ALEX FRAZATTI SILVA

UMA CONTRIBUIÇÃO AO DESENVOLVIMENTO DE DISPLAYS
POLIMÉRICOS COM A TÉCNICA *INK JET*

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo como parte dos requisitos para
a obtenção do título de Mestre em
Engenharia Elétrica.

São Paulo
2008

ALEX FRAZATTI SILVA

UMA CONTRIBUIÇÃO AO DESENVOLVIMENTO DE DISPLAYS
POLIMÉRICOS COM A TÉCNICA *INK JET*

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo como parte dos requisitos para
a obtenção do título de Mestre em
Engenharia Elétrica.

Área de Concentração:
Microeletrônica

Orientador:
Prof. Dr. Adnei Melges de Andrade

**São Paulo
2008**

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

São Paulo, 07 de julho de 2008.

Assinatura do autor:

Assinatura do orientador:

FICHA CATALOGRÁFICA

Frazatti, Alex Silva

Uma contribuição ao desenvolvimento de displays poliméricos com a técnica de Ink Jet / Frazatti, A. S. – São Paulo, 2008.

82 p.

Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Sistemas Eletrônicos.

1. Ink Jet, Nanotecnologia, Microeletrônica, PLED, OLED, Displays, Eletrônica Molecular.

I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Sistemas Eletrônicos. Grupo de Eletrônica Molecular.

*Dedico este trabalho aos meus maiores ídolos e mestres: meus queridos pais, Suely e Manoel.
Obrigado pela dedicação, amizade, apoio incondicional e ensinamentos de vida que
tanto me motivaram a permanecer no caminho do bem e alcançar mais esta
conquista na minha vida. Sem vocês, certamente eu não teria conseguido.
Amo vocês!*

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Dr. Adnei Melges de Andrade pela orientação durante a realização da pesquisa e ao apoio e confiança nos momentos mais difíceis deste trabalho;

Ao Prof. Dr. Fernando Josepetti Fonseca pelo incentivo e apoio durante estes anos de convivência.

Ao Prof. Dr. Rodrigo Fernando Bianchi pelo apoio no direcionamento e na realização da primeira parte da pesquisa.

Aos doutorandos Gérson dos Santos e John Paul Hempel Lima pelo auxílio na realização dos experimentos, pelas discussões produtivas e pelo companheirismo.

À mestrande e amiga Helena Liberatori Gimaiel pelo constante apoio, revisão importante e amizade incondicional.

À minha companheira Paula pelo apoio e compreensão na etapa final da realização deste trabalho.

Aos ex-alunos de iniciação científica e agora engenheiros Tiago Padovani e Paulo Carvalho Diniz auxílio no desenvolvimento de aparatos experimentais.

Aos técnicos da sala limpa, Cristina, Tereza, Rita, Marco e João pelo auxílio na realização de experimentos.

Aos caros colegas do Grupo de Eletrônica Molecular pelo companheirismo e bom humor que tornaram este período bem mais agradável.

Ao CNPq pela bolsa de mestrado através do Programa Nacional de Microeletrônica.

À FAPESP pelo apoio financeiro ao projeto de pesquisa individual de meu orientador que possibilitou a realização de diversos experimentos.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para o sucesso deste trabalho.

SUMÁRIO

Lista de Figuras	7
Lista de Siglas	9
Lista de Siglas	9
RESUMO	10
ABSTRACT	11
1. INTRODUÇÃO	12
2. OBJETIVOS	15
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1 – Polímeros Orgânicos Semicondutores.....	18
3.2 - Técnica de Impressão de Polímeros por Jato de Tinta.....	21
3.3 - Dispositivos Poliméricos Luminescentes [15]	23
3.4 – Características dos polímeros eletroluminescentes	27
4. METODOLOGIA, EQUIPAMENTOS E MATERIAIS UTILIZADOS.	34
4.1 – Metodologia geral do projeto.....	34
4.2 – Preparação dos eletrodos	36
4.3 – Técnicas de deposição de filmes poliméricos	38
i. <i>Spin coating</i> (cobertura por centrifugação)	39
ii. <i>Self assembly</i> (automontagem).....	40
iii. <i>Ink jet</i> (impressão por jato de tinta)	40
4.4 – Caracterização dos Filmes Poliméricos	45
i. Interferometria de correlação - <i>CCI</i> (<i>Correlation Coherence Interferometry</i>) ..	46
4.5 – Processos de fabricação do display	47
i. Fotolitografia	49
i.i - Estrutura dos dispositivos construídos	49
ii. Limpeza e Tratamento da Superfície de ITO	51
iii. Deposição de polímeros	52
iv. Metalização.....	53
v. Encapsulamento.....	54
vi. Caracterização.....	55
4.6 - Caracterização do display de matriz passiva.....	55
i. Plataforma de Caracterização de <i>Displays</i>	55
ii. Circuito controlado por PC para acionamento de <i>display</i> polimérico de 7 segmentos.....	57
5. RESULTADOS	58
5.1 - Análise da deposição por ink jet em diferentes substratos pela técnica de interferometria de correlação - CCI.....	58
5.2 - Caracterização eletro-óptica de um “pixel” (Estrutura 2 – LED).....	62
5.3 - Caracterização eletro-óptica dos displays de polifluoreno	70
i - Análise elétrica das trilhas e contatos	70
ii - Teste da quantidade de pixels ativos	71
iii - Display produzido por spin coating (estrutura 1)	73
iv - Display produzido por ink jet	74
5.4 - Estruturas favo de mel (canaletas de fotorresiste).....	76
6. DISCUSSÃO E CONCLUSÕES	77
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	79

Lista de Figuras

Figura 1 – Display polimérico do barbeador elétrico da Philips.....	13
Figura 2 – Telefone celular com tela dobrável de 5” da Polymer Vision; (a) Telefone fechado; (b) semi-aberto; (c) aberto.....	13
Figura 3 – Estrutura química do poliacetileno.	17
Figura 4 – Estrutura típica de um dispositivo emissor de luz polimérico.....	19
Figura 5 – Televisão de OLED lançada em novembro de 2007. Fonte: Sony.....	23
Figura 6 – Estrutura química do polifluoreno.	24
Figura 7 – Exemplos de estruturas químicas derivadas de polifluoreno: a) poli(2,7-9,9,9-di-2-etilhexilfluorenilenoetileno), b) poli(9,9-diexilfluoreno), c) 2,7-poli(9-fluorenona), d) poli(9,9-diexilfluoreno copiridina)	25
Figura 8 – Esquema de síntese de polifluorenos: A) rota de acoplamento de Yamamoto e B) rota de acoplamento de Suzuki.	27
Figura 9 – Tipos de tratamentos aplicados às amostras de ITO para tratamento superficial.....	37
Figura 10 – <i>Spinner</i> utilizado e sequência de utilização da técnica.....	39
Figura 11 – Diagrama esquemático da impressão de polímeros por ink jet [15].....	41
Figura 12 – (a) Impressora Epson R270; (b) compartimento dos cartuchos de impressão.	42
Figura 13 – Cartucho de tinta adaptado para a impressão de polímeros.	43
Figura 14 – Adaptação da bandeja de impressão para acondicionamento dos substratos dos <i>displays</i>	44
Figura 15 – Tela do <i>Software</i> de Impressão Controlada.	45
Figura 16 – Diagrama dos principais componentes do interferômetro de correlação.....	47
Figura 17 – Processo de fabricação de display polimérico de matriz passiva.	48
Figura 18 - Detalhamento do Processo de Fotolitografia – P1	49
Figura 19 – Padrão dos <i>Displays</i> Construídos: (a) Padrão fotolitografado no ITO; (b) Máscara mecânica; (b); (c) Metal Sobre ITO.....	50
Figura 20 – Display construído: (a) ITO Fotolitografado; (b) Máscara mecânica de cobre utilizada para deposição do alumínio; (c) Display construído.	50
Figura 21 – Estrutura 2 - LEDs poliméricos: (a) padrão fotolitografado no ITO; (b) máscara mecânica; (c) estrutura final do dispositivo.....	51
Figura 22 – Processo de limpeza e tratamento da superfície de ITO.	51
Figura 23 – Processos de deposição de polímeros.....	52
Figura 24 – Processo de metalização do <i>display</i>	53
Figura 25 – Fluxograma do processo de encapsulamento do display.	54
Figura 26 – Processo de caracterização do <i>display</i>	55
Figura 27 – Plataforma de caracterização de <i>displays</i>	56
Figura 28 – Circuito eletrônico da plataforma de caracterização de <i>displays</i>	56
Figura 29 - (a) Circuito de Acionamento de <i>Display</i> Polimérico de 7 segmentos; (b) <i>Software</i> de Acionamento.	57
Figura 30 – Caracterização morfológica dos filmes depositados por <i>Ink Jet</i>	58
Figura 31 – Comparativo da morfologia de gotas de mesma dimensão em diferentes tratamentos.....	59

Figura 32 – Visualização em 3D das gotas.....	60
Figura 33 – Visualização em 3D das superfícies de ITO.....	60
Figura 34 – Tabela com os valores da rugosidade superficial do ITO para diferentes tratamentos.....	61
Figura 35 – Caracterização de <i>pixel</i> de polifluoreno (estrutura 2).	63
Figura 36 – Eficiência de potência luminosa (η_P) – <i>pixel</i> de polifluoreno (estrutura 2)...	65
Figura 37 – Eficiência quântica externa – <i>pixel</i> de polifluoreno (estrutura 2).....	66
Figura 38 – Localização da coordenada XY no diagrama de cromaticidade do dispositivo de polifluoreno.....	67
Figura 39 – Deconvolução do espectro para obtenção da eletroluminescência do polifluoreno (obtida na condição de polarização de 18V)	68
Figura 40 – Registro fotográfico de acendimento de um <i>pixel</i> de polifluoreno (estrutura 2).	69
Figura 41 – Registro fotográfico de <i>acendimento</i> alguns <i>pixels</i> do <i>display</i> (estrutura 1).	69
Figura 42 – Mapa de resistência das linhas e colunas do <i>display</i>	70
Figura 43 – Teste da quantidade de pixels ativos no display fabricado por <i>spin coating</i> ; (a) resultado após 1ª medição; (b) após 2ª medição; (c) após 3ª medição.....	71
Figura 44 – Teste da quantidade de pixels ativos no display fabricado por <i>ink jet</i> ; (a) resultado após 1ª medição; (b) após 2ª medição; (c) após 3ª medição.....	72
Figura 45 – Caracterização tensão X corrente média dos <i>pixels</i> do <i>display</i> feito por <i>spin coating</i>	73
Figura 46 – Caracterização tensão X corrente de um dos <i>pixels</i> do <i>display</i> feito por <i>ink jet</i>	74
Figura 47 – Caracterização tensão X corrente de um segundo <i>pixel</i> do <i>display</i> feito por <i>ink jet</i>	74
Figura 48 – Caracterização tensão X corrente de um terceiro <i>pixel</i> do <i>display</i> feito por <i>ink jet</i>	75
Figura 49 – Padrão de Fotoresiste para Deposição dos Polímeros: (a) padrão criado; (b) dano causado após aplicação de NMP no Fotoresiste.....	76

Lista de Siglas

ITO – Indium Tin Oxide
PLED – Polymer Light Emitting Device
OLED – Organic Light Emitting Device
PF – Polifluoreno
CCI – Coherence Correlation Interferometer
AFM – Atomic Force Microscopic
NMP – N-Metil-2-Pirrolidona
EL – Eletroluminescência
PL – Fotoluminescência
LaPPS – Laboratório de Polímeros Paulo Scarpa
CDT – Cambrige Display Technology

RESUMO

Os dispositivos emissores de luz orgânicos – OLEDs – têm despertado um enorme interesse tanto da comunidade científica quanto das empresas presentes no mercado mundial de *displays*. As características de elevado ângulo de visão, alta eficiência energética, possibilidade de confecção de *displays* flexíveis que não necessitam retroiluminação, baixo peso, fácil processabilidade, dentre outras, fazem com que os *displays* fabricados com materiais orgânicos apresentem um enorme potencial para as mais diversas aplicações.

O presente trabalho teve como objetivo contribuir para a construção e caracterização de *displays* monocromáticos à base de polímeros luminescentes depositados pela técnica *Ink Jet*. Para tanto foram preparados os padrões de linhas x colunas, formadores dos pontos luminosos (*pixels*) de matrizes passivas e desenvolvidos processos para deposição dos filmes finos de polímeros semicondutores. A utilização da deposição por *Ink Jet* aparece como uma técnica chave para a produção de dispositivos poliméricos. Nesta pesquisa, como material luminescente foi utilizado um polímero da família do polifluoreno, de fácil processamento e elevada eficiência luminosa, enquanto que como eletrodos foram utilizados o óxido de estanho e índio (ITO) e Alumínio. O ITO foi utilizado por possuir baixa resistividade elétrica, elevada função de trabalho e elevada transmitância na região do visível. O processo de encapsulamento do display se deu por meio do acondicionamento destes dispositivos em ambiente isento de oxigênio e umidade, evitando-se os efeitos já conhecidos da foto-oxidação das camadas poliméricas. Os dispositivos, uma vez preparados, foram caracterizados por meio de medidas ópticas (fotoluminescência), elétricas (eletroluminescência, condutividade) e de desempenho (eficiência luminosa e luminância).

ABSTRACT

Organic Light Emitters Diodes – OLEDs – is a promising field of study and a huge market opportunity to semiconductor players. Thanks to its potential characteristics to replace the main today's display technologies like lightweight, low voltage, wide viewing angle, high resolution, fast switching, broad color range and the possibility to fabricate flexible devices, makes the organic semiconductors a potential candidate to develop, in a near future, devices and systems that even could not be imagined before.

This work aims to contribute to the manufacturing process field and to the characterization of displays made by ink jet deposition technique. To achieve this objective, "line x column" patterns were produced, in which the pixels are generated at the crossing of lines and columns. The ink jet printing of materials is playing an important role in industry because it provides a low-cost manufacture environment potential. In this work, we studied the morphology of the ink jet deposition of polyfluorene over Indium Tin Oxide (ITO) substrates treated by different procedures. Those materials were used because the polyfluorene polymer presents high light emission efficiency and easiness of processing. The electrodes were prepared with ITO (due its low resistivity, high work function and high transmittance in the visible spectrum) and aluminum. The processed displays were sealed inside an inert ambient with positive pressure to avoid the photo-oxidation of the semiconductor luminescent polymer layers. The devices were characterized by optical (photoluminescence), electrical (electroluminescence) and performance (brightness, luminous efficiency) measurements.

1. INTRODUÇÃO

Eletroluminescência é a emissão de luz gerada por um material quando este é submetido a uma corrente elétrica [1]. A eletroluminescência obtida a partir de compostos orgânicos foi reportada pela primeira vez no início dos anos 60[2], mas o assunto não obteve muita repercussão até a metade da década de 80 quando pesquisadores da KODAK descobriram que compostos de materiais orgânicos de moléculas pequenas poderiam ser utilizados na produção de dispositivos emissores de luz (LEDs) de alta eficiência [3]. Em 1990[6], pesquisadores comunicaram em artigos científicos a emissão de luz a partir de compostos poliméricos, o que fez aumentar o interesse e os investimentos na área.

Atualmente, os LEDs orgânicos – OLED – *Organic Light Emitting Diode* são considerados os dispositivos mais promissores para aplicações em *displays*, revolucionando os processos de fabricação e introduzindo novas possibilidades até então inexistentes, como por exemplo, a produção de *displays* flexíveis. Estes materiais possuem inúmeras propriedades atrativas para as mais diversas aplicações, dentre as quais se pode mencionar a alta eficiência, ótimo contraste, ampla disponibilidade de cores e amplo ângulo de visão, são finos, robustos, leves, apresentam baixa tensão de operação e, adicionalmente, dissipam baixa potência elétrica (requisito necessário para aplicações portáteis).

Importantes aplicações da tecnologia PLED já podem ser encontradas em *displays* segmentados e em *displays* matriciais, como por exemplo, o utilizado no barbeador elétrico da Philips – o Philishave, mostrado na Figura 1.

Figura 1 – Display polimérico do barbeador elétrico da Philips.

Recentemente, a empresa Polymer Vision apresentou o primeiro protótipo de um telefone celular com tela dobrável de 5 polegadas. A Figura 2 abaixo apresenta o protótipo que estará disponível comercialmente no segundo semestre de 2008 [41].

Figura 2 – Telefone celular com tela dobrável de 5" da Polymer Vision; (a) Telefone fechado; (b) semi-aberto; (c) aberto.

Apesar de existirem alguns produtos já disponíveis no mercado e muitos protótipos sendo anunciados, a tecnologia empregada na fabricação de *displays* poliméricos é ainda muito recente e apresenta limitações que merecem ser estudadas [6, 11, 13]. O tempo de vida dos dispositivos é um fator crítico e que continua sendo muito estudado. Exige-se, por exemplo, que a vida útil de um *display* seja de pelo menos 10.000 horas para serem empregados na maioria das aplicações comerciais

[11]. Atualmente, conseguem-se estes tempos de vida e até maiores para *displays* orgânicos coloridos de molécula pequena e em alguns dispositivos poliméricos monocromáticos [9].

Entretanto, apesar do atual estágio de desenvolvimento tecnológico dos dispositivos eletrônicos poliméricos, fenômenos responsáveis pela eficiência e pela degradação destes sistemas ainda são poucos compreendidos. Enquanto as promessas de novos dispositivos crescem a cada dia, o controle e a otimização de suas propriedades óticas e elétricas ainda devem ser solucionados para que esta tecnologia alcance o mercado esperado. Dentro deste contexto, a foto-oxidação dos polímeros é uma das principais causas dessa restrição

[6].

A área de dispositivos emissores de luz poliméricos é muito recente e promissora do ponto de vista tecnológico, e o Brasil tem acompanhado ativamente este desenvolvimento. Muitas são as vantagens desta nova tecnologia: é de custo relativamente baixo, quando comparado com o custo de preparação dos tradicionais dispositivos inorgânicos, e por ser ainda recente, muitas aplicações ainda estão por serem definidas. Ao mesmo tempo a pesquisa científica destes materiais corre em paralelo às suas aplicações tecnológicas. Entretanto, muitas são as limitações que vem retardando a comercialização dos LEDs e *displays* poliméricos. Por um lado, os processos de preparação e confecção dos materiais usados nos dispositivos têm influência direta na eficiência luminosa e na luminância dos LEDs e dos *displays*. Por outro, as condições de operação (temperatura, umidade, presença de oxigênio) destes dispositivos têm forte influência no seu tempo de vida [6]. Dentro deste contexto, a observação do estado atual da pesquisa com os materiais e dispositivos luminescentes poliméricos não deixa dúvidas quanto à sua atualidade científica: o estudo sistemático dos processos de preparação e a investigação de suas propriedades eletrônicas relevantes para as suas aplicações tecnológicas merecem atenção neste atual momento da pesquisa científica.

2. OBJETIVOS

O objetivo central deste trabalho foi contribuir para a preparação e caracterização de *displays* monocromáticos produzidos com polímeros luminescentes estudando a viabilidade de utilização da técnica de impressão por jato de tinta.

Os *displays* poliméricos surgem como uma nova classe de dispositivos de grande interesse científico e tecnológico. Do ponto de vista científico, o entendimento das propriedades eletrônicas destes sistemas ainda não está completamente definido e merece especial atenção. Em primeiro lugar, porque estas propriedades dependem não apenas das propriedades intrínsecas dos polímeros e dos eletrodos utilizados, mas também das condições e técnicas usadas nas suas deposições. Também o tempo de vida e a eficiência destes sistemas são fortemente influenciados pelas técnicas de preparação. Vários trabalhos mostram que o controle da limpeza dos substratos e morfologia dos filmes exerce papel direto no desempenho dos dispositivos. Dentro deste contexto, este projeto visa contribuir para a análise das propriedades eletrônicas de *displays* poliméricos e apresentar uma nova técnica de deposição dos polímeros que vislumbra a deposição controlada de polímeros. Para atingir os objetivos, várias etapas intermediárias e de grande importância tecnológica, foram vencidas e são descritas a seguir:

- (a) Domínio de processos de microeletrônica usados na confecção de padrões linha-coluna de eletrodos transparentes de óxido de estanho e índio (ITO).
- (b) Domínio de processos de fabricação de filmes finos e ultrafinos de polímeros através das técnicas *spin coating* e *ink jet*.
- (c) Adaptação de impressora comercial a jato de tinta para a deposição dos polímeros luminescentes.

- (d) Caracterização elétrica (condutividade em corrente contínua), óptica (fotoluminescência), estrutural (espectroscopia de absorção UV-VIS) e de morfologia de superfície dos filmes (CCI).
- (e) Fabricação e caracterização elétrica (condutividade contínua, eletroluminescência, eficiência quântica e luminância) dos pixels de *displays* de matriz passiva.
- (f) Desenvolvimento de circuitos de controle eletrônico dos *pixels* dentro do *display*.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O primeiro registro sobre condução de eletricidade em polímeros data da década de 1970. Em 1977, Alan Heeger, Hideki Shirakawa, Alan MacDiarmid e seus colaboradores na Universidade da Pensilvânia, descobriram acidentalmente que eles poderiam aumentar a condutividade de um polímero conjugado, o poliacetileno, em até 11 ordens de grandeza através da adição de pequenas quantidades de materiais doadores ou receptores [4]. A Figura 3 apresenta a estrutura química do poliacetileno.

Figura 3 – Estrutura química do poliacetileno.

O desenvolvimento dos modelos teóricos para explicar suas observações experimentais, que rendeu àqueles pesquisadores o Prêmio Nobel de Química, um novo campo se abriu para as mais diversas aplicações tecnológicas com polímeros condutores e semicondutores.

Entretanto, somente em 1990, é que se descobriu a eletroluminescência em polímeros [5] abrindo ainda mais o campo de aplicação destes materiais. Burroughes¹ e colaboradores reportaram a eletroluminescência de LEDs feitos à base de uma solução polimérica de PPV (poli-fenileno vinileno) sugerindo que esta nova classe de materiais poderia ser utilizada na fabricação de displays de grande área

¹ Jeremy Burroughes, autor do artigo que reportou a eletroluminescência em polímeros e atual Chief Technological Officer – CTO – da Cambridge Display Technology – CDT – esteve em visita aos laboratórios do Grupo de Eletrônica Molecular da Escola Politécnica da USP em 04/06/06.

[5].

Desde então, tanto a comunidade científica quanto grandes empresas do mercado mundial de displays têm investido consideráveis recursos na pesquisa e desenvolvimento destes materiais [11, 12].

3.1 – Polímeros Orgânicos Semicondutores

Quando se pensa em polímeros, geralmente remete-se às propriedades isolantes destes materiais. Historicamente os plásticos vieram para substituir os isolantes feitos à base de papel ou graxas ou ainda a base de óleos. Ainda hoje quando queremos um condutor acabamos por utilizar um metal, porém, recentemente têm-se mostrado que polímeros orgânicos podem ter ampla aplicação como condutores [28], apesar de ainda não apresentarem um alto grau de condutividade e estabilidade como os metais. A condutividade de materiais poliméricos já pode se situar acima da condutividade de semicondutores como Silício, 10^2 S/cm, e próxima a metais pouco condutores como Hg, 10^4 S/cm, e por esta razão acabaram por receber a denominação de metais sintéticos[42].

As aplicações de polímeros como materiais condutores estão restritas aos materiais que possuem uma região estendida na cadeia carbônica, incluindo também heteroátomos como, por exemplo, o oxigênio, nitrogênio e enxofre. Essas regiões são energeticamente favoráveis, ou seja, os elétrons que formam as ligações covalentes são distribuídos na cadeia por um efeito chamado de conjugação (alternância entre ligações simples e duplas). Como consequência da delocalização dos elétrons, estados eletrônicos excitados tornam-se instáveis sem que, contudo ocorra a quebra de ligações químicas. A emissão de radiação luminosa em cores mais intensas nos polímeros conjugados ocorre, porque os elétrons apresentam transições energéticas correspondentes à região do visível [7].

Quando utilizados na confecção de telas, os materiais orgânicos desenvolvem acentuado brilho, consomem menos energia e são mais fáceis de manipular do que os

atualmente utilizados (baseados em cristais líquidos ou cristais orgânicos). Como emitem sua própria luz, as telas com *pixels* de diodos orgânicos (OLEDs) consomem significativamente menos energia do que as telas de cristal líquido. Os PLEDs também oferecem diversas vantagens interessantes em relação aos LEDs tradicionais: os materiais poliméricos não precisam ser cristalinos, e os sistemas de multicamadas podem ser organizados de acordo com determinados padrões sobre um substrato como vidro (normalmente utilizado por causa de seu baixo custo) ou mesmo folhas metálicas ou poliméricas.

Embora a eficiência dos dispositivos poliméricos possa alcançar valores altos, a foto-oxi-degradação é responsável pela redução do tempo de vida útil do dispositivo, se não forem tomadas precauções [6] em sua montagem. Inúmeros trabalhos foram feitos no sentido de identificar os fenômenos responsáveis pela degradação dos dispositivos [6], mas os mecanismos de degradação não constituem uma questão fechada. Sabe-se, porém, que a presença da luz ultravioleta degrada rapidamente os polímeros [6].

Outro fenômeno muito estudado, é o da injeção de portadores pelos eletrodos na camada emissiva polimérica em uma estrutura do tipo ITO/polímero/metal [44,45]. Este tipo de estrutura típica é a mais simples utilizada na construção de dispositivos emissores de luz poliméricos e é mostrada na Figura 4.

Figura 4 – Estrutura típica de um dispositivo emissor de luz polimérico.

Neste tipo de estrutura, o ITO (óxido de estanho e índio, ou *Indium Tin Oxide*) é utilizado por ser um bom injetor de lacunas e, principalmente, por ser transparente na região do visível. A necessidade de se ter um eletrodo transparente é evidente, uma vez que o elemento ativo (que produz luz) neste tipo de dispositivo é o polímero e a luz

gerada precisa passar pelos eletrodos. Apesar de sua característica relativamente boa de injeção de lacunas, o ITO está muito aquém das taxas de injeção dos metais injetores de elétrons. Desta forma, outros materiais estão sendo estudados para substituir o ITO na construção de LEDs Orgânicos, sendo o ZnO e o SnO₂ os mais estudados atualmente [1].

Um trabalho recente de um dos pesquisadores do Grupo de Eletrônica Molecular da Escola Politécnica da USP procurou estudar o efeito das camadas transportadoras de elétrons em dispositivos emissores de luz poliméricos, quando empregados filmes de PANi:PVS [43]. Neste trabalho, (SANTOS, 2007) demonstrou que a inserção de camada de um polímero específico entre o ITO e o polímero luminescente melhora consideravelmente a injeção de portadores de carga, e conseqüentemente, aumenta a probabilidade de geração de luz dentro do polímero eletroluminescente.

O tempo de resposta ao chaveamento de um polímero eletroluminescente é tipicamente maior do que o de semicondutores inorgânicos. Apesar do tempo de resposta da maioria dos polímeros eletroativos (por volta de 100 ms) não ser extremamente curto, é suficientemente curto para diversas aplicações.

A confecção de um LED polimérico usualmente é iniciada com um substrato transparente e condutor, geralmente ITO (óxido de estanho e índio), que atua como ânodo. Um processo de spin *coating*, *casting* ou *ink jet* deposita uma ou mais camadas poliméricas sobre este substrato transparente. Um eletrodo metálico é aplicado, no topo do dispositivo, usando um processo de deposição por vácuo.

O cátodo no LED polimérico deve apresentar uma função de trabalho que permita a injeção de elétrons na camada polimérica sob uma baixa tensão. A dificuldade de se trabalhar com elementos com a função de trabalho adequada, como o cálcio, bário ou magnésio para o cátodo encontra-se na facilidade com que ocorre a oxidação destes provocada pelo oxigênio e vapor de água presentes.

A manufatura da camada de ITO é também um parâmetro crítico no desempenho do LED. Simples limpeza química deste material não é suficiente para a

garantia de um bom desempenho do dispositivo, porém um tratamento com ozônio e UV pode aumentar consideravelmente o desempenho do ânodo [46].

3.2 - Técnica de Impressão de Polímeros por Jato de Tinta

O primeiro registro encontrado na literatura sobre deposição de polímeros para fabricação de PLEDs foi o artigo escrito em 1997, publicado autores T. R. Hebner, C. C. Wu, D. Marcy, M. H. Lu, e J. C. Sturm da Universidade de Princeton [50]. O artigo descreve a deposição do polímero de alta massa molar, o polivinilcarbazol (PVK) dopado, usado como camada de transporte de lacunas. As letras do alfabeto, compostas de PVK dopado, foram depositadas por uma impressora jato de tinta *Canon* modelo *PJ-1080A* e excitado por uma lâmpada ultravioleta. O filme foi depositado sobre um substrato polimérico de poliéster flexível (PET) com óxido de estanho e índio tratado com plasma de oxigênio para modificar as propriedades da superfície. A uniformidade do filme foi analisada por micrografia óptica, apresentando variação de diâmetro das gotas entre 150 e 200 μm e variação de espessura do filme entre 40 e 70 nm.

Em maio de 1998, Jayesh Bharathan e Yang Yang do departamento de Engenharia e Ciência de Materiais da UCLA (Universidade da Califórnia em Los Angeles), publicaram um artigo sobre um logotipo emissor de luz depositado por impressão jato de tinta. A camada ativa de MEH-PPV (*Poli(2-metóxi-5,2'-etilhexilóxi)-p-fenilenovinileno*) foi depositada por *spin coating*, sobre a camada de PEDOT (*poli(etileno-dioxitiofeno)*), fabricado pela H.C. Starck, subsidiária da *Bayer AG*, depositado por uma impressora, de modelo não especificado no artigo, doada pela *Seiko-Epson*. Foi obtida uma camada de PEDOT com espessura 100 nm. No mesmo ano, estes autores publicaram um novo artigo descrevendo a deposição de MPS-PPV (*poli(5-metóxi-2-propanóxi-sulfonida)-1,4-fenilenovinileno*), usando uma impressora jato de tinta da *Epson* modelo *Stylus II*. A solução foi preparada usando água DI (deionizada) como solvente para obter uma concentração de 2% em peso de solução de MPS-PPV. Em 1999, a *Epson* apresentou o primeiro protótipo de *display* colorido de matriz ativa orgânico com transistores de filme fino, TFT (*Thin Film Transistor*) de poli-

Si (silício policristalino) entre os pixels RGB (*Red, Green, Blue*) depositados por impressão jato de tinta.

Em 2001, um grupo da Universidade de Princeton desenvolveu um equipamento de deposição semelhante ao de uma impressora jato de tinta para fabricação de *displays* coloridos poliméricos. O cabeçote de impressão pelo grupo utilizado era de vidro para evitar sua danificação pela ação do solvente. A quantidade de solução ejetada era controlada pela variação da tensão elétrica aplicada aos terminais.

O primeiro dispositivo PLED foi lançado no mercado em 2002. Acredita-se que o material polimérico do display do barbeador PhiliShave da Philips foi depositado usando tecnologia de impressão por jato de tinta. Assim como o protótipo do relógio TV Watch de polímero emissor de luz, LEP (Light Emitting Polymer) desenvolvido pela Epson em parceria com a CDT em 2003. Em 2002 a Epson, em parceria com a Littrex e a CDT, desenvolveu o primeiro protótipo de display de matriz ativa polimérico, onde todas as camadas foram depositadas por impressora jato de tinta. As regiões de deposição foram delimitadas por barreiras de poliimida, formando canaletas para depositar os polímeros em áreas desejadas [15].

Em 23 de novembro de 2007 [48], a empresa Sony vendeu em um só dia o primeiro lote de 1.300 aparelhos de TV com tela de matriz ativa e diagonal de 11 polegadas no mercado japonês. Este novo aparelho de TV, de alta resolução, é o mais fino até hoje construído e, graças à técnica de uso AMOLED (*active matrix organic light emitting diode*), tem apenas três (03) milímetros de espessura. Este novo produto foi apresentado pela primeira vez ao mercado mundial no evento CES2008 – Consumer Electronics Show, em Las Vegas, EUA, de 7 a 10 de janeiro de 2008.

Figura 5 – Televisão de OLED lançada em novembro de 2007. Fonte: Sony.

A empresa Panasonic anunciou em 19 de fevereiro de 2008, o início de uma fábrica, com início de produção em 2010, de televisores com OLEDs. Na mesma data Sony anunciou um investimento de 22 bilhões de yens (equivalente a 200 milhões de dólares naquela data), para o desenvolvimento de tecnologia de produção de painéis de OLEDs [49].

3.3 - Dispositivos Poliméricos Luminescentes [7]

O uso de materiais orgânicos, poliméricos ou não, nos vários tipos de dispositivos tem, entre suas principais vantagens, a imensa possibilidade de preparação de estruturas químicas diferentes, além de poderem ser misturados, formando sistemas com outras propriedades. A possibilidade de mistura física entre componentes permitindo a obtenção de sistemas com diferentes propriedades é, sem dúvida, uma forma atraente e de custo reduzido de preparação de novos materiais. Essa flexibilidade nas formas de preparação de sistemas é particularmente interessante no caso de polímeros eletroluminescentes para os quais pequenas alterações nas rotas de síntese podem levar a materiais com diferentes estruturas e, o fato de apresentarem diferentes estruturas químicas, leva a que os materiais passem a emitir em diferentes

regiões do espectro. As diferenças nos processos sintéticos podem, também, envolver reações de copolimerização, permitindo a geração de materiais com propriedades projetadas para fornecer dispositivos mais eficientes.

Existem diversos polímeros conjugados sendo empregados como materiais eletroluminescentes. Entre esses, algumas classes vem sendo mais estudadas: poli(p-vinilenofenilenos); poli(fluorenos), poli(N-vinilcarbazóis), poli(tiofenos), polímeros derivados das fenotiazinas, derivados das triazinas, dentre outras. O poli(fluoreno) é um polímero conjugado, com estrutura química mostrada na figura 6.

Figura 6 – Estrutura química da família do polifluoreno.

O polifluoreno e seus derivados, normalmente com substituição na posição 9 do anel central, formam uma classe de polímeros conjugados que emitem na região do visível do espectro da radiação eletromagnética. Essa classe de polímeros, alguns dos quais estão mostrados na Figura 7, tem despertado o interesse dos estudiosos por suas propriedades elétricas e ópticas com potencial aplicação para fabricação de dispositivos emissores de luz (LEDs). Estes polímeros apresentam propriedades interessantes, entre elas, elevada estabilidade química, térmica e quanto à oxidação; alto rendimento quântico de fluorescência tanto em solução quanto no estado sólido; possibilidade de formarem materiais líquido-cristalinos com altos parâmetros de ordem e temperaturas de transição termotrópica na faixa entre 100 a 170 °C, ocorrendo entre as temperaturas de amolecimento e de decomposição térmica. Dessas propriedades decorrem as potencialidades de aplicações dessa classe de polímeros. Por ex.: as altas estabilidades química e térmica dos polifluorenos refletem-se na grande estabilidade

espectral, que são descritas como sendo melhores que poli(p-fenilenovinileno); a possibilidade de formação de fase líquido-cristalina que permite a fabricação de dispositivo eletroluminescente com emissão de luz altamente polarizada, pois o ordenamento no cristal leva a uma forte anisotropia dos espectros de absorção e emissão e, conseqüentemente, esses materiais têm um grande potencial de aplicação em monitores; a cor da emissão depende da estrutura do polímero, bem como das ramificações na posição 9 da estrutura central, sendo que muitos tipos de estruturas podem ser sintetizadas.

Figura 7 – Exemplos de estruturas químicas derivadas de polifluoreno: a) poli(2,7-9,9,9-di-2-etilxilfluorenilenoetileno), b) poli(9,9-dioxilfluoreno), c) 2,7-poli(9-fluorenona), d) poli(9,9-dioxilfluoreno copiridina)

Entretanto, os polímeros eletroluminescentes apresentam um problema muito comum que é a baixa solubilidade, decorrente do tipo de estrutura química, o que cria dificuldades para preparação dos filmes finos poliméricos e de espessura uniforme, por quaisquer das técnicas usualmente empregadas (deposição por espalhamento centrífugo de soluções, deposição por jato de tinta, formação de filmes por Langmuir-Blodgett (LB) e por automontagem. Para aumentar a solubilidade dos polímeros conjugados, a estratégia normalmente utilizada é a introdução de substituintes ligados à cadeia principal durante a síntese, sem prejudicar a conjugação da cadeia principal. No

caso do polifluoreno, a solubilidade pode ser modificada pela funcionalização por diversos tipos de grupos na posição 9 do monômero. Essa funcionalização é feita, em muitos casos, pela adição de grupamentos flexíveis ou substituintes volumosos e, além de alterar a solubilidade, alteram-se também as propriedades físicas, mecânicas e de processamento dos materiais. Portanto, as propriedades químicas, físicas e elétricas do polifluoreno e de seus derivados dependem tanto da estrutura química rígida da cadeia principal, que é formada por unidades bifenílicas planares, quanto do tipo de substituição na posição 9 do anel (Figura 6 e Figura 7). A substituição na posição 9 reduz interações estéricas na estrutura conjugada principal do polifluoreno sem distorção da cadeia principal, o que não ocorre no caso do PPV. Nesse último caso, as substituições podem levar a uma distorção da cadeia principal, reduzindo o comprimento médio de conjugação. Portanto, os polifluorenos podem ser considerados como uma nova classe de PPV na qual os pares de anéis de fenilenos estão fechados em um arranjo coplanar pela presença do carbono 9.

Na síntese de polímeros conjugados envolvendo união direta entre unidades aromáticas, como no caso dos polifluorenos, poli(p-fenilenos) ou polivinilcarbazóis, são usadas rotas clássicas da química orgânica, que utilizam metais como catalisadores, levando à formação de ligações C-C entre anéis aromáticos. As mais empregadas são as rotas de acoplamento de Yamamoto e Suzuki, que têm sido aplicadas à síntese dos polifluorenos gerando um grande número de estruturas. Uma variedade de cromóforos intercalados com o fluoreno tem sido utilizada, tais como fenileno, piridina, naftaleno, antraceno, estilbeno, cianovinileno e tiofeno, possibilitando emissões em todo o espectro visível.

Figura 8 – Esquema de síntese de polifluorenos: A) rota de acoplamento de Yamamoto e B) rota de acoplamento de Suzuki.

3.4 – Características dos polímeros eletroluminescentes [7,4]

Eletroluminescência é a capacidade que um material possui de emitir luz ao se injetar uma corrente elétrica. Esse processo pode ocorrer em materiais inorgânicos semicondutores, cristais orgânicos e polímeros orgânicos. Entretanto, os fenômenos relacionados com a eletroluminescência dos polímeros orgânicos em dispositivos eletroluminescentes são diferentes em vários aspectos quando comparados aos que envolvem a participação dos semicondutores inorgânicos. O transporte de cargas, por exemplo, ocorre através de saltos entre estados delocalizados produzidos pelos elétrons das ligações π , e não através do transporte dentro da banda de condução, como no caso dos semicondutores inorgânicos. Além disso, muitos polímeros conjugados são susceptíveis de degradação na presença de oxigênio, água e radiação ultravioleta, o que reduz a vida útil e prejudica o desempenho dos dispositivos fabricados com este tipo de material.

Na busca por bom desempenho e reprodutibilidade dos dispositivos poliméricos, é absolutamente essencial que sejam controladas a morfologia e a espessura de todas

as camadas depositadas. Os parâmetros das camadas poliméricas depositadas (espessura, uniformidade, rugosidade superficial, etc) podem ser controlados através da utilização de diferentes técnicas de deposição (deposição centrífuga, jato de tinta, automontagem, LB) e, assim, consegue-se melhorar as propriedades elétricas e óticas dos dispositivos [6].

Em uma estrutura padrão de um LED polimérico, as cargas positivas são injetadas pelo ânodo e as cargas negativas são injetadas pelo eletrodo cátodo (respectivamente ITO e metal (Al, Mg, Ba, Ca)). Essas cargas fluem através do filme polimérico emissor em direções opostas formando pares polarônicos (regiões com excesso de cargas negativas e com deficiência das mesmas – buracos ou lacunas) que, por interação coulombiana, se recombinam formando uma espécie eletronicamente excitada, denominada éxciton. O decaimento radiativo do éxciton é chamado de eletroluminescência do material.

Como no processo de passagem da corrente através do material pela injeção de carga entre ânodo e cátodo nos dispositivos eletroluminescentes poliméricos, os elétrons precisam ser promovidos dos estados eletrônicos fundamentais para os estados excitados, e isso envolve valores altos de energia, dificultando o processo. Para minimizar esse problema e melhorar o desempenho desses dispositivos, acrescenta-se a esses uma camada transportadora de cargas adjacente ao ânodo e uma camada transportadora de elétrons adjacente ao cátodo, ficando entre elas a camada polimérica emissora [43]. Dessa forma o dispositivo passa a ter pelo menos outras três camadas, além dos eletrodos. Deve-se destacar que, também, nesse caso ocorre a necessidade de se otimizar a espessura dessas camadas, realizando-se processos adequados de deposição, sem que a deposição de uma camada altere a morfologia das outras.

A cor da emissão depende da diferença de energia entre os estados eletrônicos $p-p^*$ do polímero conjugado, e decorre de vários fatores, incluindo-se a estrutura química, o comprimento da conjugação, a morfologia do material no caso de sólidos ou, a concentração da solução.

A estrutura química do material tem forte influência sobre a região espectral da emissão, justamente porque a partir dela se definem os níveis de energia, o potencial de ionização e a afinidade eletrônica. Como já dito, a cor da emissão é controlada pela diferença de energia entre a banda de condução e a de valência, também chamada banda proibida (energia do "gap" – E_g), enquanto que o processo de injeção de carga é controlado pela diferença entre as funções trabalho dos respectivos eletrodos e a afinidade eletrônica (E_a) do cátodo e do potencial de ionização (I_a) do ânodo de injeção. Essa função trabalho é a quantidade de energia necessária para retirar um elétron da banda de valência para o nível do vácuo. A emissão (foto ou eletroluminescente) é caracterizada por uma transição eletrônica entre o LUMO e um orbital molecular preenchido de maior energia (HOMO). Como os dois tipos de emissão se relacionam apenas com os estados eletrônicos do polímero e envolvem os mesmos estados eletrônicos, deve-se esperar que os espectros de foto e de eletro-emissão sejam iguais e isso é o que, em geral, é observado. Para polímeros eletroluminescentes, esta diferença de energia está entre 1,6 e 3,9 eV, correspondendo a comprimentos de onda compreendidos entre 890 e 370 nm, ou seja, transições ocorrendo na região visível do espectro eletromagnético. A diferença principal entre os processos de foto-emissão e de eletro-emissão está na forma com que o estado eletrônico excitado é gerado. Na foto-emissão, a excitação ocorre pela absorção de um fóton por uma espécie no estado eletrônico fundamental, enquanto que na eletro-emissão a excitação ocorre por recombinação dos chamados pares polarônicos. Como a excitação não está localizada em um único grupo do polímero, se denomina o decaimento do grupo excitado, como o do éxciton (um fônon delocalizado sobre várias unidades monoméricas conjugadas intracadeias). Essa nomenclatura surge por analogia ao decaimento radiativo de materiais semicondutores inorgânicos.

Mostrou-se, portanto, que a emissão depende dos níveis eletrônicos envolvidos no processo, mas esse não é o único fator que interfere no espectro. O perfil da banda espectral de emissão, entretanto, depende de muitos outros fatores, a começar pelas regras de seleção espectroscópicas. Para polímeros conjugados orgânicos, se o decaimento radiativo ocorrer a partir de um estado eletrônico excitado que tenha a mesma multiplicidade de spins do estado eletrônico fundamental, será denominado um

éxciton de estado singleto; de modo diferente, se envolve o decaimento entre estados com spins diferentes o éxciton será de estado tripleto. Como para polímeros orgânicos emissores de luz o estado eletrônico fundamental é um estado singleto, o decaimento de um estado eletrônico excitado singleto para o estado eletrônico fundamental será uma transição permitida por multiplicidade de spins. Esse processo radiativo envolvendo estados de mesma multiplicidade de spins é denominado emissão de fluorescência. Da mesma forma que em compostos orgânicos, isto não garante que a transição eletrônica será permitida, pois existem outras regras de seleção, que envolvem a simetria dos orbitais participantes da transição eletrônica. Em geral, os polímeros eletroluminescentes apresentam um alto rendimento quântico de foto-emissão em solução diluída, o que sugere que as transições eletrônicas devam ser permitidas por simetria e por multiplicidade de spins eletrônicos. Esse também é o caso dos polifluorenos.

As bandas de absorção e de emissão podem apresentar estrutura vibrônica, que reflete a forma com que os modos vibracionais se acoplam com os estados eletrônicos para participar da transição. O acoplamento vibrônico em polímeros orgânicos conjugados segue as mesmas regras de seleção que as de moléculas orgânicas luminescentes. Isto quer dizer que serão acoplados os modos normais que apresentam simetria que leve a uma representação irreduzível totalmente simétrica do integrando do operador no momento de dipolo de transição. Em muitos casos, os modos normais que se acoplam envolvem estiramentos das ligações conjugadas do cromóforo emissor. A relação observada de intensidades entre as bandas vibrônicas relaciona-se diretamente com os acoplamentos vibrônicos, mostrando que a probabilidade de transição entre os níveis ocorre de acordo com o Princípio de Franck-Condon.

Quando polímeros conjugados são utilizados, além dos estados eletrônicos envolvidos, existem outras variáveis que controlam a região espectral e o perfil da banda. Entre essas variáveis estão o comprimento efetivo de conjugação e a distribuição desses tamanhos. Quanto maior o tamanho efetivo da conjugação, mais deslocados para valores menores de energias estarão os espectros eletrônicos de absorção e de emissão. O tamanho efetivo de conjugação é definido pelo valor médio

de uma distribuição aleatória de segmentos com diferentes tamanhos de unidades adjacentes conjugadas. Esta distribuição estatística segue o modelo gaussiano e é consequência de defeitos na cadeia principal, gerados pela presença de ligações *cis*, de sítios oxidados, de grupos carbonila, de ligações alifáticas, ou por torções conformacionais geradas por influência de solventes, por pressão ou mesmo pela temperatura. O comprimento de conjugação ou tamanho de um segmento conjugado "*n*" é adequadamente definido como o número de repetições monoméricas de ligações simples e duplas alternadas e não interrompidas ao longo da molécula. O comprimento efetivo da conjugação está limitado pelo surgimento, aleatório, de torções entre as unidades monoméricas adjacentes. Esse ângulo de torção interfere na delocalização dos elétrons p , fazendo com que o comprimento da conjugação seja muito menor que o comprimento físico da macromolécula. Isso gera uma variação estatística do comprimento da cadeia e ocasiona um alargamento espectral da banda de absorção. Uma distribuição mais larga de tamanhos de segmentos conjugados da cadeia polimérica resulta em uma distribuição mais larga de energias de excitação e de emissão, de modo que as bandas de absorção e emissão sofrerão um alargamento não homogêneo. Esses efeitos são intrínsecos aos materiais e dependem da rota sintética escolhida. Disto resulta que diferentes cromóforos irão decair a partir de estados eletrônicos de Franck-Condon com energias diferentes, produzindo espectros alargados. O controle do comprimento da conjugação permite, portanto, alguma modulação na posição da banda espectral e o controle da distribuição de comprimentos de conjugação permite a modulação da largura da banda de emissão.

Quando os sistemas estão em soluções concentradas ou no estado sólido, deslocamentos espectrais são observados, decorrentes dos processos de agregação. Em geral, os espectros de absorção e de emissão deslocam-se para energias menores em relação às bandas de absorção e de emissão dos cromóforos isolados. No estado sólido os agregados são dímeros ou espécies maiores, envolvendo interações intermoleculares ou intercadeias entre espécies no estado eletrônico fundamental. Em consequência, tanto o espectro eletrônico de absorção quanto o de emissão são alterados. Em solução existe a possibilidade de aparecerem espécies que interagem durante o tempo de vida do estado eletrônico excitado. Essas espécies são

denominadas excímeros, se as duas espécies que estão interagindo são idênticas. Como a interação se dá envolvendo uma molécula no estado eletrônico excitado, a presença de excímeros pode ser detectada somente pela presença de uma banda larga e sem estrutura vibrônica no espectro de emissão. Os estados eletrônicos dos excímeros são dissociativos no estado eletrônico fundamental e esta é a razão pela qual não podem ser observadas experimentalmente suas bandas por espectroscopia eletrônica de absorção. Um excímero é, portanto, definido como um complexo formado por duas moléculas idênticas que possuem interação repulsiva no estado eletrônico fundamental, mas atrativa quando uma delas está no estado eletrônico excitado. A emissão leva, portanto, à dissociação do complexo.

Tem havido uma grande controvérsia na literatura sobre a possibilidade de agregação de polímeros conjugados, principalmente aqueles com substituintes nas posições 9 no caso dos polifluorenos. Entretanto, diversos trabalhos recentes demonstraram, inequivocamente, que a agregação existe e que é responsável pelas diferenças espectrais e foto-físicas. Uma das formas de se acompanhar o processo de agregação é através da obtenção dos espectros (absorção, excitação e emissão) em soluções em diferentes concentrações.

Foi observado que polifluorenos com massa molar baixa apresentam maior probabilidade de formação de excímeros e agregados, sendo este efeito atribuído em parte ao aumento da mobilidade das cadeias esperada para cadeias menores. A redução na intensidade de emissão é atribuída à possibilidade de ocorrência de vários tipos de processos, entre eles, migração da excitação, à desativação através dos processos de transferência de energia intermoleculares, etc.

Os tempos de vida de emissão de polímeros conjugados luminescentes são, em geral, funções temporais complexas, principalmente no estado sólido. Por se tratarem de transições permitidas por regras de seleção, e por envolverem complexos processos de transferência e migração de energia, os tempos de decaimento são, em geral, rápidos (poucos nano-segundos ou mais rápidos). A presença de grupos substituintes afeta tanto o perfil do decaimento, que passam a ser funções temporais complexas

(biexponenciais e triexponenciais), como também os valores de tempo de vida. As modificações nos tempos de vida geralmente são devidas a processos de transferência de energia e de relaxações não radiativas do estado eletrônico excitado. Os processos de agregação também podem ser acompanhados por medidas de tempo de decaimento da emissão.

4. METODOLOGIA, EQUIPAMENTOS E MATERIAIS UTILIZADOS.

4.1 – Metodologia geral do projeto

De maneira geral, a metodologia aplicada ao desenvolvimento desse projeto seguiu as etapas abaixo:

4.1.1. - Preparação dos eletrodos.

Como eletrodos foram utilizadas lâminas de vidro recobertas com óxido de estanho e índio (ITO). Estes materiais apresentam boa transmitância na região de emissão dos polímeros, baixa reatividade com os materiais poliméricos e baixa resistência superficial, sendo, por este motivo, bastante usados na confecção de *displays* poliméricos.

Neste trabalho estes substratos foram obtidos comercialmente ou por meio da interação com outros grupos de pesquisas. Os materiais foram processados nas geometrias desejadas através das técnicas de litografia convencional para obter os padrões necessários para a confecção dos *displays*.

4.1.2. – Domínio de processos de fabricação de filmes poliméricos.

Para a preparação das soluções e filmes poliméricos foram utilizados os materiais das famílias dos polifluorenos, que são os polímeros mais promissores do ponto de vista de estabilidade e eficiência luminosa. Estes materiais foram obtidos ou via interação com outros grupos de pesquisa, ou comercialmente. Os filmes finos destes polímeros, por sua vez, foram preparados a partir de soluções usando a

técnica *spin coating* e *self assembly*, disponíveis no Laboratório de Microeletrônica da Escola Politécnica e pela técnica de impressão a jato de tinta, cujo equipamento é uma impressora comercial adaptada no Grupo de Eletrônica Molecular da Escola Politécnica da USP.

Em relação aos filmes poliméricos depositados por *ink jet*, o polímero utilizado foi o poli(9,9-di-hexilfluoreno-diil-vinileno-alt-1,4-fenilenovinileno) – PF, que é um polímero especialmente sintetizado pelo laboratório LaPPS da UFPR para a impressora utilizada neste trabalho. O polifluoreno foi escolhido para ser utilizado devido à sua alta eficiência e pelo fato de ser solúvel em N-Metil-Pirrolidona - NMP, que é o solvente utilizado nas tintas comerciais de impressoras a jato de tinta.

4.1.3. Adaptação de impressora para deposição de polímeros luminescentes

Dando continuidade ao trabalho já realizado por outros pesquisadores do grupo, uma impressora EPSON Stylus R200 foi adaptada para depositar polímeros, neste caso os polímeros eletroluminescentes dos *displays*. Devido à ausência de peças de reposição destes modelos de impressora, outras duas impressoras da mesma família foram adaptadas, sendo elas a Stylus R220 e Stylus R270. O software de controle do mecanismo de impressão e a adaptação da bandeja impressora para o acondicionamento dos substratos dos *displays* são partes integrantes desta etapa.

4.1.4. Caracterização dos filmes poliméricos.

Os filmes, uma vez preparados, foram caracterizados por meio das técnicas de: condutividade em corrente contínua, fotoluminescência, espectroscopia de absorção UV-VIS, microscopia de força atômica (AFM) e interferometria de correlação (CCI).

4.1.5. Fabricação e caracterização dos displays de matriz passiva.

Os *displays* foram preparados usando estrutura linha-coluna, onde o polímero é ensanduichado entre o eletrodo transparente e um eletrodo metálico. Neste caso, uma estrutura de matriz passiva foi desenvolvida e aplicada. Os dispositivos foram caracterizados por meio de sua resposta de luminância x corrente elétrica, tensão x corrente elétrica, eficiência de potência luminosa x tensão e eficiência quântica externa x corrente.

4.1.6. Confeção dos dispositivos de controle eletrônico do display.

Baseado nas caracterizações ópticas e elétricas prévias, um circuito de controle deste dispositivo foi construído a partir de placas de aquisição de dados e geração de sinais. Estas placas, em conjunto com *softwares* específicos dos equipamentos já existentes, foram utilizadas para fornecer as tensões e correntes necessárias para o acionamento do *display*. Atualmente, o sistema é capaz de acionar cada *pixel* do display separadamente fornecendo correntes de 0 a 20mA e ao mesmo tempo medir a queda de tensão sobre os dispositivos, podendo assim calcular a potência consumida, e ainda futuramente, realizar caracterizações em corrente contínua, alternada ou qualquer outro perfil alimentação desejado.

4.2 – Preparação dos eletrodos

Visando melhorar a aderência e a uniformidade dos filmes depositados, os substratos com ITO foram tratados por diferentes procedimentos de laboratório. Todas as lâminas foram limpas por um procedimento padrão de limpeza de vidros que consiste na imersão por 2 horas das amostras em uma solução com 3% de detergente não iônico e água destilada, aquecimento a 50°C do conjunto por 10 minutos,

colocação das amostras em um cuba de ultra-som, lavagem em água destilada corrente e, por último, a secagem em vapor de álcool isopropílico (para retirar a umidade).

Os substratos com a camada de ITO foram submetidos a sete diferentes tipos de tratamentos; a primeira etapa com a limpeza RCA, outro foi um tratamento com *água régia* diluída, um com uma solução que em concentrações maiores é utilizada para a remoção do ITO (*água régia* diluída) e um tratamento com plasma de oxigênio, utilizado para aumentar a rugosidade da superfície, sendo este último efetuado após a aplicação de cada um dos tipos de tratamento. Foram incluídas amostras “testemunha” para efeito de comparação dos processos de limpeza. As amostras que não sofreram nenhum tratamento foram denominadas “virgens”. A Figura 9 esquematiza os tratamentos aplicados às amostras.

Figura 9 – Tipos de tratamentos aplicados às amostras de ITO para tratamento superficial.

O objetivo, composição e procedimentos dos tratamentos utilizados estão descritos em maior nível de detalhes a seguir:

LIMPEZA RCA – Este tratamento, desenvolvido pela RCA para uso na limpeza de substratos tem por objetivo remover contaminantes orgânicos e inorgânicos da

superfície tratada. As amostras são colocadas nesta solução que é aquecida a 75 °C, durante 15 minutos. As amostras são a seguir lavadas em água deionizada e são secas em vapor de acetona e álcool isopropílico, durante 10 minutos cada.

PLASMA DE OXIGÊNIO – Este é um tipo de tratamento utilizado na microeletrônica tradicional como um clássico processo de corrosão, entretanto, diversos autores reportaram bons resultados para tratamento de superfícies de ITO [6, 11]. O tratamento foi efetuado no reator Plasma *Technologies*, modelo BS194AP do laboratório de microeletrônica. As amostras foram submetidas ao plasma de oxigênio durante 10 minutos, a uma pressão de 100 mtorr, potência de 100W e o fluxo de O₂ de 50 ml/min. O tratamento foi aplicado sempre após os tratamentos anteriores, e ainda algumas amostras com ITO sem nenhum tipo de tratamento, as *testemunhas* também foram tratadas com plasma de oxigênio.

ÁGUA RÉGIA DILUÍDA – Uma solução de água régia é geralmente utilizada para a remoção da camada de ITO. Entretanto, neste trabalho foi utilizada uma solução diluída com água destilada visando somente transformar o local de deposição em uma superfície hidrofóbica justamente para analisar o comportamento do polímero nestas condições. O tratamento consiste da colocação das amostras nesta solução diluída durante 15 minutos, aquecimento a 60 °C, lavagem e posterior secagem em acetona e álcool isopropílico.

HMDS – O HexaMetilDiSilazano é um reagente químico freqüentemente utilizado em procedimentos fotolitográficos para promover a aderência do fotoresiste. Neste experimento, o HMDS foi aplicado através de um procedimento de deposição por mergulho da amostra em uma solução padrão de HMDS.

Os resultados da aplicação de cada um dos tratamentos e a discussão dos resultados encontram-se nos respectivos capítulos específicos deste trabalho.

4.3 – Técnicas de deposição de filmes poliméricos

i. *Spin coating* (cobertura por centrifugação)

Um método bastante comum para se depositar filmes finos é o chamado *Spin Coating* ou Cobertura por Centrifugação. Uma solução com o polímero a ser depositado é gotejada sobre um substrato de vidro que então entra em rotação para o espalhamento da solução polimérica e formação de um filme. O equipamento utilizado para realizar esta deposição é denominado *spinner*.

Primeiramente liga-se o *spinner* e ajustam-se os valores desejados da velocidade de rotação e o tempo em que a amostra permanecerá em movimento. Com o auxílio de uma seringa, a solução polimérica é gotejada sobre o substrato, o *spinner* é ligado e o excesso de solução é expelido formando filmes finos da ordem de nanômetros. A variação dos parâmetros do equipamento (velocidade e tempo de rotação) tem influência direta na espessura e na uniformidade do filme produzido. É possível também ajustar a aceleração e a desaceleração do *spinner*, apesar de serem fatores que pouco ou nada influenciam nas características finais do filme [26]. A Figura 10 apresenta o spinner utilizado e a seqüência de utilização da técnica.

Figura 10 – *Spinner* utilizado e seqüência de utilização da técnica (adaptado de [6, 43]).

Esta técnica é utilizada na fabricação de LEDs poliméricos e foi utilizada para a fabricação de *displays* poliméricos de referência.

ii. *Self assembly* (automontagem)

No processo de deposição dos filmes automontados, um substrato é imerso alternadamente em soluções aniônicas e catiônicas com etapas intermediárias de lavagem para a deposição de películas com múltiplas bicamadas. Atração eletrostática ocorre entre a superfície e moléculas da solução. Se a concentração de políons for suficiente, a adsorção ocorrerá até que a superfície do substrato fique carregada com a carga oposta ao que se encontrava originalmente, ou seja, carregado com as cargas da solução no qual foi imerso. O tempo de imersão é um importante parâmetro para as propriedades do filme. Após a adsorção da primeira camada, o substrato é lavado para remover o material não adsorvido. O pH da solução de lavagem geralmente é o mesmo das soluções. Após a lavagem, o filme pode ser secado em um jato de gás inerte, como nitrogênio, o que contribui para a homogeneidade do filme. Repetindo-se os passos acima descritos, é possível obter o número de bicamadas que se desejar [43]. Esta técnica não foi utilizada diretamente neste trabalho, sendo utilizada pelo autor em dispositivos preliminares.

iii. *Ink jet* (impressão por jato de tinta)

Como já foi dito anteriormente, a técnica de deposição por impressão a jato de tinta é uma técnica utilizada para depositar de maneira controlada os polímeros utilizados na fabricação de dispositivos orgânicos. A Figura 11 demonstra um diagrama esquemático dos principais componentes envolvidos na deposição de polímeros por *ink jet*.

Figura 11 – Diagrama esquemático da impressão de polímeros por ink jet [15].

Ao contrário do que ocorre com a deposição por centrifugação onde aproximadamente 90% do polímero são perdidos durante o processo [12], na impressão por jato de tinta praticamente todo o material é aproveitado, barateando os custos e tornando esta tecnologia uma concorrente direta para os displays de cristal líquido [33].

Neste trabalho, três modelos diferentes de impressoras comerciais EPSON Stylus foram adaptadas para depositar soluções poliméricas, sendo elas uma impressora Epson Stylus R200, uma Epson Stylus R220 e uma Epson Stylus R270. Primeiramente, adaptou-se uma impressora Epson Stylus R200, a qual foi utilizada para deposição de polímeros condutores [12]. Entretanto, todas as três impressoras tiveram adaptações físicas idênticas, sendo somente necessárias algumas modificações no *software* de

controle. A Figura 12 apresenta a impressora Epson Stylus R270 e seu respectivo compartimento dos cartuchos de impressão.

Figura 12 – (a) Impressora Epson R270; (b) compartimento dos cartuchos de impressão.

A adaptação das impressoras consistiu basicamente em três diferentes modificações: substituição de cartuchos, adaptação da bandeja impressora e desenvolvimento de software para controle da deposição, descritos a seguir:

- **Substituição dos cartuchos de impressão:** os cartuchos de impressão originais foram substituídos por outros especialmente construídos para acondicionar soluções poliméricas. Estes novos cartuchos possuem externamente a mesma configuração mecânica dos cartuchos originais. Entretanto, internamente estes cartuchos não possuem a esponja interna comum a estes equipamentos, possuindo uma geometria que permita o escoamento adequado da solução através da cabeça de impressão. A Figura 13 apresenta o cartucho de tinta adaptado para a deposição de polímeros.

Figura 13 – Cartucho de tinta adaptado para a impressão de polímeros.

- **Adaptação da bandeja impressora:** O modelo da impressora Epson Stylus Color R200, assim como os outros modelos utilizados neste trabalho, possui uma bandeja de impressão de etiquetas para CDs (*Compact Disc*) que foi adaptada para imprimir sobre substratos de vidro. Para tanto, construiu-se um suporte tendo como base um CD padrão, onde a superfície metálica superior (onde são gravados os dados óticos) foi retirada e, com o auxílio de uma retífica, um quadrado de dimensões 1" x 1" foi usinado para acomodar a amostra a ser utilizada. A Figura 14 apresenta a adaptação realizada na bandeja de impressão para o acondicionamento dos substratos dos dispositivos emissores de luz poliméricos.

Figura 14 – Adaptação da bandeja de impressão para acondicionamento dos substratos dos *displays*.

- Software de controle de impressão:** com as adaptações descritas acima concluídas, a impressora comercial adaptada só poderia ser utilizada através do *software* fornecido pelo próprio fabricante, o qual oferece funcionalidades limitadas e não se consegue precisão quanto ao tamanho das gotas nem quanto à composição da cor da tinta expelida, o que consequentemente não poderia ser utilizada em investigações científicas. Assim, através da confecção de um *software* específico – SIC – *Software* de Impressão Controlada, conseguiu-se bom controle sobre o mecanismo de impressão, inclusive com a possibilidade de controle da quantidade de líquido expelido pelo jato de tinta de cada. O *software* de impressão controlada foi desenvolvido pelo Eng. Tiago Padovani e encontra-se disponível para utilização nas impressoras modelo R200 e R220. A Figura 15 apresenta uma das telas do *software* SIC.

Figura 15 – Tela do *Software* de Impressão Controlada.

Este *software* foi construído em *shell script* Linux e utilizou o padrão de comunicação da Epson ESC/P2 através da comunicação via porta USB.

4.4 – Caracterização dos Filmes Poliméricos

Os filmes produzidos pelas técnicas de deposição descritas foram caracterizados pelas técnicas de Microscopia Ótica, Microscopia de Força Atômica (AFM), perfilometria e interferometria de correlação (CCI). Todas estas técnicas são de uso consagrado pela comunidade científica e, portanto, não serão pormenorizadas neste texto, exceto a técnica de interferometria que apresenta diversas vantagens em relação às três primeiras, podendo até substituí-las por completo quando o objeto de estudo for filmes poliméricos. Assim, cabe uma descrição mais detalhada deste equipamento utilizado na etapa de caracterização e que se disponível para utilização no Brasil, poderia agilizar sobremaneira o desenvolvimento tecnológico na área de polímeros.

i. Interferometria de correlação - CCI (Correlation Coherence Interferometry)

O Interferômetro de Correlação é um equipamento utilizado para caracterizar superfícies em escala nanoscópica, gerando modelos em 3D da superfície estudada. Este equipamento é apresentado pelo fabricante como a ferramenta de metrologia 3D ótica quantitativa (sem contato com a amostra) mais avançada disponível no mercado. Conforme informações de manuais, o instrumento é capaz de gerar um modelo 3D da superfície estudada com as seguintes resoluções: resolução vertical de 0,01 nm, resolução lateral $<0,4\mu\text{m}$, em uma amostra de $100\mu\text{m}$, coletando 1.000.000 de pontos da amostra em apenas alguns segundos.

O equipamento utilizado foi o modelo *Talysurf CCI 3000* que utiliza o princípio de *Scanning Broadband Interferometry* (SBI) para gerar modelos 3D da superfície. Neste equipamento, uma lente objetiva é montada solidária a um dispositivo piezo-elétrico de controle a malha fechada que move o conjunto verticalmente à superfície da amostra. Os dados são coletados por uma câmera e processadas em um computador. A correlação das fases do espectro de luz branca em um interferograma é analisada por um algoritmo executado no computador. O resultado desta análise é um mapa da superfície que, independentemente da objetiva utilizada, apresenta uma resolução vertical de 0,01nm. A Figura 16 apresenta um esquema dos principais componentes do interferômetro.

Figura 16 – Diagrama dos principais componentes do interferômetro de correlação

O autor teve a oportunidade de utilizar o referido equipamento em uma exposição do fabricante em uma feira de nanotecnologia no mês de setembro de 2005 em São Paulo. Os resultados desta caracterização estão descritos no capítulo 6 deste trabalho.

4.5 – Processos de fabricação do display

Um *display* orgânico polimérico de matriz passiva consiste de uma matriz de linhas e colunas condutoras onde o polímero luminescente é depositado na intersecção dos mesmos. Aplicando-se uma diferença de potencial em uma das linhas e aterrando

uma das colunas, consegue-se fornecer a corrente elétrica necessária para “acender” o LED localizado no cruzamento linha X coluna. Assim, polarizando alternadamente cada um dos LEDs do *display*, consegue-se formar imagens diferentes.

A fabricação de um *display* orgânico/polimérico de matriz passiva utilizado neste trabalho está dividida nos seis processos demonstrados na Figura 17, a seguir:

Figura 17 – Processo de fabricação de display polimérico de matriz passiva.

A partir de um substrato recoberto de ITO, que pode ser obtido comercialmente, inicia-se o processo de fotolitografia visando definir o padrão de linhas e colunas que será utilizado no *display*. Uma vez que o padrão esteja fotogravado na superfície de ITO, inicia-se a limpeza e o tratamento da mesma com o intuito de retirar impurezas e preparar a superfície para o próximo processo de deposição dos polímeros. Nesta etapa, são depositados tanto os polímeros ativos quanto os polímeros utilizados como injetores de elétrons e de lacunas. Após esta etapa, inicia-se o processo de metalização, que é feito no interior de uma câmara evaporadora, seguido pelo encapsulamento que deve ser feito em ambiente inerte, livre da presença de oxigênio. Após estas cinco etapas, o *display* encontra-se pronto e pode ser retirado para a atmosfera para ser caracterizado ótica e eletricamente.

i. Fotolitografia

O processo de fotolitografia utilizado para a decapagem do ITO e geração dos padrões linha x coluna do display utilizado neste trabalho, pode ser esquematizado na Figura 18 abaixo:

Figura 18 - Detalhamento do Processo de Fotolitografia – P1

O processo fotolitográfico é iniciado com a limpeza do substrato de vidro recoberto com ITO (P1.1a), seguindo-se a deposição do fotorresiste (P1.2a). Em paralelo a estes dois processos, é necessário que sejam feitas a definição do padrão linha X coluna (P1.1b) a ser utilizado no *display* e a impressão do padrão gerado em uma folha de acetato. Assim, após o alinhamento do substrato com o padrão linha X coluna inicia-se a exposição do conjunto à radiação ultravioleta. As áreas do fotorresiste que não foram expostas à radiação ultravioleta são removidas, permanecendo somente a camada de fotorresiste com a geometria linha X coluna gerada originalmente. Assim, o ITO que não está protegido pelo fotorresiste é removido no processo de decapagem e, por fim, o fotorresiste remanescente é removido e a substrato é submetido à limpeza.

i.i - Estrutura dos dispositivos construídos

Para o presente trabalho, projetou-se um padrão linha x coluna que foi utilizado nos *displays* de matriz passiva fabricados. No padrão criado, as colunas são formadas por ITO enquanto as linhas são formadas pelo metal (no caso o alumínio), ficando a parte inferior do *display* disponível para o contato do ITO com o conector de caracterização. A Figura 19 mostra o *layout* dos *displays*.

Figura 19 – Padrão dos *Displays* Construídos: (a) Padrão fotolitografado no ITO; (b) Máscara mecânica; (b); (c) Metal Sobre ITO.

No local da sobreposição dos padrões (em amarelo), são formados os LEDs e estes quando estão dispostos em um *display* são denominados “*pixels*”. O *display* projetado possui 8 linhas por 8 colunas, o que gera 64 cruzamentos de linhas com colunas, ou seja, 64 *pixels*. Na estrutura de matriz passiva utilizada, estes *pixels* possuem um área de 1 mm². A Figura 20 apresenta o ITO fotolitografado (a), a máscara de cobre utilizada (b) e o *display* de matriz passiva construído.

Figura 20 – Display construído: (a) ITO Fotolitografado; (b) Máscara mecânica de cobre utilizada para deposição do alumínio; (c) Display construído.

Devido às reduzidas dimensões de cada LED gerado dentro da matriz acima, não é possível caracterizar opticamente os displays com os equipamentos disponíveis atualmente de uma forma confiável. Desta forma, construiu-se também LEDs poliméricos de dimensões maiores (9mm^2). A Figura 21 apresenta o padrão destes dispositivos.

Figura 21 – Estrutura 2 - LEDs poliméricos: (a) padrão fotolitografado no ITO; (b) máscara mecânica; (c) estrutura final do dispositivo.

Para a fabricação dos LEDs, foram utilizados os seguintes parâmetros de fabricação: limpeza padrão para remoção de contaminação orgânica, tratamento com RCA, deposição do Polifluoreno na rotação de 200 rpm durante 30 segundos, deposição do Alq 3 de uma camada de 20 nm a uma taxa de 0,3 nm por segundo e deposição de 50 nm de alumínio a uma taxa de 2 nm/s.

ii. Limpeza e Tratamento da Superfície de ITO

Figura 22 – Processo de limpeza e tratamento da superfície de ITO.

Este processo é iniciado com uma limpeza inicial do substrato para remoção de gorduras e particulados superficiais que utiliza uma solução composta por 3% de detergente neutro e o restante de água destilada. O substrato é colocado dentro da solução e permanece por lá 2 horas à temperatura ambiente, quando então o conjunto é aquecido a 50°C por 10 minutos. Após esta etapa, o conjunto é colocado dentro da cuba de ultra-som durante 10 minutos, seguido da lavagem dos substratos em água corrente destilada. Na seqüência, os substratos são colocados me uma solução de álcool isopropílico aquecido a 75°C para a remoção da umidade, ficando assim prontos para aplicação do tratamento da superfície. Os tratamentos de superfície utilizados neste trabalho foram os seguintes: água régia diluída, limpeza RCA, aplicação de HMDS e plasma de oxigênio. Estes tratamentos estão descritos na seção 5.2 deste trabalho. Após o tratamento da superfície (o qual varia em função do polímero a ser depositado a seguir), o substrato é lavado em água destilada corrente e em seguida efetua-se a secagem em álcool isopropílico e acetona.

iii. Deposição de polímeros

Figura 23 – Processos de deposição de polímeros.

Os polímeros utilizados nos dispositivos construídos neste trabalho foram depositados com as técnicas de *ink jet* e *spin coating*. A seguir são descritos cada um dos processos.

- **Ink jet** – o processo de deposição de polímeros por *ink jet* é iniciado com a preparação da solução polimérica. Este processo varia de acordo com o polímero utilizado, mas geralmente a solução é formada a partir da diluição dos particulados (geralmente em pó) no solvente do polímero (água, clorofórmio, NMP, etc). Com a solução pronta, efetuam-se as medidas de viscosidade e tensão superficial para verificar se estão dentro dos valores aceitáveis para a impressora utilizada. Na seqüência, a geometria a ser depositada deve ser definida digitalmente para que só então o substrato seja alinhado na bandeja e a impressão efetivamente ocorra.
- **Spin coating** – o processo de *spin coating* é o mais conhecido e utilizado atualmente na fabricação de dispositivos poliméricos, considerada sua limitação em produzir apenas LEDs monocromáticos. Assim como o processo de *ink jet*, este processo começa com a preparação da solução polimérica. Com a solução preparada e colocada em uma seringa de vidro, configura-se o *spinner* com a rotação e tempo pré-definido. Na seqüência, posiciona-se o substrato no suporte e liga-se o vácuo para fixá-la ao eixo de rotação. Com o auxílio da seringa, coloca-se polímero na superfície do substrato de forma a cobri-lo completamente. Aguarda-se o tempo estipulado, retira-se a amostra levando ao forno para evaporação do polímero (*casting*).

iv. Metalização

Figura 24 – Processo de metalização do *display*.

O processo de metalização com alumínio é feito após limpeza do material com álcool isopropílico. O alumínio é colocado no interior do cacinho (que pode ser cerâmico ou de tungstênio) e o mesmo é fixado no eletrodo. Na seqüência, inicia-se o

processo de obtenção de pré-vácuo através de uma bomba mecânica e em seguida o vácuo para a deposição através de uma bomba turbomolecular. A pressão alcançada é cerca de 2×10^{-5} mbar. A seguir, calibra-se o medidor de espessura para o material a ser depositado e aplica-se uma corrente no cadinho visando sublimar o material por efeito Joule. Após estas etapas, efetua-se a quebra do vácuo e retiram-se as amostras da câmara de vácuo diretamente um ambiente inerte, com pressão positiva de argônio.

v. Encapsulamento

Figura 25 – Fluxograma do processo de encapsulamento do display.

O encapsulamento utilizado neste trabalho é composto por uma lâmina de vidro que é colocada sobre o substrato do lado da metalização com a utilização de resina epóxi de duas fases. O processo inicia-se com o corte e limpeza do vidro e colocação do mesmo, juntamente com os materiais seladores, dentro da caixa de luvas antes da quebra de vácuo do processo anterior. Após a colocação dos materiais dentro da caixa de luvas, prepara-se o ambiente injetando argônio visando deixar o ambiente inerte. Na sequência, o material selador (epóxi) é preparado com a mistura dos dois materiais até formarem uma mistura homogênea. Em seguida, o vidro é colocado sobre o substrato e então o material selador é aplicado em volta do vidro. Após um tempo de secagem, o *display* é retirado da caixa de luvas para caracterização.

vi. Caracterização

Figura 26 – Processo de caracterização do *display*.

O processo de caracterização é iniciado com o levantamento da curva tensão X corrente X luminância do dispositivo. Através de uma polarização direta do diodo, varia-se a diferença de potencial aplicada e mede-se a corrente. Uma vez levantada esta curva, mede-se a luminância em função da tensão aplicada, e com o auxílio do medidor de cromaticidade Chroma Meter CS-100 Minolta, obtém-se as coordenadas XY no diagrama de cromaticidade, procedendo assim o registro fotográfico do dispositivo.

4.6 - Caracterização do *display* de matriz passiva

i. Plataforma de Caracterização de *Displays*

O Grupo de Eletrônica Molecular da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo dispõe de diversos equipamentos para caracterização dos dispositivos emissores de luz construídos. Estas caracterizações são feitas atualmente de maneira separada e manual, o que causa variações das medidas e torna o processo de caracterização lento e impreciso, além de não oferecer a possibilidade de acionamento de diversos LED's simultaneamente. Assim, um dos objetivos deste trabalho foi a construção de uma Plataforma de Caracterização de *Displays* – PCD – que é formada pela integração dos diversos equipamentos existentes no laboratório somado a uma placa de aquisição de sinais e uma placa geradora de sinais.

A Figura 27 mostra o esquema simplificado da plataforma implementada para a caracterização de *displays*.

Figura 27 – Plataforma de caracterização de *displays*.

Figura 28 – Circuito eletrônico da plataforma de caracterização de *displays*.

ii. Circuito controlado por PC para acionamento de *display* polimérico de 7 segmentos

Foi construído um circuito para acionamento de um *display* de 7 segmentos controlado por computador para o acionamento de um *display* polimérico. Este estudo mostrou-se importante uma vez que as características eletrônicas dos LEDs poliméricos foram estudadas e algumas idéias foram aproveitadas para a concepção da Plataforma de Caracterização de *Displays* descrita no item anterior.

O circuito consiste em uma fonte de corrente ajustável manualmente cuja saída alimenta sete transistores de acionamento dos LEDs. A base de cada transistor é ligada aos pinos de saída da porta paralela que é controlada a partir de um *software* programado na linguagem *Delphi*. A figura 30 apresenta o circuito montado e a tela principal do *software* de acionamento implementado.

Figura 29 - (a) Circuito de Acionamento de *Display* Polimérico de 7 segmentos; (b) *Software* de Acionamento.

5. RESULTADOS

5.1 - Análise da deposição por ink jet em diferentes substratos pela técnica de interferometria de correlação - CCI

Diversas medidas de caracterização morfológica foram efetuadas sobre os filmes de polifluoreno depositados pela técnica de *Ink Jet*. Além da Microscopia de Força Atômica (AFM), da microscopia ótica e da perfilometria efetuadas na Escola Politécnica, a utilização do interferômetro descrito anteriormente foi possível graças à gentileza da empresa *Taylor & Hobson* do Brasil que permitiu o uso do equipamento na ocasião da Feira Brasileira de Nanotecnologia – NANOTEC, em 2005.

Primeiramente, foram realizadas medições em uma área relativamente grande da amostra 1,8mm X 1,8mm, visando obter uma visualização panorâmica e representativa da morfologia do filme de uma única camada de polifluoreno. A figura 30 mostra a aparência dos filmes depositados em substratos com diferentes tratamentos.

Figura 30 – Caracterização morfológica dos filmes depositados por *Ink Jet*.

Como se pode observar nas imagens acima, com somente uma camada de polímero não houve formação homogênea de um filme polimérico, pois, após a

evaporação do solvente, o polímero resultante permaneceu aglomerado formando linhas verticais na direção da impressão. Entretanto, pode-se observar também que esta aglomeração variou conforme o tratamento utilizado.

Considerando que para a obtenção de dispositivos emissores de luz poliméricos são necessários filmes uniformes, o tratamento que apresentou melhores resultados foi a limpeza RCA. Apesar de não se ter obtido um filme uniforme em toda a referida amostra, pode-se observar uma grande área relativamente uniforme, sendo então possível a confecção de diodos poliméricos emissores de luz de dimensões reduzidas a partir da deposição do polímero por *ink jet*.

Outras medidas foram realizadas em amostras com região menor (360 μ m X 360 μ m), onde foram isoladas gotas de dimensões parecidas para permitir comparação entre resultados obtidos. A figura 31 permite visualizar a aparência das gotas em cada tipo de amostra.

Figura 31 – Comparativo da morfologia de gotas de mesma dimensão em diferentes tratamentos.

Como se pode notar na amostra com tratamento de limpeza RCA, o polímero apresentou um maior nível de aderência ao substrato. Isto ocorre devido ao tratamento que proporciona condições para boa aderência ao substrato.

Figura 32 – Visualização em 3D das gotas.

A partir da delimitação de uma região de $40\mu\text{m} \times 40\mu\text{m}$, foram delimitadas áreas sem a presença do polímero depositado para identificar o efeito dos diferentes tratamentos na rugosidade do ITO. A Figura 33 apresenta a visualização tridimensional das superfícies de ITO tratadas.

Figura 33 – Visualização em 3D das superfícies de ITO.

Como se pode observar, após a aplicação dos tratamentos a rugosidade das superfícies de ITO aumentou, corroborando com os resultados encontrados em [46]. A Figura 34 apresenta a tabela com os valores da rugosidade superficial do ITO para diferentes tratamentos

Tipo de Tratamento	Parâmetro Rq² (nm)
Virgem	0,321
Plasma	0,412
Água régia + plasma	0,449
RCA + plasma	0,590
HMDS + plasma	1,112

Figura 34 – Tabela com os valores da rugosidade superficial do ITO para diferentes tratamentos.

As imagens acima, com exceção da Figura 33, referem-se à deposição de uma única camada na qualidade de impressão fotográfica, sem a utilização do software de impressão controlada. Através da análise das imagens percebe-se que não há a formação de um filme uniforme, e sim, de aglomerados que são maiores ou menores dependendo do tratamento superficial adotado.

Apesar de o tratamento com plasma ter aumentado a rugosidade da superfície de ITO, a qualidade dos filmes formados não melhorou como acontece com filmes fabricados por *spin coating* [46]. Para o caso da deposição por *ink jet*, os fenômenos físico-químicos de evaporação do solvente diferem dos fenômenos ocorridos no método de *spin coating*, sendo que, no primeiro caso, o tratamento superficial de exerce uma maior influência na uniformidade dos filmes do que a rugosidade.

A limpeza RCA foi a que apresentou os melhores resultados para a aderência do polifluoreno à superfície. Assim como ocorre na superfície de vidro ou de silício em que o tratamento RCA torna a superfície hidrofílica [6], devido à formação uma fina camada de óxido. Este tipo de superfície pode agregar uma monocamada de água, que pela sua natureza polar, promove a ligação do polímero no substrato.

² Rugosidade média quadrática.

5.2 - Caracterização eletro-óptica de um “pixel” (Estrutura 2 – LED)

Concomitantemente ao levantamento da curva tensão x corrente, mediu-se também a luminância dos LEDs com o auxílio do colorímetro Chroma Meter CS-100 A do fabricante Minolta. Assim, a partir da curva tensão X corrente X luminância do dispositivo foi obtida a curva tensão X densidade de corrente X luminância de acordo com a Equação 1:

$$J = \frac{i_{Dispositivo}}{A_{Ativa}} \quad (1)$$

Onde:

J → Densidade de corrente no LED (A/m^2).

$i_{Dispositivo}$ → Corrente no LED (A).

A_{Ativa} → Área ativa do dispositivo (m^2).

A Figura 35 apresenta a curva tensão X densidade de corrente X luminância de um *pixel* de polifluoreno fabricado utilizando a estrutura 2 (*pixels* maiores de 9 mm^2 de área ativa).

Figura 35 – Caracterização de *pixel* de polifluoreno (estrutura 2).

Pode-se verificar através do gráfico acima que este dispositivo apresentou um comportamento de LED, com uma tensão de operação entre 17 e 18V. Apesar destes valores de tensão serem relativamente altos para utilização em displays portáteis, a introdução de camadas transportadoras de elétrons poderia, em tese, diminuir a tensão de operação destes dispositivos [46]. Apesar dos valores altos de tensão de operação, este dispositivo apresentou um valor máximo de luminância em torno de 100 cd/m², o que é considerado elevado para displays [46].

A partir dos valores de luminância e densidade de corrente do dispositivo, é possível calcular os valores de eficiência luminosa (η_L) [47], conforme demonstrado na Equação 2 a seguir:

$$\eta_L = \frac{L}{J} \quad (2)$$

Onde:

$\eta_L \rightarrow$ Eficiência Luminosa (cd/A)

$L \rightarrow$ Luminância (cd/ m²)

$J \rightarrow$ Densidade de Corrente (A/ m²)

Com os valores de eficiência luminosa calculados, é possível obter-se a eficiência de potência luminosa, que significa o quanto da potência elétrica fornecida para o dispositivo é transformada em luz. Esta unidade de medida geralmente é utilizada para caracterizar lâmpadas e seu valor é dado em (lm/W). A Equação 3 demonstra a relação de Eficiência de Potência Luminosa – η_P :

$$\eta_P = \frac{\eta_L}{V} \quad (3)$$

Onde:

$\eta_P \rightarrow$ Eficiência Luminosa (lm/W)

$\eta_L \rightarrow$ Eficiência Luminosa (cd/A)

$V \rightarrow$ Tensão (V)

A Figura 36 apresenta a eficiência de potência luminosa (η_P) para o *pixel* de polifluoreno construído a partir da estrutura 2.

Figura 36 – Eficiência de potência luminosa (η_p) – pixel de polifluoreno (estrutura 2).

Os valores de eficiência de potencia luminosa que são encontrados na literatura para caracterizar os dispositivos emissores de luz são aqueles obtidos na região linear do gráfico, conforme demonstrado em vermelho na figura acima.

Outro parâmetro bastante comum na literatura utilizado para caracterizar dispositivos emissores de luz poliméricos é denominado Eficiência Quântica Externa (EQE%). A eficiência quântica externa é definida na literatura como a “relação entre o número de fótons emitidos pelo OLED na direção do observador e o número de elétrons injetados no dispositivo [47]. Utilizando a simplificação apresentada em [47], é possível calcular a eficiência quântica externa em função da densidade de corrente ou da tensão aplicada no dispositivo. A Figura 37 abaixo apresenta a eficiência quântica externa em função da tensão e da densidade de corrente.

Figura 37 – Eficiência quântica externa – pixel de polifluoreno (estrutura 2).

Outro parâmetro importante utilizado na caracterização de um display (ou de um pixel) é o que se denomina “coordenadas de cor” no diagrama de cromaticidade CIE. Estas coordenadas indicam a cor em que o dispositivo emite luz e localiza a mesma quanto à sua pureza de cor. A Figura 38 apresenta a localização da coordenada (032, 054) obtida para o dispositivo de polifluoreno, através da utilização do medidor de cromaticidade Chroma Meter CS-100.

Figura 38 – Localização da coordenada XY no diagrama de cromaticidade do dispositivo de polifluoreno.

Como se pode perceber, de acordo com o diagrama de cromaticidade, a cor obtida para este dispositivo foi uma variação do verde, próximo à região do amarelo. No dispositivo construído, utilizou-se o Alq3 como camada transportadora de elétrons. Este material também apresenta um espectro de emissão próximo à região do verde. Apesar de não se ter encontrado nenhum relato na literatura sobre a utilização do Alq3 como camada ativa, há de se considerar o fato de que o Alq3 e não o Polifluoreno poderia estar emitindo. Desta forma, procurou eliminar esta suspeita extraíndo-se o espectro de eletroluminescência do dispositivo (através do Espectrofotômetro da Ocean Optics modelo 2000-Pro), conforme figura 39, a seguir:

Figura 39 – Deconvolução do espectro para obtenção da eletroluminescência do polifluoreno (obtida na condição de polarização de 18V)

Considerando-se o espectro de eletroluminescência obtido a partir do dispositivo (em preto) e dado o espectro do Alq3 (em verde) [50], obteve-se a deconvolução da curva e o espectro resultante (em rosa) apresenta uma elevada similaridade com a fotoluminescência do polifluoreno (obtida experimentalmente através do equipamento UV-1650PC, do fabricante Shimadzu). Assim, pode-se afirmar que o material emissor é de fato o polifluoreno (polímero utilizado na impressão por ink jet) e não o Alq3.

As duas próximas figuras a seguir apresentam o registro fotográfico do acendimento dos pixels de polifluoreno. A figura 40 apresenta um pixel aceso na estrutura 2 (pixel de 9mm^2) e a figura 41 apresenta o *acendimento* de 4 pixels ao mesmo tempo da estrutura 1 (pixels de 1mm^2)

Figura 40 – Registro fotográfico de acendimento de um *pixel* de polifluoreno (estrutura 2).

Figura 41 – Registro fotográfico de *acendimento* alguns *pixels* do *display* (estrutura 1).

5.3 - Caracterização eletro-óptica dos displays de polifluoreno

i - Análise elétrica das trilhas e contatos

Através da utilização do circuito eletrônico da plataforma de caracterização de displays, obteve-se o mapa de resistência dos pixels de um display fabricado a partir da estrutura 1 sem nenhum polímero eletroativo (somente os eletrodos), conforme mostrado na Figura 42 abaixo:

Figura 42 – Mapa de resistência das linhas e colunas do *display*.

Como se pode observar, os valores de resistência elétrica não apresentaram valores constantes de resistência ou até mesmo valores proporcionais crescentes (proporcionais ao comprimento, largura e espessura das trilhas) como se poderia pressupor a princípio. Apesar da diferença de valores, este não é um fator crítico para

esta estrutura, uma vez que os *drivers* de controle dos pixels são feitos através de fontes de corrente.

ii - Teste da quantidade de pixels ativos

Visando comparar a eficiência de cada técnica de deposição na fabricação de displays e também a reprodutibilidade dos resultados obtidos, efetuou-se a tentativa de acender todos os pixels (um por vez) dos displays fabricados por spin coating e por ink jet. Para o caso do display por spin coating, aplicou-se um diferença de potencial máxima de 20 V, com uma limitação de corrente de 5 mA. Para o display por ink jet, os valores utilizados foram 40 V de tensão máxima e limitação de corrente também em 5 mA (isto porque conforme será visto posteriormente, os pixels fabricados por *ink jet* apresentaram um grande variação quanto à tensão de operação). Os resultados obtidos após três medições consecutivas estão apresentados nas Figuras 43 e 44 abaixo:

Figura 43 – Teste da quantidade de pixels ativos no display fabricado por *spin coating*; (a) resultado após 1ª medição; (b) após 2ª medição; (c) após 3ª medição.

Figura 44 – Teste da quantidade de pixels ativos no display fabricado por *ink jet*; (a) resultado após 1ª medição; (b) após 2ª medição; (c) após 3ª medição.

Como se pode perceber, o *display* fabricado por *ink jet* apresentou uma quantidade pequena de *pixels* que efetivamente acenderam (22% dos *pixels*) enquanto que o *display* fabricado por *spin coating* apresentou uma quantidade bem superior de *pixels* funcionando (84% dos *pixels*).

iii - Display produzido por spin coating (estrutura 1)

Os *pixels* dos *displays* da estrutura 1 feito por *spin coating* foram caracterizados eletricamente, e conforme esperado, apresentaram comportamento típico de um diodo emissor de luz. Entretanto, devido à inexistência de lente do medidor de cromaticidade que pudesse medir superfícies do tamanho da área do pixel da estrutura 1 (1mm^2), para efeito de comparação com os dispositivos por *ink jet*, extrapolou-se os resultados óticos obtidos com a estrutura 2 para os resultados obtidos com a estrutura 1 por *spin coating*. A partir de então, novas relações óticas podem ser estabelecidas entre o display feito por *ink jet* e o *display* por *spin coating*. Vale ressaltar que esta extrapolação de resultados não apresenta embasamento científico e, portanto, não será pormenorizada neste documento. A Figura 45 apresenta a caracterização tensão X corrente média dos pixels do display feito por *spin coating*.

Figura 45 – Caracterização tensão X corrente média dos *pixels* do *display* feito por *spin coating*.

Vale ressaltar que a grande maioria dos *pixels* apresentou tensões de operação semelhantes (em torno dos 17 e 18V), o que confirma os valores obtidos nos dispositivos da estrutura 1.

iv - Display produzido por ink jet

Os *pixels* dos *displays* fabricados por *ink jet* também foram caracterizados eletricamente. As figuras 46, 47 e 48 abaixo apresentam, para exemplificar a variação da tensão de operação, a caracterização de três diferentes *pixels* dentro do *display*.

Figura 46 – Caracterização tensão X corrente de um dos *pixels* do *display* feito por *ink jet*.

Figura 47 – Caracterização tensão X corrente de um segundo *pixel* do *display* feito por *ink jet*.

Figura 48 – Caracterização tensão X corrente de um terceiro *pixel* do *display* feito por *ink jet*.

Como se pode observar, ao contrário do que ocorre com o *display* por *spin coating*, onde os *pixels* apresentam tensões de operação semelhantes, no caso do *display* feito por *ink jet* os *pixels* apresentaram valores distintos de tensão de operação. Isto se deve ao fato de que para esta configuração de dispositivo, o filme formado não apresentou uniformidade suficiente (tanto em termos de espessura quanto em termos de cobertura da superfície) para a produção de *pixels* com tensão de operação uniforme. Poder-se-ia cogitar que quanto maior a espessura do material depositado, maior seria a tensão de operação. Todavia, como ainda não há consenso na literatura sobre os mecanismos de transporte de cargas que regem os materiais poliméricos depositados por *ink jet*, esta afirmação pode ser contestada e uma investigação futura far-se-á necessária para entender os motivos desta variação.

Apesar desta diferença de características de tensão de operação, teoricamente isto não limita a construção de dispositivos de acionamento para estes *displays*, pois, como se sabe da literatura [11], o controle da operação de LEDs orgânicos é feito através da utilização de fontes de corrente, pois a luminância possui relação direta com a corrente e não com a tensão, como é o caso de *displays* de cristal líquido.

5.4 - Estruturas favo de mel (canaletas de fotorresiste)

Na busca de filmes uniformes para a produção de LEDs, foi estudada a limitação da região de deposição do polímero através de barreiras de fotorresiste. Estes padrões foram feitos utilizando técnicas de microeletrônica tradicional com a deposição de fotorresiste, exposição à radiação UV e posterior retirada da região não exposta, sendo por último curadas a 150 °C durante 30 minutos.

Esta tentativa apresentou-se inviável para a deposição do Polifluoreno por *Ink Jet* uma vez que o solvente utilizado, o N-metil-2-pirrolidona (NMP), ataca o fotorresiste destruindo o padrão criado. A Figura 49 apresenta o padrão de fotorresiste criado para a deposição dos polímeros e a aparência do fotorresiste após a aplicação de uma gota do solvente NMP.

Figura 49 – Padrão de Fotorresiste para Deposição dos Polímeros: (a) padrão criado; (b) dano causado após aplicação de NMP no Fotorresiste.

6. DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

Em relação aos tratamentos efetuados sobre as superfícies do substrato, conclui-se que o tratamento por limpeza RCA apresentou melhores resultados para a deposição do polifluoreno no processo de fabricação do *display* pela técnica de deposição por *ink jet*.

Pode-se verificar pelas caracterizações morfológicas realizadas nos filmes por *ink jet* que a qualidade dos filmes formados ainda está bem aquém da qualidade dos filmes obtidos por outras técnicas, como o *spin coating*, por exemplo. Como a uniformidade dos filmes é um fator relevante para a luminescência uniforme do dispositivo, a busca por tratamentos do substrato e a definição das áreas de confinamento dos *pixels* são os caminhos que deverão percorridos para a evolução da técnica de deposição por jato de tinta.

Apesar da baixa eficiência dos dispositivos construídos e da pequena quantidade de pixels efetivamente ativos no *display* fabricado, mostrou-se neste trabalho que é possível fabricar *displays* poliméricos monocromáticos de matriz passiva através da deposição por intermédio de uma impressora comercial adaptada. O fato de se conseguir adaptar uma impressora comercial para depositar polímeros eletroluminescentes para a fabricação de dispositivos tem o potencial de viabilizar a redução significativa nos custos de implantação de uma fábrica. Entretanto, outros materiais poliméricos cujo solvente não agredam a cabeça de impressão devem ser sintetizados e estarem disponíveis para a investigação pela área de engenharia de dispositivos.

Os *displays* de matriz passiva fabricados por *spin coating* apresentaram resultados muito melhores quando comparados aos *displays* fabricados por *ink jet*. Isto está diretamente relacionado à qualidade dos filmes produzidos e trabalhos futuros visando uniformizar a superfície devem ser considerados. Tratamentos de superfície, construção de barreiras de contenção ou até mesmo o estudo da dinâmica dos

processos físico-químicos de deposição são os campos mais promissores e devem ser considerados para trabalhos futuros.

Outro ponto importante que merece especial atenção é em relação aos equipamentos utilizados para caracterizar os filmes poliméricos. É imprescindível que se tenha um equipamento semelhante ao utilizado para a caracterização das superfícies dos substratos, o CCI. Devido à possibilidade de caracterização de superfícies sem contato físico com a amostra, este tipo de equipamento substitui com vantagem equipamentos como o microscópio de força atômica – AFM – que foi inicialmente utilizado para a caracterização de superfícies na microeletrônica tradicional, mas perde no que se refere à velocidade de caracterização e contato físico com a amostra, fatores chaves para a pesquisa com polímeros.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] FLICKE, LINDSAY; CAHAY, MARC; “*The Bright Future of Organic LED*”, IEEE Potentials p. 31-34 (2004).
- [2] M. POPE, H. KALLMAN, P. MAGNANTE, J.Chem. Phys., 38, p. 2042 (1963).
- [3] D. A. Pardo, G. E. Jabbour, N. Peyghambarian, “*Application of Screen Printing in the Fabrication of Organic Light-Emitting Devices*”, Adv. Mater. 2000, 12, No. 17, 1249
- [4] CHIANG, C.K., FINCHER, C.R., PARK, Y.W., HEEGER, A.J., SHIRAKAWA, H., LOUIS, E.J., GAU, S.C., MACDIARMID, A.G., “*Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene*”, Physical Review Letters, vol. 39, p. 1098, 1977.
- [5] BURROUGHES, J.H. et al., Nature 347, p. 539, 1990.
- [6] BIANCHI, R. F. – “*Estudo das Propriedades Eletrônicas e Ópticas de Filmes e Dispositivos Poliméricos*”. Tese de Doutorado. São Carlos, 2002.
- [7] OLIVEIRA, H. P. M. de; COSSIELLO, R. F.; ATVARIS, T. D. Z.; AKCELRUD, L. - “*Polymeric light emitting devices*”, Quimica Nova, 2006.
- [8] SHEATS J.R., ANTONIADS H., HUESCHEN M., LEONARD W., MILLER J., MOON R., ROITMAN D., STOCKING A., “*Organic electroluminescent devices*”, Science 27, 5277, 884 (1996).
- [9] GILMORE, M. – “*Engineering Applications of Plasma Science*” – IEEE Potentials, 1998.
- [10] HOSOI, K., MORI, T., MIZUTANI T., YAMAMOTO, T., KITAMURA N. – “*Effects of Molecular Weight on Polyfluorene-Based Polymeric Light Emitting Diodes*” – Thin Solid Films 438-439, Elsevier.
- [11] KOWALSKY, W., BECKER, E., BENSTEM, T., DOBBERTIN T. – “*OLED Matrix Displays: Technology and Fundamentals*” – IEEE, 2001.
- [12] BARDSLEY, J. N., “*International OLED Technology Roadmap – IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*”, vol.10, nº1, 2004.

- [13] DOBBERTIN, T., BECKER, E., BENSTEM, T., GINEV, G., HEITHECKER, D., JOHANNES, -H. – “*OLED Matrix Displays: in-line process technology and fundamentals*” - Thin Solid Films 442, 132-139, 2003.
- [14] BIANCHI, R., CARVALHO, A., PEREIRA-DA-SILVA, M., BALOGH, D., FARIA, R. – “*Characterization of indium-tin-oxide films treated by different procedures: effect of treatment time in aqua regia solution*” – Materials Science and Engineering, C24, 595-599, 2004.
- [15] SANTOS A. F. F., “*Estudo da Tecnologia de Impressão por Jato de Tinta para a Deposição de Filmes Finos Poliméricos*”. Dissertação de Mestrado. São Paulo, 2005.
- [16] IWAMA, Y., CHO, T., MORI, T., MIZUTANI, T. – “*Electroluminescent Properties of Organic Light-Emitting Diodes*”, Proceedings of 7th International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials, Nagoya, 2003.
- [17] KE, L., KUMAR, R., CHEN, P., SHEN, L., CHUA, S. BURDEN, A. – “*Au-ITO Anode for Efficient Polymer Light-Emitting Device Operation*” – IEEE Photonics Technology Letters, vol. 17, N° 3, 2005.
- [18] GIMAEL H. L., “*Polímeros Semicondutores – Efeito da Espessura em Dispositivos Emissores de Luz*”, Proc. CNPq: 109849/02-7, 2003. Orientador: Prof. Dr. Ely Tadeu Antônio Dirani.
- [19] RIBAS, M. R., “*Aplicação de Métodos de Mecânica Quântica em Polímeros Orgânicos Semicondutores*”. Dissertação de Mestrado. Curitiba, 2004.
- [20] KUGLER, Th., LOGDLUNG, M. SALANECK, W. – “*Polymer Surfaces and Interfaces in Light-Emitting Devices*” – IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, Vol. 4, N° 1, 1998.
- [21] CHIANG, C.K., FINCHER, C.R., JR., PARK, Y.W., HEEGER, A.J., SHIRAKAWA, H., LOUIS, E.J., GAU, S.C., MACDIARMID, A.G., “*Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene*”, Physical Review Letters, v. 39, no.17, p. 1098-1101, 1977.
- [22] NALWA H.S., em “*Organic Conductive Molecules and Polymers*”, John Wiley & Sons, 1st Ed. 1997.
- [23] FRIEND R.H. et al., Nature 397, p. 121, 1999.

- [24] POPE M. & SWENBERG C.E., in *“Electronic process in organic crystals and polymers”*, Clarendon Press, 2nd Ed., Oxford Press, 1999.
- [25] FRIEND R., Burroughes J. & Shimoda T., *Phys. World* 12, 6, p. 35, 1999.
- [26] HOWARD W.E., *“Telas melhores com membranas orgânicas”*, Scientific American Brasil, 2, 22, p. 86, 2004.
- [27] BRÜTTING W., BERLED S., MÜCKL A., *Org. Elec.* 2, p.1, 2001.
- [28] R. FORDONAR, *“One Word: Plastics”*, Newsweek, 23 February, 2004.
- [29] BIANCHI RF et al., *J. Pol. Sci. Part B-Pol. Phys.*, 42, 6, p. 1033, 2004.
- [30] JANSSEN FJJ et al, *Synt. Met.* 131, 1-3, p. 167, 2002.
- [31] LOW HY, *Thin Sol. Films* 413, 1-2, p. 160, 2002.
- [32] M. CECCHI, H. SMITH, D. BRAUN. *“Method to optimize polymer film spin coating for polymer LED displays”*, 2000 ICMS Meeting
- [33] Uniax homepage, in www.uniax.com.
- [34] CDT homepage, in www.cdtltd.co.uk.
- [35] DOOJIN VAK, SE JIN SHIN, JUN-HO YUM, SEOK-SOON KIM, DONG-TU KIM, *“Blue Electroluminescence From spiro-configured polyfluorene derivatives with hetero-atoms”*.(2004)
- [36] YONGEUP JIN, JIN YONG KIM, SUNG HEUM PARK , JINWOO KIM, SUGEUM LEE, KWANGHEE LEE , HONGSUK SUH; *“Synthesis and properties of electroluminescent polyfluorene-based conjugated polymers, containing oxadiazole and carbozole units and pendants, for LEDs”*. *Polymer* v. 46, p. 12158-12165 (2005).
- [37] FENG WANG, JIE LUO, JUNWU CHEN, FEI HUANG, YONG CAO; *“Conjugated random and alternating 2, 3, 4, 5-tetraphenylsilole-containing polyfluorenes: Synthesis, characterization, strong solution photoluminescence, and light-emitting diodes”*. *Polymer* v.46 p. 8422-8429 (2005).
- [38] CIRPAN, ALI; DING, LIMING; KARASZ, E. FRANK; *“Efficient Light emitting diodes from polyfluorene copolymer blends”* .*Synthetic Metals* v.150 p. 195-198 (2005).
- [39] HONGBIN WU, FEI HUANG, JUNBIAO PENG, YONG CAO; *“High-efficiency electron injection cathode of Au for polymer light-emitting devices”*. *Organic Electronics* v.6 p.118-128 (2005).

- [40] G.D. SHARMA, DHIRAJ SAXENA, M.S. ROY; “*Electrical and impedance spectral characterization of ITO/DAG/IN device*”. Synth. Metals v. 123 p.189-196 (2001).
- [41] Reuters site:
<http://www.reuters.com/article/technologyNews/idUSL2063412420080121>, acessado em 09/02/2008.
- [42] H. SIRRINGHAUS, N. TESSLER, R.H. FRIEND, “*Two-dimensional charge transport in self-organized, high-mobility conjugated polymers*”, Nature, vol. 401, p.685 (2006).
- [43] SANTOS, J. C. B., “*Estudo de camadas transportadoras de cargas em diodos emissores de luz poliméricos*”. Dissertação de Mestrado. São Paulo, 2007.
- [44] CAO, Y., PARKER, G., Yu, I.D., HEEGER, A.J., J. Appl. Phys. 88 3618 (2000).
- [45] FRIEND, E R.H., GYMER, R.W., HOLMES, A.B., BURROUGHERS, J.H., MARKS, R.N., TALIANI, C., BRADLEY, D.D.C., DOS SANTOS, D.A., BREDAS, J.L., LOGDLUND, M., SALANECK, W.R. - Nature 397 (1999) 121.
- [46] SANTOS, E. R., “*Tratamento de filmes de óxido de índio e estanho (ITO) para utilização em diodos poliméricos emissores de luz*”, Dissertação Mestrado, São Paulo, 2003.
- [47] FORRESTER, S.R., BRADLEY D.D.C, THOMPSON, M. E., “*Measuring the Efficiency of Organic Light-Emitting Devices*” – Adv. Materials, 15, No. 13, 2003.
- [48] Website: <http://www.plasteurope.com/pie-ticker/detail.asp?id=209696>, acessado em 19/02/2008.
- [49] Website: <http://www.oled-info.com>, acessado em 19/02/2008.
- [50] HEBNER, T.R.; WU, C.C.; MARCY. D.; LU, M.H.; STURM, J.C. – App. Phys. Letters, 72, N° 5, pp.519-521, 1997.