocidade de deposição, o regime de deposição aproxima-se do regime clássico de Landau-Levich (LL). Para altas velocidades de deposição, um filme líquido é formado e posteriormente ocorre a evaporação do solvente, observando-se então o aumento da espessura do filme fino seco em função do aumento da velocidade. Neste regime de deposição, há domínio das forças viscosas de modo que com o aumento da velocidade de deposição, uma menor quantidade de solução é arrastada pelo menisco ficando retida no substrato e resultando em um filme de maior espessura. Estes regimes de deposição foram observados pela primeira vez para filmes de fosfolipídios⁴⁸, mas o mesmo comportamento foi observado mais recentemente para filmes de peroviskitas, conforme ilustra a Figura 14(c).^{35,49}

(a) Regime Evaporativo

(b) Regime de Landau-Levich

(c)

Figura 14 - Ilustração dos regimes de deposição evaporativo (a) e regime de Landau-Levich (b). (c) Gráfico da variação de espessura do filme de peroviskita em função da velocidade de deposição para os diferentes regimes de deposição.³⁵

Fonte: Adaptado de DAI (2019).

O método de *slot die* é um método similar ao de *blade coating* porém neste caso há o fornecimento constante de solução por meio de uma fenda na lâmina ou cabeça de *slot die*, conforme ilustra a Figura 15.⁵⁰ A lâmina é posicionada a certa distância do substrato, e então a solução é bombeada através da lâmina por meio de uma bomba de seringa. O mais comum é que a lâmina permaneça fixa enquanto que o substrato é movimentado. Os principais parâmetros que influenciam a espessura do filme fino são a velocidade e a taxa de vazão da solução.^{33,34} Este método apresenta alto rendimento e permite a deposição de soluções em uma ampla faixa de viscosidades, de modo que este método é considerado para aplicações industriais.^{33,34,50}

Figura 15 - Ilustração do método de *slot die* para deposição de filmes finos.

Fonte: Adaptado de PATIDAR (2020).⁵⁰

A grande maioria dos trabalhos publicados na literatura sobre OLEDs com a deposição de uma ou mais camadas orgânicas por *blade coating* utiliza velocidades de deposição acima de 10 mm/s, ou seja, velocidades que compreendem o regime de LL. O primeiro trabalho mostrando a obtenção de dispositivos OLED com as camadas orgânicas depositadas por *blade coating* foi publicado em 2008.⁵¹ Neste trabalho, Tseng e colaboradores apresentaram dispositivos OLED poliméricos (PLEDs) com estrutura simples: ITO/PEDOT:PSS/EML/CsF/Al, onde a camada emissiva (EML) foi depositada por *blade coating* a partir de soluções dos polímeros poli(9,9-di-n-octilfluorenil-2,7-diil) (PFO) e do copolímero poli(*para*-fenileno vinileno) (S-Y) em tolueno. Também foram obtidos dispositivos bicamada com camadas bloqueadora de buracos (HBL) ou bloqueadora de elétrons (EBL). Estas camadas também foram depositadas por *blade coating* e os dispositivos apresentaram as seguintes configurações: ITO/PEDOT:PSS/TFB/PFO/CsF/Al e ITO/PEDOT/PFO/PBD/CsF/Al.⁴⁸ Os dispositivos OLED de estrutura simples com camada

emissiva de PFO e S-Y apresentaram eficiência de 1,7 cd/A e 9 cd/A, respectivamente. Já os dispositivos bicamada com PFO como camada emissiva apresentaram um aumento significativo da eficiência em relação ao dispositivo monocamada. A eficiência foi de 2,9 cd/A e 2,5 cd/A para os dispositivos bicamada com HBL e EBL, respectivamente. Os resultados obtidos para os OLEDs com camadas orgânicas depositadas por *blade coating* foi similar ou superior aos dispositivos obtidos por *spin coating*.⁵¹

OLEDs baseados em pequenas moléculas orgânicas (depositadas por PVD) apresentam melhor desempenho (eficiência e tempo de vida) em comparação com os OLEDs poliméricos. Isto se deve a maior pureza, a maior flexibilidade de *design* molecular e a ausência de variações de distribuição de massa molar das pequenas moléculas.⁵² Além disso, os processos de síntese e purificação para obtenção dos polímeros são mais complexos do que para a obtenção das pequenas moléculas, tornando este tipo de material mais caro. Apesar das vantagens das pequenas moléculas orgânicas em relação aos polímeros, sua solubilidade em solventes orgânicos é baixa e a formação de filmes uniformes é difícil devido a fraca interação entre as moléculas. Por isso, somente em 2009 foi publicado um trabalho na literatura com a fabricação de dispositivos OLED multicamadas baseados em pequenas moléculas orgânicas em solução.⁵³ No trabalho de You e colaboradores⁵³, utilizou-se pequenas moléculas com estrutura molecular contendo grupos laterais para garantir sua solubilização em solventes orgânicos e a obtenção de dispositivos multicamadas.⁵³ Foram preparados dispositivos OLED com múltiplas camadas orgânicas com a seguinte configuração: ITO/PEDOT:PSS/HTL/EML/ETL/LiF/Al onde as camadas de HTL, EML e ETL de pequenas moléculas foram depositadas por *blade coating*. Também foram obtidos dispositivos com a mesma configuração, porém com as camadas orgânicas depositadas por evaporação térmica. O desempenho do dispositivo com as camadas orgânicas depositadas por *blade coating* (eficiência máxima = 4,8 cd/A @ 8V e luminância máxima = 3677 cd/m² @ 11,5 V) foi inferior ao dispositivo obtido com as camadas orgânicas depositadas por evaporação térmica (eficiência máxima = 7,4 cd/A @ 4V e luminância máxima = 7054 cd/m² @ 11,5 V) mas mostrou pela primeira vez a viabilidade da obtenção de OLEDs multicamadas de pequenas moléculas depositadas por *blade coating*.⁵³ O desempenho inferior do dispositivo com as camadas orgânicas depositadas por *blade coating* foi associado a diferenças morfológicas destes filmes em relação aos filmes obtidos por evaporação térmica, sendo que alguns filmes obtidos por *blade coating* apresentaram cristalização, baixa uniformidade e co-dissolução de camadas sucessivas.⁵³

Em 2011, Chen e colaboradores mostraram que o sucesso na obtenção de OLEDs multicamadas de pequenas moléculas depositadas por *blade coating* sem qualquer modificação

na estrutura dos materiais semicondutores orgânicos ou o uso de solventes ortogonais poderia estar relacionado com a rápida remoção do solvente.²¹ Na literatura são reportados dois métodos para promover uma rápida remoção do solvente.^{21,52} Estes métodos estão ilustrados na Figura 16. No primeiro método chamado de *blade spin*, o substrato é colocado sobre um equipamento de *spin coating*, a deposição da solução de semicondutor orgânico é realizada por *blade coating* e imediatamente após o término da deposição o equipamento de *spin coating* é ligado e a rotação promove a rápida remoção do solvente. O uso do equipamento de *spin coating* limita a área do substrato e a compatibilidade com o processo contínuo de fabricação por rolos (*roll-to-roll*, R2R).²¹ Outro método reportado na literatura combina o aquecimento inferior por meio de uma placa de aquecimento com o aquecimento superior através de um soprador de ar quente.⁵² As temperaturas da placa de aquecimento e do soprador de ar quente devem ser ajustadas perfeitamente uma vez que, se a temperatura for muito elevada, pode ocorrer o amolecimento da camada inferior tornando-a susceptível a dissolução pelo solvente da camada superior. Uma temperatura muito baixa não promove a rápida remoção do solvente da camada superior permitindo sua ação na dissolução da camada inferior. Os trabalhos publicados na literatura indicam que a faixa de temperatura ideal para placa de aquecimento e o soprador de ar quente é de 70-80 °C.^{21,31,52} Além de evitar a dissolução de camadas sucessivas, o uso combinado das duas fontes de calor mostrou ser importante para garantir a uniformidade das camadas orgânicas.^{21,52}

Figura 16 - Ilustração dos métodos para remoção do solvente de dispositivos multicamadas de semicondutores orgânicos em solução depositados por *blade coating* utilizando: (a) *spin coating* e (b) soprador de ar quente e placa de aquecimento.

Fonte: Adaptado de CHEN (2011) e CHANG (2012).^{21,52}

Embora alguns estudos tenham mostrado que a eficiência dos dispositivos OLED de pequenas moléculas depositadas por *blade coating* é comparável com a de dispositivos preparados com os mesmos materiais depositados por evaporação térmica, um estudo indicou que a utilização da placa de aquecimento combinada com o soprador de ar quente não é suficiente para garantir a integridade das camadas sucessivas sendo necessário utilizar a abordagem de solventes ortogonais.⁵⁴ Um outro estudo mostrou que o limite mínimo de espessura das camadas orgânicas para garantir a integridade das interfaces entre as camadas é de aproximadamente 15 nm.⁵⁵

Com a utilização de duas fontes de calor durante o processo de *blade coating* alguns trabalhos foram publicados apresentando dispositivos OLED multicamadas de maior área, uma vez que a combinação das duas fontes de calor resulta em otimização da uniformidade dos filmes depositados.^{31,56} Chang e colaboradores apresentaram OLEDs fosforescentes com área de emissão de 2 cm x 3 cm, onde as camadas de HTL, EML e ETL depositadas por *blade coating* utilizando a combinação de uma placa de aquecimento e um soprador de ar quente para

garantir a rápida remoção do solvente.³¹ Para a EML, foram investigados cinco tipos de pequenas moléculas orgânicas como hospedeiros para o dopante emissor em PhOLEDs. Também foram obtidos dispositivos com as camadas orgânicas depositadas por evaporação térmica para comparação, sendo que a eficiência dos OLEDs preparados por cada método apresentou forte relação com a estrutura molecular do material orgânico, que impactou a morfologia dos filmes finos obtidos por cada método.³¹

Um dos poucos trabalhos que apresenta dados do tempo de vida de eletroluminescência de OLEDs com as camadas orgânicas depositadas por *blade coating* mostra a obtenção de PhOLEDs de área ativa de 0,04 cm² com as camadas orgânicas depositadas por *blade coating* utilizando duas fontes de energia térmica (placa de aquecimento e soprador de ar quente). Foram investigados OLEDs com 3 diferentes tipos de estruturas, uma configuração convencional com HTL, EML e ETL, uma somente com HTL e EML e uma configuração simplificada onde as camadas de HTL e ETL foram misturadas a EML. Os dispositivos com estrutura simplificada apresentaram um aumento no tempo de vida de eletroluminescência (LT50) de 0,5h para 50h. O emprego de uma estrutura simplificada promoveu uma melhora no balanço das cargas, movendo a zona de recombinação para o centro da camada emissiva, resultando em uma melhora expressiva do tempo de vida de eletroluminescência dos dispositivos.⁵⁵

Além das vantagens já mencionadas anteriormente, o método de *blade coating* também permite a gravação de padrões conforme ilustra a Figura 17.⁴⁰ Através da modificação da energia de superfície do substrato (*Surface Energy Patterning*, SEP), os eletrodos de fonte e dreno e as camadas de semicondutores orgânicos de dispositivos OTFTs foram depositadas por *blade coating* em substratos flexíveis. Com a técnica de SEP, promove-se a alteração da energia de superfície de determinadas áreas do substrato de modo a confinar a deposição da solução de material orgânico nas áreas desejadas. A primeira etapa consiste na deposição de uma solução hidrofóbica de monocamada automontada no substrato plástico 17(a). Em seguida, o substrato é submetido a um tratamento de plasma de oxigênio utilizando uma máscara mecânica para proteger algumas regiões do substrato da exposição ao tratamento com plasma 17(b). As regiões expostas ao tratamento de plasma de oxigênio tornam-se hidrofílicas enquanto que as regiões não expostas e que apresentam a monocamada automontada permanecem hidrofóbicas. A solução de PEDOT:PSS (diluída em água) é então seletivamente depositada por *blade coating* somente nas regiões hidrofílicas 17(c). Por fim, realiza-se um tratamento térmico para remoção do solvente obtendo-se então os eletrodos de fonte e dreno gravados sobre substratos plástico 17(d).

Figura 17 - Ilustração do método de modificação da energia de superfície do substrato (*Surface Energy Patterning*, SEP) para a gravação dos eletrodos de fonte e dreno em dispositivos OTFTs. A solução de material orgânico foi depositada por *blade coating*.
 Fonte: Adaptado de PIERRE (2014).⁴⁰

Em outro trabalho, a mesma técnica de SEP foi utilizada na deposição simultânea, em uma única etapa de deposição, de duas soluções de polímeros emissivos por *blade coating* para obtenção de OLEDs.⁵⁸ A Figura 18, ilustra o processo realizado para a deposição das soluções de polímeros emissivos verde e vermelho sobre substrato plástico. Assim como no exemplo anterior, a etapa inicial consiste na deposição de uma solução hidrofóbica de monocamada automontada no substrato plástico modificando sua energia de superfície. Em seguida, aplicou-se uma fita *kapton* nas áreas do substrato onde não se deseja remover a monocamada automontada (áreas amarelas). O substrato foi submetido a um tratamento de plasma de oxigênio sendo que as regiões expostas ao tratamento de plasma de oxigênio tornaram-se hidrofílicas enquanto que as regiões não expostas e protegidas pela fita *kapton* permaneceram hidrofóbicas. As soluções de cada um dos polímeros emissivos foram aplicadas sobre o substrato e depositadas simultaneamente por *blade coating* nas regiões hidrofílicas, conforme ilustra a Figura 18.

Figura 18 - Ilustração da deposição simultânea, em uma única etapa de deposição, de duas soluções de polímeros emissivos verde e vermelho por *blade coating* para obtenção de OLEDs. As regiões para deposição de cada uma das soluções foram delimitadas através do método de modificação da energia de superfície do substrato (SEP).

Fonte: Adaptado de HAN (2017).⁵⁸

Conforme já mencionado, além da simplicidade, o método de *blade coating* apresenta outras vantagens como o baixo custo, a possibilidade de deposição de diferentes tipos de semicondutores orgânicos (tanto polímeros como pequenas moléculas), a deposição de múltiplas camadas de semicondutores orgânicos em solução com solventes similares sem necessidade de qualquer abordagem para evitar a dissolução de camadas sucessivas, o uso de quase 100 % de material, a possibilidade de obtenção de dispositivos de grande área e a compatibilidade com o processo contínuo de fabricação R2R. A Tabela 1 apresenta um resumo das principais características dos métodos de deposição de semicondutores orgânicos em solução abordados neste texto. O método de *blade coating* apresenta a maioria dos requisitos para a fabricação de dispositivos eletrônicos orgânicos multicamadas a partir de semicondutores orgânicos em solução em larga escala e com baixo custo.

Tabela 1 - Resumo das principais características de alguns métodos de deposição de semicondutores orgânicos em solução para fabricação de dispositivos eletrônicos orgânicos.

	Métodos de deposição de semicondutores orgânicos em solução		
	<i>Spin Coating</i>	<i>Inkjet Printing</i>	<i>Blade Coating</i>
Volume de solução	Alto	Baixo	Baixo
Preparação da solução	Fácil	Difícil	Fácil
Velocidade	Rápido	Lento	Rápido
Gravação de padrões	Não	Sim	Sim
Multicamadas*	Não	Não	Sim
Alinhamento molecular	Não	Não	Sim
Custo do equipamento	Baixo	Alto	Baixo
Compatibilidade com processo R2R	Não	Sim	Sim

*Obtenção de multicamadas sem o emprego de abordagens para se evitar a dissolução de camadas sucessivas como a modificação estrutural do semicondutor orgânico ou o uso de solventes ortogonais.

Fonte: Autoria própria.

A técnica de deposição de filmes finos por *blade coating* está emergindo rapidamente e, portanto, torna-se importante comparar as características dos filmes e dispositivos orgânicos feitos por essa técnica com os feitos por *spin coating*. Esta comparação é importante porque o método de deposição pode influenciar fortemente a morfologia do filme fino e consequentemente, a eficiência e o tempo de vida dos dispositivos. Filmes finos de pequenas moléculas orgânicas depositadas por *spin coating* apresentam menor densidade, estabilidade térmica reduzida e morfologia mais amorfa do que aqueles depositados por evaporação térmica a vácuo.^{20,59,60} Tem-se demonstrado que essas diferenças resultam em consequências importantes na eficiência de dispositivos OLED e no tempo de vida de eletroluminescência.^{20,61-65}

Com relação a técnica de *spin coating* versus *blade coating*, pode-se esperar que diferenças na cinética de remoção do solvente e forças de espalhamento influenciem a morfologia do filme. As duas técnicas diferem, particularmente no que diz respeito ao tempo de remoção do solvente. Isto é, na técnica de *blade coating* o processo de remoção do solvente é muito mais lento que na técnica de *spin coating*. De fato, um estudo recente de OSCs de polímero revelou que as diferenças na cinética de remoção do solvente (e, portanto, na

morfologia do filme) dos dois métodos se traduzem em brechas substanciais no desempenho do dispositivo, reprodutibilidade e estabilidade a longo prazo para dispositivos onde as camadas orgânicas foram depositadas por *blade coating* em comparação com dispositivos feitos por *spin coating*.⁴¹ Portanto, é fundamental elucidar a influência do método de deposição nas propriedades morfológicas de filmes finos orgânicos e examinar seu possível efeito na eficiência e no tempo de vida dos OLEDs.

2 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho consistiu no desenvolvimento da tecnologia de fabricação de diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs) baseados em semicondutores orgânicos em solução depositados pelo método de *blade coating*. Para atingir tal objetivo foram definidos os seguintes objetivos específicos:

- Desenvolvimento de sistemas automatizados de deposição de filmes finos por *blade coating* com características e funcionalidades adequadas para utilização na deposição de materiais semicondutores orgânicos em solução;
- Validação dos sistemas de deposição de filmes finos por *blade coating* através da deposição de diferentes materiais comumente utilizados como camada injetora de buracos (HIL), camada transportadora de buracos (HTL) e camada emissiva (EML) em dispositivos OLED;
- Avaliação da influência dos métodos de deposição (*blade coating* versus *spin coating*) nas propriedades morfológicas de filmes finos de materiais semicondutores orgânicos, examinando seu possível efeito na eficiência e no tempo de vida de dispositivos OLED.

3 METODOLOGIA

Neste capítulo serão descritos os equipamentos e processos envolvidos na fabricação dos sistemas automatizados de deposição de filmes finos por *blade coating*, bem como a metodologia empregada na obtenção e caracterização dos filmes finos e dispositivos OLED.

3.1 Desenvolvimento de sistemas automatizados de deposição de filmes finos por *blade coating*

Um dos objetivos deste trabalho de doutorado consistiu no desenvolvimento de sistemas automatizados de deposição de filmes finos por *blade coating*. No início deste trabalho, foram identificadas algumas empresas no exterior fabricantes de equipamentos de *blade coating* tais como as empresas *Zehntner* (Suíça) e *Erichsen* (Alemanha). A principal aplicação dos equipamentos comercializados por estas empresas é no desenvolvimento e controle de qualidade de tintas e vernizes. Mas, estes equipamentos também tem sido utilizados por alguns grupos de pesquisa na área de eletrônica orgânica para a deposição de filmes finos de semicondutores orgânicos em solução.^{40,58} O custo elevado dos equipamentos comercializados pelas empresas mencionadas anteriormente (~R\$ 50.000,00) foi a principal motivação para o desenvolvimento dos sistemas automatizados de deposição de filmes finos. Além disso, o desenvolvimento de um sistema de *blade coating* customizado nos permitiu adicionar funcionalidades que são importantes na área de eletrônica orgânica. Podemos citar o emprego de duas fontes de energia térmica, fundamental para a obtenção de múltiplas camadas de materiais orgânicos e também garantir uniformidade adequada em grandes áreas, além de um sistema com dimensões compactas compatível com a utilização em ambiente inerte de uma *glove box*.

Inicialmente foram listadas as especificações iniciais dos sistemas automatizados de *blade coating*. Algumas especificações, como por exemplo os limites de velocidade e as faixas de temperatura das fontes de energia térmica, foram definidas com base em levantamento bibliográfico de trabalhos publicados na literatura científica. A seguir são apresentadas as especificações iniciais dos sistemas de *blade coating*:

- Dimensões dos sistemas: um sistema com dimensões máximas compatíveis com a antecâmara grande da *glove-box* MBraun (diâmetro: 390 ± 50 mm, comprimento: 600 ± 50 mm) e um sistema com dimensões máximas compatíveis com a antecâmara pequena da *glove-box* MBraun (diâmetro: 150 ± 50 mm, comprimento: 400 ± 50 mm);

- Material para confecção da base do equipamento resistente a solventes orgânicos e de fácil limpeza;
- Velocidade ajustável de 0 até 100 mm/s com incrementos mínimos de 5 mm/s;
- Temperatura das fontes de energia térmica variando da temperatura ambiente até 150 °C;
- Sistemas de segurança do equipamento: chave de proteção (*switch*), fusíveis, aterramento, isolamento térmica, isolamento elétrica, etc.
- Sistema de lâmina com possibilidade de fácil substituição e ajuste de altura das lâminas;
- Lâminas de diferentes geometrias (cilíndrica e tipo faca) confeccionadas em material inerte a solventes orgânicos e de fácil limpeza;
- Dimensões máximas dos substratos: até 120 x 120 mm.

A partir destas especificações foram projetados 2 sistemas de *blade coating*: um sistema automatizado com duas fontes de energia térmica e um sistema automatizado compacto cuja finalidade principal é a utilização em ambiente inerte de *glove-box*.

3.2 Desenvolvimento de filmes finos de materiais semicondutores orgânicos e dispositivos OLED

Para validar os sistemas de *blade coating* e investigar a influência dos métodos de deposição nas propriedades morfológicas de filmes finos de semicondutores orgânicos, bem como examinar seu possível efeito na eficiência e no tempo de vida de dispositivos OLED, foram investigados diferentes materiais comumente utilizados como HIL, HTL e EML em dispositivos PhOLED em solução. A justificativa técnica da escolha destes materiais será apresentada na seção de Resultados e Discussão (seção 4). As estruturas dos dispositivos, espessuras de cada camada, tipo de solvente e concentração de dopantes foram definidas com base em estudos prévios realizados pelo grupo do Prof. Hany Aziz da Universidade de Waterloo, onde esta parte do trabalho foi realizada.⁶¹⁻⁶⁴ Uma lista de todos os materiais utilizados encontra-se na Tabela 2.

Os parâmetros de deposição associados ao método de *blade coating* (temperatura da placa de aquecimento, tipo de lâmina, velocidade, distância lâmina-substrato e volume de solução) foram definidos com base nas macro-etapas de processo descritas na Tabela 3. A

seguir são apresentados mais detalhes sobre a metodologia utilizada na obtenção dos filmes finos e dos dispositivos OLED.

Tabela 2 - Lista dos materiais utilizados na confecção de filmes finos e dispositivos OLED obtidos neste trabalho.

Material	Função no OLED
MoO₃ Óxido de molibdênio (<i>Sigma Aldrich</i>)	Camada injetora de buracos (HIL)
((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O) Heptamolibidato de amônio tetrahidratado (<i>Sigma Aldrich</i>), (precursor utilizado na obtenção de MoO ₃ por <i>blade coating</i>)	Camada injetora de buracos (HIL)
PEDOT:PSS Poli(3,4-etilenodioxítiofeno)-poli(estirenosulfonato) (<i>Sigma Aldrich</i> , 2,8 wt % em H ₂ O, grade de baixa condutividade)	Camada injetora de buracos (HIL)
CBP 4,4'-bis(N-carbazol)-1,1'-bifenil (<i>Shanghai Han Feng Chemical Co.</i>)	Camada transportadora de buracos (HTL) e material hospedeiro para o dopante emissor
Ir(ppy)₃ Tris(2-fenilpiridina) irídio (III) (<i>Luminescence Technology Corp.</i>)	Dopante emissor
C545T 2,3,6,7-tetrahidro-1,1,7,7,-tetrametil-1H,5H,11H-10-(2-benzothiazolil)quinolizino[9,9a,1gh]cumarin (<i>Luminescence Technology Corp.</i>)	Dopante emissor
TPBi (2,2,2''-(1,3,5-benzinetriil)-tris(1-fenil-1-H benzimidazol) (<i>Shanghai Han Feng Chemical Co.</i>)	Camada transportadora de elétrons (ETL)
LiF Fluoreto de lítio (<i>Sigma Aldrich</i>)	Camada injetora de elétrons
Al Alumínio (<i>Angstrom Engineering</i>)	Catodo metálico

Fonte: Autoria própria.

Tabela 3 - Macro-etapas de processo utilizadas para definição dos parâmetros de deposição associados ao método de *blade coating*.

Etapa	Descrição	Observações
1 - Parâmetros pré-definidos	Materiais, solventes e espessura de cada camada.	Estes parâmetros foram definidos com base em estudos prévios realizados pelo grupo do Prof. Hany Aziz da Universidade de Waterloo, onde esta parte do trabalho foi realizada. ⁶¹⁻⁶⁴
2 - Definição da temperatura da placa de aquecimento	Parâmetro definido com base na temperatura de transição vítrea (T _g) dos materiais ou nos pontos de ebulição dos solventes utilizados para preparar as soluções.	
3 - Definição do tipo de lâmina	Observação da formação ou não de menisco entre a solução e a lâmina.	A lâmina tipo faca em ângulo de 75° não possibilitou a formação de menisco com nenhuma das soluções investigadas neste trabalho.
4 - Testes de deposição	Para cada tipo de lâmina é definida a mínima distância entre o substrato e a lâmina e o menor volume de solução que resulta no melhor recobrimento da solução sobre o substrato, ou seja, em filmes finos com distribuição de coloração uniforme (inspeção visual).	
5 - Ajuste de velocidade de deposição	Variação da velocidade de deposição (5-25 mm/s). Inspeção visual dos filmes.	Para velocidades inferiores a 15 mm/s não foram obtidos filmes com distribuição de coloração uniforme.
6 - Variação da distância entre o substrato e a lâmina e, volume de solução	Análise de espessura dos filmes com distribuição de coloração uniforme.	

Fonte: Autoria própria.

3.2.1 Filmes Finos

Filmes finos de PEDOT:PSS foram preparados a partir de sua dispersão aquosa diluída em 2-propanol na proporção de 1:3 (v:v) (*blade coating*) e 1:5 (v:v) (*spin coating*). A partir destas soluções com diferentes proporções foi possível obter filmes finos com a espessura de aproximadamente 25 nm utilizando ambos os métodos de deposição. As soluções foram filtradas com filtro seringa com membrana de fluoreto de polivinidileno, PVDF (Millipore) de 0,45 µm de poro. Estas soluções foram depositadas em substratos de vidro recobertos com óxido

de índio e estanho (vidro-ITO, Kintec) previamente fotogravados e limpos (sucessivos banhos de ultrassom de detergente Micro 90, água deionizada, acetona e isopropanol). Os substratos apresentam dimensões de 2,54 x 2,54 cm e resistência da folha de 20 Ω /sq. As soluções foram depositadas por *spin coating* e *blade coating* (utilizando o sistema compacto) em atmosfera ambiente, de acordo com os parâmetros experimentais descritos na Tabela 4.

Tabela 4 – Parâmetros experimentais utilizados na deposição dos filmes finos de PEDOT:PSS por *spin coating* e *blade coating* (sistema compacto).

Método de Deposição	Parâmetros de Deposição
<i>Spin Coating</i>	Velocidade de rotação: 5000 rpm
	Tempo: 60s
	Volume de solução: 200 μ L
<i>Blade Coating</i>	Distância lâmina-substrato: 100 μ m
	Volume de solução: 13 μ L
	Velocidade de deposição: 20 mm/s
	Tipo de lâmina: cilíndrica
	Temperatura da placa de aquecimento: 110 °C
	Temperatura da base do sistema: 80 °C

Fonte: Autoria própria.

A temperatura da placa de aquecimento sobre a qual o sistema de deposição compacto foi colocado, foi ajustada levando-se em consideração a transferência de calor entre a placa de aquecimento, a base do sistema compacto e o substrato de vidro-ITO. A temperatura ideal observada para a deposição da solução de PEDOT:PSS foi de 80 °C. Deste modo, a temperatura da placa de aquecimento foi ajustada em 110 °C e após aproximadamente 20 minutos observou-se que o substrato de vidro-ITO apresentava a temperatura de 80 °C, podendo-se então iniciar a deposição.

Os filmes finos de PEDOT obtidos por ambos os métodos foram então submetidos a tratamento térmico em placa de aquecimento a 130° C por 1 hora dentro de *glovebox*. Antes da deposição da solução de PEDOT:PSS por *spin coating*, os substratos de vidro-ITO foram submetidos a tratamento com plasma de íons reativos (RIE) de O₂ com potência: 100 W, pressão: 20 mTorr, fluxo de O₂: 20 Sccm e tempo: 5 minutos (Trion Technology Inc.).

Filmes de CBP e de CBP dopados com Ir(ppy)₃ (concentração de dopante = 5% (m/m)) foram depositados em substratos de vidro-ITO por *blade coating*, *spin coating*, e evaporação térmica. Os filmes finos obtidos pelos métodos de deposição em solução foram depositados a

partir de soluções com concentração de 10 mg/ml em tolueno. As soluções foram mantidas sob agitação a 60 °C durante 24h e em seguida foram filtradas com filtro seringa com membrana de politetrafluoretileno, PTFE (Millipore) de 0,45 µm de poro. As soluções foram então depositadas por *spin coating* e *blade coating* (utilizando o sistema com duas fontes de energia térmica) em atmosfera ambiente, de acordo com os parâmetros experimentais descritos na Tabela 5.

Tabela 5 – Parâmetros experimentais utilizados na deposição dos filmes finos de CBP e CBP dopados com Ir(ppy)₃ por *spin coating* e *blade coating* (sistema com duas fontes de energia térmica).

Método de Deposição	Pârametros de Deposição
<i>Spin Coating</i>	Velocidade de rotação: 2000 ou 3000 rpm
	Tempo: 30s
	Volume de solução: 200 µL
<i>Blade Coating</i>	Distância lâmina-substrato: 80 µm
	Volume de solução: 18-20 µL
	Velocidade de deposição: 20 mm/s
	Tipo de lâmina: faca (35°)
	Temperatura da placa de aquecimento: 50 °C

Fonte: Autoria própria.

Após a deposição, os filmes foram transferidos para a *glovebox* para tratamento térmico a 60 °C em placa de aquecimento durante 5 minutos. A T_g do CBP ocorre em 62 °C⁶⁸ e por esse motivo foi estabelecida a temperatura de 60 °C para tratamento térmico dos filmes. Os filmes obtidos por evaporação térmica foram depositados em uma evaporadora EvoVac com 10 fontes de evaporação térmica (Angstrom Engineering) com taxas de deposição de 0,1-2 Å/s (pressão base <5x10⁻⁶ Torr).

Os espectros de fotoluminescência (PL) dos filmes finos foram coletados sob um comprimento de onda de excitação de 330 nm, a partir de uma lâmpada de mercúrio de 200 W equipada com um monocromador Oriel-77720. As medidas de fotoluminescência resolvida no tempo (TrPL) foram realizadas usando um espectrômetro de fotoluminescência (Edinburgh Instruments FL920) equipado com um laser de diodo pulsado de picossegundos com pico de emissão em 375 nm (EPL375). Os comprimentos de onda de excitação e emissão utilizados foram 365 nm e 400 nm, respectivamente. A rugosidade dos filmes finos foi analisada por microscopia de força atômica (AFM) em um microscópio NanoSurf EasyScan2, e as medidas

de espessura foram realizadas em um perfilometro de contato (Dektak 8 stylus). Os valores de espessura reportados correspondem à espessura média de 9 pontos para cada amostra, para um mínimo de 3 amostras.

3.2.2 Dispositivos OLED

A Figura 19(a) apresenta a ilustração da estrutura do substrato de vidro-ITO utilizado para a confecção dos dispositivos OLED. Os substratos com dimensões de 5,08 cm x 5,08 cm foram inicialmente cortados em 4 partes de 2,54 cm x 2,54 cm. Cada uma destas partes apresenta 3 dispositivos com área ativa de 0,04 cm². A cada confecção de dispositivos duas partes foram utilizadas para deposição dos materiais orgânicos por um método e as outras duas partes por outro método, de modo que sempre foram obtidos 6 dispositivos semelhantes (com a mesma estrutura e métodos de deposição) para serem testados.

Para avaliar o efeito dos métodos de deposição na eficiência e no tempo de vida de dispositivos OLED, foram fabricados dispositivos com a seguinte estrutura: vidro-ITO/HIL/HTL/EML/TPBi (40 nm)/LiF (1 nm)/Al (80 nm), onde o ITO e o Al foram usados como ânodo e cátodo, respectivamente. O material TPBi foi usado como ETL e o LiF como EIL. Foram utilizados diferentes materiais nas camadas injetora de buracos (HIL), transportadora de buracos (HTL) e emissiva (EML). Estes foram depositados por *blade coating*, *spin coating* ou evaporação térmica. A Tabela 6 apresenta a lista de materiais investigados para cada camada, o método de deposição e a espessura final do filme fino.

A Figura 19(b) ilustra o sentido de movimentação da lâmina para as deposições por *blade coating* e a Figura 19(c) apresenta uma foto sob iluminação ultravioleta (UV) de dispositivos OLED com a camada emissiva depositada por *blade coating* e *spin coating*.

Tabela 6 - Lista de materiais investigados como camada injetora de buracos (HIL), camada transportadora de buracos (HTL) e camada emissiva (EML) em dispositivos OLED, métodos de deposição e espessuras.

Camada	Material	Método de deposição	Espessura
HIL	PEDOT:PSS	Blade/Spin	25 nm
	MoO ₃	Blade/Evaporação	5-10 nm
HTL	CBP	Blade/Spin/Evaporação	30 nm
EML	CBP:Ir(ppy) ₃	Blade/Spin	35 nm
	CBP:C545T	Blade/Spin	35 nm

Fonte: Autoria própria.

Figura 19 - (a) Ilustração da estrutura do substrato de vidro-ITO utilizado para a confecção dos dispositivos OLED. (b) Ilustração do sentido de movimentação da lâmina para deposições por *blade coating* e (c) foto sob iluminação UV de dispositivos OLED com a camada emissiva depositada por *blade coating* e *spin coating*.

Fonte: Autoria própria.

A preparação das camadas de PEDOT:PSS, CBP e CBP:Ir(ppy)₃ foram realizadas de acordo com o procedimento descrito anteriormente (seção 3.2.1). A camada HIL de MoO₃ foi depositada por evaporação térmica ou *blade coating*. Para a deposição por *blade coating* utilizou-se uma solução de 0,1g do precursor de heptamolibidato de amônio tetrahidratado ((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O) em 10 mL de água deionizada (DI).⁶⁹ Esta solução foi deixada sob agitação em placa de aquecimento a 85 °C por 1 hora. Em seguida foi preparada uma nova solução a partir de 1 mL da solução do precursor, 2 mL de água DI e 0,3 mL de 2-propanol. Esta solução foi filtrada com filtro seringa com membrana de polipropileno (PP, Millipore) com 0,22 µm de poro, e foi utilizada para as deposições por *blade coating* utilizando o sistema com duas fontes de energia térmica (em atmosfera ambiente), conforme os parâmetros apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Parâmetros experimentais utilizados na deposição da camada HIL de MoO₃ por *blade coating* (sistema com duas fontes de energia térmica).

Distância Lâmina-Substrato	80 µm
Volume de solução	14 µL
Velocidade	20 mm/s
Tipo de Lâmina	Faca (35°)
Temperatura da placa de aquecimento	65 °C

Fonte: Autoria própria.

Antes da deposição da solução, os substratos de vidro-ITO foram submetidos a tratamento com plasma RIE de O₂ com potência: 200 W, pressão: 20 mTorr, fluxo de O₂: 20 Sccm e tempo: 5 minutos. Logo após a deposição, o filme foi submetido a tratamento térmico em placa de aquecimento a 150 °C durante 20 minutos para decomposição do precursor e obtenção do filme fino de MoO₃. Os filmes de MoO₃ obtidos por evaporação térmica foram depositados em uma evaporadora EvoVac com taxas de deposição de 0,1-2 Å/s (pressão base <5x10⁻⁶ Torr).

A camada emissiva de CBP com o dopante fosforescente de C545T (concentração de dopante = 5% (m/m)) foi depositada por *blade coating* (utilizando o sistema com duas fontes de energia térmica) e *spin coating* a partir de uma solução com concentração de 10 mg/ml em tolueno, de acordo com os parâmetros experimentais descritos na Tabela 8.

Tabela 8 – Parâmetros experimentais utilizados na deposição dos filmes finos de CBP dopados com C545T por *spin coating* e *blade coating* (sistema com duas fontes de energia térmica).

Método de Deposição	Parâmetros de Deposição
<i>Spin Coating</i>	Velocidade de rotação: 4000 rpm
	Tempo: 30s
	Volume de solução: 190 µL
<i>Blade Coating</i>	Distância lâmina-substrato: 80 µm
	Volume de solução: 15 µL
	Velocidade de deposição: 20 mm/s
	Tipo de lâmina: faca (35°)
	Temperatura da placa de aquecimento: 50 °C

Fonte: Autoria própria.

Os filmes obtidos por evaporação térmica foram depositados em uma evaporadora EvoVac com taxas de deposição de 0,1-2 Å/s (pressão base $<5 \times 10^{-6}$ Torr). As deposições por *spin coating* e *blade coating* foram realizadas em atmosfera ambiente e em seguida os filmes foram transferidos para uma glovebox com atmosfera de N₂ para tratamento térmico em placa de aquecimento a 60 °C por 5 minutos.

Os OLEDs foram caracterizados através de medidas de tensão, corrente e luminância utilizando um analisador de parâmetros Agilent 4155C conectado a um fotodiodo de silício. Um espectrômetro Ocean Optics QE65000 foi usado para medir os espectros de eletroluminescência. Os testes de tempo de vida de eletroluminescência (EL) foram realizados em um equipamento customizado (BoTest Systems GmbH), onde os dispositivos foram submetidos a uma densidade de corrente de 20 mA/cm² enquanto que a tensão de operação e a luminância foram automaticamente medidas periodicamente. Durante a realização de todos os testes de caracterização e tempo de vida, os dispositivos foram mantidos em atmosfera de N₂.

A Figura 20 apresenta o diagrama dos níveis de energia das camadas utilizadas na confecção dos dispositivos OLED deste trabalho.

Figura 20 – Diagrama dos níveis de energia das camadas utilizadas na confecção dos dispositivos OLED deste trabalho.

Fonte: Autoria própria.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Desenvolvimento de sistemas automatizados de deposição de filmes finos por *blade coating*

4.1.1 Sistema automatizado de deposição de filmes finos por *blade coating* com duas fontes de energia térmica

Parte dos resultados apresentados nesta seção foram publicados em: IEEE 2019 34th Symposium on Microelectronics Technology and Devices (SBMicro), Agosto de 2019. DOI: 10.1109/SBMicro.2019.8919343. "Blade Coating System for Organic Electronics", Autores: Viviane N. Hamanaka, Remco J. van Dasselaar, Marcos H. M. O. Hamanaka, Natanael L. Dias, Vinicius L. Pimentel, Maria Cecilia Q. Bazetto, Hany Aziz, Fernando J. Fonseca.

A partir das especificações iniciais definidas foi elaborado o projeto mecânico do sistema de *blade coating* com duas fontes de energia térmica. Esta etapa do projeto contou com a colaboração do engenheiro mecânico da Universidade de Twente (Holanda), Remco J. van Dasselaar, que realizou estágio de conclusão de curso de mestrado no Brasil durante 3 meses e participou ativamente do desenvolvimento do sistema automatizado de *blade coating* com duas fontes de energia térmica. A Figura 21 apresenta o desenho 3D do sistema.

Figura 21 - Desenho 3D do sistema de *blade coating* automatizado com duas fontes de energia térmica.
Fonte: Autoria própria.

A Figura 22 apresenta uma foto do sistema e suas partes principais. A seguir serão apresentados maiores detalhes de algumas partes do sistema.

Figura 22 - Foto do sistema de *blade coating* automatizado com duas fontes de energia térmica desenvolvido e suas partes principais.
Fonte: Autoria própria.

4.1.1.1 Sistema de movimentação da lâmina e controle do sistema de deposição e da lâmpada de infravermelho (IR)

A Figura 23 apresenta fotos com detalhes do controle do sistema de deposição e da lâmpada de IR e do sistema de movimentação da lâmina. O sistema de controle foi desenvolvido em Arduino DUE que gerencia um drive de motor DC (24 V, *Electro-Craft Corporation*) que fornece energia para o motor, controla o incremento ou redução do valor da velocidade, apresenta informações através de um mostrador de LCD e gerencia a abertura e o fechamento do *shutter* da lâmpada de infravermelho. O sistema de movimentação da lâmina apresenta um botão de comando de movimento que pressionado envia um sinal para o programa, que manda pulsos PWM para o motor DC que gira um fuso trapezoidal e movimenta um carrinho apoiado em duas guias de aço inox que possui quatro rolamentos de guia linear. No carrinho é acoplado um braço móvel em alumínio que desloca o sistema móvel de lâmina. A largura dos pulsos PWM variam durante a movimentação do carrinho em decorrência da variação observada no

encoder, que possui 875 pontos de leitura por cada revolução do motor. O sistema inicia a movimentação utilizando um valor de referência de calibração e o valor determinado pelo usuário. Durante a movimentação o sistema corrige a velocidade de acordo com a leitura do *encoder*. O sistema desenvolvido opera em uma faixa de velocidade entre 5 e 100 mm/s com incrementos mínimos de 5 mm/s e erro menor que 10%. Foram avaliados dois tipos de fuso trapezoidal com passo de 8 mm e 2 mm. A Figura 24 apresenta os gráficos da variação da velocidade do sistema em função do tempo para o sistema utilizando o fuso trapezoidal com passo de 8 mm (Figura 24a) e o fuso trapezoidal com passo de 2 mm (Figura 24b). O fuso trapezoidal com passo de 2 mm apresentou maior estabilidade para velocidades até 50 mm/s, conforme ilustra a Figura 22(b), e foi utilizado no sistema. A velocidade é estimada utilizando o método de *Tustin* com a frequência de corte de 0,05 rad/s e o erro observado no processo de calibração inicial do sistema. O esquemático das conexões elétricas encontra-se no apêndice A.

Figura 23 - Fotos mostrando detalhes: (a) do controle do sistema de deposição e da lâmpada de IR e (b) do sistema elétrico de movimentação da lâmina.

Fonte: Autoria própria.

Figura 24 - Variação da velocidade do sistema em função do tempo para o sistema utilizando um fuso trapezoidal com passo de 8 mm (a) e um fuso trapezoidal com passo de 2 mm (b). Valores de velocidade medidos diretamente no eixo de movimentação utilizando um tacômetro digital.

Fonte: Autoria própria.

4.1.1.2 Placa de aquecimento

A placa de aquecimento com temperatura até 150 °C foi desenvolvida com fita de aquecimento em ziguezague isolados por folhas de mica. Na parte de cima foi colocada uma placa de alumínio com espessura de 1 cm com a finalidade de uniformizar a temperatura. Esta placa apresenta um furo na parte central para acomodar um termopar do tipo K que é conectado com o controlador proporcional integral derivativo (PID) de temperatura (West P6100). O PID controla um relé de estado sólido que liga e desliga a placa de aquecimento de modo que

mantenha a temperatura que foi ajustada. Foram utilizados espaçadores de madeira Celeron entre a placa de aquecimento e a base do sistema de modo a minimizar a transferência de calor para a base do sistema. A Figura 25 apresenta fotos com detalhes da placa de aquecimento, do sensor termopar e do controlador de temperatura PID.

Figura 25 - Fotos com detalhes da placa de aquecimento, do sensor termopar e do controlador de temperatura.

Fonte: Autoria própria.

4.1.1.3 Lâmpada de infravermelho (IR)

A estrutura onde é inserida a lâmpada de IR, mostrada na Figura 26, conta com um *shutter* que é acionado por um servo motor de 5V e 0,5 A (MG90S), permitindo a exposição à luz da lâmpada de IR. Foi utilizada uma lâmpada de IR que consiste de uma lâmpada incandescente de filamento de tungstênio da marca Brasfort (E27, 220V, 250W). A potência da lâmpada é ajustada utilizando um *dimmer*. A distância entre a lâmpada e o substrato pode ser ajustada através da haste na qual a estrutura onde a lâmpada é inserida está acoplada. Neste trabalho não foram confeccionados dispositivos OLED com sucessivas camadas de materiais orgânicos depositados a partir de soluções baseadas em solventes orgânicos similares ou compatíveis. A escolha de investigar uma camada de cada vez foi para facilitar a investigação

e a compreensão dos efeitos dos métodos de deposição no desempenho e tempo de vida de EL dos dispositivos. Deste modo, eliminou-se qualquer hipótese de efeitos que poderiam surgir da interação do solvente da camada superior na camada inferior. Deste modo, não foi necessária a utilização da lâmpada de IR. Mesmo assim, a lâmpada de IR foi caracterizada e os resultados dos testes de caracterização são apresentados no Apêndice B.

Figura 26 - Foto com detalhes do sistema de exposição a luz infravermelha.
Fonte: Autoria própria.

4.1.1.4 Lâmina

Conforme visto anteriormente, o menisco responsável pelo arraste da solução e formação do filme fino é obtido pelo contato da solução com a lâmina e o substrato. Deste modo, a geometria da lâmina pode influenciar na formação do menisco e consequentemente na obtenção do filme fino. Trabalhos publicados na literatura científica mostram a utilização de lâminas com diferentes geometrias (cilíndrica, retangular, tipo faca), com fio enrolado (*wire wound bar*) e em ângulos para a deposição de filmes finos a partir de soluções polímeros e pequenas moléculas. Tem se demonstrado a possibilidade de alinhamento molecular principalmente através da utilização de lâminas em ângulo ou com fio enrolado.^{33,70,71}

Neste trabalho, foi desenvolvido um sistema móvel da lâmina (Figura 27) em aço inox que apresenta a possibilidade de troca e utilização de lâminas com 3 geometrias diferentes: uma lâmina com geometria cilíndrica e duas lâminas com geometria tipo faca em ângulo de 35° e 75°. O sistema móvel da lâmina apresenta ainda dois micrômetros (com incremento mínimo de 10 µm) para ajuste da distância entre a lâmina e o substrato.

Figura 27 - Fotos do sistema móvel de lâmina e em destaque desenhos com o perfil das geometrias das lâminas.

Fonte: Autoria própria.

4.1.2 Sistema automatizado compacto de deposição de filmes finos por *blade coating*

Os resultados apresentados nesta seção resultaram em um pedido de patente de invenção com título de: "Sistema mecânico compacto para deposição de filmes finos por lâmina", Inventores: Viviane N. Hamanaka, Marcos H. M. O. Hamanaka, Elcio L. Bermudes, Fernando J. Fonseca. O pedido foi analisado e aprovado pela Agência USP de Inovação (AUSPIN) e está em fase de redação para submissão ao Instituto Nacional da Propriedade Industrial (INPI).

Foi desenvolvido um segundo sistema de deposição de filmes finos por *blade coating* com dimensões compactas que pode ser inserido e utilizado em ambiente inerte de uma *glovebox*. A Figura 28 apresenta uma foto do sistema automatizado compacto e suas partes principais. Este sistema compacto não apresenta base aquecida, mas pode ser colocado sobre placas de aquecimento de diferentes alturas. Para isso, utiliza-se a base roscada de ajuste de altura, que permite o alinhamento da base do sistema a placas de aquecimentos de diferentes

alturas. A base do sistema, onde o substrato é posicionado, foi confeccionada em aço inox com 15 mm de espessura (variação de $\pm 20 \mu\text{m}$). Um motor servo linear (*Actuonics*, modelo L16-R-140-35-6) é acoplado diretamente ao eixo que movimenta toda a parte mecânica que compõem a lâmina com a finalidade de se obter uma maior estabilidade e precisão. Um isolador térmico (*Celeron*) foi colocado entre a base e o sistema de movimentação da lâmina de modo a minimizar a transferência de calor para a lâmina. O controle do sistema foi desenvolvido em Arduino UNO, e apresenta ajuste de velocidade entre 0 e 25 mm/s com incrementos mínimos de 5 mm/s. O sistema apresenta a possibilidade de troca e utilização de lâminas (confeccionadas em aço inox) com 3 geometrias diferentes: uma lâmina com geometria cilíndrica e duas lâminas com geometria tipo faca em ângulo de 35° e 75° . Este sistema apresenta dois micrômetros (com incremento mínimo de $10 \mu\text{m}$) para ajuste da distância entre a lâmina e o substrato. A Figura 29(a) apresenta as dimensões do sistema compacto e as partes que podem ser facilmente removidas para sua inserção dentro da *glovebox MBraun* pela antecâmara de menor volume (Figura 29(b)), desmontando-se os micrômetros e voltando a montá-los dentro da *glovebox*.

Figura 28 - Foto do sistema de *blade coating* automatizado compacto e suas partes principais.
Fonte: Autoria própria.

(a)

(b)

Figura 29 - Fotos do sistema de *blade coating* automatizado compacto ilustrando suas dimensões e partes que podem ser removidas (a) para inserção na *glovebox MBraun* através da antecâmara de menor volume (b).

Fonte: Autoria própria.

A seguir será ilustrado por meio de fotos o funcionamento do sistema mecânico compacto para deposição de filmes finos por lâmina. Inicialmente o sistema mecânico é posicionado sobre uma placa de aquecimento utilizando a base roscada de ajuste de altura do sistema, de modo a alinhar a base do sistema mecânico à placa de aquecimento (como mostrado na Figura 30). Os micrômetros de ajuste da altura da lâmina são ajustados. A temperatura da placa de aquecimento também é ajustada, levando-se em consideração a transferência de calor entre a placa de aquecimento, a base do sistema e o substrato de vidro-ITO. Por exemplo, a temperatura ideal observada para a deposição da dispersão de PEDOT:PSS utilizada neste trabalho foi de 80 °C. Deste modo, a temperatura da placa de aquecimento foi ajustada em 110 °C e após aproximadamente 20 minutos observou-se que o substrato de vidro-ITO apresentava a temperatura de 80 °C, podendo-se então iniciar a deposição. Em seguida, conforme ilustra a Figura 30, o substrato de vidro-ITO é posicionado sobre a base do sistema mecânico. Para isso, foi utilizada uma lâmina de silício como suporte para o substrato facilitando seu posicionamento sob a lâmina e sua remoção ao final do processo de deposição.

Figura 30 – Foto ilustrando o posicionamento do substrato de vidro-ITO sobre lâmina de silício utilizada como suporte para facilitar o posicionamento sob a lâmina e a remoção ao final do processo de deposição.

Fonte: Autoria própria.

A solução do material é então aplicada sobre o substrato de vidro-ITO utilizando uma micropipeta com controle preciso de volume, conforme ilustra a Figura 31.

Figura 31 – Foto ilustrando a aplicação da solução sobre o substrato de vidro-ITO utilizando uma micropipeta.

Fonte: Autoria própria.

O sistema é iniciado através do controlador do sistema com velocidade pré-ajustada, indicado por (a) na Figura 32. O sistema de movimentação da lâmina desloca-se horizontalmente depositando a solução ao longo de todo o substrato, como indicado por (b) na Figura 32.

Figura 32 – Foto ilustrando: (a) o controlador do sistema e (b) o sistema de movimentação da lâmina em funcionamento deslocando-se horizontalmente e promovendo a deposição da solução sobre o substrato.

Fonte: Autoria própria.

Finalmente, a lâmina de silício com o substrato de vidro-ITO com o filme fino do material é então removida, conforme ilustra a Figura 33.

Figura 33 – Substrato de vidro-ITO com o filme fino de material depositado, sobre a lâmina de silício utilizada como suporte.

Fonte: Autoria própria.

4.2 Desenvolvimento de dispositivos OLED

4.2.1 Caracterização eletro-óptica de dispositivos OLED

O desempenho de um OLED é caracterizado principalmente por suas características de corrente, tensão e luminância obtidas através de curvas de densidade de corrente, tensão e luminância (J-V-L), espectros de eletroluminescência, tempo de vida de eletroluminescência (EL) e eficiência quântica externa (EQE). A seção a seguir apresenta uma breve explicação da forma de obtenção destes parâmetros e em seguida são apresentados os resultados obtidos para os dispositivos OLED confeccionados nesta tese.

4.2.1.1 Curvas J-V-L e tempo de vida de eletroluminescência (EL)

Os OLEDs são dispositivos de polarização direta nos quais a corrente flui em apenas uma direção. As características de corrente, tensão e luminância de um OLED são de fundamental importância e influenciam a eficiência e o tempo de vida do dispositivo. A Figura 34 apresenta um exemplo de curvas J-V-L de um dispositivo OLED. A partir destas curvas obtém-se parâmetros importantes na caracterização dos OLEDs tais como a tensão de acionamento e a tensão de operação. A tensão na qual há um aumento repentino de corrente é chamada de tensão de acionamento (“*turn on voltage*”). À medida que a tensão (e a corrente) aumentam, a luminância também aumenta, como mostra a Figura 34. Normalmente, os dados de tensão de operação (“*driving voltage*”) do dispositivo são apresentados para uma densidade de corrente específica (para os dispositivos medidos neste trabalho, a tensão de operação foi medida para a corrente de 20 mA/cm²). A tensão de operação é um parâmetro importante analisado nas medidas de tempo de vida de eletroluminescência (EL) que são realizadas em um determinado valor de corrente constante. Durante a medida do tempo de vida de EL, a luminância diminui de seu valor inicial e a tensão de operação aumenta ao longo tempo, como mostra a Figura 35. Para as medidas de tempo de vida de EL realizadas neste trabalho, a luminância foi normalizada para o valor inicial no tempo zero a 20 mA/cm², e a variação na tensão de operação também foi medida em relação ao valor inicial no tempo zero a 20 mA/cm². O gráfico com os resultados apresenta a luminância normalizada, plotada no eixo y primário e a variação na tensão de operação (ΔV) em relação à tensão de acionamento inicial (tempo zero) plotada no eixo y secundário. O tempo de vida LT50, ilustrado em vermelho na Figura 35, é

definido como o tempo necessário para que a luminância atinja metade de seu valor inicial e pode ser usado para comparar o tempo de vida de EL dos OLEDs.

Figura 34 - Exemplo de curvas J-V-L típicas dos OLEDs obtidos neste trabalho.
Fonte: Autoria própria.

Figura 35 - Exemplo das curvas de caracterização do tempo de vida de EL (luminância normalizada e variação da tensão de operação em função do tempo) de um OLED obtido neste trabalho.
Fonte: Autoria própria.

4.2.1.2 Eficiência quântica externa (EQE)

Um dos parâmetros utilizado para caracterizar a eficiência de dispositivos OLED é a eficiência quântica externa (EQE). A EQE consiste na relação entre o número de fótons emitidos (N_p) e o número de elétrons injetados (N_e) e pode ser descrita pelas equações (4), (5) e (6). Conforme já mencionado na seção 1.1, a IQE em PhOLEDs pode atingir 100 %. Já a EQE, que considera a IQE e a eficiência de extração da luz (η_{out}), apresenta limitações devido à baixa eficiência de extração da luz em OLEDs principalmente devido a reflexões internas nas interfaces ITO/substrato e ITO/camada orgânica. Após muitos avanços, tem-se demonstrado a possibilidade da obtenção de dispositivos OLEDs com EQEs acima de 50%, através da utilização de materiais com baixo índice de refração e materiais emissivos com alinhamento molecular na direção horizontal.^{72,73}

$$EQE = \gamma \cdot \eta_{ex} \cdot \Phi_p \cdot \eta_{out} \quad \text{Eq. (4)}$$

$$EQE = IQE \cdot \eta_{out} \quad \text{Eq. (5)}$$

Para o cálculo experimental da EQE⁷⁴, considera-se as seguintes equações:

$$EQE = \frac{N_p}{N_e} \quad \text{Eq. (6)}$$

N_e está relacionado com a corrente (I_e) que flui em um dispositivo OLED e a carga de um elétron (e) conforme a equação 7:

$$N_e = \frac{I_e}{e} \quad \text{Eq. (7)}$$

N_p pode ser calculado através da equação 8:

$$N_p = \frac{\pi \cdot A}{683 \cdot hc} \cdot \int_{400}^{700} I(\lambda) \cdot \lambda \cdot d\lambda \quad \text{Eq. (8)}$$

A é uma constante que pode ser obtida através da equação 9:

$$A = \frac{L}{\int_{400}^{700} I(\lambda) \cdot K(\lambda) \cdot d\lambda} \quad \text{Eq. (9)}$$

L corresponde a luminância do dispositivo OLED e $I(\lambda)$ corresponde a intensidade relativa de eletroluminescência em cada comprimento de onda. Experimentalmente, os valores de luminância (L) e de $I(\lambda)$ de dispositivos OLED podem ser obtidos utilizando um medidor

de luminância e o espectro de eletroluminescência do dispositivo, respectivamente. $K(\lambda)$ é a função resposta fotópica estabelecida pela Comissão Internacional de Iluminação (*Comission Internationale de l'Éclairage* (CIE)) de 1931, sendo $K(\lambda) = 1$ para o comprimento de onda de 555,17 nm, onde é observada a máxima sensibilidade do olho humano.⁷⁴

4.2.2 Avaliação do efeito dos métodos de deposição na camada injetora de buracos (HIL) de PEDOT:PSS

Parte dos resultados apresentados nesta seção foram publicados em: IEEE 2019 34th Symposium on Microelectronics Technology and Devices (SBMicro), Agosto de 2019. "Blade Coating System for Organic Electronics", Autores: Viviane N. Hamanaka, Remco J. van Dassel, Marcos H. M. O. Hamanaka, Natanael L. Dias, Vinicius L. Pimentel, Maria Cecilia Q. Bazetto, Hany Aziz, Fernando J. Fonseca. DOI: 10.1109/SBMicro.2019.8919343.

Inicialmente foi investigado o efeito dos métodos de deposição (*blade coating* versus *spin coating*) na morfologia de filmes finos de PEDOT:PSS. Este material foi selecionado porque está entre as camadas de injeção e extração de buracos mais utilizadas em dispositivos optoeletrônicos orgânicos depositados em solução, como diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs), células solares orgânicas (OSCs) e transistores orgânicos de filme fino (OTFTs).^{21,75-79} A razão para isso se deve em virtude do PEDOT:PSS ser opticamente transparente e altamente condutor, com condutividades semelhantes aos metais.⁸⁰ O PEDOT:PSS é facilmente sintetizado por polimerização oxidativa do monômero 3,4-etileno-dioxitiofeno (EDT) na presença de ácido poliestireno sulfônico (PSS) na água; com o produto final formando uma micro-dispersão notavelmente estável.^{75,80} As dispersões aquosas de PEDOT:PSS estão disponíveis comercialmente e podem ser depositadas por diferentes métodos de deposição em solução como *spin coating*, *blade coating* e *inkjet printing*.⁸¹ Além disso, filmes de PEDOT:PSS são termicamente estáveis até 200 °C e mecanicamente flexíveis.⁸¹⁻⁸³

A Figura 36 mostra as imagens de microscopia de força atômica (AFM) de filmes PEDOT:PSS depositados por *spin coating* (a) e *blade coating* (b). Ambos os métodos de deposição resultaram em filmes finos com baixa rugosidade, sendo que a rugosidade média quadrática (RMS) foi de $1,14 \pm 0,06$ nm e $2,02 \pm 0,13$ nm para os filmes depositados por *spin coating* e *blade coating*, respectivamente. A maior rugosidade observada para o filme depositado por *blade coating* pode ser atribuída à alta taxa de evaporação do 2-propanol (solvente utilizado para diluir a dispersão de PEDOT:PSS e obter a espessura desejada do filme)

durante o processo de deposição do filme, uma vez que a temperatura da placa de aquecimento foi ajustada para 80 °C e o ponto de ebulição do 2-propanol é 82,5 °C. A espessura média dos filmes foi de $24,1 \pm 4,6$ nm (*blade coating*) e $24,5 \pm 1,3$ nm (*spin coating*).

Figura 36 - Imagens de microscopia de força atômica (AFM) de filmes de PEDOT:PSS depositados em substratos de vidro-ITO através das técnicas de *spin coating* (a) e *blade coating* (b). Área = 10 x 10 μm. Fonte: Autoria própria.

Para investigar o efeito dos métodos de deposição nas propriedades de injeção de buracos do PEDOT:PSS foram confeccionados dispositivos OLED com a seguinte estrutura ilustrada na Figura 37: vidro-ITO/PEDOT: PSS (~25 nm)/CBP (30 nm)/CBP:Ir(ppy)₃ (5%, 15 nm)/TPBi (40 nm)/LiF (1 nm)/Al (80 nm), onde a camada de PEDOT:PSS foi depositada por *blade coating* ou *spin coating* (conforme as condições apresentadas na Tabela 4) e todas as outras camadas foram depositadas por evaporação térmica.

Figura 37 - Estrutura dos dispositivos OLED confeccionados para avaliar o efeito dos métodos de deposição (*spin coating* versus *blade coating*) nas propriedades de injeção de cargas da camada injetora de buracos (HIL) de PEDOT:PSS. As condições de deposição da HIL são apresentadas na Tabela 4. Fonte: Autoria própria.

A Figura 38 apresenta as curvas de densidade de corrente e luminância versus tensão (a) e de eficiência quântica externa (EQE) versus densidade de corrente (b) obtidas para os dispositivos. Na Figura 38(a), observa-se claramente que ambos os dispositivos apresentam desempenho semelhante com baixa corrente de fuga, tensões de operação em torno de 6 V (em 20 mA/cm²) e luminância de aproximadamente 12.000 cd/m² (em 20 mA/cm²). A Figura 38(b) mostra que ambos os dispositivos apresentam EQEs de aproximadamente 17% (a 20 mA/cm²).

Figura 38 - Curvas de: (a) densidade de corrente e luminância em função da tensão e (b) EQE em função da densidade de corrente para OLEDs com a camada de PEDOT:PSS depositada por *spin coating* (vermelho, ■) e *blade coating* (preto, ●).

Fonte: Autoria própria.

A Figura 39 apresenta os espectros de eletroluminescência obtidos para os dispositivos submetidos a uma densidade de corrente constante de 20 mA/cm². Ambos dispositivos apresentaram espectros similares com emissão característica do dopante Ir(ppy)₃ com pico em aproximadamente 510 nm.

Figura 39 - Espectros de eletroluminescência para OLEDs com a camada de PEDOT:PSS depositada por *spin coating* (linha vermelha) e *blade coating* (linha preta).
Fonte: Autoria própria.

A Figura 40 apresenta as curvas referentes aos resultados dos testes de tempo de vida de EL dos dispositivos. O tempo de vida LT50 (definido como o tempo decorrido até a luminância diminuir para metade do seu valor inicial sob corrente constante) para ambos os dispositivos é de aproximadamente 30 minutos. O aumento na tensão de operação dos dispositivos também foi similar. O desempenho e o tempo de vida notavelmente semelhantes dos dispositivos com a HIL depositada por *spin coating* e *blade coating* mostram que, apesar das diferenças na rugosidade dos filmes finos de PEDOT:PSS obtidos pelos diferentes métodos, isto não teve efeito nas propriedades de injeção de buracos do PEDOT:PSS.

Figura 40 - Resultado dos testes de tempo de vida de eletroluminescência (EL) (variação da luminância e da tensão de operação em função do tempo) para os dispositivos acionados em 20 mA/cm² para OLEDs com a camada de PEDOT:PSS depositada por *spin coating* (vermelho, ■) e *blade coating* (preto, ●).

Fonte: Autoria própria.

A baixa estabilidade de dispositivos OLED com HIL de PEDOT:PSS e, estrutura semelhante a utilizada neste estudo, foi recentemente atribuída a degradação da HIL induzida por elétrons.⁶³ Elétrons que não sofreram recombinação difundem até a interface PEDOT:PSS/HTL causando quebra de ligações e a deterioração das propriedades de injeção e transporte de cargas do PEDOT:PSS. Foi demonstrado que essa degradação pode ser minimizada utilizando camadas bloqueadoras de elétrons (EBL) ou estruturas de dispositivos que minimizam o transporte de elétrons para a HIL.⁶³ A estrutura proposta envolveu a utilização de uma HIL dupla de PEDOT:PSS e MoO₃. Onde este último foi depositado por evaporação térmica sobre o filme de PEDOT:PSS previamente depositado por *spin coating*, funcionando assim como EBL. A existência de uma EBL previne que elétrons cheguem até a HIL de PEDOT:PSS. Os dispositivos confeccionados com a HIL dupla apresentam tempo de vida de eletroluminescência 20 vezes superior ao tempo de vida observado para os dispositivos com a HIL somente de PEDOT:PSS.⁶³ O inconveniente da utilização do MoO₃ é que em geral este é depositado por evaporação térmica devido a sua baixa solubilidade.

Embora os resultados dos dispositivos com a HIL de PEDOT:PSS depositada pelos diferentes métodos tenham sido similares, o método de *blade coating* apresenta algumas vantagens em relação ao método de *spin coating*. Conforme descrito na seção 3.2.1, antes da deposição da solução de PEDOT:PSS por *spin coating*, os substratos de vidro-ITO foram submetidos a tratamento com plasma RIE de O₂. A finalidade deste tratamento foi a de alterar a energia de superfície do substrato, melhorando a molhabilidade da solução de PEDOT:PSS e

assim favorecendo a obtenção de filmes uniformes. Esta etapa de processo não é necessária no método de *blade coating*, uma vez que durante a deposição, o substrato encontra-se sobre uma placa de aquecimento e a solução de PEDOT:PSS apresenta molhabilidade adequada para a formação de filmes uniformes. Uma outra vantagem do método de *blade coating* esta relacionada ao volume de solução necessário para a obtenção de filmes. A Figura 41 apresenta fotos que mostram que o volume de solução de PEDOT:PSS necessário para obtenção de filmes de 25 nm de espessura em substratos de vidro-ITO com dimensões de 2,54 cm x 2,54 cm por *blade coating* é de aproximadamente 13 μL , sendo que quase a totalidade deste volume é utilizado na formação do filme fino. Por outro lado, para se obter filmes de PEDOT:PSS de mesma espessura por *spin coating* são necessários aproximadamente 200 μL . Ou seja, um volume de solução aproximadamente 15 vezes maior. Além do maior volume de solução necessário para a deposição por *spin coating*, mais de 90% deste volume é desperdiçado sendo expelido da superfície do filme fino durante a rotação.

Figura 41 - Foto ilustrando o volume de solução de PEDOT:PSS necessário para obter filmes de 25 nm de espessura em substratos de vidro-ITO com dimensões de 2,54 cm x 2,54 cm através da deposição da solução por (a) *blade coating* e (b) *spin coating*.

Fonte: Autoria própria.

4.2.3 Avaliação do impacto da utilização de HIL de MoO_3 na estabilidade dos dispositivos

Tem sido demonstrado que a utilização de MoO_3 como camada injetora de buracos promove uma melhora significativa no tempo de vida de EL de PhOLEDs.⁸³ O problema, porém, dos óxidos de metais de transição como o MoO_3 é que sua solubilidade é extremamente baixa. Por isso, este material tem sido usualmente depositado por evaporação térmica a vácuo.⁸⁴ Alguns trabalhos foram publicados mostrando a obtenção de filmes finos de MoO_3 a partir de

soluções de precursor de heptamolibdato de amônio, para aplicação em células solares, e mais recentemente diodos emissores de luz baseados em *quantum dots* (QD-LEDs).^{69,86-88}

Deste modo, investigamos a utilização de MoO₃ como HIL em dispositivos com a estrutura ilustrada na Figura 42. Não foi possível obter filmes de MoO₃ uniformes por *spin coating* a partir da solução com o precursor, de modo que somente foram avaliadas as HIL de MoO₃ depositadas por *blade coating* e evaporação térmica. As condições de deposição da HIL por *blade coating* foram descritas na Tabela 7.

Figura 42 - Estrutura dos dispositivos OLED confeccionados com a camada injetora de buracos (HIL) de MoO₃. As condições de deposição da HIL por *blade coating* foram descritas na Tabela 7.

Fonte: Autoria própria.

A Figura 43 apresenta as curvas de densidade de corrente versus tensão (J-V) (a) e eficiência quântica externa (EQE) versus densidade de corrente (b) para os dispositivos OLED com a HIL de MoO₃ depositada por evaporação térmica (espessura de ~5 nm) e *blade coating* (espessura de ~10 nm). As curvas J-V mostram que o dispositivo OLED com a HIL de MoO₃ depositada por evaporação térmica apresentou menor corrente de fuga, e tensões de acionamento e operação mais baixas do que o dispositivo com a HIL de MoO₃ depositada por *blade coating*. A diferença de espessura dos filmes de MoO₃ pode justificar as diferenças observadas nas curvas J-V. O dispositivo com a HIL de MoO₃ depositada por *blade coating* apresentou valores mais baixos de EQE (2,0 % em 20 mA/cm²) do que o OLED com a HIL depositada por evaporação térmica (EQE = 6,0% em 20 mA/cm²). Medidas de rugosidade do filme de MoO₃ depositado por *blade coating* foram realizadas por AFM e mostraram que o filme de MoO₃ apresentou rugosidade (RMS) de aproximadamente 5,1 nm enquanto que o filme de MoO₃ depositado por evaporação térmica apresentou rugosidade de aproximadamente 2,9 nm. A maior rugosidade, bem como a diferença de espessura do filme obtido por *blade coating* em relação ao filme obtido por evaporação térmica, pode justificar os menores valores de EQE observados para o dispositivo com a MoO₃ depositada por *blade coating*, uma vez que estas características influenciam propriedades de injeção de cargas da HIL.⁸⁶

Figura 43 - Curvas de: (a) densidade de corrente em função da tensão e (b) EQE em função da densidade de corrente para OLEDs com a camada de HIL de MoO₃ depositada por *blade coating* (azul, ●) e evaporação térmica (verde, ▲).
Fonte: Autoria própria.

Apesar da maior rugosidade observada para o filme de MoO₃ obtido por *blade coating*, os testes de tempo de vida de EL, apresentados na Figura 44, mostraram que o dispositivo obtido apresentou tempo de vida (LT50) de aproximadamente 110 horas, similar ao LT50 observado para o dispositivo com a HIL de MoO₃ depositada por evaporação térmica. A variação da tensão de operação também foi similar para ambos os dispositivos, apresentando um aumento de apenas 1,0 V após 20 horas de acionamento dos dispositivos a 20 mA/cm². Estes resultados

mostram que a utilização da HIL de MoO_3 promove um aumento expressivo no tempo de vida de EL dos dispositivos em relação aos dispositivos com a HIL de PEDOT:PSS. Conforme mencionado na seção 4.2.2, o principal mecanismo de degradação do PEDOT:PSS neste tipo de dispositivo, ocorre devido ao acúmulo de elétrons na HIL. Elétrons que não sofrem recombinação na EML, difundem facilmente até a HIL devido ao favorecimento dos níveis de energia, conforme ilustra a Figura 45. Quando se utiliza o MoO_3 como HIL ao invés do PEDOT:PSS, o MoO_3 age também como EBL devido ao seu nível de energia LUMO, que minimiza o transporte de elétrons para a HIL, e deste modo, observa-se um aumento expressivo no tempo de vida do dispositivo com a HIL de MoO_3 .⁶³

Figura 44 - Resultado dos testes de tempo de vida de eletroluminescência (EL): Variação da luminância (a) e da tensão de operação (b) em função do tempo para dispositivos OLED acionados em 20 mA/cm^2 . Dispositivos com HIL de MoO_3 depositada por *blade coating* (azul, ●), evaporação térmica (verde, ▲) e PEDOT:PSS depositado por *blade coating* (preto, ●).

Fonte: Autoria própria.

Figura 45 - Diagrama dos níveis de energia dos dispositivos com as diferentes camadas injetoras de buracos (HIL): MoO₃ e PEDOT:PSS.

Fonte: Autoria própria.

Os resultados apresentados nesta seção trazem perspectivas interessantes para a utilização de MoO₃ depositado por *blade coating*. Principalmente quando se desejar obter PhOLEDs por métodos de deposição em solução que necessitem um tempo de vida adequado para aplicações comerciais.

4.2.4 Avaliação do efeito dos métodos de deposição nas camadas transportadoras de buracos (HTL) e emissiva (EML)

Parte dos resultados apresentados nesta seção foram publicados em: Org. Electron. 78 (2020) 105509. "Investigating the influence of the solution-processing method on the morphological properties of organic semiconductor films and their impact on OLED performance and lifetime". Autores: Viviane N. Hamanaka, Elizabeth Salsberg, Fernando J. Fonseca e Hany Aziz.

Para investigar o efeito dos métodos de deposição nas camadas HTL e EML, inicialmente foram avaliadas as propriedades morfológicas de filmes finos. As diferenças na morfologia dos filmes têm demonstrado influenciar significativamente as interações intermoleculares e as propriedades de transporte de carga, que por sua vez podem afetar o desempenho e a estabilidade dos OLEDs.^{62,64,65} Medidas de fotoluminescência (PL) são

ferramentas importantes para detectar interações intermoleculares em materiais fotoluminescentes semicondutores orgânicos. Para esta investigação, foi utilizado o material luminescente CBP, que tem sido amplamente utilizado como camada transportadora de buracos. Este material também é utilizado como material hospedeiro para dopantes fosforescentes na camada emissiva em OLEDs fosforescentes devido ao seu alto nível de energia do estado tripleto, suas boas propriedades de transporte de cargas e sua boa solubilidade em solventes orgânicos.^{20,61,89-91} O CBP é frequentemente tratado como um composto modelo para outros derivados de carbazol. Tem sido demonstrada sua utilização como material hospedeiro para dopantes fosforescentes em OLEDs depositados por métodos de deposição em solução com emissão de luz vermelha⁹², verde⁹³, azul⁹⁴ e branca⁹⁵. Outros derivados de carbazol que também tem apresentado bons resultados como camada transportadora de buracos e hospedeiros para dopantes fosforescentes em OLEDs em solução são: tris(4-(9H-carbazol-9-il)fenil)amina (TCTA)⁹⁶, 1-Metilciclopropeno (mCP)⁹⁴ e 2-6-bis[3-(9H-Carbazol-9-il)fenil]piridina (26DczPPy)⁹⁷.

Inicialmente foram comparados os espectros de fotoluminescência (PL) dos filmes de CBP (~ 30 nm de espessura) depositados por *spin coating*, *blade coating* e evaporação térmica, conforme mostra a Figura 46. Todos os espectros de PL apresentaram uma banda de emissão com pico em torno de 390 nm, correspondente a transição singleto S1 → S0 do CBP. Os espectros dos filmes depositados pelos métodos em solução têm uma banda adicional em torno de 500 nm. Esta banda está associada ao aumento da agregação molecular em moléculas de CBP, resultante de interações intermoleculares mais fortes.^{61,64} A ausência dessa banda no espectro do filme depositado por evaporação térmica sugere que este método de deposição resulta em filmes com um maior grau de estabilidade morfológica do que os métodos de deposição em solução, consistente com dados publicados na literatura.^{59,67} A menor estabilidade morfológica dos filmes depositados por métodos em solução foi atribuída à menor densidade de empacotamento molecular e ao maior volume livre, que permite uma reorganização e mobilidade molecular menos restritas.^{59,61,64,67}

Figura 46 - Espectros de fotoluminescência (PL) para os filmes finos de CBP depositados por *blade coating* (linha preta), *spin coating* (linha vermelha) e evaporação térmica (linha verde).
Fonte: Autoria própria.

A Figura 47 apresenta imagens de AFM obtidas para os filmes de CBP depositados por *blade coating* e *spin coating*. Ambos os filmes apresentaram baixa rugosidade sendo que o filme de CBP depositado por *blade coating* apresentou rugosidade ligeiramente menor (RMS = 0,86 nm) do que o filme depositado por *spin coating* (RMS = 1,16 nm).

Figura 47 - Imagens de microscopia de força atômica (AFM) de filmes de CBP depositados em substratos de vidro-ITO-PEDOT:PSS através das técnicas de *blade coating* (a) e *spin coating* (b). Área = 10 x 10 μm.
Fonte: Autoria própria.

Medidas de fotoluminescência resolvida no tempo (TrPL) foram realizadas para os filmes de CBP e são apresentadas na Figura 48(a). Foi reportado na literatura que filmes finos obtidos por evaporação térmica apresentam maior tempo de vida do éxciton do que filmes obtidos por *spin coating*.^{60,66} Este efeito foi atribuído a diferenças morfológicas dos filmes.^{60,64} O mesmo comportamento foi observado aqui, onde o filme de CBP obtido por evaporação térmica apresentou um maior tempo de vida do éxciton do que o filme depositado por *spin coating*. Surpreendentemente, os dados de TrPL também mostram que o tempo de vida do éxciton para o filme depositado por *blade coating* é significativamente maior do que no caso do filme depositado por *spin coating* e é comparável ao tempo de vida do éxciton do filme obtido por evaporação térmica. Também foram realizadas medidas de TrPL para filmes de CBP dopados com Ir(ppy)₃ (~ 35 nm de espessura), conforme mostra a Figura 48(b). Estes apresentaram um comportamento semelhante, mostrando novamente que o filme depositado por *blade coating* apresentou um maior tempo de vida do éxciton do que o filme depositado por *spin coating*.

Éxcitons com tempo de vida mais curto foram previamente associados ao aumento da agregação molecular e/ou formação de espécies supressoras.⁶¹ O aumento das interações intermoleculares, que vem junto com a agregação molecular, fornece caminhos adicionais para uma molécula excitada perder sua energia de maneira não radiativa, levando a uma diminuição no tempo de vida do éxciton e no rendimento quântico. Foi demonstrado que uma maior agregação molecular em moléculas de CBP induzida por *stress* elétrico leva a dispositivos OLED baseados em CBP menos eficientes e com menor tempo de vida de EL.^{61,64,65,98} Esse efeito é mais pronunciado em dispositivos com CBP depositado por *spin coating* do que em dispositivos onde a camada de CBP foi depositada por evaporação térmica.^{61,65} O maior tempo de vida do éxciton observado para o filme obtido por *blade coating* pode sugerir que este método de deposição produz morfologias com menos agregados moleculares e maior uniformidade em relação ao método de *spin coating*. Embora as origens desse comportamento ainda não sejam claras, é possível que a velocidade de remoção do solvente mais lenta, associada ao método de *blade coating*, ofereça às moléculas mais tempo para se organizar e obter arranjos termodinamicamente mais favoráveis, produzindo morfologias com maior homogeneidade e empacotamento molecular mais uniforme.

Figura 48 - Espectros de fotoluminescência resolvida do tempo (TrPL) normalizados para filmes finos de: (a) CBP e (b) CBP:Ir(ppy)₃, depositados por *blade coating* (linha preta), *spin coating* (linha vermelha) e evaporação térmica (linha verde). Os comprimentos de onda de excitação e emissão foram 365 nm e 400 nm, respectivamente.

Fonte: Autoria própria.

A Figura 49 apresenta os espectros de absorção dos filmes de CBP e CBP:Ir(ppy)₃ depositados pelos diferentes métodos. Observa-se que os filmes apresentaram espectros de absorção similares. Isto indica que os filmes apresentaram espessura similar e elimina a possibilidade das diferenças observadas nos espectros de PL e TrPL estarem associadas a diferenças na espessura dos filmes.

Figura 49 - Espectros de absorção de filmes finos CBP (a) e CBP:Ir(ppy)₃ (b) depositados por *blade coating* (linha preta), *spin coating* (linha vermelha) e evaporação térmica (linha verde) em substratos de vidro-ITO-PEDOT:PSS.

Fonte: Autoria própria.

Para aprofundar a investigação, também foram comparados os espectros de eletroluminescência (EL) de OLEDs nos quais camadas de CBP não dopadas, fabricadas pelos três métodos, foram usadas como camada emissiva (EML). A estrutura desses dispositivos, ilustrada na Figura 50, foi: vidro-ITO/PEDOT:PSS (25 nm)/CBP (30 nm)/TPBi (40 nm)/LiF (1 nm)/Al (80 nm), onde a camada de CBP foi depositada por evaporação térmica, *blade coating* e *spin coating*, conforme as condições de deposição apresentadas na Tabela 5.

Figura 50 - Estrutura dos dispositivos OLED confeccionados (segundo as condições de deposição apresentadas na Tabela 5) para avaliar o efeito dos métodos de deposição nos espectros de eletroluminescência de dispositivos OLED com a camada emissiva de CBP não dopada.

Fonte: Autoria própria.

A Figura 51 apresenta os espectros de EL coletados para os OLEDs acionados continuamente em 20 mA/cm^2 . Observa-se que todos os espectros de EL apresentam uma banda de emissão localizada em torno de 500 nm, que é a mesma localização do pico de fotoluminescência observado para os filmes CBP depositados pelos métodos em solução (vide Figura 46). A maior intensidade relativa da banda em 500 nm nos espectros de eletroluminescência do que nos espectros de fotoluminescência ocorre devido ao efeito de armadilhamento de cargas das espécies intermoleculares.^{62,65} Isto lhes permite atuar como centros eficientes de recombinação elétron-buraco, tornando-se mais pronunciados, quando a excitação elétrica é utilizada em vez da excitação óptica para produzir a luminescência.^{62,65} Como afirmado anteriormente, a banda em 500 nm está associada à agregação molecular do CBP e, como mostra a Figura 51, possui uma intensidade de emissão mais alta para os dispositivos onde a camada de CBP foi depositada por métodos em solução. Esta banda também aumenta mais rapidamente para estes dispositivos em comparação com o dispositivo com a camada de CBP depositada por evaporação térmica. O mais interessante é que o dispositivo com a camada de CBP depositada por *spin coating* apresentou o maior aumento na intensidade de emissão da banda de agregação molecular, exibindo um aumento de 33,8% em relação ao seu valor inicial após 60 segundos de *stress* elétrico. Já o dispositivo com a camada de CBP

depositada por *blade coating* apresentou um aumento de apenas 20,3%. Esta observação está de acordo com a conclusão do aumento da agregação molecular no caso filme de CBP depositado por *spin coating* em comparação ao filme depositado por *blade coating*, conforme observado nos dados de TrPL apresentados na Figura 47. Esses resultados também indicam que não há apenas diferenças morfológicas significativas entre os filmes obtidos por *spin coating* e *blade coating*, mas também que a morfologia inicial menos uniforme do filme obtido por *spin coating*, acelera o processo de agregação molecular induzido por *stress* elétrico. Portanto, é bem possível que a morfologia de filme mais uniforme dos filmes depositados por *blade coating* possa levar a diferenças no desempenho e no tempo de vida de EL dos dispositivos OLED com as camadas de HTL e EML depositadas por *blade coating* e *spin coating*.

Figura 51 - Espectros de eletroluminescência (EL) normalizados para dispositivos OLED com a camada de CBP (não-dopado) depositada por *blade coating* (linha preta), *spin coating* (linha vermelha) e evaporação térmica (linha verde). Os espectros foram obtidos a cada 10 segundos durante o acionamento dos dispositivos em 20 mA/cm². A Figura apresenta os espectros no tempo inicial zero (linhas sólidas) e após 60 segundos (linhas tracejadas) e indica o aumento relativo da intensidade da eletroluminescência da banda em 500 nm após 60 segundos.

Fonte: Autoria própria.

Para avançar no entendimento do efeito das diferentes morfologias dos filmes finos nas propriedades de transporte de carga e no desempenho e estabilidade dos dispositivos, primeiro foi investigado como as propriedades de transporte de buracos do CBP foram afetadas pelos diferentes métodos de deposição. Para isso, foram utilizados dispositivos OLED com a

HTL de CBP depositada por *blade coating*, *spin coating* e evaporação térmica, segundo as condições de deposição apresentadas na Tabela 5. A estrutura destes dispositivos está ilustrada na Figura 52: vidro-ITO/PEDOT:PSS (25 nm)/CBP (30 nm)/CBP:Ir(ppy)₃ (5%, 15 nm)/TPBi (40 nm)/LiF (1 nm)/Al (80 nm).

Figura 52 - Estrutura dos dispositivos OLED confeccionados (segundo as condições de deposição apresentadas na Tabela 5) para avaliar o efeito dos métodos de deposição nas propriedades de transporte de carga da camada transportadora de buracos (HTL) de CBP.

Fonte: Autoria própria.

A Figura 53 apresenta as curvas de densidade de corrente versus tensão (J-V) (a) e eficiência quântica externa (EQE) versus densidade de corrente (b) para os dispositivos OLED. As curvas J-V mostram que todos os dispositivos exibem o mesmo perfil e características semelhantes, apesar das diferenças dos métodos de deposição da HTL. As variações nas tensões de acionamento e operação, e corrente de fuga, podem ser atribuídas a pequenas diferenças nas espessuras da HTL. O fato de as características das curvas J-V não serem significativamente afetadas pelas diferenças morfológicas entre os filmes de CBP pode ser atribuído ao fato de que nesses dispositivos o transporte de elétrons (em vez de buracos) é o fator limitante e, portanto, é o que governa as características J-V.⁹⁹ Como resultado, quaisquer pequenas variações na mobilidade de buracos devido às diferenças morfológicas entre as HTLs não alteram significativamente as características J-V. A partir da figura 53(b), pode-se observar que os dispositivos também exibem características de eficiência (EQE) vs J muito semelhantes, com diferenças na EQE limitadas a não mais de 1% em qualquer densidade de corrente. Ainda assim, vale ressaltar que a EQE do dispositivo com a HTL depositada por *blade coating* é um pouco maior do que a EQE do dispositivo com a HTL depositada por *spin coating* e semelhante a EQE do dispositivo com a HTL depositada por evaporação térmica.

Figura 53 - Curvas de: (a) densidade de corrente em função da tensão e (b) EQE em função da densidade de corrente para OLEDs com a camada de HTL de CBP depositada por *spin coating* (vermelho, ■), *blade coating* (preto, ●) e evaporação térmica (verde, ▲).

Fonte: Autoria própria.

A Figura 54 apresenta os resultados dos testes de tempo de vida de EL (variação da luminância (a) e da tensão de operação (b) em função do tempo) para os dispositivos OLED acionados em 20 mA/cm². Observa-se que todos os dispositivos apresentam tempo de vida na mesma ordem de magnitude, indicando que algum fator comum, não relacionado ao método de deposição da HTL, desempenha o papel principal de limitar a estabilidade do dispositivo. O tempo de vida de EL observado para estes dispositivos está de acordo com o tempo de vida normalmente apresentado por dispositivos OLED com HIL de PEDOT:PSS e HTL de CBP, sugerindo novamente que o acúmulo de elétrons na camada de HIL de PEDOT:PSS é o

principal mecanismo de degradação para este tipo de dispositivo, conforme observado anteriormente (seção 4.2.2).⁶³ Apesar de ter a mesma ordem de grandeza, o tempo de vida de EL do dispositivo com a HTL depositada por *spin coating* foi aproximadamente duas vezes menor que o tempo de vida observado para o dispositivo com a HTL depositada por evaporação térmica, o que pode ser atribuído à maior suscetibilidade da morfologia produzida por *spin coating* à danos induzidos por éxcitons.^{61,62,100} O maior tempo de vida de EL do dispositivo com a HTL depositada por *blade coating* em comparação com o dispositivo com a HTL depositada por *spin coating* pode ser atribuído às diferenças entre suas morfologias conforme já mostrado anteriormente. O mesmo comportamento foi observado para a variação da tensão de operação em função do tempo (Figura 54(b)), sendo que o dispositivo com a HTL depositada por evaporação térmica apresentou o menor aumento na tensão de operação, seguido pelo dispositivo com a HTL depositada por *blade coating*. Um maior aumento na tensão de operação indica que progressivamente voltagens mais altas são necessárias para endereçar o dispositivo em uma determinada corrente. Isto indica que as propriedades de injeção e transporte de carga estão sendo deterioradas com o tempo.

Figura 54 - Resultados dos testes de tempo de vida de eletroluminescência (EL): (a) variação da luminância e (b) da tensão de operação em função do tempo, para OLEDs acionados continuamente em 20 mA/cm², com a camada de HTL de CBP depositada por *spin coating* (vermelho, ■), *blade coating* (preto, ●) e evaporação térmica (verde, ▲).

Fonte: Autoria própria.

Para verificar se o efeito das diferentes morfologias, produzidas pelos métodos de *spin coating* e *blade coating*, apresentam um impacto mais significativo na EML do que na HTL, foram preparados dispositivos sem HTL e com a seguinte estrutura, ilustrada na Figura 55: vidro-ITO/PEDOT:PSS (25 nm)/CBP:Ir(ppy)₃ ou CBP:C545T (5%, 35 nm)/TPBi (40 nm)/LiF

(1 nm)/Al (80 nm). Para a EML foi utilizado o CBP como material hospedeiro e dois tipos de dopantes emissores, um fosforescente (Ir(ppy)_3) e, outro fluorescente (C545T). As condições de deposição da EML foram descritas na Tabela 8. A remoção da HTL facilita a investigação e a compreensão dos efeitos dos métodos de deposição no desempenho e tempo de vida de EL dos dispositivos, ao mesmo tempo em que elimina qualquer hipótese de efeitos que poderiam surgir da interação do solvente da EML com a HTL.

Figura 55 - Estrutura dos dispositivos OLED confeccionados para avaliar os efeitos dos métodos de deposição na camada emissiva (EML) de CBP:Ir(ppy)₃ ou CBP:C545T. As condições de deposição da EML foram descritas na Tabela 8.

Fonte: Autoria própria.

A Figura 56 apresenta as curvas de densidade de corrente versus tensão (J-V) (a) e eficiência quântica externa (EQE) versus densidade de corrente (b) para os dispositivos OLED com a EML de CBP:Ir(ppy)₃ depositada pelos diferentes métodos em solução. Ambos dispositivos exibem baixa corrente de fuga, conforme observa-se no gráfico da Figura 56(a) entre 0 e 3V, e tensões de operação em torno de 9V (em 20 mA/cm²). O dispositivo com a EML depositada por *blade coating* apresentou valores mais altos de EQE (8,6% em 20 mA/cm²) do que o OLED com a EML depositada por *spin coating* (EQE = 6,4% em 20 mA/cm²), indicando que a deposição da EML por *blade coating* gera dispositivos mais eficientes. Estes resultados corroboram os resultados de tempo de vida do éxciton observado para os filmes de CPB:Ir(ppy)₃ e que mostraram que o filme depositado por *blade coating* apresentou maior tempo de vida do éxciton em comparação com o filme depositado por *spin coating* (vide Figura 48(b)).

Figura 56 - Curvas de: (a) densidade de corrente em função da tensão e (b) EQE em função da densidade de corrente para OLEDs com a camada emissiva de CBP:Ir(ppy)₃ depositada por *spin coating* (vermelho, ■) e *blade coating* (preto, ●).

Fonte: Autoria própria.

A Figura 57 apresenta os resultados dos testes de tempo de vida de EL (variação da luminância (a) e da tensão de operação (b) em função do tempo) para os dispositivos OLED acionados em 20 mA/cm². Observa-se que o dispositivo com EML de CBP:Ir(ppy)₃ depositada por *blade coating* apresenta um tempo de vida (LT50) um pouco mais longo (~ 14 minutos ou 0,23 horas) do que o dispositivo com a EML depositada por *spin coating*, (~ 8 minutos ou 0,14 horas) sendo que a variação da tensão de operação também é mais pronunciada para este dispositivo. O tempo de vida mais curto observado para estes dispositivos sem HTL em relação aos anteriormente apresentados, sugere novamente que o acúmulo de elétrons na camada de HIL de PEDOT:PSS é o principal mecanismo de degradação para este tipo de

dispositivo, conforme mostra o trabalho de Salsberg (2019)⁶³, que foi comentado na seção 4.2.2 desta tese. Neste caso o efeito é mais pronunciado devido a ausência da HTL.

Figura 57 - Resultados dos testes de tempo de vida de eletroluminescência (EL): (a) variação da luminância e (b) da tensão de acionamento em função do tempo, para OLEDs acionados continuamente em 20 mA/cm^2 , com a camada emissiva de CBP:Ir(ppy)_3 depositada por *spin coating* (vermelho, ■) e *blade coating* (preto, ●).

Fonte: Autoria própria.

Outros dispositivos análogos aos anteriormente testados porém ainda não acionados foram submetidos a uma densidade de corrente constante de 20 mA/cm^2 em atmosfera de nitrogênio, e seus espectros de eletroluminescência foram coletados em diferentes intervalos de tempo. A Figura 58 apresenta os espectros de EL obtidos no tempo zero e após 20 minutos. Como pode ser observado, os dispositivos mostram a emissão característica do dopante Ir(ppy)_3 com pico em 510 nm. A intensidade de emissão deste pico diminui com o tempo para todos os dispositivos, mas em taxas diferentes, dependendo do método de deposição em solução utilizado. Os dispositivos com a EML depositada por *blade coating* apresentaram uma diminuição do pico de EL menos significativa em comparação com o dispositivo com a EML depositada por *spin coating*. O dispositivo com a camada de CBP:Ir(ppy)_3 depositada por *blade coating*, apresentou uma diminuição da intensidade do pico de EL de 52% do seu valor inicial após 20 minutos. Já no dispositivo preparado por *spin coating*, a intensidade do pico de emissão de EL diminuiu 74% do seu valor inicial. Esses resultados mostram novamente que o método de *blade coating* leva a dispositivos OLED com degradação relativamente mais lenta em comparação com os dispositivos com EML de CBP:Ir(ppy)_3 depositada por *spin coating*. Estes resultados concordam com a morfologia com menos agregados moleculares observada para os filmes de CBP e CBP:Ir(ppy)_3 depositados por *blade coating*.

Figura 58 - Espectros de eletroluminescência (EL) para dispositivos OLED com a camada emissiva de CBP:Ir(ppy)₃ depositada por *spin coating* (linha vermelha) e *blade coating* (linha preta). Os espectros foram obtidos a cada minuto durante o acionamento dos dispositivos em 20 mA/cm². A Figura apresenta os espectros no tempo inicial zero (linhas sólidas) e após 20 minutos (linhas tracejadas) e indica a diminuição relativa do pico de eletroluminescência em 510 nm após este tempo.

Fonte: Autoria própria.

A Figura 59 apresenta as curvas de densidade de corrente versus tensão (J-V) (a) e eficiência quântica externa (EQE) versus densidade de corrente (b) para os dispositivos OLED com a EML de CBP:C545T depositada pelos diferentes métodos em solução. Ambos dispositivos apresentaram baixa corrente de fuga e tensões de operação de 9,94 V (*blade coating*) e 8,68 V (*spin coating*). Ambos os dispositivos apresentaram valores de EQE similares. Esses dispositivos também foram acionados em uma densidade de corrente constante de 20 mA/cm² em uma atmosfera de nitrogênio e seus espectros EL foram coletados em diferentes intervalos de tempo, conforme apresenta a Figura 60. Todos os espectros de EL apresentam o pico de emissão característico do dopante emissor C545T em 540 nm. Assim como observado para os dispositivos com a EML de CBP:Ir(ppy)₃, a intensidade de emissão do pico característico do dopante emissor diminui com o tempo para todos os dispositivos, mas em taxas diferentes, dependendo do método de deposição em solução. O dispositivo com a EML depositada por *blade coating* apresentou uma diminuição na intensidade do pico de EL de cerca de 46% em relação ao seu valor inicial após 20 minutos. Já o dispositivo depositado por *spin coating*, apresentou diminuição na intensidade do pico de EL de 58%. Estes resultados mostram novamente que o método de *blade coating* leva a uma degradação da eletroluminescência dos dispositivos mais lenta em comparação com método de *spin coating*.

Figura 59 - Curvas de: (a) densidade de corrente em função da tensão e (b) EQE em função da densidade de corrente para OLEDs com a camada emissiva de CBP:C545T depositada por *spin coating* (vermelho, ■) e *blade coating* (preto, ●).

Fonte: Autoria própria.

Figura 60 - Espectros de eletroluminescência (EL) para dispositivos OLED com a camada emissiva de CBP:C545T depositada por *spin coating* (linha vermelha) e *blade coating* (linha preta). Os espectros foram obtidos a cada minuto durante o acionamento dos dispositivos em 20 mA/cm². A Figura apresenta os espectros no tempo inicial zero (linhas sólidas) e após 20 minutos (linhas tracejadas) e indica a diminuição relativa da intensidade do pico de eletroluminescência em 540 nm após este tempo.

Fonte: Autoria própria.

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

Dois sistemas automatizados de deposição de filmes finos por *blade coating* foram desenvolvidos, um com duas fontes de energia térmica e outro com dimensões compactas. Ambos os sistemas apresentam velocidade ajustável com incrementos de 5 mm/s e a possibilidade de fácil substituição da lâmina, que pode apresentar diferentes geometrias. O sistema com duas fontes de energia térmica apresenta uma placa de aquecimento, sobre a qual é colocado o substrato, e uma lâmpada de infravermelho posicionada acima do substrato. Estas fontes podem operar simultaneamente de modo a promover a rápida remoção do solvente possibilitando a deposição de múltiplas camadas de materiais orgânicos a partir de soluções de mesmo solvente. Além disso, as duas fontes de energia térmica podem contribuir para otimizar a uniformidade de filmes finos obtidos em grande área. O outro sistema de deposição apresenta dimensões compactas e pode ser facilmente inserido e utilizado dentro de ambiente inerte de *glovebox*.

Os sistemas de deposição foram utilizados com sucesso na obtenção de filmes finos de espessura nanométrica (< 40 nm) de diversos materiais semicondutores orgânicos a partir de soluções de polímeros e pequenas moléculas orgânicas. Os sistemas apresentaram baixo nível de vibração e boa estabilidade de velocidade resultando em filmes finos com uniformidade e rugosidade adequada para aplicação em dispositivos OLEDs.

Filmes de PEDOT:PSS de aproximadamente 25 nm de espessura obtidos por *blade coating* e *spin coating* apresentaram boa uniformidade e baixa rugosidade (RMS ~ 1 -2 nm). Dispositivos OLED com HIL de PEDOT:PSS depositada por ambos os métodos apresentaram eficiência e tempo de vida similares. Entretanto, o método de *blade coating* apresentou como vantagens a eliminação da etapa de tratamento de superfície dos substratos de vidro-ITO com plasma RIE de O_2 e a utilização de um volume de solução 15 vezes menor do que o volume necessário para a deposição por *spin coating*. Alternativamente ao uso de PEDOT:PSS, investigou-se a utilização de MoO_3 como HIL. Os OLEDs obtidos com a HIL de MoO_3 depositada por *blade coating* apresentaram tempo de vida (LT50) mais de 200 vezes superior ao tempo de vida observado para os PhOLEDs com a HIL de PEDOT:PSS, com aumento na tensão de operação de apenas 1,0 V após 20 horas de acionamento do dispositivo a 20 mA/cm². Estes resultados foram similares aos observados para os OLEDs com a HIL de MoO_3 obtida por evaporação térmica.

O efeito dos métodos de deposição na HTL foi avaliado através das propriedades morfológicas de filmes finos de CBP. Os espectros de fotoluminescência dos filmes de CBP depositados pelos métodos em solução (*blade coating* e *spin coating*) apresentaram uma banda

em torno de 500 nm associada ao aumento da agregação molecular em moléculas de CBP. Já as análises de fotoluminescência resolvida no tempo mostraram que o tempo de vida do éxciton para o filme de CBP depositado por *blade coating* foi significativamente maior do que o tempo de vida observado para o filme depositado por *spin coating*. Isto sugere que o método de *blade coating* produz morfologias com menos agregados moleculares e maior uniformidade em relação ao método de *spin coating*. Este comportamento pode estar relacionado com a velocidade de remoção do solvente mais lenta, associada ao método de *blade coating*, que oferece às moléculas mais tempo para se organizar e obter arranjos termodinamicamente mais favoráveis, produzindo morfologias com maior homogeneidade e empacotamento molecular mais uniforme. Os espectros de eletroluminescência obtidos para os OLEDs com EML de CBP (não dopado) depositada pelos diferentes métodos também apresentaram a banda de emissão associada à agregação molecular do CBP localizada em torno de 500 nm. Esta banda apresentou intensidade de emissão mais alta para o dispositivo onde a camada de CBP foi depositada por *spin coating*. Esta banda também aumentou mais rapidamente para este dispositivo exibindo um aumento de 33,8% em relação ao seu valor inicial após 60 segundos de *stress* elétrico. Já o dispositivo com a camada de CBP depositada por *blade coating* apresentou um aumento de apenas 20,3%. Estes resultados indicam que não há apenas diferenças morfológicas significativas entre os filmes obtidos por *spin coating* e *blade coating*, mas também que a morfologia inicial menos uniforme do filme obtido por *spin coating* acelera o processo de agregação molecular induzido por *stress* elétrico.

O dispositivo OLED com a EML de CPB:Ir(ppy)₃ depositada por *blade coating* apresentou valores mais altos de EQE (8,6% em 20 mA/cm²) do que o OLED com a EML depositada por *spin coating* (EQE = 6,4% em 20 mA/cm²). Além disso, o dispositivo obtido por *blade coating* apresentou um maior tempo de vida (LT50 ~ 14 minutos) e uma diminuição da intensidade do pico de EL (~510 nm) menos pronunciada (52%) do que o dispositivo com a EML depositada por *spin coating*, que apresentou LT50 ~ 8 minutos e diminuição da intensidade do pico de EL de 74%. Estes resultados concordam com o maior tempo de vida do éxciton observado para o filme de CPB:Ir(ppy)₃ depositado por *blade coating* em comparação com o filme depositado por *spin coating*. Comportamento similar foi observado para dispositivos OLED com EML de CBP:C545T, indicando que o método de *blade coating* leva a dispositivos OLED mais eficientes e com degradação mais lenta em comparação com dispositivos preparados por *spin coating*, resultado associado a morfologia mais uniforme e com menos agregados dos filmes depositados por *blade coating*. Deste modo, os resultados apresentados nesta tese mostram que a técnica de *blade coating* apresenta-se como uma

alternativa promissora na obtenção de dispositivos eletrônicos orgânicos baseados em solução mais eficientes e com maior tempo de vida. Além disso, a técnica de *blade coating* apresenta outras vantagens como a utilização de um baixo volume de solução, a possibilidade de escalonamento para grandes áreas e a possibilidade de gravação de padrões.

O desenvolvimento desta tese resultou na submissão de uma proposta no programa de Pesquisa Inovativa em Pequenas Empresas (PIPE) da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (Fapesp). No projeto PIPE será desenvolvido um novo protótipo de equipamento automatizado de *blade coating* que deverá operar em uma ampla faixa de velocidade permitindo tanto a deposição de materiais onde o controle da morfologia é desejável (baixas velocidades) como a deposição de materiais que podem ser depositados em velocidades mais altas. O desenvolvimento do equipamento e sua futura produção e comercialização permitirá o desenvolvimento nacional de tecnologias de dispositivos eletrônicos muito promissoras, mas que ainda estão em fase inicial de investigação como por exemplo, filmes finos de perovskitas para aplicação em células solares e diodos emissores de luz, inserindo assim o Brasil na vanguarda da tecnologia.

Destacam-se também outras possibilidades oriundas desta tese, tais como, o emprego da técnica de *blade coating* para a deposição de semicondutores orgânicos visando a aplicação em células solares orgânicas e transistores orgânicos de filme fino. O desenvolvimento de HIL de MoO_3 por *blade coating* para utilização em PhOLEDs também se apresenta como uma alternativa promissora ao uso de PEDOT:PSS em dispositivos em solução, uma vez que a utilização de MoO_3 como HIL promove uma melhora significativa no tempo de vida de PhOLEDs. A caracterização dos filmes finos de semicondutores orgânicos por difração de raios-x em pequeno ângulo com incidência rasante (GISAXS) também permitirá um aprofundamento do entendimento do efeito da técnica de *blade coating* na morfologia dos filmes finos. Além disso, destaca-se também o desenvolvimento de simulações computacionais que permitam prever as melhores condições de deposição, como por exemplo, a geometria da lâmina, a distância lâmina-substrato, a concentração e a viscosidade das soluções, otimizando os testes experimentais.

APÊNDICES

A seguir são apresentados alguns documentos complementares gerados no desenvolvimento desta tese. O apêndice A apresenta o esquemático das conexões elétricas do Arduino DUE para o sistema automatizado de deposição de filmes finos por *blade coating* com duas fontes de energia térmica. O apêndice B apresenta os dados experimentais e resultados obtidos na caracterização da lâmpada de infravermelho. O apêndice C apresenta a lista de publicações realizadas a partir dos resultados obtidos nesta tese.

APÊNDICE A – Esquemático das conexões elétricas do Arduino DUE para o sistema automatizado de deposição de filmes finos por *blade coating* com duas fontes de energia térmica

APÊNDICE B – Caracterização da lâmpada de infravermelho

Conforme mencionado anteriormente, a rápida remoção do solvente mostra-se essencial para a deposição de múltiplas camadas de semicondutores orgânicos por *blade coating*. Deste modo, um dos sistemas de *blade coating* desenvolvidos contou com o emprego de duas fontes de calor: uma placa de aquecimento sobre a qual é colocado o substrato e uma lâmpada de IR. Esta lâmpada consiste de uma lâmpada incandescente de filamento de tungstênio (Brasfort E27, 220V, 250W). A potência da lâmpada é ajustada por um *dimmer*. A Figura 1 apresenta a montagem experimental realizada para a caracterização da lâmpada.

Figura 1 - Montagem experimental para a caracterização da lâmpada de infravermelho com o detalhe do *dimmer* para ajuste da potência da lâmpada (posições do seletor: 1, 2, 3, 4 e MAX).
Fonte: Autoria própria.

Visando simular a condição experimental que poderá ser utilizada na etapa de remoção do solvente dos filmes finos de semicondutores orgânicos em solução depositados por *blade coating*, a temperatura de um substrato de vidro colocado sob a lâmpada de IR foi avaliada em função da potência da lâmpada e do tempo. Esta caracterização foi realizada seguindo a montagem experimental ilustrada na Figura 1. Com o auxílio de um termômetro de infravermelho foi monitorada a temperatura do substrato de vidro, colocado sobre uma placa de aquecimento de base cerâmica inicialmente desligada, ao longo do tempo de exposição à radiação infravermelha. Em seguida, a placa de aquecimento foi ligada e ajustada para a temperatura de 80 °C e a caracterização foi novamente realizada.

A potência da lâmpada de infravermelho foi caracterizada para cinco posições pré-determinadas do potenciômetro (seletor) de controle do *dimmer*. A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos.

Tabela 1 - Potência da lâmpada de infravermelho para as diferentes posições do seletor do *dimmer*.

Seletor	Corrente (A)	Tensão (V)	Potência (W)
1	0,59	114,6	67,6
2	0,76	154,0	117,0
3	0,87	182,8	159,0
4	1,0	207,4	207,4
MAX	1,06	216,0	229,0

Fonte: Autoria própria.

A variação da temperatura de um substrato de vidro colocado sob a lâmpada de IR (inicialmente desligada) foi avaliada em função da potência da lâmpada, do tempo e da distância entre o substrato e a lâmpada. As Figuras 2 e 3 apresentam os resultados obtidos sendo que os dados da figura 2 foram obtidos para a distância lâmpada-substrato de 7,5 cm. No caso da Figura 3, a distância foi de 3,5 cm. Os resultados obtidos mostram que independente da potência da lâmpada e da distância lâmpada-substrato há inicialmente um rápido aumento da temperatura do substrato seguido de uma estabilização da temperatura após aproximadamente 3000 segundos (ou 50 minutos). Este comportamento está relacionado com a transferência de calor por irradiação da lâmpada para o substrato. A Tabela 2 apresenta as médias das temperaturas medidas para o substrato após 3000 segundos, aqui denominadas temperaturas de estabilização após 3000 segundos. Foram observadas temperaturas mais elevadas para a menor distância lâmpada-substrato.

Figura 2 - Temperatura do substrato de vidro em função do tempo para diferentes potências da lâmpada de infravermelho. Distância entre o substrato e a lâmpada = 7,5 cm.
Fonte: Autoria própria.

Figura 3 - Temperatura do substrato de vidro em função do tempo para diferentes potências da lâmpada de infravermelho. Distância entre o substrato e a lâmpada = 3,5 cm.
Fonte: Autoria própria.

Tabela 2 - Temperaturas de estabilização após 3000 segundos para diferentes potências da lâmpada de infravermelho. Distâncias lâmpada-substrato de 7,5 e 3,5 cm.

	Seletor (Potência)	Temperatura de estabilização após 3000 segundos (°C)
Distância Lâmpada-Substrato: 7,5 cm	1 (67,6 W)	40
	3 (159,0 W)	57
	4 (207,4 W)	66
	MAX (229,0 W)	103
Distância Lâmpada-Substrato: 3,5 cm	1 (67,6 W)	55
	3 (159,0 W)	84
	4 (207,4 W)	96
	MAX (229,0 W)	106

Fonte: Autoria própria.

Em seguida, avaliou-se a influência do aquecimento prévio da lâmpada de IR na temperatura do substrato. Para isto, a lâmpada foi ligada previamente por 65 minutos na posição do seletor 3 (potência = 159 W) e foi medida a temperatura do substrato de vidro em função do tempo com a placa de aquecimento desligada. A Figura 4 apresenta os dados obtidos neste teste comparados com os dados obtidos anteriormente quando a lâmpada não havia sido ligada previamente (lâmpada sem pré-aquecimento).

Conforme pode-se observar na Figura 4, o tempo para estabilizar a temperatura do substrato independe do pré-aquecimento da lâmpada, sendo necessário o mesmo tempo de 30 minutos (1800 segundos) para estabilizar a temperatura do sistema em aproximadamente 80 °C.

Já com a placa de aquecimento ligada em 80 °C, a temperatura do substrato aumenta rapidamente quando a lâmpada de IR é colocada sobre este, conforme mostra a Figura 5. Nos primeiros 10 segundos a temperatura do substrato aumenta de 79 para 84,5 °C. Este comportamento é altamente desejável para a rápida remoção do solvente na deposição de múltiplas camadas de semicondutores orgânicos por *blade coating*.

Figura 4 - Temperatura do substrato de vidro colocado sobre a placa de aquecimento desligada e com a lâmpada de infravermelho sem pré-aquecimento (linha vermelha) e pré-aquecida na posição do seletor 3 (potência = 159 W) durante 65 minutos (linha azul). Distância lâmpada-substrato = 3,5 cm.
Fonte: Autoria própria.

Figura 5 - Temperatura do substrato de vidro colocado sobre a placa de aquecimento ligada em 80 °C e com a lâmpada de infravermelho pré-aquecida na posição do seletor 3 (potência = 159 W) durante 65 minutos. Distância lâmpada-substrato = 3,5 cm.
Fonte: Autoria própria.

A caracterização da lâmpada de IR como fonte de energia térmica para a rápida remoção do solvente mostrou que o tempo para transferência de calor da lâmpada para o substrato é bastante longo de modo que para se alcançar uma rápida remoção do solvente é necessário utilizar uma fonte de calor auxiliar como a placa de aquecimento. Conforme mencionado anteriormente, os estudos publicados na literatura sobre a obtenção de multicamadas de semicondutores orgânicos em solução depositados por *blade coating* indicam que a faixa de temperatura ideal das fontes de calor utilizadas na remoção do solvente é de 70-80 °C^{12,21,41}, de modo que no sistema aqui estudado esta condição foi observada para a distância lâmpada-substrato de 3,5 cm e a posição 3 do seletor de controle do *dimmer* ou potência de 159 W. Nesta condição observou-se uma temperatura de estabilização de aproximadamente 84 °C após 50 minutos (ou 3000 segundos).

APÊNDICE C – Lista de Publicações

1. Pedido inicial de patente de invenção com título de: "Sistema mecânico compacto para deposição de filmes finos por lâmina", Inventores: **Viviane N. Hamanaka**, Marcos H. M. O. Hamanaka, Elcio L. Bermudes, Fernando J. Fonseca. O pedido foi analisado e aprovado pela Agência USP de Inovação (AUSPIN) e está em fase de redação para submissão ao Instituto Nacional da Propriedade Industrial (INPI).
2. **V. N. Hamanaka**, E. Salsberg, F. J. Fonseca, H. Aziz, *Investigating the Influence of the Solution-Processing Method on the Morphological Properties of Organic Semiconductor Films and their Impact on OLED Performance and Lifetime*, *Org. Electron.* 78 (2020) 105509.
3. **V. N. Hamanaka**, R. J. V. Dasselaar, M. H. M. O. Hamanaka, N. L. Dias, V. L. Pimentel, M. C. Q. Bazetto, H. Aziz, F. J. Fonseca, *Blade coating system for Organic Electronics*. IEEE 2019 34th Symposium on Microelectronics Technology and Devices (SBMicro), de 26 a 30 de Agosto de 2019, São Paulo, SP, Brasil. DOI: 10.1109/SBMicro.2019.8919343.
4. **V. N. Hamanaka**, M. H. M. O. Hamanaka, V. L. Pimentel, F. J. Fonseca, *Deposition of PEDOT:PSS thin films by blade coating for OLED application*. XVI Brazil MRS Meeting, de 10 a 14 de Setembro de 2017, Gramado, RS, Brasil. Proceedings of XVI Brazil MRS Meeting, 2017, BQV6.
5. **V. N. Hamanaka**, M. H. M. O. Hamanaka, V. L. Pimentel, F. J. Fonseca, *Development of Organic Light Emitting Diodes by blade coating*. XV Brazil MRS Meeting, de 25 a 29 de Setembro de 2016, Campinas, SP, Brasil. XV Brazilian MRS Meeting Program book (SBPMat), v.1 p. L11.

REFERÊNCIAS

- 1 TANG, C. W.; VANSLYKE, S. A. Organic electroluminescent diodes. **Appl. Phys. Lett.**, v. 51 (12), p. 913-915, 1987.
- 2 TSUJIMURA, T., **OLED Displays: Fundamentals and Applications**, Hoboken, New Jersey, John Wiley & Sons, 2012, ISBN:9781119187318.
- 3 <https://www.amazon.com>. Acesso em: 26 out. 2019.
- 4 <https://www.fastshop.com.br>. Acesso em: 26 out. 2019.
- 5 <https://www.apple.com>. Acesso em: 26 out. 2019.
- 6 <https://www.samsung.com>. Acesso em: 26 out. 2019.
- 7 <https://www.royole.com>. Acesso em: 26 out. 2019.
- 8 <http://elitapack.ru/en/view/normal/2219>. Acesso em: 26 out. 2019.
- 9 <https://www.lg.com>. Acesso em: 26 out. 2019.
- 10 <https://www.acuitybrands.com>. Acesso em: 26 out. 2019.
- 11 MULLEN, K., SCHERF, U., **Organic Light Emitting Devices: Synthesis, Properties and Applications**, Wiley VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Maio de 2006, ISBN: 978-3-527-60723-5.
- 12 MINAEV, B.; BARYSHNIKOV, G.; AGRENA, H. Principles of phosphorescent organic light emitting devices. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, vol. 16, p. 1719-1758, 2014
- 13 BALDO, M. A.; O'BRIEN, D. F.; THOMPSON, M. E.; FORREST, S. R. Excitonic singlet-triplet ratio in a semiconducting organic thin film. **Phys. Rev. B**, vol. 60, n°. 20, p. 14422-14428, 1999.
- 14 DECHUN, Z., **Organic Light Emitting Devices: Materials, Devices and Applications**, Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials, Julho de 2017, ISBN: 9781138749696.
- 15 BALDO, M. A. et al. THOMPSON, M. E.; FORREST, S. R. Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices. **Nature**, vol. 395, p. 151-154, 1998.
- 16 ADACHI, C.; BALDO, M. A.; THOMPSON, M. E.; FORREST, S. R. Nearly 100% internal phosphorescence efficiency in an organic light-emitting device. **J. Appl. Phys.**, vol. 90, p. 5048, 2001.
- 17 ZHANG, Y.; AZIZ, H. Insights into charge balance and its limitations in simplified phosphorescent organic light-emitting devices. **Org. Electron.**, vol. 30, p. 76–82, 2016.

- 18 JOU, J.-H. et al. Approaches for fabricating high efficiency organic light emitting diodes. **J. Mater. Chem. C**, vol. 3, p. 2974-3002, 2015.
- 19 HAN, C. W.; TAK, Y. H. OLED Manufacturing Process for TV application. In: SOUK, J.; MOROZUMI, S.; L, F.-C.; Bitá, I. (Ed.). **Flat Panel Display Manufacturing**, John Wiley and Sons Ltd., 2018, Cap. 8B, p. 143-158. ISBN 9781119161349.
- 20 DUAN, L. et al. Solution processable small molecules for organic light-emitting diodes. **J. Mater. Chem.**, vol. 20, p. 6392, 2010.
- 21 CHEN, C.-Y. Continuous blade coating for multi-layer large-area organic light-emitting diode and solar cell. **J. Appl. Phys.** vol. 110, p. 094501, 2011.
- 22 FEEHERY, W. et al. Solution processing for OLED-industry success. **Information Displays**, vol. 10/7, p. 28, 2007.
- 23 <http://blog.gsmarena.com/samsung-stops-making-oled-tvs-due-lgs-dominance/>. Acesso em: 28 out. 2019
- 24 KREBS, F. C. Fabrication and processing of Polymer solar cells: a review of printing and coating techniques. **Sol. Energ. Mat. Sol. Cells**, vol. 93, p. 394-412, 2009.
- 25 HO, S.; LIU, S.; CHEN, Y.; SO, F. Review of recent progress in multilayer solution-processed organic light-emitting diodes. **J. Photon. Energy**. vol. 5, p. 057611, 2015.
- 26 TEKIN, E.; SMITH, P. J.; SCHUBERT, U. S. Inkjet printing as a deposition and patterning tool for polymers and inorganic particles. **Soft Matter**, vol. 4, p. 703-713, 2008.
- 27 HUO, S-T. et al. Real RGB printing AMOLED with high pixel per inch value. **J. Soc. Inf. Display**. vol. 28, p. 36-43, 2020.
- 28 MADIGAN, C. F. et al. Advancements in Inkjet Printing for OLED Mass Production. **Society for Information Display, International Symposium, Digest of Technical Papers**, vol. 45, p. 399-402, 2014.
- 29 <https://www.j-oled.com/eng/>. Acesso em: 28 out. 2019
- 30 DAVARD, F.; DUPUIS, D. Flow visualisation experiments in a blade coating process. **J. Non-Newtonian Fluid Mech.**, vol. 93, p. 17-28, 2000.
- 31 CHANG, H-W. et al. General application of blade coating to small-molecule hosts for organic light-emitting diode. **Synth. Met.**, v. 196, p. 99-109, 2014.
- 32 PETERS, K.; WENGELER, L.; SCHARFER, P.; SCHABEL, W.; Liquid film coating of small molecule OLEDs. **J. Coat. Technol. Res.**, vol. 11, p. 75-81, 2014.
- 33 GU, X. et al. The meniscus-guided deposition of semiconducting polymers. **Nat. Commun.**, vol. 9, no. 1, p. 1-16, 2018.

- 34 DIAO, Y.; SHAW, L.; BAO, Z.; MANNSFELD, S. C. B. Morphology control strategies for solution-processed organic semiconductor thin films. **Energy Environ. Sci.**, vol. 7, p. 2145-2159, 2014.
- 35 DAI, X.; DENG, Y.; BRACKLE, C. H. V.; HUANG, J. Meniscus fabrication of halide perovskite thin films at high throughput for large area and low-cost solar panels. **Int. J. Extrem. Manuf.**, vol. 1, p. 022004-022018, 2019.
- 36 RICHARD, M. et al. Large-scale patterning of π -conjugated materials by meniscus guided coating methods. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 275, p. 102080-102105, 2020.
- 37 HISZPANSKI, A. M.; LOO, Y.-L. Directing the film structure of organic semiconductors via post-deposition processing for transistor and solar cell applications. **Energy Environ. Sci.**, vol. 7, p. 592-608, 2014.
- 38 WU, D. et al. Blade coating aligned, high-performance, semiconducting-polymer transistors. **Chem. Mater.**, vol. 30, p. 1924–1936, 2018.
- 39 NIAZI, M. R. et al. Solution-printed organic semiconductor blends exhibiting transport properties on par with single crystals. **Nat. Commun.**, vol. 6, p. 8598, 2015.
- 40 PIERRE, A. et al. All-Printed Flexible Organic Transistors Enabled by Surface Tension-Guided Blade Coating. **Adv. Mater.**, vol. 26, p. 5722-5727, 2014.
- 41 JI, G. et al. 12.88% efficiency in doctor-blade coated organic solar cells through optimizing the surface morphology of a ZnO cathode buffer layer. **J. Mater. Chem. A**, vol. 7, p. 212–220, 2019.
- 42 SCHNEIDER, A.; TRAUT, N.; HAMBURGER, M. Analysis and optimization of relevant parameters of blade coating and gravure printing processes for the fabrication of highly efficient organic solar cells. **Sol. Energ. Mat. Sol. Cells**, vol. 126, p. 149-154, 2014.
- 43 ZHANG, K. et al. Efficient Large Area Organic Solar Cells Processed by Blade-Coating with Single-Component Green Solvent. **Sol. RRL**, vol. 2, p. 1700169-1700178, 2018.
- 44 YE, L. et al. High Performance Organic Solar Cells Processed by Blade Coating in Air from a Benign Food Additive Solution. **Chem. Mater.**, vol. 28, p. 7451–7458, 2016.
- 45 CHEN, Y. et al. Large-area perovskite solar cells – a review of recent progress and issues. **RSC Adv.**, vol. 8, p. 10489-10508, 2018.
- 46 BI, Z. et al. Defect tolerant perovskite solar cells from blade coated non-toxic solvents. **J. Mater. Chem. A**, vol. 6, p. 19085-19093, 2018.
- 47 DENG, Y. et al. Scalable fabrication of efficient organolead trihalide perovskite solar cells with doctor-bladed active layers. **Energy Environ. Sci.**, vol. 8, p. 1544-1550, 2015.

- 48 BERRE, M. L.; CHEN, Y.; BAIGL, D. From Convective Assembly to Landau-Levich Deposition of Multilayered Phospholipid Films of Controlled Thickness. **Langmuir**, vol. 25, p. 2554-2557, 2009.
- 49 DENG, Y. et al. Surfactant-controlled ink drying enables high-speed deposition of perovskite films for efficient photovoltaic modules. **Nat Energy**, vol. 3, p. 560–566, 2018.
- 50 PATIDAR, R. et al. Slot-die coating of perovskite solar cells: An overview. **Materials Today Communications**, vol. 22, p. 100808-100821, 2020.
- 51 TSENG, S-R.; MENG, H-F.; LEE, K-C.; HORNG, S-F. Multilayer polymer light-emitting diodes by blade coating method. **Appl. Phys. Lett.**, vol. 93, p. 153308-153311, 2008.
- 52 CHANG, Y.-F. et al. Unmodified small-molecule organic light-emitting diodes by blade coating. **Organ. Electron.**, vol. 13, p. 2149-2155, 2012.
- 53 YOU, J.-D. et al. All-solution-processed blue small molecular organic light-emitting diodes with multilayer device structure. **Org. Electron.**, vol. 10, p. 1610-1614, 2009.
- 54 PETERS, K. et al. Formation of blade and slot die coated small molecule multilayers for OLED applications studied theoretically and by XPS depth profiling. **AIP Advances**, vol. 6, p. 065108, 2016.
- 55 CHANG, Y-F. et al. Interface and thickness tuning for blade coated small-molecule organic light-emitting diodes with high power efficiency. **J. Appl. Phys.**, vol. 114, p. 123101, 2013.
- 56 CHANG, Y.-F. et al. Blade coating of Tris(8-hydroxyquinolinato)aluminum as the electron transport layer for all-solution blue fluorescent organic light-emitting diodes. **Organ. Electron.**, v. 29, p. 99-106, 2016.
- 57 CHANG, Y-F. et al. Great Improvement of operation-lifetime for all-solution OLEDs with mixed hosts by blade coating. **Organ. Electron.**, v. 42, p. 75-86, 2017.
- 58 HAN, D. et al. Flexible Blade-Coated Multicolor Polymer Light-Emitting Diodes for Optoelectronic Sensors. **Adv. Mater.**, v. 29, p. 1606206-1606214, 2017.
- 59 SHIBATA, M.; SAKAI, Y.; YOKOYAMA, D. Advantages and disadvantages of vacuum-deposited and spin-coated amorphous organic semiconductor films for organic light-emitting diodes. **J. Mater. Chem. C**, v. 3, p. 11178–11191, 2015.
- 60 MATEKER, W. R. et al. Molecular Packing and Arrangement Govern the Photo-Oxidative Stability of Organic Photovoltaic Materials. **Chem. Mater.**, v. 27, p. 6345-6353, 2015.
- 61 CHO, Y. J.; ZHANG, Y.; YU, H.; AZIZ, H. The Root Causes of the Limited Stability of Solution-coated Small-Molecule Organic Light-Emitting Devices: Faster Host Aggregation by Exciton–Polaron Interactions. **Adv. Funct. Mater.** vol. 26, p. 8662-8669, 2016.
- 62 CHO, Y. J.; AZIZ, H. Root Causes of the Limited Electroluminescence Stability of Organic Light-Emitting Devices Made by Solution-Coating. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, vol. 10, p. 18113–18122, 2018.

- 63 SALSBERG, E.; AZIZ, H.; Degradation of PEDOT:PSS hole injection layers by electrons in organic light emitting devices. **Org. Electron.** vol. 69, p. 313-319, 2019.
- 64 WANG, Q.; SUN, B.; AZIZ, H. Exciton–Polaron-Induced Aggregation of Wide Bandgap Materials and its Implication on the Electroluminescence Stability of Phosphorescent Organic Light-Emitting Devices. **Adv. Funct. Mater.**, vol. 24, p. 2975–2985, 2014.
- 65 CHO, Y. J.; TAYLOR, S.; AZIZ, H. Increased Electromer Formation and Charge Trapping in Solution-Processed versus Vacuum-Deposited Small Molecule Host Materials of Organic Light-Emitting Devices. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, vol. 9, p. 40564–40572, 2017.
- 66 QIU, Y.; ANTONY, L. W.; DE PABLO, J. J.; EDIGER, M. D.; Photostability Can Be Significantly Modulated by Molecular Packing in Glasses. **J. Am. Chem. Soc.**, vol. 138, p. 11282–11289, 2016.
- 67 LEE, T. W. et al. Characteristics of solution-processed small-molecule organic films and light-emitting diodes compared with their vacuum-deposited counterparts. **Adv. Funct. Mater.** vol. 19, p. 1625–1630, 2009.
- 68 ZHANG, T.; LIANG, Y.; CHENGB, J.; LI, J. A CBP derivative as bipolar host for performance enhancement in phosphorescent organic light-emitting diodes. **J. Mater. Chem. C**, vol. 1, 757-764, 2013.
- 69 MURASE, S.; YANG, Y. Solution Processed MoO₃ Interfacial Layer for Organic Photovoltaics Prepared by a Facile Synthesis Method, **Adv. Mater.**, v. 24, p. 2459–2462, 2012.
- 70 YABUUCHI, Y. et al. Uniaxial orientation of poly(3-hexylthiophene) thin films fabricated by the barcoating method. **Jpn. J. Appl. Phys.**, vol. 58, 1-5, 2019.
- 71 SHAW, L. et al. Direct uniaxial alignment of a donor-acceptor semiconducting polymer using single-step solution shearing. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, vol. 8, p. 9825-9296, 2016.
- 72 SONG, J. et al. Lensfree OLEDs with over 50% external quantum efficiency via external scattering and horizontally oriented emitters. **Nat. Commun.**, vol. 9, p. 3207-3217, 2018.
- 73 SONG, J. et al. Organic Light-Emitting Diodes: Pushing toward the Limits and Beyond. **Adv. Mater.** p. 1907539-1907556, 2020.
- 74 OKAMOTO, S. et al. Simple Measurement of Quantum Efficiency in Organic Electroluminescent Devices. **Jpn. J. Appl. Phys.**, vol. 40, p. L783–L784, 2001.
- 75 KIRCHMEYER, S.; REUTER, K. S.; Scientific importance, properties and growing applications of poly(3,4-ethylenedioxythiophene). **J. Mater. Chem.**, vol. 15, p. 2077–2088, 2005.
- 76 CHOI, J. K. et al High-performance of PEDOT/PSS free organic solar cells on an air-plasma-treated ITO substrate. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, vol. 6, p. 11047–11053, 2014.

- 77 LOVENICH, W. PEDOT – Properties and applications. **Polymer Science Ser. C**, vol. 5, p. 135–143, 2014.
- 78 CARTER, S. A. et al. Polymeric anodes for improved polymer light-emitting diode performance. **Appl. Phys. Lett.** vol. 70, p. 2067, 1996.
- 79 PINGREE, L. S. C.; MACLEOD, B. A.; GINGER, D. S. The changing face of PEDOT:PSS films: substrate, bias and processing effects on vertical charge transport. **J. Phys. Chem. C**, vol. 112, p. 7922–7927, 2008.
- 80 ELSCHNER, A. et al. **PEDOT: Principles and Applications of an Intrinsically Conductive Polymer**, Boca Raton, Florida. CRC Press, 2010. ISBN: 1420069128.
- 81 ELY, F. et al. Patterning quality control of inkjet printed PEDOT: PSS films by wetting properties, **Synth. Met.**, vol. 161, p. 2129, 2011.
- 82 LANG, U.; NAUJOKS, N.; DUAL, J. Mechanical characterization of PEDOT:PSS thin films. **Synth. Met.**, vol. 159, p. 473–479, 2009.
- 83 PAETZOLD, R. et al. Performance of flexible polymeric light- emitting diodes under bending conditions. **Appl. Phys Lett.**, vol. 82, p. 3342, 2003.
- 84 WANG, Q; WILLIAMS, G.; AZIZ, H.; Photo-degradation of the indium tin oxide (ITO)/organic interface in organic optoelectronic devices and a new outlook on the role of ITO surface treatments and interfacial layers in improving device stability. **Org. Electron.** vol. 13, p. 2075-2082, 2012.
- 85 MA, H.; YIP, H.-L.; HUANG, F.; JEN, A. K.-Y. Interface Engineering for Organic Electronics. **Adv. Funct. Mater.**, vol. 20, no. 9, p. 1371–1388, 2010.
- 86 ZENG, Q. et al. Improving Charge Injection via a Blade-Coating Molybdenum Oxide Layer: Toward High-Performance Large-Area Quantum-Dot Light-Emitting Diodes. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, vol. 10, p. 8258-8264, 2018.
- 87 TAKAYAMA, M. et al. Organic Light-Emitting Diode with Solution-Processed Molybdenum Trioxide from Dilute Aqueous Solution. **Jpn. J. Appl. Phys.**, vol. 52, 1-3, 2013.
- 88 LI, X. et al. Room-Temperature Solution-Processed Molybdenum Oxide as Hole Transport Layer with Ag Nanoparticles for Highly Efficient Inverted Organic Solar Cells. **J. Mater Chem. A**, vol. 1, p. 6614-6621, 2013.
- 89 TAO, Y.; YANG, C.; QIN, J.; Organic host materials for phosphorescent organic light-emitting diodes. **Chem. Soc. Rev.**, vol. 40, p. 2943–2970, 2011.
- 90 JUNG, J. H. et al. Effect of Hole Transporting Materials on the Emission Characteristics of Soluble Processed Organic Light Emitting Devices on the Plastic Substrate. **Mol. Cryst. Liq. Cryst.**, vol. 644 (1), p. 214–220, 2017.

- 91 ISHII, H.; NAKAYAMA, K. K. T.; UENO, M. **Electronic Processes in Organic Electronics: Bridging Nanostructure, Electronic States and Device Properties**, Springer Japan, 2015, ISBN 978-4-431-55206-2.
- 92 HO, B. C. et al. Red-Light-Emitting Iridium Complexes with Hole-Transporting 9-Arylcarbazole Moieties for Electrophosphorescence Efficiency/Color Purity Trade-off Optimization. **Adv. Funct. Mater.**, vol. 18, p. 319–331, 2008.
- 93 YOOK, K. S.; LEE, J. Y. Small molecule host materials for solution processed phosphorescent organic light-emitting diodes. **Adv. Mater.**, vol. 26, no. 25, p. 4218–4233, 2014.
- 94 JOU, J. et al. High-efficiency blue organic light-emitting diodes using a 3,5-di(9 H-carbazol-9-yl) tetraphenylsilane host via a solution-process. **J. Mater. Chem.**, vol. 20, p. 8411–8416, 2010.
- 95 JOU, J.-H.; SUN, M.-C.; CHOU, H.-H.; LI, C.-H. White organic light-emitting devices with a solution-processed and molecular host- employed emission layer. **Appl. Phys. Lett.**, vol. 87, p. 043508-043511, 2005.
- 96 CHEN, J. et al. Solution-processable small molecules as efficient universal bipolar host for blue, green and red phosphorescent inverted OLEDs. **J. Mater. Chem.**, vol. 22, p. 5164–5170, 2012.
- 97 GIEBINK, N. C.; FORREST, S. R. Quantum efficiency roll-off at high brightness in fluorescent and phosphorescent organic light emitting diodes. **Phys. Rev. B**, vol. 77, no. 235215, p. 1–9, 2008.
- 98 YU, H.; ZHANG, Y. J.; CHO, Y. J.; AZIZ, H. Exciton-Induced Degradation of Carbazole-Based Host Materials and Its Role in the Electroluminescence Spectral Changes in Phosphorescent Organic Light Emitting Devices with Electrical aging. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, vol. 9, p. 14145–14152, 2017.
- 99 ZHANG, Y.; AZIZ, H. Enhanced stability in inverted simplified phosphorescent organic light-emitting devices and its origins. **Org. Electron.**, vol. 22, p. 69–73, 2015.
- 100 YU, H.; AZIZ, H. Exciton-Induced Degradation of Hole Transport Layers and Its Effect on the Efficiency and Stability of Phosphorescent Organic Light-Emitting Devices. **Adv. Opt. Mater.**, vol. 7, p. 1800923-1800932, 2019.