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

LEONARDO DIAS CAGNANI

Desenvolvimento e fabricação de protótipo de impressão *roll-to-roll* para estudos de produção em série de dispositivos orgânicos.

**São Carlos
2013**

LEONARDO DIAS CAGNANI

Desenvolvimento e fabricação de protótipo de impressão *roll-to-roll* para estudos de produção em série de dispositivos orgânicos.

Versão Corrigida
(original na unidade)

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

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

Orientador(a): Roberto Mendonça Faria

**São Carlos
2013**

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

Cagnani, Leonardo Dias

C131d Desenvolvimento e fabricação de protótipo de impressão roll-to-roll para estudos de produção em série de dispositivos orgânicos. / Leonardo Dias Cagnani; orientador Roberto Mendonça Faria. São Carlos, 2013.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação Interunidades em Ciências e Engenharia de Materiais e Área de Concentração em Desenvolvimento Caracterização e Aplicação de Materiais -- Escola de Engenharia de São Carlos; Instituto de Física de São Carlos; Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo, 2013.

1. Roll-to-roll. 2. Protótipo. 3. Eletrônica Orgânica. 4. PLEC. I. Título.

“Este exemplar foi revisado e alterado em relação ao original defendido em 21 de fevereiro de 2013, seguindo as orientações da comissão julgadora, sob a exclusiva responsabilidade do autor.

São Carlos, abril de 2013.

Leonardo Dias Cagnani”

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a meus pais por toda a atenção e esforço que prestaram a minha educação, sempre me incentivando a superar as dificuldades e buscar meus limites.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente ao meu orientador, Prof. Dr. Roberto Mendonça Faria pela confiança e autonomia depositados sobre mim no decorrer deste projeto, além de todo suporte e acompanhamento contribuindo para meu crescimento científico e intelectual.

Agradeço também aos funcionários do IFSC que participaram da execução deste projeto. Em especial os funcionários do grupo de polímeros: Ademir Soares, Bruno Bassi Millan Torres, Débora T. Balogh, José Roberto Bertho, Marcos Felipe Bom Sampaio, Níbio José Mangerona, Rosângela Maria Marcondes e Simone Ferreira dos Reis. Aos funcionários da oficina mecânica que tiveram um papel fundamental neste projeto, em especial a Araldo Luiz Isaias de Moraes e Carlos Aparecido Pereira que abraçaram a ideia da máquina de deposição de filmes, transformando este sonho em realidade. À Escola de Engenharia de São Carlos, pela oportunidade de realização do curso de mestrado. Em especial aos funcionários da secretaria de pós-graduação do grupo de Ciência e Engenharia de Materiais, Victor Luiz Barioto e Vanessa Procópio Sentevilles pelo apoio, sempre presentes e dispostos a ajudar. E a todos os outros departamentos que se mantiveram sempre de portas abertas a ajudar na execução deste projeto.

Aos amigos do laboratório, agradeço por toda a ajuda, parceira e troca de ideias que tanto engrandeceram este trabalho. Em especial aos companheiros Giovani Gozzi e Pedro Rebello, com quem tanto discuti para a solução dos problemas encontrados nesta trajetória. Aos amigos e irmãos da república Chico Lopes, agradeço por todos estes anos de convívio e inúmeros momentos de diversão.

Aos meus pais, Alexandre e Inês, agradeço pelo apoio e incentivo por toda minha trajetória e pelos conselhos e experiências passados, sem os quais certamente as escolhas tomadas seriam muito mais difíceis. Agradeço pelos exemplos de persistência e luta que sempre me foram passados e o incentivo em procurar o novo e desconhecido sem temer os desafios. Agradeço também a meus irmãos, Felipe e Arthur, por todos os momentos de desabafos, boas risadas e tantos outros em que me aguentaram falando sobre este trabalho e “a máquina!”. A minha namorada Giovana um agradecimento especial, por todo o apoio, carinho, e paciência para me acompanhar por toda a trajetória deste mestrado, sempre ajudando com boas ideias.

À CAPES, agradeço pela concessão da bolsa de mestrado e pelo apoio financeiro para a realização desta pesquisa. Enfim, a todos que de uma forma ou outra estiveram envolvidos na realização desde trabalho e na participação desta etapa da minha vida, os meus sinceros agradecimentos.

Muito obrigada a todos!

“Eu nunca falhei, apenas descobri 10 mil maneiras de não fazer a lâmpada. E cada tentativa me levava mais perto do conhecimento de como funcionaria.”

Thomas Edison

RESUMO

CAGNANI, L. D. **Desenvolvimento e fabricação de protótipo de impressão *roll-to-roll* para estudos de produção em série de dispositivos orgânicos.** 123p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.

Para que a tecnologia de eletrônica orgânica alcance todo o seu potencial é primordial que o processo de fabricação seja rápido e barato, e uma das maneiras de alcançar isto é com a utilização de processos gráficos especialmente adaptados para a produção de eletrônica, processo esse conhecido por *roll-to-roll*. Uma grande carência mundial se encontra em equipamentos de produção *roll-to-roll* de porte laboratorial, que possam ser utilizados para estudos de construção dos dispositivos e, mais importante, a transferência das tecnologias desenvolvidas em laboratório para processos que possam ser facilmente expandidos para a indústria. Neste sentido, durante este trabalho foi desenvolvido um sistema *roll-to-roll* compacto para produção e estudo de dispositivos orgânicos que apresenta as técnicas de deposição por rotogravura, *wire-bar* e *knife-over-edge* comutáveis, sendo empregada uma técnica por vez. O equipamento foi projetado e fabricado de forma a permitir a maior quantidade possível de ajustes das variáveis, com um pequeno consumo de material polimérico e de substrato. Além disto, desenvolveu-se um software de controle operado empregando-se o programa LabVIEW para regulagem da temperatura de secagem, velocidades do substrato e impressão. Como primeiro dispositivo fabricado optou-se por células eletroquímicas emissoras de luz (PLEC) por estas apresentarem baixa tensão de operação e uma baixa influência da espessura e dos eletrodos em suas propriedades optoeletrônicas. Desta forma, foi produzido um dispositivo luminescente sobre papel alumínio, flexível, de baixo custo, sem ITO e todo fabricado no equipamento *roll-to-roll* aqui desenvolvido. Além disto, o processo foi projetado para ser executado no ambiente, isto é, sem etapas que necessitem vácuo ou atmosfera controlada. Estes dispositivos comprovaram a aplicabilidade do sistema desenvolvido para a produção e desenvolvimento da eletrônica orgânica em laboratório visando a produção industrial final.

Palavras-chave: Roll-to-roll, protótipo, eletrônica orgânica, PLEC.

ABSTRACT

To develop the entire potential of Organic Electronic (OE) industry, it is necessary to generate processing methods that include high speed production at low cost. One technique that is emerging as very promising is that known as roll-to-roll. Despite the existence of several roll-to-roll machinery in the market, a small prototype that can be used in laboratories certainly will be very useful for research and as first experiments for production. In this work, we developed a compact roll-to-roll system devoted specifically to the production of printable electronic devices. In particular, this machine disposes deposition techniques as rotogravure, wire-bar and knife-over-edge. It is a versatile machine, which allows the operation of several technical parameters, using a relatively low amount of polymer material and substrate. In addition, we developed a numerical control system that is operated by a computer through a LabVIEW program. This regulates the drying temperature and the substrate speed, parameters of fundamental importance for a good printed product. As first test we opted for building a coated Light Emitting Electrochemical Cell (PLEC), which are optoelectronic devices that use relatively low operation voltage and does not exhibit critical thickness dependence. We printed this low cost and flexible device onto aluminum paper, then avoiding any other process and the use of ITO. All the coating processing was carried out in environmental conditions, being not necessary vacuum or accurate control of atmosphere. This application gives a strong evidence that this compact roll-to-roll machine presents a good performance in the fabrication of organic optoelectronic devices, being adequate for research and as guide for industrial production.

Keywords: Roll-to-roll, prototype, Organic Electronic, PLEC.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - ILUSTRAÇÃO DE UM PROCESSO ROLL-TO-ROLL PARA FABRICAÇÃO DE UM DISPOSITIVO COM TRÊS CAMADAS NA FORMA DISCRETA (ACIMA) E INTEGRADA (ABAIXO).	32
FIGURA 2 - SOLAR COATING MACHINERY GMBH, ALEMANHA	33
FIGURA 3 - SOLAR-2 COATER, GRAFISK MASKINFABRIK & RISØ-DTU, DINAMARCA	34
FIGURA 4 - SISTEMA ULTRACOMPACTO PARA PESQUISA EM ROLL-TO-ROLL, RISØ DTU, DINAMARCA	35
FIGURA 5 - ESQUEMA DOS PROCESSOS DE REVESTIMENTO POR FACA (A) E MENISCO (B).	37
FIGURA 6 – ESQUEMA DO PROCESSO DE REVESTIMENTO POR <i>WIRE-BAR</i> ; (A) ESTRUTURA DA BARRA, (B) DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DO PROCESSO DE REVESTIMENTO POR <i>WIRE-BAR</i> , E (C) VISTA FRONTAL DA DEPOSIÇÃO	38
FIGURA 7 – ESQUEMA DO PROCESSO DE REVESTIMENTO POR <i>SLOT-DIE</i> (A) E SISTEMA DE BOMBEAMENTO POR PISTÃO (B)	39
FIGURA 8 - ESQUEMA DOS PROCESSOS DE IMPRESSÃO POR ROTOGRAVURA (A) E FLEXOGRAFIA (B), ABAIXO SE VÊ EXEMPLOS DOS CILINDROS DE IMPRESSÃO DE CADA TÉCNICA	41
FIGURA 9 - FOTOGRAFIA DE UMA PLEC FABRICADA POR <i>SLOT-DIE</i> , ILUSTRANDO SUA BIDIRECIONALIDADE. EM AMBAS AS FOTOS O DISPOSITIVO ESTÁ SOBRE UMA TENSÃO DE 7 V	42
FIGURA 10: ESQUERDA: ARQUITETURA DE UM PLED E DIREITA: ESQUEMA ENERGÉTICO DE UM PLED.	43
FIGURA 11 - ROLOS EMBORRACHADOS	48
FIGURA 12 - CORREIA SINCRONIZADORA HTD DE PASSO 3M.	49
FIGURA 13 – (A) ESQUEMA DE CONSTRUÇÃO DA RESISTÊNCIA PLANA EM MICA E (B) DESENHO E ESPECIFICAÇÕES DA PLACA ADQUIRIDA.....	50
FIGURA 14 - PROCESSO DE GRAVAÇÃO ELETROMECHANICA	51
FIGURA 15 - RELAÇÃO DA PROFUNDIDADE DE CORTE DO ESTILETE E QUANTIDADE DE TINTA. ...	51
FIGURA 16 – CILINDRO DE GRAVURA COMPRADO (A) E DESENHO ESQUEMÁTICO DAS ESPECIFICAÇÕES DE TAMANHO (B)	52
FIGURA 17 - AMOSTRAS DE LÂMINAS RASPADORAS DA EMPRESA STEEL KNIFE.	53
FIGURA 18 - MEDIÇÃO DA TENSÃO TERMOELÉTRICA.	54
FIGURA 19 - TERMOPAR TIPO J, MODELO SB12 COM 1,5M DE CABO.	55
FIGURA 20 - TERMISTORES NTC DA “U.S.SENSOR”	56

FIGURA 21 - ESQUEMA DE FUNCIONAMENTO DE UM MOTOR DE PASSO. (A) O SOLENÓIDE DO TOPO (1) ESTA ATIVADO, ATRAINDO O DENTE SUPERIOR DO EIXO. (B) O SOLENÓIDE DO TOPO (1) É DESATIVADO, E O SOLENÓIDE DA DIREITA (2) É ATIVADO, MOVENDO O QUARTO DENTE MAIS PRÓXIMO À DIREITA. ISTO RESULTA EM UMA ROTAÇÃO DE 3,6°. (C) O SOLENÓIDE INFERIOR (3) É ATIVADO; OUTRA ROTAÇÃO DE 3,6° OCORRE. (D) O SOLENÓIDE À ESQUERDA (4) É ATIVADO, RODANDO NOVAMENTE O EIXO EM 3,6°. QUANDO O SOLENÓIDE DO TOPO (1) FOR ATIVADO NOVAMENTE, O EIXO TERÁ RODADO EM UM DENTE DE POSIÇÃO, COMO EXISTEM 25 DENTES, SERÃO NECESSÁRIOS 100 PASSOS PARA UMA ROTAÇÃO COMPLETA.	57
FIGURA 22 - MOTOR DE PASSO KTC-HT23-400. ACIMA TEMOS FOTO DO MOTOR COMPRADO (ESQUERDA) E CURVA DE TORQUE X ROTAÇÃO DO MOTOR (DIREITA) E, ABAIXO ESPECIFICAÇÕES TÉCNICAS DO MOTOR SELECIONADO.	58
FIGURA 23 - SISTEMA DE CONTROLE DE UM MOTOR DE PASSO.	58
FIGURA 24 - TRANSISTOR DARLINGTON TIP122. ACIMA TEMOS O ENCAPSULAMENTO (ESQUERDA) E CIRCUITO EQUIVALENTE (DIREITA) E ABAIXO AS ESPECIFICAÇÕES DO COMPONENTE	59
FIGURA 25 - TRIAC BT139. DA ESQUERDA PARA A DIREITA TEMOS: CONFIGURAÇÃO DOS PINOS, ENCAPSULAMENTO E SÍMBOLO REPRESENTATIVO	60
FIGURA 26 - ACOPLADOR ÓPTICO MOC3011. ACIMA TEMOS O ENCAPSULAMENTO E CIRCUITO EQUIVALENTE (ESQUERDA) E UM EXEMPLO DE MONTAGEM ACIONANDO UM TRIAC MAIOR (DIREITA) E ABAIXO AS ESPECIFICAÇÕES MÁXIMAS DO COMPONENTE.....	61
FIGURA 27 - VISTAS DO DAQ EMANT300.....	62
FIGURA 28 - PERMEABILIDADE REQUERIDA PARA DIVERSAS APLICAÇÕES.....	66
FIGURA 29 – AFM DO SUBSTRATO DE POLICARBONATO CRISTAL, EM QUE APRESENTA A MORFOLOGIA EM 2D (A) E 3D (B) PARA UMA ÁREA 100 μm^2 E A MORFOLOGIA EM 2D (C) E 3D (D) DE UMA ÁREA DE 4 μm^2	67
FIGURA 30 - FÓRMULA ESTRUTURAL DO: (A) POLÍMERO LUMINESCENTE ADS_GE 108; (B) POLI ÓXIDO DE ETILENO (PEO); (C) TRIFLATO DE LÍTIO (TriLi).	68
FIGURA 31 - FÓRMULA ESTRUTURAL DO: (A) POLI(3,4-ETILENODIOXITIOFENO) (PEDOT); (B) POLIESTIRENO SULFONADO (PSS); (C) ETILENO GLICOL (EG)	69
FIGURA 32 - CONDUTIVIDADE DO PEDOT:PSS EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE SOLVENTE ADICIONADO, EM PESO	70
FIGURA 33 - FÓRMULA ESTRUTURAL DO: (A) ÁLCOOL ISOPROPÍLICO; (B) DODECILBENZENOSULFONATO DE SÓDIO	71
FIGURA 34 – ESQUEMÁTICOS DO EQUIPAMENTO DE ROLL-TO-ROLL PARA IMPRESSÃO: POR KNIFE;	

E POR ROTOGRAVURA.....	74
FIGURA 35 – EQUIPAMENTO DE IMPRESSÃO ROLL-TO-ROLL COMPLETO.	75
FIGURA 36 – SISTEMA TENSOR DO EQUIPAMENTO EM VISTAS, LATERAL (A) E SUPERIOR (B).	76
FIGURA 37 – SISTEMA DE CONTROLE DA TENSÃO SOBRE O SUBSTRATO.	76
FIGURA 38 – CHAPA AQUECIDA SOBRE HASTE COM ALTURA REGULÁVEL, TERMOPAR NO EXTREMO DIREITO E ADESIVO INDICATIVO DE SEGURANÇA.	77
FIGURA 39 – ESQUEMÁTICO REPRESENTATIVO DO GRADIENTE DE TEMPERATURA NA CHAPA AQUECIDA E POSIÇÃO DO TERMOPAR.	77
FIGURA 40 – CABEÇA DE IMPRESSÃO DO EQUIPAMENTO EM VISTAS, LATERAL (A) E TRASEIRA (B).	79
FIGURA 41 – ENCAIXE DAS FERRAMENTAS DE REVESTIMENTO E AJUSTE DE ALTURA (WIRE-BAR NA FOTO).	80
FIGURA 42 – FERRAMENTA PARA WIRE-BAR DESENVOLVIDA PARA O EQUIPAMENTO, EM QUE TEMOS: (A) DETALHE DA USINAGEM FEITA NA BARRA E (B) BARRA COM SISTEMA DE ENCAIXE NA MÁQUINA.	81
FIGURA 43 – FERRAMENTA PARA KNIFE DESENVOLVIDA PARA O EQUIPAMENTO, EM QUE TEMOS: (A) VISTA EXPLODIDA DE TODAS AS PEÇAS E (B) FERRAMENTA MONTADA COM SISTEMA DE ENCAIXE.	82
FIGURA 44 – FERRAMENTAS DE ROTOGRAVURA PRESENTES NA CABEÇA DE IMPRESSÃO.	83
FIGURA 45 – AJUSTES DO SISTEMA DE ROTOGRAVURA, (A) TRANSMISSÃO DO MOTOR E SISTEMA DE MOLAS PARA AJUSTE DA PRESSÃO E (B) AJUSTES DE ÂNGULO E PRESSÃO DO DOCTOR BLADE.	84
FIGURA 46 – ESQUEMA ELÉTRICO DO CIRCUITO DE CONTROLE DESENVOLVIDO.	85
FIGURA 47 – DESENHO DA PLACA DE CONTROLE DESENVOLVIDA.	86
FIGURA 48 – PLACA FRESADA E COMPONENTES ELETRÔNICOS ANTES DA MONTAGEM.	87
FIGURA 49 – ELEMENTOS DE DISSIPAÇÃO TÉRMICA E ISOLAÇÃO ELÉTRICA.	87
FIGURA 50 – PLACA DE CONTROLE FINALIZADA.	88
FIGURA 51 – DIAGRAMA ELÉTRICO DO SISTEMA ROLL-TO-ROLL.	89
FIGURA 52 – CAIXA DE CONTROLE DO SISTEMA ROLL-TO-ROLL: (A) BASE DA CAIXA USINADA, (B) TAMPA DA CAIXA USINADA E (C) MONTAGEM FINAL.	90
FIGURA 53 - FONTE ATX ADAPTADA COM INTERRUPTOR E SAÍDA DOS CABOS. REPRESENTANDO EM AMARELO (12 V), VERMELHO (5 V) E BRANCO (GND) AS SAÍDAS UTILIZADAS DA FONTE.	90

FIGURA 54 – PAINEL FRONTAL DO PROGRAMA DE CONTROLE DA TEMPERATURA EM FUNCIONAMENTO.	92
FIGURA 55 – PAINEL FRONTAL DO PROGRAMA DE CONTROLE DOS MOTORES EM FUNCIONAMENTO.	93
FIGURA 56 - PANI:PSS DEPOSITADA POR <i>WIRE-BAR</i> SOBRE POLICARBONATO TEXTURIZADO, COM VELOCIDADES DE 69 CM/MIN (A) E 31 CM/MIN (B).	96
FIGURA 57 - TINTA PRATA DEPOSITADA POR <i>KNIFE-OVER-EDGE</i> SOBRE POLICARBONATO TEXTURIZADO. E BLENDA LUMINESCENTE DEPOSITADA SOBRE A TINTA PRATA POR <i>WIRE-BAR</i>	97
FIGURA 58 - FILME DE PEDOT:PSS DEPOSITADO POR WIRE-BAR SOBRE POLICARBONATO CRISTAL. FOTOGRAFIA (A) E MICROSCOPIA (B)	98
FIGURA 59 – AFM DO FILME DE PEDOT:PSS, EM QUE APRESENTA A MORFOLOGIA DO FILME EM 2D (A) E 3D (B) PARA UMA ÁREA $100\ \mu\text{m}^2$ E A MORFOLOGIA EM 2D (C) E 3D (D) DE UMA ÁREA DE $4\ \mu\text{m}^2$	99
FIGURA 60 - FILME DE BLENDA ELETROLUMINESCENTE (ADS_GE/PEO/TrILi) DEPOSITADO POR WIRE-BAR SOBRE POLICARBONATO CRISTAL.	100
FIGURA 61 - AFM DO FILME DA BLENDA ELETROLUMINESCENTE (ADS_GE/PEO/TrILi), EM QUE TEMOS A MORFOLOGIA DO FILME EM 2D (A) E 3D (B) PARA UMA ÁREA $100\ \mu\text{m}^2$ E A MORFOLOGIA EM 2D (C) E 3D (D) DE UMA ÁREA DE $4\ \mu\text{m}^2$	101
FIGURA 62 - DISPOSITIVO PLEC FABRICADO NO EQUIPAMENTO <i>ROLL-TO-ROLL</i> EM OPERAÇÃO FLEXIONADO.	103

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - RESISTÊNCIA QUÍMICA DO POLICARBONATO A OUTROS PRODUTOS	65
TABELA 2 - DADOS TÉCNICOS DO POLÍMERO CLEVIO TM PH 1000	70
TABELA 3 - PARÂMETROS DA SUSPENSÃO DE POLIANILINA APÓS AS MODIFICAÇÕES.....	71
TABELA 4 - COMPARATIVO ENTRE A TEMPERATURA LIDA NO PROGRAMA E MEDIDA NO CENTRO DA CHAPA.....	78
TABELA 5 - COMPARATIVO ENTRE VELOCIDADES, DO PROGRAMA E DO SUBSTRATO REAL.	94

LISTA DE SIGLAS

PLEC	Célula eletroquímica emissora de luz polimérica
EO	Eletrônica Orgânica
ITO	Óxido de estanho e índio
PVDF	poli(fluoreto de vinileno)
UK	Reino Unido
PLED	Diodo emissor de luz polimérico
PPV	poli(p-fenilenovinileno)
CES	<i>Consumers Electronics Show</i>
EUA	Estados Unidos da América
LCD	Display de cristal líquido
OLED	Diodo emissor de luz orgânico
PEDOT	poli(3,4-etilenodioxitiofeno)
PSS	poliestireno sulfonado
OPV	Células fotovoltaicas orgânicas
PFET	Transistor de efeito de campo polimérico
RFID	Identificador por rádio frequência
R2R	<i>Roll-to-roll</i>
TFT	Transistor de filme fino
LED	Diodo emissor de luz
HOMO	<i>High Occupied Molecular Orbital</i>
LUMO	<i>Low Unoccupied Molecular Orbital</i>
MEH-PPV	poli(metóxi, metil-hexilóxi- <i>p</i> -fenileno vinileno)
CDT	<i>Cambridge Display Technology</i>

PEO	polióxido de etileno
HP	Hewlett Packard
NTC	Coeficiente negativo de temperatura
PTC	Coeficiente positivo de temperatura
HT	Alto torque
TRIAC	Triodo para corrente alternada
DAQ	Aquisição de dados
ADC	Conversor analógico-digital
PWM	<i>Pulse-Width Modulation</i>
RPM	Rotações por minuto
LabVIEW	Laboratory Virtual Instrument Engineering Workbench
IV	Instrumento Virtual
UHB	Ultra-alta barreira
AFM	Microscopia de Força Atômica
TriLi	Triflato de Lítio
DMSO	Dimetil sulfóxido
EG	Etileno glicol
PANI	Polianilina
LPKF	<i>Leiterplatten-Kopierfräsen</i>
GND	Fio aterrado
PID	Controle proporcional integral derivativo
PET	Politereftalato de etileno

SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO	25
2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	31
2.1 – Processamento <i>Roll-to-Roll</i>	31
2.2 – Técnicas de Deposição <i>Roll-to-Roll</i>	35
2.2.1 – Técnicas de Revestimento	36
2.2.2 – Técnicas de Impressão	40
2.3 – Dispositivos Orgânicos fabricados por <i>Roll-to-Roll</i>	42
2.4 – Funcionamento do PLED	43
2.5 – Propriedades da PLEC	45
3 – PARTES DO SISTEMA <i>ROLL-TO-ROLL</i> E MATERIAIS PLEC	47
3.1 - Maquinário para Impressão <i>Roll-to-Roll</i>	47
3.1.1 – Itens Mecânicos do Equipamento	47
3.1.2 – Itens Elétricos do Equipamento	53
3.1.3 – Interface de Controle do Equipamento	61
3.2 – Dispositivo Luminescente PLEC	64
3.2.1 – Substrato Flexível	64
3.2.2 – Camada Ativa Luminescente	68
3.2.3 – Eletrodos:	69
4 – MONTAGEM E OPERAÇÃO DO EQUIPAMENTO <i>ROLL-TO-ROLL</i>	73
4.1 - Sistema Principal	73
4.2 - Ferramentas de Deposição	79
4.3 - Sistema de Controle	84
4.4 – Interface de Controle.....	91
5 – TESTES DE DEPOSIÇÃO POR <i>ROLL-TO-ROLL</i> E FABRICAÇÃO DE PLEC.....	95
5.1 - Propriedades dos Filmes	95
5.2 - Fabricação dos Dispositivos	102
6 – CONCLUSÕES	105
7 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	107
BIBLIOGRAFIA	109

1 - INTRODUÇÃO

O mundo neste século XXI vive uma era em que a eletrônica está presente em praticamente todas as atividades que desenvolvemos e, conseqüentemente, este mercado é um dos maiores atualmente e representa um montante mundial anual de aproximadamente US\$ 2 trilhões. Dentro deste valor temos a indústria de semicondutores que movimentou um valor de aproximadamente US\$ 300 bilhões (2010)(1) e, com certeza, é uma área estratégica para qualquer país que tenha pretensões de estar entre as maiores economias mundiais. Neste quesito o Brasil vem ficando muito aquém de diversos outros países, importando a maior parte de toda a eletrônica consumida no país e gerando com isso um grande déficit na balança comercial de alta e média-alta tecnologia(1). Sendo o Brasil considerado por muitos como um dos principais países emergentes deste século é de suma importância que o país se destaque no desenvolvimento de tecnologia de ponta internacional. E, não estamos falando apenas de aparelhos e produtos tecnológicos, mas também de bens de capital e maquinários modernos para não se tornar refém das grandes potências tecnológicas.

Na corrida pelo mercado de semicondutores inorgânicos, como o silício, o Brasil já ficou a muito para trás e tentar reverter este quadro parece uma tarefa impossível. Porém uma nova tecnologia utilizando polímeros orgânicos como semicondutores e condutores vem sendo amplamente pesquisada por todo o mundo e nesta corrida o Brasil tem a chance de competir de igual com qualquer outro país se souber aproveitar o bom momento de pesquisas na área de Eletrônica Orgânica (EO) que vem sendo desenvolvidas por todo o país. Pesquisas de mercado recentes mostram que a área deverá crescer muito nos próximos anos. Um estudo da conceituada empresa de pesquisa de tecnologias emergentes, a IDTechEX(2), aponta que o mercado global de EO em 2015 deverá atingir a casa dos US\$ 30 bilhões. Mercado este que era nulo no ano 2000 e que atingiu um faturamento de US\$ 650 milhões em 2005(3) mostrando o potencial que tem.

O uso de materiais poliméricos a princípio usados na indústria eletroeletrônica como isolantes, devido à sua alta resistividade elétrica e facilidade de processamento, começou a mudar esse quadro no início dos anos 70 quando se descobriu que o poli(fluoreto de vinileno) (PVDF) apresentava ferroeletricidade intrínseca e, conseqüentemente, alta atividade piro e piezo elétrica(4).

Outro marco no estudo dos materiais poliméricos ocorreu acidentalmente no

laboratório do Prof. H. Shirakawa no ano de 1977 quando filmes de poliacetileno dopado apresentaram um brilho metálico e alta condutividade elétrica, características muito diferentes das já vistas até então para tais materiais(5). Esta descoberta fez com que os professores A. G. MacDiarmid e A. J. Heeger se juntassem a Shirakawa para investigar as propriedades desse material polimérico levando-os ao Prêmio Nobel de Química de 2000 devido aos avanços científicos provenientes desse estudo. Inicialmente os três pesquisadores doparam o polímero com iodo e obtiveram filmes dourados e com condutividade elétrica bilhões de vezes maior que a obtida com o material sem dopagem. Isso alavancou o estudo de diversos outros materiais poliméricos na década de 80 que tinham sua condutividade aumentada quando dopados quimicamente(6)(7).

No início dos anos 90, na Universidade de Cambridge - UK, o grupo do Prof. R. Friend fabricou os primeiros diodos emissores de luz poliméricos (*polymer light-emitting diodes* – PLEDs) usando poli(p-fenilenovinileno) (PPV) como camada emissiva(8). Consolidando os polímeros conjugados como materiais ativos na eletrônica e optoeletrônica e intensificando as pesquisas na síntese de novos polímeros e no estudo de suas características condutoras e luminescentes(9)(10)(11). Estes estudos colocaram os PLEDs como fortes candidatos a substituir as tecnologias anteriores de semicondutores em telas de projeção de imagens devido à sua alta eficiência, baixa tensão de operação, amplo ângulo de visão e emissão em vários comprimentos de onda do espectro visível (correspondendo ao amarelo, laranja, vermelho, verde, azul e violeta)(12).

Desde então grandes empresas de eletrônica mundiais como Samsung, Sony, LG, Kodak, Philips, DuPont, entre outras, iniciaram altos investimentos neste setor, e atualmente já oferecem no mercado diversos produtos com o uso de tal tecnologia. Apresentados originalmente como protótipos em grandes feiras mundiais de eletrônica, painéis luminosos e *displays* utilizados em aparelhos celulares e *gadgets* já são uma realidade em diversos produtos hoje(13)(14)(15)(16). Durante a CES (Consumers Electronics Show) em Las Vegas-EUA, um dos maiores eventos de tecnologia que traz as novidades e promessas das grandes empresas, já foram apresentados novos protótipos, principalmente por parte das gigantes asiáticas, Samsung, LG e Sony, evidenciando o potencial da eletrônica orgânica e abrindo um leque de possibilidades que abrange: telas coloridas flexíveis(17), *notebooks* com tela transparente(18), novos tipos de lâmpadas ultrafinas para arquitetura e decoração(19). Atualmente já se pensa em telas adesivas para superfícies irregulares, displays em para-brisas de automóveis, além de janelas interativas com aplicação de telas transparentes e sensíveis ao toque.

Devido ao fato desta tecnologia ser muito recente e ainda estar em fase de desenvolvimento primário, muitos desafios se apresentam para sua entrada definitiva no mercado com preços e eficiência competitivos. Algumas destas limitações estão relacionadas a técnicas de deposição com alto custo de operação, utilizadas na fabricação de algumas camadas. A técnica de *sputtering*, por exemplo, é utilizada para deposição de certos óxidos, como o ITO, utilizados como eletrodos por sua elevada transparência e condutividade, e a técnica de evaporação de metais, também utilizados como eletrodos. Estas são técnicas que dependem de alto vácuo e por este motivo são lentas e muito caras para produção em série.

Uma das aplicações mais promissoras da EO é na área de dispositivos luminescentes, com aplicações em displays e iluminação. Porém devido a seus mecanismos de injeção de carga os PLEDs com uma única camada polimérica necessitam de eletrodos bem casados com seus níveis energéticos HOMO e LUMO. Portanto o cátodo deve ser um material de baixa função trabalho (Ca ou Mg), que apresentam uma alta reatividade ao ambiente e dependem de técnicas de deposição por evaporação em vácuo. O uso de eletrodos pouco reativos para solucionar este problema, por outro lado, ocasiona uma menor eficiência e forte degradação do dispositivo levando a um tempo de vida muito reduzido. Estas características dos PLEDs ainda inviabilizam sua comercialização em larga escala e a baixo custo.

Outra grande promessa desta tecnologia são as células fotovoltaicas flexíveis e de baixo custo, que poderiam ser usadas em praticamente todos os lugares, desde edifícios e carros até as roupas que usamos para gerar eletricidade. Isto será uma grande vantagem em um mundo que vive cada vez mais conectado a aparelhos eletrônicos e, dependente de energia renovável. Porém a fabricação de células fotovoltaicas eficientes também sofre com as dificuldades da deposição de muitas camadas e do controle rigoroso da espessura dos filmes.

Como alternativa à solução do problema do tempo de vida e eficiência dos dispositivos poliméricos emissores de luz têm a tecnologia de PLEC (*Polymer Light Emitting Electrochemical Cell*). Estes dispositivos apresentam baixa tensão de operação e pouca dependência entre suas propriedades eletro-óticas e a espessura dos filmes, além de apresentarem indiferença aos eletrodos(20). Nas PLECs temos a dopagem eletroquímica do material semicondutor resultando em uma configuração PIN (*p*-dopado/*Intrínseco*/*n*-dopado), em que as regiões dopadas são condutoras e não apresentam barreira de potencial com os eletrodos. Além disso, a camada intrínseca, onde ocorre a emissão de luz, se situa distante dos eletrodos inibindo a degradação dos dispositivos.

Juntamente com o desenvolvimento de novas arquiteturas de dispositivos, tivemos nos

últimos anos o surgimento e desenvolvimento de diversos novos materiais poliméricos, tanto condutores, quanto semicondutores, que representam por si só um grande avanço na área de EO. O uso de polímeros condutores vem sendo estudado desde o descobrimento das propriedades ferroelétricas dos mesmos, e hoje, materiais como o poli(3,4-etilenodioxitiofeno) : poliestireno sulfonado ou PEDOT:PSS, já alcançam condutividades da ordem de 1.000 S/cm, podendo substituir satisfatoriamente um dos eletrodos dos dispositivos. Outra vantagem do uso destes materiais é que eles permitem a deposição por técnicas de impressão adaptadas da indústria gráfica, conhecido como *roll-to-roll* por se utilizar rolos ou cilindros nos processos de impressão. Esta técnica de *roll-to-roll* é um processamento contínuo que envolve diversas técnicas para deposição de materiais poliméricos, como por exemplo, *wire-bar*, *knife*, *slot-die*, rotogravura, flexografia, serigrafia (*silk screen* e *rotary screen*), *spray* e *ink-jet*. As principais diferenças entre estas técnicas são: velocidade de processamento, viscosidade das soluções utilizadas e a resolução obtida, que é um fator limitante para diversas aplicações. A versatilidade do processamento *roll-to-roll*, que pode ser composto por diversas técnicas em sequencia, possibilita a fabricação de diversos dispositivos orgânicos, como células fotovoltaicas (OPV), transistores (PFET), diodos emissores de luz (OLED), células eletroquímicas emissoras de luz (PLEC) e antenas para aplicação em dispositivos de identificação por radio frequência (RFID)(21). Isso resolve em parte o problema da produção em larga escala por baratear o custo de produção e permitir altas velocidades de impressão com boa reprodutibilidade.

A produção em larga escala e a baixo custo de eletrônica orgânica certamente não valerá para todas as aplicações e dispositivos, uma vez que existe cada vez mais a demanda por eletrônica de altíssima resolução e empacotamento. Porém para a maior parte dos produtos nas áreas de luminescentes, dispositivos fotovoltaicos e de identificação em embalagens descartáveis esta tecnologia trará enormes vantagens com a flexibilidade e alta velocidade de produção. Para ser competitivo neste setor será preciso dominar as técnicas de impressão em grandes áreas e possuir maquinário de ponta que propicie a rápida produção de dispositivos e o menor desperdício possível de material. O custo envolvido na produção destes dispositivos então será relativo aos custos de aquisição do maquinário e dos materiais (substratos e soluções poliméricas) envolvidos, uma vez que os custos de operação serão irrisórios quando comparados aos anteriores.

Na tentativa de estudar as técnicas de impressão gráfica adaptadas à deposição de filmes poliméricos por *roll-to-roll* para produção em série de dispositivos orgânicos, nos deparamos com dois problemas. O primeiro diz respeito ao alto valor de um equipamento

deste porte no mercado mundial, investimento que só é justificável se o equipamento for utilizado com grande demanda. E o segundo é a grande quantidade de material necessário para operar uma máquina comercial de deposição por *roll-to-roll*, tanto em relação às tintas quanto ao substrato. Estes dois fatores inviabilizam a utilização de um equipamento destes para pesquisas exploratórias das técnicas e de portes laboratoriais. Foi a partir desta constatação que sentimos a necessidade de desenvolvimento de um equipamento próprio que permitisse a maior quantidade possível de ajustes e tivesse a praticidade de ser operado com uma pequena quantidade de material, além da versatilidade de poder escolher entre diversas técnicas de deposição em um mesmo equipamento.

Neste trabalho foi desenvolvido um sistema *roll-to-roll* para produção de dispositivos orgânicos que apresenta as técnicas de impressão de rotogravura, *wire-bar* e *knife-over-edge* comutáveis, sendo empregada uma técnica por vez. Para que o protótipo de *roll-to-roll* fosse realmente eficiente a ponto de ser utilizado na fabricação de dispositivos orgânicos foi necessário também o desenvolvimento de um sistema de controle robusto e uma interface de comando de fácil manuseio. Com isto pode-se regular velocidades do substrato variando de 20 a 70 cm / min, e o sistema de secagem dos filmes com temperatura controlada por PID até 200 °C.

Como primeiro dispositivo fabricado optou-se por células eletroquímicas emissoras de luz devido as suas vantagens com relação à baixa dependência com o material dos eletrodos e espessura dos filmes. Assim, obtivemos dispositivos com aproximadamente 15 cm², usando papel alumínio como ânodo e depositando a camada ativa e o cátodo de PEDOT:PSS pela técnica de *wire-bar*. Estes dispositivos foram fabricados no ambiente, sem etapas que necessitem vácuo ou atmosferas controladas e obtivemos um produto flexível, de baixo custo, sem ITO e todo fabricado no equipamento *roll-to-roll* desenvolvido.

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Para explicar as características necessárias em um sistema de deposição laboratorial precisa-se, primeiramente, compreender os mecanismos de seu funcionamento. Neste sentido será descrito nas próximas páginas deste trabalho o método de produção por *roll-to-roll* que será o foco principal deste trabalho (**Seção 2.1**) e algumas das técnicas de revestimento e impressão compatíveis com o processo *roll-to-roll* (**Seção 2.2**). Além de uma revisão sobre os dispositivos orgânicos que foram fabricados e estudados pela comunidade científica com o uso deste processamento (**Seção 2.3**). Por fim serão descritas as propriedades de dispositivos emissores de luz (PLED) (**Seção 2.4**) e as vantagens das células eletroquímicas emissoras de luz poliméricas (PLECs) em relação ao processamento destes dispositivos (**Seção 2.5**).

2.1 – Processamento *Roll-to-Roll*

A indústria eletrônica está interessada na fabricação de dispositivos em larga escala e pretende utilizar também substratos flexíveis, que teriam um perfil mais fino, leve e resistente do que substratos de silício. Seu uso pode oferecer aos fabricantes o potencial para a impressão contínua de alto rendimento em grandes bobinas de substrato (muitas vezes chamados de "*web*"), em vez de processamento em pequenos lotes com "bolachas" de silício de 12", como é o caso da indústria eletrônica atual. Com o surgimento da eletrônica orgânica, o processamento "*roll-to-roll*" (R2R) pode revolucionar a fabricação de produtos eletrônicos de grande área e pode ser usado para produzir em massa: painéis fotovoltaicos, dispositivos de iluminação, geradores de imagens de raios-X e *displays* flexíveis (22).

O processamento *roll-to-roll* se baseia em um substrato na forma de uma folha muito longa, que é enrolada num rolo. O material do substrato necessita possuir certa flexibilidade mecânica, pois durante a deposição, o material é desenrolado a partir de um rolo e passa através da máquina de impressão ou de revestimento e, uma vez efetuado o processamento do material, é rebobinado em outro rolo. Além da operação de impressão ou de revestimento, pode haver outros processos ou passos envolvidos, tais como pré-aquecimento, secagem, cura por UV, etc. Idealmente, o substrato deve entrar na máquina de processamento de um lado e o dispositivo polimérico completamente pronto e flexível deve emergir na outra ponta. Isto é importante na indústria de impressão e revestimento, que se esforça para produzir da forma

mais integrada possível, uma vez que os danos de manipulação são significativamente reduzidos e, frequentemente, o rendimento pode ser aumentado. Para um dispositivo polimérico que compreende três camadas impressas ou revestidas a distinção pode ser vista na Figura 1.

Figura 1 - Ilustração de um processo roll-to-roll para fabricação de um dispositivo com três camadas na forma discreta (acima) e integrada (abaixo)(23).

Em termos práticos, deve ficar claro que o processo integrado exige que as velocidades de processamento sejam semelhantes para cada camada ou etapa do processo e isto, geralmente, não deve ser esperado na prática. Assim, até que o processo completo seja otimizado, é aconselhável utilizar o percurso discreto. Cada camada é processada individualmente e depois, rebobinado o rolo de material, é transferido para a máquina seguinte. Alternativamente, o rolo de substrato pode ser enrolado para trás ou rebobinado na própria máquina e na etapa seguinte ser processado novamente no mesmo equipamento.

Um sistema de deposição R2R pode ser relativamente pequeno e compacto, no caso de processos discretos, larguras de banda estreita e baixas velocidades, ou pode ser muito grande, no caso de larguras de grande porte, processos integrados e com alta velocidade de processamento. Um sistema comercial para experiências de pequena escala em laboratório encontra-se ilustrado na Figura 2 e inclui desbobinador, unidade de deposição, secador e enrolador. Há uma série de aspectos práticos associados com a deposição em uma máquina de impressão, tais como a tensão e o controle de velocidade do substrato, a limpeza da *web*, remoção da eletricidade estática (especialmente para substratos plásticos), tratamentos de superfície, aquecimento por infravermelho, secagem por ar quente, tratamento UV e de arrefecimento da *web*. Este sistema de deposição comercialmente disponível (24) foi descrito na literatura (25), e é ilustrado na Figura 2.

Figura 2 - Solar Coating Machinery GmbH, Alemanha(24).

Uma vez ajustados todos os parâmetros de deposição das diferentes camadas para a fabricação do dispositivo em um equipamento discreto, torna-se viável a montagem de um sistema de produção integrado. Um destes sistemas integrados com apenas duas etapas de impressão é mostrado na Figura 3. Pode ser observado na imagem que um equipamento deste porte necessita de diversos outros periféricos como: desbobinador; controle da tensão, velocidade e posição do substrato; limpeza da *web*; unidades de deposição acompanhadas sempre por um secador; e enrolador. Este equipamento foi especialmente desenvolvido na Dinamarca para a fabricação de células solares por uma parceria entre a empresa Grafisk Maskinfabrik, fabricante de equipamentos e soluções em impressão gráfica, e o Laboratório Nacional para Energia Sustentável RISØ DTU, que há mais de dez anos pesquisa formas de produção em massa para células fotovoltaicas poliméricas.

Figura 3 - Solar-2 Coater, Grafisk Maskinfabrik & RISØ-DTU, Dinamarca(26)

Para ter sucesso como uma alternativa viável de produção, o processamento *roll-to-roll* precisa mostrar uma redução dramática no custo em comparação com a tecnologia atual. A infraestrutura para a fabricação de dispositivos de grandes áreas ainda não existe, então as fábricas que desejam incorporar tecnologias de processamento R2R terão que lidar com elevados custos iniciais devido ao desenvolvimento de ferramentas personalizadas. "A fim de competir com as tecnologias existentes, monitores flexíveis de tela plana devem bater a atual tecnologia em custo por um fator de quatro", de acordo com o professor Michael Thompson, cofundador de uma startup de eletrônica flexível FlexICs Inc. "Uma empresa disposta a entrar no mercado de eletrônicos flexíveis vai precisar deste tipo de economia para garantir que o seu arranque inicial de investimento vai se pagar no longo prazo. Por exemplo, monitores de 20" planos custavam em torno de US\$ 200 em 2001, colocando o preço em torno de US\$ 1,20 por polegada quadrada. Portanto, o preço de um painel flexível plano teria de ser cerca de US\$ 0,30 por polegada quadrada a fim de ser comercializado num processo *roll-to-roll*" (22). Isto, sem mencionar os outros desafios técnicos na criação de dispositivos orgânicos comerciais, como aumentar o tempo de vida e garantir um bom encapsulamento, que ainda não foram resolvidos.

Focando nesta questão dos desafios técnicos para o desenvolvimento de dispositivos orgânicos e, principalmente, para a transferência destas características alcançadas e otimizadas em laboratório para a produção R2R, se faz necessário o desenvolvimento de equipamentos ultracompactos especialmente desenvolvidos para a pesquisa e que tenham

grande controle sobre variáveis além de um baixo consumo de materiais. A utilização de um equipamento R2R comercial para pesquisas na área se restringe a limitados grupos pelo mundo devido ao seu alto custo de aquisição e manutenção, além de não possibilitarem a produção de pequenos volumes, desperdiçando assim muito material polimérico e de substratos. Durante o desenvolvimento deste trabalho o mesmo grupo de pesquisa energética citado anteriormente, RISØ DTU do professor Frederick C. Krebs na Dinamarca, desenvolveu um equipamento ultracompacto com a mesma finalidade do nosso projeto, evidenciando a importância deste tipo de maquinário para as pesquisas na área(27).

Figura 4 - Sistema ultracompacto para pesquisa em roll-to-roll, RISØ DTU, Dinamarca. (27)

O equipamento desenvolvido pelo grupo dinamarquês pode ser observado na Figura 4 e consiste basicamente de um único cilindro metálico de 300 mm de diâmetro com controle da velocidade e temperatura. O maquinário possui um sistema de fixação acima do cilindro onde as ferramentas de deposição são posicionadas. Este sistema já foi utilizado para a fabricação de células fotovoltaicas (27) (28) e PLECs(29) em menos de um ano operando, o que demonstra a demanda por este tipo de equipamento em pesquisas.

2.2 – Técnicas de Deposição *Roll-to-Roll*

Antes de começarmos a descrever diferentes técnicas gráficas é importante, neste contexto, distinguir revestimento de impressão. A distinção pode parecer um pouco retórica, mas deve-se ter bastante claro que tem significado físico ao considerar o mecanismo através do qual o filme é depositado. Historicamente, impressão é utilizado para descrever um método através do qual uma camada de tinta é transferida a partir de um selo para um substrato por

meio de uma ação de inversão. Um bom exemplo é um selo de escritório que faz exatamente isso. Por outro lado, o revestimento é utilizado para descrever um processo em que uma camada de tinta é transferida para o substrato essencialmente por meio do vazamento, pintura, pulverização ou moldagem sobre a superfície. A utilização da palavra impressão pode também implicar que um padrão complexo é formado enquanto no revestimento geralmente não se aplica isto. Técnicas de impressão incluem: serigrafia, tampografia, rotogravura, flexografia e offset. Técnicas de revestimento incluem: *spincoating*, raspagem (*Dr. Blade*), *casting*, pintura, *spray*, *wire-bar*, *slot-die*, revestimento de cortina e *knife-over-edge*. A única técnica que pode ser colocada em ambas as categorias é a impressão por jato de tinta. Essencialmente, é uma técnica de revestimento, mas a possibilidade de reproduzir padrões complexos e sua associação com impressão de escritório em papel torna igualmente adequada ser denominada como uma técnica de impressão. (23)

Esta seção será dividida em subseções com o objetivo de se descrever os processos de deposição envolvidos em diversas técnicas. As técnicas de revestimento serão descritas nas subseções **2.6.1**, enquanto que as técnicas de impressão serão descritas na subseção **2.6.2**.

2.2.1 – Técnicas de Revestimento

Nesta subseção descreveremos os princípios de funcionamento das principais técnicas de revestimento que são aplicadas ao processamento por *roll-to-roll*. Entre as três técnicas que serão expostas, *knife-over-edge*, *wire-bar* e *slot-die*, as duas primeiras foram selecionadas para fazer parte das ferramentas aplicadas no equipamento desenvolvido por serem de simples adaptação e, juntas, abrangerem uma ampla gama de variações de tintas.

- ***Knife-over-edge e Meniscus***

No revestimento de faca (muitas vezes também referido como revestimento de lâmina), a tinta é fornecida em frente da faca que é colocada muito próxima do substrato (ver Figura 5 - A). À medida que o substrato se move a lâmina fixa barra a passagem da tinta na frente dela permitindo somente a passagem do que corresponde ao intervalo abaixo da lâmina. A espessura da camada molhada pode assim ser regulada através do ajuste da distância entre a faca e o substrato e, em certa medida, pela velocidade do substrato. A espessura do revestimento final depende da concentração de polímero na solução, mas, para fins práticos de ajuste do equipamento, pode ser estimada como sendo cerca de metade da altura do intervalo.

A técnica é adequada para o processamento de grandes áreas, porém sem padrão.

Figura 5 - Esquema dos processos de revestimento por faca (A) e menisco (B)(21).

Esta técnica pode ser utilizada para tintas com grandes variedades de viscosidade e de solventes e, em comparação com muitos outros revestimentos e técnicas de impressão, é também relativamente tolerante em relação à molhagem do substrato, como a tinta é “vazada” para o substrato, em comparação com as técnicas de impressão em que a tensão superficial e energia de superfície desempenham um papel mais importante na transferência da tinta. Pode ocorrer a retração do filme formado se a tensão superficial da tinta for maior do que a energia superficial do substrato. Para conseguir o espalhamento de tintas com uma elevada tensão superficial (por exemplo, tintas à base de água e dispersões) pode ser executado o pré-tratamento do substrato, como o tratamento corona ou por plasma de ozônio que aumentam a energia superficial do substrato (isto é, em geral, válido para todos os métodos de revestimento e impressão).

O processamento por faca pode ser realizado a velocidades variando de 0,1 a 200 m / min. Atualmente, a fabricação de filmes finos funcionais, por exemplo, para as células solares orgânicas, tem sido relatada em velocidades inferiores a 5 m / min (21). Isto é possivelmente relacionado com a necessidade de um tratamento térmico da camada ativa pós-formação do filme. Em equipamentos de escala laboratorial ou piloto, o comprimento do forno é geralmente limitado e, portanto, a velocidade de processamento é mais dependente do tempo de secagem do que do tempo de impressão / revestimento.

Uma alternativa a esta técnica, com o mesmo princípio de funcionamento é o revestimento por menisco que oferece a possibilidade de revestir uma camada uniforme sobre a superfície, mas a espessura do filme é variada por um rolo separado por certa distância do

cilindro de revestimento que carrega a *web* (ver Figura 5 - B). O sentido de rotação do rolo pode ser na mesma direção que a *web* ou oposta. O menisco formado no espaço entre os dois cilindros pode ser controlado, e uma variação na espessura pode ser obtida controlando a distância do espaçamento e a velocidade/direção do rolo (30).

- **Wire-bar**

A técnica de revestimento por *wire-bar* envolve um fio de aço inoxidável enrolado em torno de um eixo (Figura 6 - A), esta barra é pressionada contra o rolo de suporte que orienta o substrato permitindo assim a passagem da tinta apenas nos intervalos entre cada fio da barra e revestindo o substrato flexível (Figura 6 - B). A espessura do revestimento pode ser controlada pela área na ranhura entre os fios de arame (espessura do fio). Arames grossos geram um revestimento mais espesso e fios estreitos provocam um revestimento mais fino (Figura 6 - C) permitindo a deposição de filmes com espessuras entre 5 e 500 μm .

Figura 6 – Esquema do processo de revestimento por *wire-bar*; (A) estrutura da barra, (B) diagrama esquemático do processo de revestimento por *wire-bar*, e (C) vista frontal da deposição(31).

Se a espessura do revestimento dependesse apenas da área na ranhura entre os fios, ela seria igual a $0,173r$, onde r representa o raio do fio(32). Entretanto, a viscosidade da tinta, velocidade e tensão do substrato, são fatores que influenciam na impressão de alguma forma. Na prática, muitos usuários utilizam a razão de 1:10, entre a espessura do filme e raio do fio,

como ponto de partida para escolha da melhor barra para o revestimento requerido.

A barra com arame enrolado cria muitas cristas estreitas na *web* durante o revestimento, que correspondem ao perfil dos fios sobre a haste. Para obter um revestimento liso após a aplicação, estes sulcos devem ser nivelados durante a secagem ou na área de transição entre o aplicador e secador (33).

- **Slot-die**

No revestimento *slot-die*, a tinta é bombeada através de uma cabeça de deposição colocada muito perto do substrato, mas sem lhe tocar. A fonte constante de tinta forma um menisco permanente entre o substrato em movimento e a cabeça de deposição (Figura 7 – A). Isto cria um revestimento contínuo de espessura bastante uniforme ao longo de uma grande área. Devido à utilização de uma bomba (Figura 7 – B), é possível regular a espessura da camada molhada com uma precisão muito elevada, uma vez que esta é definida pela velocidade de bombeamento, largura do menisco e velocidade da web.

Figura 7 – Esquema do processo de revestimento por *slot-die* (A)(21) e sistema de bombeamento por pistão (B)(23).

A técnica de *slot-die* é classificada como um método pré-calibrado, devido ao fato de praticamente não gerar desperdício, ou seja, toda a tinta bombeada à cabeça é depositada. Assim como a técnica de *knife-over-edge*, este método aceita uma ampla variedade de viscosidades e solventes e pode ser usada com velocidades do substrato entre 0,1 e 200 m / min. Mesmo com o fato de depender de uma cabeça de deposição e de um sistema de bombeamento de tinta, o que faz desta uma das técnicas de revestimento mais complexa para se desenvolver, ainda assim, conhecidos os parâmetros do equipamento, é de fácil ajuste e operação.

2.2.2 – Técnicas de Impressão

Nesta subseção descreveremos os princípios de funcionamento das duas principais técnicas de impressão que são aplicadas ao processamento por *roll-to-roll*. Entre as técnicas que serão expostas (rotogravura e flexografia) a primeira foi selecionada para fazer parte das ferramentas aplicadas no equipamento desenvolvido neste trabalho, por ser mais citada na literatura em aplicações e ser extremamente resistente a todo tipo de solventes.

- **Rotogravura**

A técnica de rotogravura é amplamente utilizada na impressão gráfica de grandes volumes como catálogos, revistas e embalagens, devido a grande durabilidade dos cilindros e elevadas velocidade e qualidade de impressão. Em sua forma mais simples é constituído por um sistema de dois rolos (muitas vezes referida como rotogravura direta), em que o rolo de impressão tem um padrão gravado. Este rolo de impressão é parcialmente inserido em um banho de tinta para manter-se continuamente recarregado. O excesso de tinta é raspado fora do rolo por uma lâmina (Doctor Blade) antes do mesmo entrar em contato com o substrato. O rolo de impressão é tensionado contra o rolo de suporte que orienta o substrato. O rolo de apoio é mais frequentemente feito com um revestimento de borracha dura, para garantir um bom contato entre o substrato e o cilindro de impressão. No contato entre os dois rolos é transferida a tinta para o substrato no padrão desejado. Uma ilustração do funcionamento desta técnica pode ser observada na Figura 8 - A, onde observa-se também um exemplo de cilindro de impressão gravado.

A técnica de gravura sofre com o fato de que a mudança do padrão requer que um novo rolo seja gravado e este é um processo caro. A forma da gravura no rolo é muito importante para o processo de impressão. A vantagem de rotogravura é que, mesmo com baixa viscosidade das tintas (10-1.000 cP), funciona muito bem com velocidades muito altas (10-1.000 m/min) (23).

Figura 8 - Esquema dos processos de impressão por rotogravura (A) e flexografia (B), abaixo se vê exemplos dos cilindros de impressão de cada técnica (21).

- **Flexografia**

Na área de impressão gráfica, a flexografia se destaca por imprimir praticamente em qualquer tipo de substrato e atuar em diversos segmentos, desde a impressão em banda larga (embalagens, sacos e sacolas) até a banda estreita (etiquetas e rótulos). Na impressão flexográfica, a transferência da tinta ocorre por contacto direto de um cilindro clichê macio de impressão, normalmente feito de borracha ou de um fotopolímero, sobre o qual o padrão desejado se sobressai como um relevo (como em um selo tradicional). A tinta no cilindro de clichê de impressão é fornecida por meio de um rolo de anilox cerâmico com microcavidades gravadas incorporadas na superfície exterior. O cilindro anilox é continuamente molhado em tinta pelo contato com o rolo de fornecimento que é parcialmente imerso num banho de tinta. Assim como na impressão por rotogravura, o excesso de tinta no rolo anilox é removido por um *doctor blade* garantindo um bom controle da espessura de tinta transferida, que é definida pelo volume de tinta nas cavidades do cilindro de anilox (volume anilox) e pela taxa de transferência do cilindro de clichê para o substrato. Uma ilustração do funcionamento desta técnica pode ser observada na Figura 8 - B, onde observa-se também um exemplo de cilindro clichê de impressão gravado.

2.3 – Dispositivos Orgânicos fabricados por *Roll-to-Roll*

Estudos científicos sobre a fabricação de dispositivos orgânicos por processamento *roll-to-roll* são muito recentes, porém a evolução da quantidade de trabalhos com este foco tem aumentado enormemente nos últimos anos. Isto fica claro quando comparamos a quantidade de material científico sobre a fabricação de células solares por este processo existente em 2009, quando Krebs mencionou haver apenas dois trabalhos sobre o assunto(23), e em 2013, em que um *review* de Søndergaard mostra haver hoje 19 trabalhos sobre esta mesma temática publicados(21). Neste mesmo *review* ainda podem ser observados exemplos de transistores, PLECs e dispositivos eletrocromicos fabricados ao menos em partes, por processos *roll-to-roll*.

Como pode ser avaliado no *review*(21), tem-se alcançado eficiências para OPVs de até 3%, com a vantagem de dispositivos flexíveis e livres de ITO. Quando consideramos estes fatores, os dispositivos podem ser mais interessantes para o mercado que aqueles fabricados sobre substratos rígidos com a presença de ITO, por exemplo, mas que alcancem eficiências de até 8%.

Figura 9 - Fotografia de uma PLEC fabricada por *slot-die*, ilustrando sua bidirecionalidade. Em ambas as fotos o dispositivo está sobre uma tensão de 7 V(29).

Recentemente, pesquisadores suecos(29) utilizando do equipamento de deposição *roll-to-roll* laboratorial desenvolvido pelo RISØ DTU, fabricaram PLECs com eletrodo polimérico de PEDOT:PSS com transparência suficiente para mostrar luminescência em ambos os lados, como pode ser observado na Figura 9. Embora o dispositivo tenha sido fabricado sobre substratos recoberto por ITO, utilizando este como ânodo, tanto a camada ativa como o cátodo foram depositados pela técnica de *roll-to-roll* chamada *slot-die*. Isto foi um grande avanço, pois todas as etapas de fabricação foram efetuadas em ambiente, sem etapas que precisem de vácuo ou atmosferas controladas. Além disto, os dispositivos fabricados apresentaram tensão de operação $V_{op} = 3,7$ V, luminância máxima $L = 150 \text{ cd/m}^2 @ V = 10$ V e tempo de resposta $t \sim 2$ s, valores de tensão de operação e tempo de resposta compatíveis,

embora a luminância máxima ainda não alcance os valores superiores a $1.000 \text{ cd} / \text{m}^2$ daqueles fabricados por *spincoating* e evaporação de metais em ambientes controlados(34).

Estes dispositivos ainda não alcançaram a mesma eficiência daqueles fabricados em escala laboratorial, porém os avanços mostrados no processamento de filmes finos orgânicos, utilizando técnicas R2R, claramente mostram um futuro promissor para a realização de uma produção rápida e de baixo custo, embora haja problemas que ainda precisem ser superados. A substituição do ITO como eletrodo transparente começou, mas a integração completa destas novas iniciativas precisa ser desenvolvida uma vez que elas ainda estão em sua fase inicial. Outro parâmetro de otimização chave que deve ser melhorado é a marcação durante o processamento R2R, a qual é utilizada para alinhar as diferentes camadas. Processamento ultra-preciso de múltiplas camadas tem um papel importante em muitos tipos de dispositivos, tais como TFTs orgânicos, e um melhor controle da marcação se faz necessário, especialmente para o processamento a velocidades muito altas.

2.4 – Funcionamento do PLED

As propriedades dos semicondutores poliméricos possibilitam a fabricação de LEDs de hetero-junção utilizando estas moléculas(35). A arquitetura básica de um PLED, assim como seu esquema energético estão, apresentados na Figura 10.

Figura 10: Esquerda: arquitetura de um PLED e direita: esquema energético de um PLED.

Para que haja eletroluminescência em um PLED é necessária a injeção de lacunas por parte do ânodo e de elétrons por parte do cátodo no HOMO e LUMO da camada polimérica, respectivamente. A emissão de luz decorre da recombinação destes portadores e tem comprimento de onda relacionado à energia do *gap* das moléculas. Para que haja injeção dos portadores de carga, estes devem transpor as barreiras de potencial de interface dada pela

diferença de energia entre o nível de Fermi do eletrodo e o orbital molecular (HOMO para lacunas e LUMO para elétrons). Em geral os mecanismos de injeção de carga a temperatura próxima da ambiente e pequena barreira de potencial de interface é promovido por *hopping* e para baixas temperaturas e elevadas barreiras de potencial de interface por tunelamento, deste modo a injeção será sempre menor quanto mais elevada for a barreira de potencial de interface, tanto para o tunelamento quanto para o *hopping*.

O eletrodo transparente de um PLED é comumente fabricado com óxido de estanho e índio (ITO) que apresenta barreira de potencial de $\sim 0,4$ eV com o nível HOMO do MEH-PPV (poli(metóxi, metil-hexilóxi-*p*-fenileno vinileno)), por exemplo, e $\sim 1,8$ eV com o LUMO do mesmo material e por este motivo é um bom injetor de lacunas. Da mesma forma procura-se um cátodo com energia de Fermi que mais se aproxima do nível LUMO dos polímeros luminescentes. Os materiais mais indicados para se utilizar são, o cálcio e o magnésio, mas em contrapartida são materiais altamente reativos ao oxigênio que demandam sofisticadas tecnologias de deposição e encapsulamento, dando lugar a outros compostos metálicos como: ligas de Mg/Ag(36), Al combinado com metais alcalinos(37), camadas de LiF(38)·(39)·(40), CsF(41), MgO, Al₂O₃(42) e NaCl(43). Alternativamente utiliza-se o Alumínio como cátodo, já que este apresenta baixa reatividade, contudo este material apresenta barreira de potencial de interface de $\sim 0,8$ eV e $1,4$ eV com o HOMO e LUMO do MEH-PPV, respectivamente. Por este motivo a injeção de lacunas é muito mais provável que a de elétrons causando um desbalanceamento entre os tipos de portadores injetados comprometendo, tanto a eficiência, quanto durabilidade do dispositivo. Como solução a este problema propõe-se o uso de camadas injetoras de elétrons que apresentam nível LUMO ou estados localizados com energias entre a do nível de Fermi do ânodo e do LUMO do polímero emissor de luz, facilitando deste modo a injeção de carga que é promovida por efeito tipo escada(44). Além disso, a injeção pode ser facilitada devido à atenuação da barreira de potencial de interface quando a camada injetora é composta por um material polar(45).

Em geral nos materiais poliméricos, os portadores de carga negativa apresentam menor mobilidade que os que carregam carga elétrica positiva(46). Desta forma a recombinação de carga e emissão de luz ocorre próxima ao cátodo metálico, ocasionando um superaquecimento na região e catalisando a degradação deste eletrodo. Este problema foi minimizado pela (*Cambridge Display Technology*) CDT com a deposição de uma fina camada (~ 80 nm) de óxido de bário entre as camadas: injetora de lacunas e semicondutora. Esta camada isolante faz com que a recombinação de carga seja promovida ao seu redor preservando a integridade dos eletrodos. Contudo a deposição de várias camadas torna o

processo de fabricação dos dispositivos mais caro e pouco reprodutível. Além disso, PLEDs sofrem forte influência do campo elétrico que depende da espessura de cada camada, exigindo extremo controle deste parâmetro para que se garanta uniformidade. Estas características dos PLEDs ainda inviabilizam sua comercialização em larga escala com baixo custo de produção.

2.5 – Propriedades da PLEC

A principal dificuldade na fabricação de PLEDs se encontra em utilizar eletrodos com função trabalho próxima dos níveis de energia do material polimérico (HOMO para catodo e LUMO para anodo), de modo a atingir baixas tensões de operação e maior eficiência. As células eletroquímicas emissoras de luz (PLECs) se apresentam como uma alternativa aos PLEDs, principalmente por possuir um eletrólito polimérico dissolvido junto ao polímero semicondutor luminescente que, perante a um campo elétrico, acumula grandes concentrações de íons (Li^+) e (CF_3^-) junto dos eletrodos do dispositivo. Desta forma há dopagem eletroquímica do polímero semicondutor por interação com os íons(47) gerando uma junção PIN (*p*-dopado/*Intrínseco*/*n*-dopado), que é formada no interior do filme. Estas regiões dopadas são consideradas condutoras assumindo o mesmo potencial elétrico do eletrodo em contato, contribuindo assim para um deslocamento da região de emissão de luz para o centro do filme. Devido a esta característica as PLECs não dependem fortemente dos eletrodos utilizados em sua fabricação, nem de sua espessura, operando a baixas tensões e com boa durabilidade mesmo para dispositivos de uma única camada, em contraposição aos PLEDs. Estas características garantem que processos de fabricação industrial simples, utilizando equipamentos gráficos, podem ser empregados na fabricação de dispositivos poliméricos emissores de luz de baixo custo, assegurando características como flexibilidade.

Como as PLECs operam em baixa tensão independente da função trabalho dos eletrodos e da distância entre eles, temos a possibilidade de substituir o ITO destes dispositivos por qualquer outro material que possua uma boa transparência. Isto é de suma importância por dois motivos, primeiro que o ITO é depositado sobre os substratos pela técnica de *sputtering*, com custo de processamento muito elevado e segundo que por ser um óxido com alta cristalinidade é quebradiço quando flexionado, mesmo quando depositado sobre substratos flexíveis. Portanto, o estudo destes dispositivos sem o eletrodo de ITO pode trazer significativos avanços à busca de dispositivos eletroluminescentes flexíveis e de baixo

custo, que podem ser fabricados pelo processo de *roll-to-roll*. Com esse foco, a deposição de todas as camadas do dispositivo deve ser feita em solução, sem o emprego de técnicas que utilizam vácuo. Nesse caso, os eletrodos devem ser fabricados com materiais orgânicos como PEDOT:PSS(48), nanotubos de carbono (49) e grafeno (50), em que todos apresentam alguma transparência na forma de filmes finos.

3 – PARTES DO SISTEMA *ROLL-TO-ROLL* E MATERIAIS PLEC

Antes da fabricação do equipamento é de primordial importância a escolha dos itens que farão parte do mesmo. Todos estes itens tem uma série de requisitos específicos e foram cautelosamente escolhidos para suprir estas necessidades. Neste sentido, nas próximas páginas deste trabalho serão apresentadas as especificações dos itens adquiridos para o projeto do maquinário (**Seção 3.1**), divididos em subseções correspondentes a cada área de aplicação destes itens. Também serão descritos os materiais envolvidos na fabricação dos dispositivos luminescentes com o equipamento (**Seção 3.2**).

3.1 - Maquinário para Impressão *Roll-to-Roll*

Esta seção descreve os itens principais do equipamento que será desenvolvido, suas especificações e aplicações neste projeto. A montagem de todos estes itens e adequação dos mesmos ao maquinário será descrito na seção 4.1, neste momento apenas explicitaremos cada item relevante ao projeto em separado. Estes itens serão divididos em subseções, em que a subseção **3.1.1** descreve os equipamentos mecânicos utilizados no sistema principal do maquinário e ferramentas de impressão. A subseção **3.1.2** descreve os itens elétricos e de controle do equipamento e a subseção **3.1.3** a interface de controle, com o sistema de aquisição de dados e software de controle.

3.1.1 – Itens Mecânicos do Equipamento

Nesta subseção descreveremos os itens mecânicos envolvidos no equipamento de impressão e que não foram fabricados juntamente com o restante. A grande maioria de itens mecânicos do equipamento foi fabricada pelo grupo técnico da Oficina Mecânica do IFSC com apoio e supervisão do mestrando. Algumas peças que não puderam ser fabricadas pela oficina foram adquiridas no mercado e, para este propósito contamos com o auxílio do técnico José Roberto Bertho. Essas peças obedeceram a características específicas, que serão detalhadas adiante para cada item.

- **Rolos emborrachados**

O sistema de rolos que serviram de suporte e guia ao substrato foi baseado em dois cilindros emborrachados, retirados de impressoras laser sucateadas (Canon e HP). Tais impressoras foram gentilmente cedidas pela seção de patrimônio do IFSC para a retirada de peças que tivessem utilidade ao projeto. Os dois rolos selecionados possuem densidades diferentes da borracha de revestimento, um é visivelmente mais macio que o outro e isto foi importante ao projeto. O rolo mais macio foi ligado ao motor para mover o substrato pelo fato de ter maior aderência, enquanto que o mais duro gira livremente pela ação do primeiro; é neste último que as impressões ocorrem. Estes dois cilindros possuem o mesmo diâmetro de 33 mm, porém os comprimentos são ligeiramente diferentes (fig). O primeiro, que é o mais macio, tem 250 mm e o segundo, que é mais duro, tem 270 mm de comprimento na área emborrachada. Ambos possuem ainda um eixo central de 8 mm de diâmetro com comprimento maior que a área emborrachada por 20 mm de um lado e 80 mm do outro, onde serão presos os rolamentos para fixação no equipamento e a polia de tração.

Figura 11 - Rolos emborrachados

- **Correias e polias sincronizadoras HTD**

Pensando na transmissão de torque do motor para o cilindro, de forma silenciosa e com grande precisão, foi escolhido o uso de correias sincronizadoras HTD de passo 3M (3 mm entre cada dente). Na Figura 12 podemos observar as medidas desta correia e o passo de 3 mm entre cada dente. O grande diferencial da correia sincronizadora é o excelente nível de resistência ao atrito e ao desgaste, o que faz deste modelo uma solução essencial para transmissões em indústrias. Estas correias, fabricadas de neoprene com cordonéis de fibra de vidro, quando bem tensionadas sobre polias sincronizadoras atendem a transmissões com altos torques, baixas rotações e cargas elevadas (paradas e partidas constantes).

Figura 12 - Correia Sincronizadora HTD de passo 3M.

Foram escolhidas as polias de forma que houvesse uma redução de velocidade, e com isso um aumento do torque transferido, não sobrecarregando assim o motor. As polias escolhidas foram de 20 e 62 dentes, ambas em alumínio, gerando assim uma relação de transmissão de aproximadamente 1:3 entre o motor e o rolo emborrachado.

- **Resistência plana em Mica**

Com espessuras reduzidas, as Resistências em Mica são instaladas em equipamentos e processos que não exijam uma potência muito elevada, mas necessitem de baixa inércia térmica, uniformidade térmica e rapidez na transferência de calor para o material a ser aquecido. Têm a vantagem de serem confeccionadas em diversos modelos, formatos, medidas, potências, blindagens e terminações elétricas de acordo com as necessidades de cada projeto. Outras vantagens que podemos enumerar são:

- ✓ Boa relação custo-benefício;
- ✓ Podem ser construídas com inúmeros formatos geométricos, planas ou circulares;
- ✓ Ligação elétrica através de parafusos, conectores Pino-Plug, bornes cerâmicos ou cabos.

Na Figura 13 (A) pode-se observar o esquemático de construção destas resistências planas, em que se tem a fita plana de níquel-cromo como o elemento resistivo e as placas de mica e aço como dissipadores do calor. Já na Figura 13 (B) tem-se as especificações e o desenho da resistência que foi fabricada pela empresa Resiluz para o projeto do equipamento *roll-to-roll*.

Figura 13 – (A) Esquema de construção da resistência plana em mica(51) e (B) Desenho e especificações da placa adquirida.

• Cilindro gravura

Rolos de gravura são geralmente feitos de um núcleo cilíndrico de aço, o qual é revestido com uma camada de cobre com espessura de cerca de 2 mm e balanceado para evitar vibrações durante a operação. Este núcleo é então revestido com outra camada de cobre eletrodepositado com, 80-100 μm de espessura, de cobre duro (cerca de 200 de dureza Vickers). Esta camada exterior de cobre é então polida para alisar a superfície e permitir a gravação. A gravação é então efetuada, quer por ataque químico ou gravura eletromecânica, como será descrito abaixo. Depois da padronização, um passo de polimento leve é realizado para remover quaisquer rebarbas ou asperezas resultantes do processo de gravação. Em seguida, é então eletrodepositado no cilindro uma camada fina (5-8 μm) e dura de cromo. Finalmente, o cromo é polido para dar a superfície de impressão final (52).

Para gravação eletromecânica utiliza-se um estilete de diamante para cortar os poços na camada de cobre. Por causa da forma da ferramenta de corte, as células gravadas com um estilete de diamante são piramidais. No processo de corte o rolo de gravura gira enquanto o estilete de diamante é empurrado para dentro e para fora da superfície, cortando a célula (Figura 14). A taxa de aproximação e de afastamento pode ser ajustada em relação à velocidade de rotação do rolo fornecendo células com diferentes comprimentos. A forma da ponta de diamante determina a relação entre a profundidade e largura, esta profundidade do estilete é ajustada de acordo com a quantidade de tinta necessária no poço, como visto na Figura 15.

Figura 14 - Processo de gravação eletromecânica(53).

Figura 15 - Relação da profundidade de corte do estilete e quantidade de tinta.

O cilindro fabricado para o equipamento foi feito sob medida conforme especificações detalhadas na Figura 16 (B). Devido ao fato de nosso equipamento se destinar principalmente ao estudo das técnicas e ajuste das tintas aos processos de impressão, o cilindro foi gravado com a maior quantidade possível de variáveis. Desta forma foram gravadas duas colunas com 5 retângulos de 30x50 mm em cada, como pode ser visto em partes na Figura 16 (A). Cada uma destas colunas foi gravada com uma linhatura diferente, na primeira 60 linhas/cm e na segunda 70 linhas/cm, variando assim a carga de tinta carregada. Já nas linhas variamos as porcentagens de profundidade do corte em 100%, 75%, 50% e 25%, possibilitando assim tonalidades intermediárias, ou filmes de menor espessura.

Figura 16 – Cilindro de gravura comprado (A) e desenho esquemático das especificações de tamanho (B)

- **Lâminas Raspadoras (*Doctor Blade*)**

Outro item de grande importância para o perfeito funcionamento da técnica de rotogravura é a lâmina do *Doctor Blade*, que precisa assegurar uma boa raspagem do cilindro permitindo a presença de tinta apenas nas células gravadas. Além disso, a lâmina não pode ter imperfeições ou rebarbas que possam riscar o cilindro de gravura. Pensando nestas questões procuramos uma empresa que tivesse conhecimento e tradição na área, a Steel Knife, a quem agradecemos enormemente, por nos atender enviando gentilmente amostras (Figura 17) de:

- Lâminas Auto Afiantes, denominadas assim por possuírem um rebaixo auto afiante em uma das extremidades, produzidas com aço importado da laminadora sueca Uddeholm Strip. Um aço quimicamente desenvolvido e manufaturado para a fabricação de Lâminas Raspadoras para Rotogravura e Flexografia.

- Contra-Faca, Utilizada para apoio das Lâminas Raspadoras no processo de rotogravura. Também foi utilizada na ferramenta de *knife-over-edge* descrita na subseção 4.1.2.

Figura 17 - Amostras de lâminas raspadoras da empresa Steel Knife.

3.1.2 – Itens Elétricos do Equipamento

Nesta subseção descreveremos os itens elétricos envolvidos no controle do equipamento de impressão tais como, sensores, motores e componentes eletrônicos. Todos estes itens foram comprados seguindo as especificações do projeto e as características de funcionamento de cada um destes itens pode ser compreendida abaixo.

- **Sensores de temperatura**

O projeto prevê o uso de dois tipos distintos de sensores de temperatura, o primeiro um termopar para leitura da temperatura na chapa aquecedora e o segundo um termistor NTC para medidas das temperaturas: ambiente e do circuito de controle. Os termopares são sensores de temperatura simples, robustos e de baixo custo, sendo amplamente utilizados nos mais variados processos de medição de temperatura na indústria. O funcionamento dos termopares é baseado no fenômeno conhecido como Efeito de Seebeck, descoberto (acidentalmente) pelo físico Thomas Seebeck, que a junção de dois metais gera uma tensão elétrica em função da temperatura. Um termopar é constituído então de dois metais distintos que unidos por sua extremidade formam um circuito fechado, como demonstrado na Figura 18. Desta maneira surgirá uma tensão termoelétrica e uma corrente elétrica "i" circulará pelo chamado "par termoelétrico" ou "termopar" quando as junções "a" e "b" forem mantidas em temperaturas diferentes ($T_1 \neq T_2$). Qualquer ponto deste circuito poderá ser aberto e nele inserido um voltímetro para medir a tensão.(54)

Figura 18 - Medição da tensão termoelétrica.

Embora, praticamente se possa construir um termopar com qualquer combinação de dois metais, utilizam-se apenas algumas combinações normalizadas, isto porque possuem tensões de saída previsíveis e possibilitam aferição de uma grande gama de temperaturas. Os termopares disponíveis no mercado têm os mais diversos formatos, desde os modelos com a junção descoberta que têm baixo custo e proporcionam tempo de resposta rápido, até os modelos que estão incorporados em sondas. Quando se procede à escolha de um termopar deve-se ponderar qual o mais adequado para a aplicação desejada, segundo as características de cada tipo de termopar, tais como a gama de temperaturas suportada, a exatidão e a confiabilidade das leituras, entre outras. Nas especificações deste projeto a temperatura de leitura não ultrapassa os 200 °C, portanto todos os tipos de termopares básicos se aplicam. São assim chamados os termopares de maior uso industrial, em que os fios são de custo relativamente baixo e sua aplicação admite incertezas maiores. São eles:

TIPO T – Formado por cobre e constantan*. Faixa de utilização: -270 °C a 400 °C.

TIPO J – Formado por ferro e constantan*. Faixa de utilização: -210 °C a 760 °C

TIPO E – Formado por cromel (Ni e Cr) e constantan*. Faixa de utilização: -270 °C a 1000 °C

TIPO K – Formado por cromel e alumel (Ni, Mn, Si e Al). Faixa de utilização: -270 °C a 1200 °C

* Constantan é uma liga de cobre e níquel compreendida no intervalo entre Cu (50 % a 65 %) e Ni (35 % a 50 %). A composição mais utilizada para termopares é de Cu (58 %) e Ni (42 %)(54)

Há também os chamados termopares nobres, com pares metálicos constituídos de platina, porém estes possuem custo elevado e exigem instrumentos aferidores de alta sensibilidade, devido à baixa potência termoelétrica.

As tabelas existentes da tensão gerada em função da temperatura para os termopares, têm fixado a junta de referência (ponto “b” na Figura 18) a 0 °C, porém nas aplicações práticas dos termopares a junta de referência é considerada nos terminais do instrumento

receptor e esta se encontra a temperatura ambiente, que é normalmente diferente de 0 °C, e variável com o tempo, tornando assim necessário que se faça uma correção da junta de referência, podendo esta ser automática ou manual.

Para este projeto foi utilizado um termopar do tipo J, modelo SB12, demonstrado na Figura 19. Este sensor possui uma cápsula de 4,7 mm de diâmetro e 70 mm de comprimento em sua junção metálica e é indicado para leituras até 300 °C. A temperatura da junta de referência foi corrigida automaticamente pelo programa com a leitura da temperatura ambiente por um termistor, cujo funcionamento será descrito abaixo.

Figura 19 - Termopar Tipo J, modelo SB12 com 1,5m de cabo.

Os termistores, ou transdutores resistivos semicondutores, são fabricados com materiais semicondutores como óxido de magnésio ou cobalto para aplicações que exigem baixa incerteza. O semicondutor utilizado também pode ser o silício ou o germânio dopados e neste caso serem chamados de Tempsistores ou Silistores. Por serem construídos de material semicondutor, possuem a grande vantagem de poderem ser fabricados em um tamanho físico muito pequeno. O termistor de coeficiente negativo de temperatura (NTC) é um transdutor muito conhecido e encontrado no mercado com uma variedade muito grande nos valores de resistência e no tipo construtivo, como pode ser visto na Figura 20. Já o termistor de coeficiente *positivo* (PTC) é mais raro de ser encontrado, dada sua complexidade no aspecto construtivo.

Figura 20 - Termistores NTC da “U.S.SENSOR”

Os termistores NTC diminuem sua resistência elétrica com o aumento da temperatura e esta relação pode ser dada pela equação de Steinhart-Hart:

$$1/T = A + B \ln(R) + C \ln(R)^3$$

onde, T é a temperatura medida, R é a resistência do termistor e A, B e C são constantes características do material semicondutor.

Abaixo listamos as principais características e aplicações destes transdutores de temperatura:

- Características ✓ Baixo custo; ✓ Alta estabilidade; ✓ Tempo de reposta rápido.	- Aplicações ✓ Compensação de temperatura para transistores; ✓ Compensação de temperatura para termopares; ✓ Medidores de temperatura.

Devido as características dos termistores optamos por utilizar dois destes sensores em medidas de temperatura que exigiam respostas rápidas e precisas em uma pequena faixa de variação. Estas duas aplicações foram, a leitura da temperatura ambiente para correção da junta fria do termopar e a leitura da temperatura do sistema de controle da máquina que dissipa muito calor. Em ambos os casos foram utilizados termistores NTC de 10 kΩ, que corresponde à resistência deste quando exposto a uma temperatura de 25 °C.

- **Motor de passo**

Um motor de passo é um tipo de motor elétrico usado quando algo tem que ser posicionado muito precisamente ou rotacionado a uma velocidade exata. Neste tipo de motor a rotação do balancete é controlado por uma série de campos eletromagnéticos que

são ativados e desativados eletronicamente. Na Figura 21 pode-se ver o esquema de funcionamento destes campos sobre o disco no eixo do balancete. Estes motores possuem um número fixo de pólos magnéticos e de dentes no eixo rotacional, após a rotação de todos os polos magnéticos o motor completa a rotação de um dente do eixo central, desta forma o número de passos para completar uma volta é sempre fixo e corresponde ao produto destas duas características do motor. Por exemplo, na Figura 21 tem-se um motor com 4 polos magnéticos e 25 dentes em seu eixo central, desta forma a cada 4 passos dados um dente terá rodado e consequentemente teremos 100 passos para completar uma volta.

Figura 21 - Esquema de funcionamento de um motor de passo. (A) O solenóide do topo (1) está ativado, atraindo o dente superior do eixo. (B) O solenóide do topo (1) é desativado, e o solenóide da direita (2) é ativado, movendo o quarto dente mais próximo à direita. Isto resulta em uma rotação de 3,6°. (C) O solenóide inferior (3) é ativado; outra rotação de 3,6° ocorre. (D) O solenóide à esquerda (4) é ativado, rodando novamente o eixo em 3,6°. Quando o solenóide do topo (1) for ativado novamente, o eixo terá rodado em um dente de posição, como existem 25 dentes, serão necessários 100 passos para uma rotação completa.

O motor de passo adquirido para construção de nosso equipamento possui maior precisão que o demonstrado neste exemplo, com 200 passos / volta. O motor que utilizamos apresenta 1,8° de rotação por passo, como vemos na Figura 22 (acima, esquerda). Este motor é um modelo de NEMA 23 de alto torque (High Torque – HT) e sua curva de torque pode ser observada na Figura 22 (acima, direita). Como usaremos o motor apenas em baixas rotações este modelo trabalhará sempre em torque elevado.

Figura 22 - Motor de Passo KTC-HT23-400. Acima temos foto do motor comprado (esquerda) e curva de torque x rotação do motor (direita) e, abaixo especificações técnicas do motor selecionado.

Como pode ser observado na tabela da Figura 22 e na foto da mesma figura, este motor necessita de elevada corrente (2 A / fase) para ser operado adequadamente. É importante lembrar que nenhum controlador digital pode fornecer tal corrente, por este motivo os motores que necessitam altas correntes precisam de um circuito *Driver* para amplificar os sinais de passos do controlador e fornecer corrente suficiente ao motor. Esta configuração de controle está demonstrada na Figura 23, em que cada bloco representa um sistema independente. Alguns *drivers* comerciais possuem seu controlador incorporado no mesmo equipamento e com modulações adequadas das saídas conseguem fazer até micropassos, com passos intermediários. O único problema em utilizar um *driver* destes é seu preço elevado (R\$1.500,00 para controle de cada motor)

Figura 23 - Sistema de controle de um motor de passo.

Desta forma o sistema de *driver* dos nossos motores foi desenvolvido com o uso de transistores de alto ganho (TIP122) como será descrito abaixo, como controlador foi utilizado um sistema de aquisição de dados (EMANT300), também descrito nesta seção, e a interface de controle do usuário será desenvolvida na plataforma LabVIEW, descrita no final desta seção.

- **Componentes eletrônicos**

A fim desenvolver o controle automatizado do equipamento foram utilizados alguns componentes eletrônicos que merecem uma descrição detalhada de seu funcionamento e de suas aplicações. Desta forma nos tópicos abaixo serão descritos os transistores Darlington, acopladores ópticos e TRIACs que utilizamos.

- Transistor Darlington de média potência TIP122

O transistor Darlington é um dispositivo semicondutor que combina dois transistores bipolares no mesmo encapsulamento. Esta configuração serve para que o dispositivo seja capaz de proporcionar um grande ganho de corrente (h_{FE} ou parâmetro β do transistor) e, por estar todo integrado, requer menos espaço do que o dos transistores normais na mesma configuração(55). O Ganho total do Darlington é produto do ganho dos transistores individuais. Devido a esta qualidade, estes transistores foram usados no circuito de *driver* dos motores de passo, que necessitavam de uma corrente de 2 A/fase, e serão controlados por uma corrente de base de dezenas de miliampère (mA).

***MAXIMUM RATINGS**

Rating	Symbol	TIP120, TIP125	TIP121, TIP126	TIP122, TIP127	Unit
Collector–Emitter Voltage	V_{CEO}	60	80	100	Vdc
Collector–Base Voltage	V_{CB}	60	80	100	Vdc
Emitter–Base Voltage	V_{EB}		5.0		Vdc
Collector Current — Continuous	I_C		5.0		Adc
Peak			8.0		
Base Current	I_B		120		mAdc
Total Power Dissipation @ $T_C = 25^\circ\text{C}$	P_D		65		Watts
Derate above 25°C			0.52		W/ $^\circ\text{C}$
Total Power Dissipation @ $T_A = 25^\circ\text{C}$	P_D		2.0		Watts
Derate above 25°C			0.016		W/ $^\circ\text{C}$
Unclamped Inductive Load Energy (1)	E		50		mJ
Operating and Storage Junction, Temperature Range	T_J, T_{stg}		-65 to +150		$^\circ\text{C}$

Figura 24 - Transistor Darlington TIP122. Acima temos o encapsulamento (esquerda) e circuito equivalente (direita) e abaixo as especificações do componente(56).

Na Figura 24 apresentamos este circuito equivalente com os dois transistores e algumas especificações que valem a pena ressaltar, como a corrente máxima de coletor de 5 A, maior que os 2 A necessários aos motores, e a diferença de dissipação de calor na armadura (65 W) e no pino (2 W), evidenciando a necessidade do uso de dissipadores neste componente para evitar o superaquecimento acima de 150 °C.

- TRIAC BT139

Um TRIAC, ou *Triode for Alternating Current*, é um componente eletrônico equivalente a dois retificadores controlados de silício (SCR/tiristores) ligados em antiparalelo e com os terminais de disparo (gate) ligados juntos. Este tipo de ligação resulta em uma chave eletrônica bidirecional que pode conduzir a corrente elétrica nos dois sentidos, conforme seu símbolo representa na Figura 25. Um TRIAC pode ser acionado por uma corrente positiva aplicada no terminal de disparo (gate). Uma vez acionado, o dispositivo continua a conduzir até que a corrente elétrica caia abaixo do valor de corte, como o valor da tensão final da metade do ciclo de uma corrente alternada. Isto torna o TRIAC um conveniente dispositivo de controle para circuitos de corrente alternada, ou C.A, que permite acionar grandes potências com circuitos acionados por correntes da ordem de miliampère.

Figura 25 - TRIAC BT139. Da esquerda para a direita temos: configuração dos pinos, encapsulamento e símbolo representativo(57).

Este componente eletrônico será importante para o acionamento da resistência plana em mica e controle de sua potência. Foi escolhido o modelo BT139 por sua vasta utilização no mercado e facilidade de ser encontrado a baixo preço, além de atender com sobras a todas as especificações do projeto.

- Acoplador Óptico MOC3011

A família MOC30XX de controladores de TRIAC de fase aleatória (sem cruzamento em zero) consiste de um LED infravermelho de alumínio arseneto de gálio, acoplado opticamente a um chip detector de silício. Estes dois chips são

montados em um encapsulamento DIP 6 pinos, proporcionando 7.5KVAC (PICO) de isolamento entre o LED e o detector de saída, como pode ser observado na Figura 26 (cima, esquerda). Estes chips detectores de saída são concebidos para chavear TRIACs de controle de cargas em 115 V e 220 V AC. O chip detector é um dispositivo complexo que funciona da mesma maneira como um TRIAC pequeno, gerando os sinais necessários para conduzir à porta de um TRIAC maior como o BT139, como podemos ver no exemplo da Figura 26 (cima, direita).

Figura 26 - Acoplador óptico MOC3011. Acima temos o encapsulamento e circuito equivalente (esquerda) e um exemplo de montagem acionando um TRIAC maior (direita) e abaixo as especificações máximas do componente(58).

Na tabela contida na Figura 26 pode ser visto que as características de todos os itens da família MOC301X são iguais, exceto pela sensibilidade de acionamento do LED de entrada, I_{FT} . Este valor representa a corrente mínima que garante que o LED está aceso e o detector ativo, no caso do MOC3011, por exemplo, este valor é de 10 mA.

3.1.3 – Interface de Controle do Equipamento

Nesta subseção descreveremos os itens envolvidos na interface de controle do equipamento de impressão. Estes itens se restringem a apenas dois elementos, o primeiro será o hardware utilizado para aquisição dos dados de sensores do equipamento e controle das saídas, e o segundo será o software utilizado no desenvolvimento do programa de controle do equipamento.

• USB DAQ EMANT300

Buscando uma forma simples e confiável de controlar o equipamento através de uma interface com o microcomputador, foi selecionado o sistema de aquisição de dados para aprendizado de uma empresa de Singapura chamada EMANT Pte Ltd(59). Abaixo listaremos as principais características que levaram a esta escolha.

Características:

- Baixo custo e sistema de aquisição de dados portátil;
- Até 6 canais de ADC diferencial multiplexados;
- Canal único de 22 bit @ 10 amostras / seg;
- Canal único de 16 bits para formas de onda @ 2500 amostras / seg (max);
- 1 canal de 8 bits conversão D / A (corrente de saída);
- 8 canais digitais IO;
- Um contador de 16-bit de uso geral ou 16-bit PWM;
- Conectividade USB 2.0 Full Speed para PC, notebook;
- Conector DB de 25 pinos, de baixo custo e facilmente encontrado, conecta ao mundo físico.

Figura 27 - Vistas do DAQ EMANT300

O EMANT300 é um módulo de aquisição de dados de baixo custo (US\$ 100,00) e compacto de 24 bits (Figura 27), que pode ser usado facilmente com um computador pessoal para aquisição de dados e controle. A alta resolução de 24 bits ADC, entradas diferenciais e amplificador de ganho programável simplificam a conexão de sensores. Podendo-se conectar termopares, células de carga e medidores de tensão diretamente para medir temperatura, peso e tensão sem a necessidade de condicionadores de sinais caros e sofisticados.

A saída de corrente de 8 bits DAC permite que os usuários meçam resistência diretamente. Assim, sensores resistivos como termistores podem ser conectados diretamente para medir a temperatura. O contador de 16 bits pode ser usado para medir taxa de fluxo ou

rotação. Quando o contador não for utilizado, o seu *clock* pode ser usado para a saída PWM de 16 bits para controle de aquecimento ou de motores.

Esta grande quantidade de canais de entrada e saída em um dispositivo de baixo custo foram os determinantes para a escolha deste sistema. Além de este possuir a opção de ser programado na plataforma LabVIEW, em que o mestrando já possuía certo conhecimento, possuir todas as bibliotecas de inicialização e controle dos canais desenvolvidas para a plataforma e fornecidas junto da compra do equipamento. Outro fator determinante foi o fato do equipamento ser voltado para o aprendizado e possuir uma grande quantidade de aplicações e exemplos de utilização desenvolvidos e fornecidos junto da compra.

- **LabVIEW**

O LabVIEW (acrônimo para Laboratory Virtual Instrument Engineering Workbench) é uma linguagem de programação gráfica da empresa National Instruments. Os principais campos de aplicação do LabVIEW são a realização de medições e a automação. A programação é feita de acordo com o modelo de fluxo de dados, o que oferece a esta linguagem vantagens para a aquisição de dados e para a sua manipulação. Os programas em LabVIEW são chamados de Instrumentos Virtuais ou, simplesmente, IVs. E são compostos pelo painel frontal, que contém a interface com o usuário, e pelo diagrama de blocos, que contém o código gráfico do programa.

Os blocos de funções são designados por instrumentos virtuais porque, em princípio, cada programa (Sub-IV) pode ser usado como subprograma por qualquer outro ou pode, simplesmente, ser executado isoladamente. Devido à utilização do modelo de fluxo de dados, as chamadas recursivas não são possíveis, podendo-se, no entanto, conseguir esse efeito pela aplicação de algum esforço extra.

O programador liga IVs com linhas (fios) de ligação e define deste modo, o fluxo de dados. Cada IV pode possuir entradas e/ou saídas. A execução de um IV começa quando todas as entradas estão disponíveis; os resultados do processamento são, então, colocados nas saídas assim que a execução do subprograma tenha terminado. Desta forma, a ordem pela qual as tarefas são executadas é definida em função dos dados. Uma ordem pré-definida (por exemplo, "da esquerda para a direita") não existe. Uma importante consequência destas regras é a facilidade com que podem ser criados processos paralelos no LabVIEW. Os sub-IVs sem interdependência dos respectivos dados são processados em paralelo.

Os sub-IVs que não possuem entradas são executados no início do programa. Se o

sub-IV não possuir saídas, os dados resultantes são ignorados ou, então, usados pelo exterior: são enviados para o disco rígido ou para a rede. Da mesma forma, um sub-IV sem entradas pode receber dados provenientes de aparelhos periféricos ou pode gerar os seus próprios dados (um exemplo é um gerador de números aleatórios).

O painel frontal do LabVIEW é um meio confortável para construir programas com uma boa interface gráfica. O programador não necessita de escrever qualquer linha de código. A apresentação gráfica dos processos aumenta a facilidade de leitura e de utilização. Uma grande vantagem em relação às linguagens baseadas em texto é a facilidade com que se criam componentes que se executam paralelamente.

3.2 – Dispositivo Luminescente PLEC

No intuito de provar o funcionamento do equipamento roll-to-roll foi fabricado um dispositivo luminescente com a configuração de PLEC (Polymer Light Emitting Electrochemical Cell), como descrito na revisão da seção 2.5. Esta seção será dividida em subseções e desta forma os elementos que fazem parte destes dispositivos serão descritos a seguir. Na subseção 3.2.1 será descrito o substrato flexível utilizado e na subseção 3.2.2 será descrita a camada ativa que forma estes dispositivos. E, por fim, na subseção 3.2.3 serão apresentados os materiais utilizados como eletrodos.

3.2.1 – Substrato Flexível

Nesta subseção descreveremos as propriedades dos substratos utilizados para os testes de impressão dos filmes finos e fabricação dos dispositivos. Neste trabalho foram utilizados dois substratos poliméricos flexíveis compostos de policarbonato com diferentes texturas superficiais.

O policarbonato obtido a partir do Bisfenol-A, segundo Friend (2003), representa o segundo termoplástico de engenharia mais vendido no mundo, perdendo apenas para a poliamida. O policarbonato é um polímero amorfo, incolor, transparente e com propriedades que fazem dele um sucesso na engenharia, tais como alta resistência a impacto, baixa absorção de umidade, baixa combustibilidade, boa estabilidade dimensional, e alta transmitância da luz (acima de 88%). Entre as desvantagens do policarbonato temos a sua limitada resistência química e a riscos.(60)

Esta limitada resistência química é um fator crucial quando estamos tratando da

impressão de tintas à base de solventes orgânicos. Na Tabela 1 temos a interação do policarbonato com outros produtos químicos:

Tabela 1 - Resistência química do Policarbonato a outros produtos(61)

Prejudicam o policarbonato	Requerem cuidado
<ul style="list-style-type: none"> • Acetona • Ácido hidrolórico concentrado • Ácido hidroluórico concentrado • Ácido perclórico concentrado • Ácido sulfúrico concentrado • Acrilonitrilo • Agurrás • Amônia • Amil-acetato • Benzeno • Bromo • Butano • Butil-acetato • Ciclohexanona • Clorofórmio • Dimetil-formamida • Estireno • Iodo • Mercúrio • Metil-etil-cetona • Soda cáustica • Tetracloroetileno • Tolueno • Xileno 	<ul style="list-style-type: none"> • Ácido acético • Ácido cítrico 10% • Ácido hidrolórico 20% • Ácido hidroluórico 5% • Álcool etílico 95% • Bórax in H₂O • Ciclohexano • Cloreto de cálcio • Dióxido de carbono • Enxofre • Etileno glicol • Formaldeído 10% • Hipoclorito de cálcio • Metano • Sulfato de cobre • Uréia

Na forma de filmes finos, o policarbonato oferece um bom desempenho em aplicações que requerem elevadas características óticas, térmicas, mecânicas e elétricas. Disponível em espessuras que variam de 0,05 a 0,75 milímetros, podem ter acabamento superficial fosco, cristal ou texturizado em um ou ambos os lados.

O uso deste tipo de substrato é muito comum para aplicações em estudos de dispositivos e de fabricação por *roll-to-roll*, porém quando se pensa nos produtos finais a serem comercializados com esta tecnologia, alguns fatores cruciais para produção rápida e um longo tempo de vida destes produtos não são atendidos. Alguns destes fatores que

comprometem o uso dos policarbonatos comuns para produtos de alto desempenho são: temperatura de transição vítrea, resistência a solventes e permeabilidade de oxigênio e água como mostrado na Figura 28.

Figura 28 - Permeabilidade requerida para diversas aplicações(62).

Neste sentido, atualmente muitos grupos de pesquisa tem voltado seus esforços para aprimorar estas características dos substratos. No trabalho de YAM et al (2005) encontramos policarbonatos com temperatura de transição vítrea em torno de 240 °C, muito superior à temperatura usual de 150 °C para este material. Com o uso de recobrimentos á base de epóxi para aumentar a resistência química, aplicados em ambos os lados do material e comprometendo minimamente a transparência (>90% no espectro visível). Além de camadas de ultra-alta barreira (UHB) contra a permeabilidade de oxigênio e água(63).

Os materiais utilizados neste trabalho possuíam a espessura de 0,125 mm com acabamento superficial cristal e texturizado, encontrados em casas de materiais gráficos comerciais. O modelo cristal possui películas protetoras em ambos os lados e dispensa a lavagem do material antes da deposição. Já o modelo texturizado não possui esta proteção, portanto foi feita a lavagem do material antes de seu uso . A lavagem do substrato flexível seguiu os mesmos moldes utilizados para a lavagem de vidros seguindo os seguintes passos:

- imersão em ¼ de detergente Extran em solução aquosa aquecida a 70 °C;
- enxague em água ultrapura abundante;
- banho ultrassônico em água ultrapura (5 min);
- imersão em álcool isopropílico aquecido;
- secagem com jato de nitrogênio.

A etapa de imersão em acetona no processo de secagem do material foi suprimida pelo fato do substrato não ser resistente a este produto químico. O processo de lavagem do substrato foi sempre executado imediatamente antes dos testes de deposição para evitar possíveis contaminações.

A fim de conhecer a morfologia deste substrato para compreender futuramente os filmes depositados sobre ele, foi efetuado um ensaio de Microscopia de Força Atômica (AFM) em sua superfície com um equipamento Bruker Dimension Icon. Os resultados deste ensaio estão expostos na Figura 29, em que pode ser observado (Figura 29 C e D) que o substrato é muito uniforme, com rugosidade inferior a 2 nm. Neste ensaio pode ser observado também (Figura 29 A e B) que a presença de impurezas é muito difícil de ser controlada, e mesmo o filme cristal com película protetora, tem destas indesejáveis impurezas, que podem prejudicar a qualidade dos dispositivos produzidos.

Figura 29 – AFM do substrato de Policarbonato Cristal, em que apresenta a morfologia em 2D (A) e 3D (B) para uma área 100 µm² e a morfologia em 2D (C) e 3D (D) de uma área de 4 µm².

3.2.2 – Camada Ativa Luminescente

Os materiais utilizados para a composição da blenda polimérica luminescente foram:

- Eletroluminescente: Polifluoreno ADS_GE 108, fornecido pela *American Dye Source* (Figura 30-a);
- Eletrólito polimérico: Poli óxido de etileno (PEO) com sal triflato de lítio (TriLi) (Figura 30-b, Figura 30-c);

Figura 30 - Fórmula estrutural do: (a) Polímero luminescente ADS_GE 108; (b) Poli Óxido de Etileno (PEO); (c) Triflato de Lítio (TriLi).

Os materiais poliméricos foram dissolvidos em CicloHexanona na concentrações de 10 mg/ml (ADS_GE e PEO). O sal TriLi também foi dissolvido em CicloHexanona na concentração de 10 mg/ml. A solução de TriLi foi adicionada a de PEO, antes de esta solução ser adicionada ao semicondutor, na proporção de 1:1,35:0,25 (ADS:PEO:TriLi) em massa(29). Todas as soluções foram mantidas em constante agitação através de agitador magnético por tempos superiores à 12h. Todas as soluções foram preparadas em uma câmara de atmosfera de N2 controlada *Intertec AG*. Tal equipamento, também conhecido como *Glove-Box*, consiste em uma câmara selada ao ambiente externo que permite o controle e monitoração da quantidade de oxigênio, umidade e pressão da atmosfera interna. Desta forma temos no interior da *Glove-Box* uma atmosfera propícia de processamento dos materiais poliméricos de forma segura, aumentando sua eficiência e reprodutibilidade.

Esta solução da blenda é indicada para deposições por *wire-bar* e rotogravura devido a sua baixa viscosidade, porém uma adequação desta “tinta” às técnicas de deposição é muito complexa por esta ser solúvel apenas em solventes orgânicos de alta volatilidade e a adição de

outros materiais na solução pode ter consequências graves no desempenho dos dispositivos fabricados. Desta forma a única maneira de se variar as características da blenda se resume a alterar a concentração dos materiais na dissolução dos mesmos.

3.2.3 – Eletrodos:

O principal material utilizado como eletrodo nestes dispositivos foi uma solução a base de PEDOT:PSS [poli(3,4-etilenodioxitiofeno) : poliestireno sulfonado], um polímero condutor de alto desempenho e boa transparência quanto depositado na forma de filmes finos. Porém também foram utilizados, uma tinta de nanopartículas de prata na forma de pasta para silkscreen e uma suspensão de PANI:PSS (polianilina : poliestireno sulfonado). Estes materiais serão descritos abaixo:

- **Solução condutora a base de PEDOT:PSS**

Os materiais utilizados para a composição do polímero condutor foram:

- Condutor: poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT) : poliestireno sulfonado (PSS) CleviosTM PH 1000, fornecido pela *Heraeus* (Figura 31 -a, Figura 31 -b);
- Solvente orgânico: Etileno Glicol (Figura 31 -c);

Figura 31 - Fórmula estrutural do: (a) poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT); (b) poliestireno sulfonado (PSS); (c) Etileno Glicol (EG)

O polímero condutor PEDOT:PSS, uma dispersão aquosa de coloração azulada, tem

sua condutividade aumentada em mais de uma ordem de grandeza com a adição de pequenas quantidades (~5%) dos solventes orgânicos Dimetil Sulfóxido (DMSO) ou Etileno Glicol (EG) como pode ser observado no gráfico da Figura 32.(64)

Figura 32 - Condutividade do PEDOT:PSS em função da concentração de solvente adicionado, em peso.(64)

No *datasheet* do polímero, fornecido pela empresa Heraeus, temos algumas informações técnicas de utilidade para a escolha da técnica de deposição, além de ser indicada a necessidade de adição de um solvente (DMSO) para alcançar a condutividade máxima do produto. Estes dados estão expostos na Tabela 2 abaixo(65):

Tabela 2 - Dados técnicos do polímero Clevios™ PH 1000

Características:	Mín.	Máx.	Unidade
Teor de sólidos	1.0	1.3	%
Condutividade específica*	850		S/cm
Viscosidade	15	50	mPa.s

*Após a adição de 5% Dimetil sulfóxido. Medido sobre o filme seco.

Estas informações nos indicam a necessidade de adição de um solvente orgânico para aumento da condutividade e foi utilizado neste trabalho o Etileno Glicol. Também foi utilizada a viscosidade do material para a escolha das técnicas de deposição que poderiam ser utilizadas para sua impressão. Partindo deste dado e analisando as técnicas que serão instaladas no equipamento chegamos à conclusão que este material pode vir a ser depositado via *Wire-bar* e Rotogravura. Infelizmente o material não é próprio para nenhuma das duas técnicas e adequações da tinta são necessárias para sua utilização e formação de filmes finos e homogêneos. No intuito de promover estas adequações da tinta às técnicas de deposição

sugeridas foram adicionados Álcool isopropílico (C_3H_8O) e o surfactante Dodecilbenzenosulfonato de Sódio ($C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3Na$). O álcool isopropílico, ou isopropanol (Figura 33 – a) é um líquido incolor, de forte odor, solúvel em água, volátil e altamente inflamável. Já o surfactante (Figura 33 – b) é um agente de atividade superficial e, desta forma, tem a capacidade de alterar as propriedades superficiais e interfaciais de um líquido.

Figura 33 - Fórmula estrutural do: (a) Álcool Isopropílico; (b) Dodecilbenzenosulfonato de Sódio

A forma como estes materiais foram utilizados na adequação das tintas aos processos de impressão será descrito no capítulo de resultados, na seção 5.1. Quando trataremos do impacto da adição destes materiais à solução de PEDOT:PSS.

- **Tinta condutora à base de nanopartículas de prata**

Foi utilizada uma pasta de prata, especialmente desenvolvida para aplicação por serigrafia da marca TICON. Devido a esta característica, o material foi depositado pela técnica de faca, que permite o controle da espessura do filme para soluções viscosas.

- **PANI:PSS**

Neste trabalho foi utilizada uma suspensão de polianilina sintetizada pela colega de grupo Josiani Cristina Stefanelo e gentilmente cedida para os estudos do mestrando. Esta blenda de polianilina com um polímero ácido, o PSS, que traz como vantagem a solubilidade da blenda em água, mas por outro lado gera uma diminuição da condutividade. Os materiais poliméricos foram dissolvidos na proporção de 1:3 (PANI:PSS) em mols. Esta blenda teve ainda a adição de hidróxido de amônio (NH₄OH), uma base solúvel, para controle do pH e do surfactante dodecil sulfato de sódio (NaDS) para controle da tensão superficial da suspensão. As propriedades da PANI:PSS 1:3 concentrada são mostradas na Tabela 3.

Tabela 3 - Parâmetros da suspensão de polianilina após as modificações.

Blenda	Concentração (mg/mL)	pH	Viscosidade (mPa.s)	Densidade (g/mL)	Tensão superficial (mN/m)
PANI:PSS 1:3 <i>concentrada</i>	71,65	7,41 $\pm$ 0,01	3,48 $\pm$ 0,02	1,03 $\pm$ 0,01	36,6 $\pm$ 0,6

Devido às características de viscosidade e tensão superficial deste material ele se torna um grande potencial para a deposição em *roll-to-roll* por wire-bar.

4 – MONTAGEM E OPERAÇÃO DO EQUIPAMENTO *ROLL-TO-ROLL*

Este capítulo descreve os resultados obtidos no desenvolvimento e fabricação do protótipo *roll-to-roll*, as ferramentas de deposição implementadas e o sistema de controle do maquinário. Primeiramente serão apresentados os sistemas principais de funcionamento da máquina, como rolos de suporte do substrato, sistema de tensionamento do substrato e sistema de secagem (**Seção 4.1**). Serão apresentados também, as ferramentas de revestimento e impressão desenvolvidas para o protótipo e os parâmetros de controle possíveis para as mesmas (**Seção 4.2**), o sistema de controle da máquina via DAQ e as ligações elétricas (**Seção 4.3**) e, a interface de controle do equipamento no computador (**Seção 4.4**).

4.1 - Sistema Principal

Esta subseção do trabalho contém os resultados obtidos no projeto mecânico e fabricação do equipamento que servirá de base ao protótipo de deposição por *roll-to-roll*. O projeto do equipamento se deu principalmente pela criação de esquemáticos em duas dimensões que representassem os principais itens necessários para o funcionamento do maquinário. A Figura 34 apresenta o esquema de funcionamento de duas das técnicas que se tem interesse em utilizar, as técnicas de *knife-over-edge* e rotogravura, respectivamente, nas Figura 34 (A) e Figura 34 (B). Muitas outras imagens foram utilizadas no desenvolvimento do projeto para exemplificar cada sistema, mas esta foi selecionada por ser de maior relevância.

Figura 34 – Esquemáticos do equipamento de roll-to-roll para impressão: por knife; e por rotogravura.

Nos esquemas da Figura 34 podemos ver claramente que o equipamento se divide em três sistemas distintos. O primeiro é o tensor do substrato composto por: um rolo emborrachado que servirá de suporte ao substrato flexível, um motor de passo de alto torque acoplado a este rolo por correia dentada garantindo assim grande precisão e um sistema de ajuste da tensão no substrato. A parte central é composta por uma chapa aquecedora para a secagem dos filmes depositados. O último e mais complexo item é a cabeça de impressão propriamente dita, nela temos um rolo emborrachado de suporte do substrato no centro e as ferramentas de deposição foram alocadas de modo que se possa escolher qual será utilizada em cada momento, tornando o equipamento o mais versátil possível.

Os detalhes de fabricação das peças e montagem do sistema mecânico foram desenvolvidos em parceria com a oficina mecânica do Instituto de Física de São Carlos, mais precisamente com o técnico encarregado do projeto Araldo Luiz Isaias de Moraes. A fabricação do maquinário se iniciou após a aquisição de todas as peças principais do projeto, de modo a evitar falhas de dimensionamento, desperdício de material e retrabalho.

O resultado foi um equipamento que atendia a todas as especificações do projeto, com a possibilidade de utilização de todas as técnicas de deposição propostas, como será descrito na subseção 4.1.2. A foto do maquinário completo pode ser contemplada na Figura 35, em que observa-se todos os sistemas fixos em uma base de aço que foi posta sobre uma mesa de

mármore para evitar trepidações do equipamento durante o uso.

Figura 35 – Equipamento de impressão roll-to-roll completo.

Neste ponto do trabalho descreveremos cada parte do equipamento em separado de modo a explicitar todos os detalhes e ajustes possíveis em cada elemento.

- **Sistema tensor e movimentador do substrato**

O sistema tensor tem duas funções principais: manter o substrato tensionado garantindo assim uma boa impressão e secagem e girar o cilindro emborrachado com precisão para movimentar o substrato. Pensando nesta questão da movimentação foi escolhido um motor de passo de alto torque para garantir a velocidade e precisão de um motor de passo, porém com torque suficiente para carregar o substrato mesmo sobre a pressão aplicada aos cilindros guia. Além disso, foi escolhido um sistema de transmissão e redução do motor ao cilindro com o uso de polias com relação de tamanhos 1:3 e correias sincronizadoras de passo 3M garantindo assim que a precisão do motor fosse passada ao rolo guia do substrato, como pode ser observado na Figura 36 (A). Outro detalhe que vale a pena citar, e pode ser observado na Figura 36 (B), é a barra espaçadora traseira que garante que o sistema não sofra

torção e nem deformações devido à tensão aplicada no substrato.

Figura 36 – Sistema tensor do equipamento em vistas, lateral (A) e superior (B).

O sistema desenvolvido para deslocar o cilindro emborrachado e consequentemente tensionar o substrato pode ser visto na Figura 37 que se baseia na ideia de trilhos onde as bases laterais do sistema se deslocam controlados pela ação de um parafuso de ajuste. Estes sistemas foram colocados em ambos os lados do equipamento e permitem, como citado anteriormente, manter intensidades diferentes de tensão a cada lado.

Figura 37 – Sistema de controle da tensão sobre o substrato.

- **Sistema de secagem dos filmes**

A peça principal deste sistema é a resistência plana em mica comprada sob medida e com uma potência de 400 W. Esta chapa aquecedora tem um termopar acoplado a uma de suas laterais, como pode ser visto na Figura 38 no extremo direito da chapa metálica. Foi feito um sistema de sustentação da chapa baseado em duas hastes, uma de cada lado do equipamento que permitem a regulagem da altura da mesma.

Figura 38 – Chapa aquecida sobre haste com altura regulável, termopar no extremo direito e adesivo indicativo de segurança.

Para evitar o aquecimento do sistema de regulagem de altura e eventuais acidentes a chapa está isolada do restante do sistema por uma peça de Celeron. Pensando também na questão de segurança, um adesivo indicativo de peças quentes foi fixado junto ao sistema.

Um fato observado durante a operação do equipamento foi de que o centro da chapa é sempre mais quente que os extremos, lembrando que o sensor de temperatura está situado exatamente em um destes extremos. A Figura 39 representa de forma simbólica este fato do gradiente de temperatura e a posição do termopar distante da área mais quente da chapa.

Figura 39 – Esquemático representativo do gradiente de temperatura na chapa aquecida e posição do termopar.

Para se descobrir de quanto era esta diferença de temperatura lida pelo termopar e a temperatura real no centro da chapa foi efetuado o seguinte experimento: uma temperatura foi selecionada no programa enquanto um termômetro comercial foi mantido no centro da chapa aquecida e aguardamos até que ambos se mantivessem estáveis por 5 minutos. Então as temperaturas foram anotadas e escolheu-se um novo valor no programa, repetindo os passos acima. Os valores lidos neste experimento estão mostrados na Tabela 4.

Tabela 4 - Comparativo entre a temperatura lida no programa e medida no centro da chapa.

Leitura do Termopar - borda (°C)	Leitura do Termômetro – centro (°C)
65	83
70	90
80	104
90	112
100	125

Este estudo mostra que temos uma diferença de aproximadamente 20 °C entre as temperaturas no centro e nos extremos da chapa aquecedora e este fato deve ser levado em conta no momento que escolhemos uma temperatura de secagem dos filmes depositados.

- **Cabeça de deposição**

A parte mais importante do projeto da máquina diz respeito à cabeça de deposição, pois é nela que todas as ferramentas de revestimento e impressão serão operadas e as técnicas estudadas. Esta parte do equipamento foi a mais trabalhada, pois a grande dificuldade era tornar o equipamento versátil e simples de trocar as ferramentas de impressão. Na cabeça temos diversos parafusos de ajustes como pode ser visto na Figura 40 (A), correspondentes a cada técnica empregada, além de dois cilindros como vemos na Figura 40 (B). Os dois cilindros da cabeça de impressão são o rolo emborrachado guia do substrato em cima e o cilindro de gravura abaixo. Cada parte da cabeça que é específica a uma técnica de deposição será explicada na subseção 4.1.2 em que descreveremos as ferramentas desenvolvidas.

Figura 40 – Cabeça de impressão do equipamento em vistas, lateral (A) e traseira (B).

4.2 - Ferramentas de Deposição

Nesta subseção descreveremos como foram desenvolvidas as ferramentas para aplicar as diferentes técnicas de deposição selecionadas no mesmo equipamento, com exigências de ajustes muito diferenciadas entre cada uma delas. Todas estas ferramentas foram fabricadas na oficina mecânica do IFSC junto do restante do maquinário, com exceção de algumas peças com propriedades muito específicas que não poderiam ser fabricadas, como é o caso do cilindro de gravura e das lâminas do *Dr. Blade*. Neste ponto descreveremos em separado as ferramentas desenvolvidas para as três técnicas e como cada uma se encaixa e interage com o equipamento.

Primeiramente descreveremos o sistema desenvolvido para fixação e ajuste de altura dos equipamentos de revestimento de grandes áreas. Este é um mecanismo relativamente simples e que serve para duas das técnicas (*wire-bar* e *knife-over-edge*) que se tem interesse de estudo com este equipamento. O sistema consiste basicamente de duas peças, fixadas uma em cada extremo da abertura sobre a cabeça de deposição, que possuem um parafuso de ajuste, como pode ser visto na Figura 41. A chave então é que as ferramentas a serem fixadas neste mecanismo possuem uma peça em cada extremidade que encaixa perfeitamente nesta base se prendendo ao parafuso e o controle da sua altura é ajustado girando o mesmo.

Figura 41 – Encaixe das ferramentas de revestimento e ajuste de altura (wire-bar na foto).

- ***Wire-Bar***

A primeira e talvez mais simples técnica empregada na máquina foi o *Wire-bar*, por se tratar de uma simples barra metálica com as ranhuras do fio enrolado. Para garantir uma distribuição e profundidade perfeitamente uniformes, esta barra foi feita em um torno mecânico da mesma forma que um parafuso e não com o uso de um fio. Este detalhe da rosca torneada na barra pode ser observado na Figura 42 (A), em que temos um espaçamento entre cada ranhura de 0,5 mm e profundidade de 0,2 mm. Na Figura 42 (B) pode-se ver o *wire-bar* com os encaixes na lateral que permitem controlar sua altura no equipamento.

Figura 42 – Ferramenta para Wire-bar desenvolvida para o equipamento, em que temos: (A) detalhe da usinagem feita na barra e (B) barra com sistema de encaixe na máquina.

- **Knife-over-Edge**

Esta técnica segue o mesmo princípio de revestimento por raspagem anterior, porém a ferramenta necessária para isso é um tanto mais complexa. Neste caso temos uma lâmina metálica que fica presa entre duas outras peças metálicas, e para evitar torções e deformações da lâmina há parafusos para prender estas duas peças por toda sua extensão. Uma vista explodida de todos estes elementos se encontra na Figura 43 (A) e a montagem do sistema e os encaixes para controle de altura no equipamento podem ser visualizados na Figura 43 (B).

Figura 43 – Ferramenta para Knife desenvolvida para o equipamento, em que temos: (A) vista explodida de todas as peças e (B) ferramenta montada com sistema de encaixe.

- **Rotogravura**

A técnica de rotogravura não é simples como as discutidas anteriormente em que temos apenas uma ferramenta para revestimento, agora vamos depender de diversas ferramentas trabalhando em conjunto e bem ajustadas para a impressão correta. Primeiramente vamos discutir as diferentes partes que formam o sistema de impressão por rotogravura, que neste caso ficam todas fixas na cabeça de impressão. Na Figura 44 tem-se a cabeça de impressão vista por trás e todos os mecanismos que fazem parte da rotogravura demarcados. O Doctor Blade é montado seguindo o mesmo esquema da knife-over-edge, com a diferença apenas no sistema de encaixe que neste caso varia o ângulo também, além da altura. A bandeja de tinta foi feita de forma que se mantivesse a mais próxima possível do cilindro de gravura, fazendo assim que menos material fosse necessário para operar o equipamento.

Figura 44 – Ferramentas de rotogravura presentes na cabeça de impressão.

O cilindro de gravura comprado foi conectado a um motor de passo de alto torque garantindo assim precisão de movimento acompanhando o substrato. Este motor foi ligado ao cilindro através de correia e polias sincronizadoras como podemos ver na Figura 45 (A), assim como o motor de carregamento do substrato no sistema tensor. Ainda nesta figura pode-se ver o sistema de molas desenvolvido para ajustar a pressão entre os cilindros de gravura e emborrachado. Este sistema conta com um conjunto de molas espaçando as bases dos dois cilindros e outro conjunto de molas com maior constante elástica espaçando a base do cilindro superior de uma terceira base que se movimenta pela ação de um parafuso, garantindo uma distribuição uniforme de força entre os rolos. Com isso, imperfeições provenientes, por exemplo, da emenda do substrato passam sem comprometer o sistema. Na Figura 45 (B) tem-se o aparato de controle do ângulo e tensão do Dr. Blade sobre o cilindro de gravura.

Figura 45 – Ajustes do sistema de rotogravura, (A) transmissão do motor e sistema de molas para ajuste da pressão e (B) ajustes de ângulo e pressão do Doctor Blade.

4.3 - Sistema de Controle

Nesta subseção descreveremos como foi desenvolvido o sistema de controle do equipamento a fim de tornar a interface fácil de ser utilizada por um operador que não tenha acompanhado o desenvolvimento do protótipo. Primeiramente foram levantados quais parâmetros poderiam ser controlados via computador e foi constatado que os principais itens a se controlar seriam: dois motores de passo (movimento do substrato e cilindro de gravura) e o sistema de aquecimento.

Cada motor de passo pode ser controlado através de quatro sinais digitais, porém os motores de alto torque selecionados precisam de uma corrente muito elevada (2 A / fase) que não pode ser fornecida pelos sinais digitais. Portanto, os dois motores precisavam de um *driver* para fornecer tal corrente. Já o sistema de aquecimento precisa de dois sinais analógicos para leitura do termopar e um sinal para ajuste da potência entregue à resistência da placa plana em mica. Além destes sinais listados, também foi necessário mais dois sinais analógicos para leitura das temperaturas ambiente e do *driver* dos motores que dissipa muito calor no chaveamento da corrente elevada. Em posse destas informações, foi selecionado um sistema de aquisição de dados (DAQ) que fosse compatível com os sinais necessários e possuísse uma simples implementação para leitura e tratamento destas informações. O sistema

da empresa EMANT de Singapura foi selecionado por atender a todas as necessidades listadas, além de ser um equipamento de ensino e treinamento que possui uma vasta gama de tutoriais e exemplos de aplicações, bem como os programas em LabVIEW destas aplicações.

Definido o sistema de controle que seria empregado, foram desenvolvidos os circuitos de *driver* dos motores e o circuito para chaveamento da resistência da placa aquecedora. O primeiro caso, dos *drivers* dos motores foi resolvido com o uso de transistores Darlington de média potência TIP122, que permitem a passagem de uma alta corrente entre coletor e emissor (até 5 A) com um pequeno sinal na base (<100 mA). O circuito para chaveamento da resistência aquecedora é mais complexo por se tratar de uma tensão 220 VAC controlada através de um sinal de baixa tensão capaz de selecionar entre 0% e 100% de potência entregue. Este controle foi resolvido com o uso do sinal de PWM do DAQ ligado a um TRIAC BT139 através de dois acopladores óticos MOC3011 em série. Com os circuitos de acionamento dos diferentes sistemas pronto foi desenvolvido através do programa EAGLE um esquema elétrico para as devidas ligações de todas as portas em uso do DAQ com os circuitos auxiliares como é mostrado na Figura 46.

Figura 46 – Esquema elétrico do circuito de controle desenvolvido.

No mesmo programa EAGLE utilizado para o desenho do esquemático elétrico pôde ser realizado o desenvolvimento do desenho da placa de circuito impresso que será utilizada

para o controle da máquina. O arranjo dos componentes na placa foi pensado em função de dois fatores, primeiro que o conector DB25 do DAQ fosse alocado em uma extremidade da placa para facilitar sua conexão e segundo que os elementos de potência que necessitavam de refrigeração fossem agrupados facilitando a fixação de dissipadores de calor. Além disso, as trilhas do circuito foram dimensionadas para que não houvesse sobrecarga e consequente rompimento de trilhas no circuito. O desenho da placa de circuito impresso dupla face com as trilhas superiores (vermelhas) e inferiores (azuis), os componentes e furações podem ser observados na Figura 47.

Figura 47 – Desenho da placa de controle desenvolvida.

Este desenho do programa EAGLE foi então exportado na forma de Gerbers para ser montado no programa CircuitCAM e gerar o arquivo (.LMD) que foi enviado à fresadora LPKF do Departamento de Engenharia Elétrica da Escola de Engenharia de São Carlos (SEL-EESC) para confecção da placa de circuito impresso. De posse da placa fresada e dos componentes eletrônicos observados na Figura 48, foi feita a montagem final da placa com a soldagem dos componentes em seus devidos lugares e o sistema de dissipação de calor foi montado.

Figura 48 – Placa fresada e componentes eletrônicos antes da montagem.

O sistema de dissipação de calor merece certa atenção, pois o contato metálico dissipador de calor dos transistores Darlington é o coletor dos mesmos. Como a cada ciclo do motor de passo um dos transistores será aterrado estes não podem estar no mesmo potencial e um sistema de isolamento elétrico é necessário. Para isso foi utilizado um isolador de mica, um anel plástico e pasta térmica para permitir a passagem de calor e isolar eletricamente os componentes. Os elementos desta montagem podem ser vistos na Figura 49 em que temos na parte superior o suporte de alumínio onde serão fixados o dissipador e os transistores e, abaixo (da esquerda para a direita), o isolador de mica, o transistor, o anel isolador e o parafuso de fixação dos elementos.

Figura 49 – Elementos de dissipação térmica e isolamento elétrica.

O resultado final da placa de controle pode ser observado na Figura 50, com os

sistemas de dissipação de calor dos transistores e do TRIAC finalizados.

Figura 50 – Placa de controle finalizada.

Além da placa de controle do sistema muitas outras ligações e dispositivos elétricos são necessários para o perfeito funcionamento do equipamento como, fonte de tensão, botões de acionamento e cooler para resfriamento. Pensando nisso foi desenhado o diagrama elétrico da máquina que pode ser observado na Figura 51. A fonte de tensão 12 VDC necessária para a alimentação dos motores de passo foi escolhida como uma fonte de computador ATX devido à facilidade de se reutilizar fontes de computadores fora de uso e, conseqüentemente, seu baixo custo e fácil substituição, além de atender sem sobrecarga às especificações de corrente necessárias aos motores.

Figura 51 – Diagrama elétrico do sistema roll-to-roll.

A menos da fonte de tensão, todos os outros elementos do diagrama elétrico foram acondicionados em uma caixa de alumínio especificamente projetada para o sistema. O projeto feito em AutoCAD com as dimensões e as usinagens efetuadas na caixa de controle está disponível nos Anexo A (base) e Anexo B (tampa), e o resultado da caixa usinada e da montagem final dela podem ser vistos na Figura 52. Esta caixa de alumínio foi comprada nas dimensões especificadas e toda a usinagem foi desenvolvida na oficina mecânica do Instituto de Física de São Carlos (IFSC) seguindo o projeto em CAD.

Figura 52 – Caixa de controle do sistema roll-to-roll: (A) base da caixa usinada, (B) tampa da caixa usinada e (C) montagem final.

Paralelamente à fabricação da caixa de controle, foi feita a adaptação da fonte ATX às necessidades do projeto, uma vez que estas fontes possuem dezenas de fios de tensão de saída com valores diferentes (+3,3 V, +5 V, -5 V, +12 V, -12 V, GND). Neste projeto foram utilizadas apenas as saídas 12 V para os motores e 5 V para alimentação do LED indicativo de funcionamento da fonte, além dos fios de terra (GND) que foram ligados à placa de controle e chassi do equipamento, como pode ser observado na Figura 53. Os demais fios foram retirados da fonte e um sistema de acionamento da fonte foi adicionado permitindo desligar a fonte quando os motores não estão sendo utilizados.

Figura 53 - Fonte ATX adaptada com interruptor e saída dos cabos. Representando em amarelo (12 V), vermelho (5 V) e branco (GND) as saídas utilizadas da fonte.

4.4 – Interface de Controle

O último resultado a ser discutido nesta seção diz respeito à interface de controle desenvolvida na plataforma LabVIEW 8.5 para monitoração do sistema e controle dos parâmetros. Utilizando da base de dados fornecida pela empresa EMANT na aquisição do seu sistema, foi esboçado um programa para controle da temperatura baseado em um Controle Proporcional Integral Derivativo, ou PID. Desta forma o controle da saída PWM do DAQ é todo processado no computador e varia de 0% a 100% dependendo dos valores configurados no programa e da leitura da temperatura atual pelo termopar. O programa que pode ser encontrado no Anexo C se inicia pela rotina de inicialização do DAQ e posteriormente as configurações das portas de IO e PWM. Este programa foi aperfeiçoado incluindo as leituras de temperatura de todos os sensores presentes no maquinário através da sub-rotina “Temp Cntrl Therm” chamada no início do programa principal e demonstrada no Anexo D. As leituras são apresentadas ao usuário no painel do programa através de mostradores e a temperatura da chapa de aquecimento é utilizada no controle PID, que pode ser substituído por um controle manual da porcentagem de potência entregue à resistência. O painel de controle deste programa desenvolvido está demonstrado na Figura 54.

Figura 54 – Painel frontal do programa de controle da temperatura em funcionamento.

Inicialmente tentamos incorporar o programa de controle dos motores de passo no mesmo programa da temperatura, mas enfrentamos um sério problema de tempo de execução das rotinas. Para que o programa de controle dos motores pudesse fazer com que estes rodassem com velocidades satisfatórias ele precisava executar toda sua rotina em poucos milissegundos (<20 ms), porém o programa de controle da temperatura executa várias medidas analógicas e processamento das informações demorando assim centenas de milissegundos para executar sua rotina. Como o LabVIEW é um programa sequencial o controle dos motores aguardava a finalização das medidas de temperatura para executar um novo ciclo e dar o próximo passo nos motores. Para resolver este problema a solução foi dividir os dois programas e rodar simultaneamente para o controle total do maquinário.

Assim como no caso anterior, partindo da base de dados da empresa EMANT para controle de um motor de passos, o programa foi esboçado para o controle dos dois motores e após diversos testes e ajustes temos a versão final, que pode ser acompanhada no Anexo E. Este programa se inicia como o anterior, com a inicialização do DAQ e configuração das portas de IO e taxa de amostragem analógica, que foi um fator determinante para se alcançar maiores velocidades na execução do programa e, conseqüentemente, maior velocidade dos motores. Configurado o sistema, o programa entra na rotina principal que checa os botões de

liga/desliga de cada motor e a direção do substrato e segue pelas estruturas de casos ligando a cada ciclo as saídas correspondentes ao próximo passo dos motores. A interface de controle conta ainda com o controle da velocidade dos motores, através de um delay inserido no loop principal do programa. O painel de controle do programa pode ser observado na Figura 55, em que o motor do rolo guia do substrato está ligado na direção reversa com velocidade de 15.

Figura 55 – Painel frontal do programa de controle dos motores em funcionamento.

Após a versão final do programa de controle dos motores finalizada foram efetuados testes para medir as velocidades correspondentes do substrato no equipamento com os valores da interface de controle e foi constatado que o sistema permite velocidades variando de 20 a 70 cm/min, correspondentes aos ajustes de 1 a 50 no mostrador do programa de controle, como pode ser observado na Tabela 5. Esta velocidade foi calculada medindo o tempo necessário para o rolo de borracha completar uma volta e sabendo que este possui um diâmetro de 33 mm. Podemos observar por esta tabela que para velocidades acima de 40 no programa, a velocidade final do substrato se altera pouco, isso se deve ao fato de nestas velocidades o limitante ser a comunicação do DAQ e não a velocidade de execução da rotina do programa.

Tabela 5 - Comparativo entre velocidades, do programa e do substrato real.

Velocidade no programa	Tempo de 1 volta do rolo (segundos)	Velocidade do substrato (cm / min)
1	30	20,7
10	25	24,9
20	20	31,1
30	15	41,5
40	10	62,2
50	9	69,1

5 – TESTES DE DEPOSIÇÃO POR *ROLL-TO-ROLL* E FABRICAÇÃO DE PLEC

Como primeira aplicação do equipamento desenvolvido foi escolhida a fabricação de células eletroquímicas emissoras de luz, por todas as vantagens que estas trazem e já foram elucidadas anteriormente. Desta forma, nas próximas páginas serão descritas as características dos filmes depositados pelo equipamento na busca de um dispositivo luminescente (**Seção 5.1**) e, por fim, serão apresentados os dispositivos fabricados (**Seção 5.2**).

5.1 - Propriedades dos Filmes

A fim de alcançar o objetivo de fabricar um dispositivo funcional todo impresso pelo equipamento desenvolvido, os esforços foram focados na tentativa de impressão dos filmes que seriam necessários à fabricação de uma célula eletroquímica emissora de luz. Os primeiros testes de impressão foram desenvolvidos na tentativa de depositar os eletrodos do dispositivo luminescente.

- **PANI:PSS**

Os testes preliminares de impressão foram feitos com uma solução de PANI:PSS, devido ao fato de possuímos em grandes quantidades e numa ampla gama de variedades por ser sintetizado no próprio laboratório. Este material foi depositado via *wire-bar* a fim de ajustar os parâmetros para este sistema de revestimento. A temperatura do secador foi mantida em 100 °C e foram efetuados testes de deposição com as velocidades de 69,1 cm / min (Figura 56 - A) e 31,1 cm / min (Figura 56 - B) selecionadas no programa. Estas deposições foram feitas sobre o policarbonato texturizado e, embora o filme tenha ficado uniforme, a condutividade do material é muito baixa.

Figura 56 - PANI:PSS depositada por *wire-bar* sobre policarbonato texturizado, com velocidades de 69 cm/min (A) e 31 cm/min (B).

- **Nanopartículas de Prata**

O próximo material a ser testado como eletrodo foi a tinta de prata da marca TICON, desenvolvida especialmente para serigrafia. Este material é pastoso, portanto foi utilizada a técnica de *knife-over-edge* para sua deposição. Os parâmetros utilizados no equipamento para impressão deste material sobre policarbonato texturizado foram: temperatura de aquecimento de 100 °C e velocidade do substrato de 62 cm / min. Como a tinta prata é pastosa e por isso mesmo depositada pela técnica de *knife* os filmes formados foram espessos e exigiram mais de uma volta do substrato sobre a chapa para a perfeita secagem do material. Uma foto deste material impresso pode ser observada na Figura 57, em que se tem a tinta prata depositada sobre o substrato de policarbonato. Nesta foto também se pode observar a blenda luminescente depositada sobre a prata, quando fazíamos o estudo do casamento de solventes entre as camadas, como será mostrado mais abaixo quando descrita a deposição da blenda.

Figura 57 - Tinta prata depositada por *knife-over-edge* sobre policarbonato texturizado. E blenda luminescente depositada sobre a tinta prata por *wire-bar*.

- **PEDOT:PSS**

Os testes preliminares de utilização desta solução para deposição via *wire-bar* sobre policarbonato texturizado demonstraram uma boa deposição úmida, mas durante a secagem do filme sobre a chapa aquecida a 100 °C houve a retração do líquido e formação de aglomerados, não formando um filme uniformemente distribuído. Na tentativa de melhorar esta secagem foi abaixada a velocidade do substrato e temperatura da chapa, na tentativa de promover uma secagem mais lenta e uniforme do material, porém o resultado desejado não foi obtido. Obteve-se a formação apenas de aglomerados como no caso anterior. Um fator que tem grande relevância quando se pensa na deposição de filmes finos é a tensão superficial do líquido. A solução de PEDOT:PSS com EG (5% em peso) teve sua tensão superficial medida através do equipamento KSV CAM200 e obtivemos um valor de 68 mN/m, próximo da água com tensão de 72 mN/m.

A solução encontrada foi diminuir a tensão superficial da tinta, tornando esta menos propensa a se retraindo formando aglomerados. Começamos por adicionar Isopropanol à solução. O isopropanol possui um valor de tensão superficial em torno de 21 mN/m e, consequentemente, sua adição causa uma queda na tensão superficial da solução. Conforme era esperado a adição de 6% em volume de isopropanol causou a queda da tensão superficial para 44 mN/m, uma redução de 35% do valor original. Foi então adicionada uma segunda quantia de isopropanol correspondente a 2,5% do volume total e observada novamente uma redução da tensão superficial para 42 mN/m. Estes resultados mostraram que podemos promover a redução da tensão superficial da solução pela adição de isopropanol, além deste

material possuir um ponto de ebulição abaixo da água (82 °C) e, conseqüentemente, promover uma secagem mais rápida da tinta. Porém quando refizemos o teste de impressão com a nova tinta esta mostrou melhoria em relação à anterior, mas continuou a formar aglomerados na secagem do material.

Esta última solução teve então um surfactante (Dodecilbenzenosulfonato de Sódio) adicionado e a nova solução ficou com uma tensão superficial de 32 mN/m. Esta solução foi depositada sobre substratos de policarbonato texturizado em um primeiro momento e após a verificação de uma boa deposição com temperatura de secagem de 100 °C e velocidade do substrato de 31,1 cm / min, foi então depositado sobre o policarbonato cristal.

Figura 58 - Filme de PEDOT:PSS depositado por wire-bar sobre policarbonato cristal. Fotografia (A) e Microscopia (B)

Um destes filmes de PEDOT:PSS depositado sobre policarbonato cristal pode ser observado na Figura 58 (A). Este filme de PEDOT:PSS foi selecionado para um estudo de morfologia através da técnica de Microscopia de Força Atômica (AFM) e a área selecionada do filme para o ensaio pode ser vista na Figura 58 (B). Esta medida de AFM nos permite observar que o filme depositado possui uma boa homogeneidade, como mostra a Figura 59 (A) e Figura 59 (B). Também pode ser visto uma ranhura no filme, provavelmente proveniente da ferramenta de deposição. Na Figura 59 (C) e Figura 59 (D) tem-se uma ampliação destas medidas para uma área de 4 μm^2 e pode ser observada a uniformidade da impressão.

Figura 59 – AFM do filme de PEDOT:PSS, em que apresenta a morfologia do filme em 2D (A) e 3D (B) para uma área 100 μm^2 e a morfologia em 2D (C) e 3D (D) de uma área de 4 μm^2 .

- **Blenda Luminescente**

A camada ativa dos dispositivos composta da blenda polimérica luminescente (ADS_GE/PEO/TriLi) devido a sua baixa viscosidade, foi depositada sempre pela técnica de *wire-bar*. Esta camada foi relativamente mais simples de ser impressa e os únicos parâmetros que foram alterados a fim de se obter uma boa impressão foram a velocidade do substrato e temperatura de secagem dos filmes. Para evitar a formação de bolhas durante a secagem foi utilizada uma temperatura mais baixa que nas demais camadas de 85 °C e a velocidade do substrato foi variada entre 24,9 e 41,5 cm / min no programa de controle. Foi constatado que nesta temperatura e com a velocidade entre 28 e 31,1 cm / min se obtém um filme homogêneo e com boa secagem do material na passagem pela chapa aquecedora. Um destes filmes da blenda depositado sobre policarbonato cristal com velocidade 31,1 cm / min pode ser observado na Figura 60 (A). Este filme da camada ativa foi selecionado para um estudo de morfologia por AFM e a área selecionada do filme para o ensaio pode ser vista na Figura 60 (B).

Figura 60 - Filme de Blenda Eletroluminescente (ADS_GE/PEO/TriLi) depositado por wire-bar sobre policarbonato cristal.

Através deste estudo de morfologia pode ser observada na Figura 61 a superfície deste filme fino com rugosidade baixa, da ordem de cinco nanômetros e uma distribuição muito uniforme sobre o substrato.

Figura 61 - AFM do filme da Blenda Eletroluminescente (ADS_GE/PEO/TriLi), em que temos a morfologia do filme em 2D (A) e 3D (B) para uma área 100 μm² e a morfologia em 2D (C) e 3D (D) de uma área de 4 μm².

5.2 - Fabricação dos Dispositivos

Depois de conseguirmos depositar cada camada dos dispositivos luminescentes em separado o maior desafio foi a união destas camadas em um dispositivo funcional, devido a fatores como casamento de solventes e variações do comportamento das impressões quando efetuadas sobre filmes de outros materiais. Cada problema e dificuldade foi responsável pelo insucesso de alguma arquitetura de montagem dos dispositivos testada. Por este motivo várias arquiteturas diferentes foram fabricadas variando os eletrodos utilizados a fim de conseguirmos um dispositivo final. As arquiteturas testadas foram:

- {Tinta prata / Blenda luminescente / PEDOT:PSS}
- {PET com ITO / Blenda luminescente / PEDOT:PSS}
- {Papel alumínio / Blenda luminescente / PEDOT:PSS}

O problema do casamento dos solventes foi enfrentado quando tentamos depositar a blenda luminescente sobre a tinta prata. O solvente presente na blenda ataca a camada de prata depositada abaixo e embora tenham sido testadas as deposições da blenda dissolvida em Clorofórmio e Ciclohexanona, nos dois casos houve o ataque sobre a camada de prata. Com isto quando a camada de PEDOT:PSS era depositada sobre a blenda, esta entrava em curto circuito com a tinta prata que estava dissociada na blenda. Além da tinta prata possuir partículas muito grandes (μm) quando comparadas aos filmes nanométricos depositados da camada ativa.

A configuração utilizando o PET com ITO teve certo sucesso, gerando uma pequena região de funcionamento, porém a alta resistência do ITO utilizado ($> 180 \Omega/\square$) fez com que esta região se limitasse à área próxima do contato do ITO com o dispositivo.

Para solucionar este problema da baixa condutividade do eletrodo, foi utilizada então uma folha de papel alumínio colada ao substrato de policarbonato cristal. Esta folha de papel alumínio foi utilizada como ânodo do dispositivo, enquanto que o PEDOT:PSS foi utilizado como cátodo. A camada ativa e o cátodo foram depositados por *wire-bar*, com temperatura de secagem em 90°C e velocidade de $31,1 \text{ cm / min}$ no programa de controle. Após a fabricação, estes dispositivos foram colocados em uma estufa a 100°C por mais de 2 horas para garantir a secagem dos filmes e retirada de quaisquer resquícios de água no dispositivo. Devido ao fato de não terem sido encapsulados os dispositivos foram operados dentro da *Glove-box* para evitar que o oxigênio e a água destruíssem os mesmos durante o funcionamento. Uma foto de um destes dispositivos em operação pode ser apreciada na Figura 62, em que fica visível a

flexibilidade deste funcionando com uma tensão de 9 volts.

Figura 62 - Dispositivo PLEC fabricado no equipamento *roll-to-roll* em operação flexionado.

Os dispositivos fabricados tiveram um custo estimado de US\$ 0,16 / cm² o que representa um valor baixo quando se trata deste tipo de tecnologia atualmente. Além do fato do maquinário de impressão, funcionando em uma velocidade intermediária da sua capacidade (20 no programa de interface, ou 31 cm / min), ser capaz de produzir até 460 cm² / min. Este valor representa um bom desempenho em se tratando de um equipamento de testes laboratorial. Com isso foi possível a fabricação de um dispositivo flexível, de baixo custo, sem ITO e todo fabricado no equipamento *roll-to-roll* desenvolvido. Além de ser todo fabricado no ambiente, sem etapas que necessitem vácuo ou atmosferas controladas, permitindo assim que possa ser fabricado em larga escala por processos industriais de baixo custo.

6 – CONCLUSÕES

A área de eletrônica orgânica experimentou um avanço extraordinário nos últimos 20 anos e hoje vários produtos começam a ser comercializados. O exemplo mais notório que mostra o sucesso dessa área é o do recente lançamento de um televisor de OLED de 55 polegadas com apenas 4 mm de espessura(66). Essa tecnologia usa imagem composta por pixels micrométricos, cada um deles formados por um dispositivo OLED. A eletrônica orgânica, no entanto, aponta que terá muito sucesso na tecnologia de grandes áreas, sobretudo na de células solares e de iluminação. Um dos grandes trunfos da EO está no baixo custo de produção. Inúmeros processos têm sido desenvolvidos ou adaptados com esse propósito, dentre eles os de revestimento e impressão por rotogravura (53).

Em nosso trabalho, desenvolvemos um protótipo *roll-to-roll* que tem a grande vantagem de ser portátil e servir de teste a processos que venham a produzir em grande escala e que usem máquinas de portes bem maiores com grande consumo de matéria-prima. Portanto, o equipamento por nós desenvolvido serve a experimentações laboratoriais, que podem ser de testes prévios a grandes produções, ou a estudos em laboratórios de pesquisa.

Como descrito em capítulos anteriores, suas características, em resumo, são a utilização de três técnicas de deposição reunidas em um simples equipamento, com fácil comutação entre as técnicas, velocidades do substrato variando de 20 a 70 cm / min, sistema de secagem com temperatura controlada por PID até 200 °C, sendo ambos os sistemas controlados por uma interface no computador de fácil operação. Além da máquina ser operada com apenas um metro de substrato e utilizar a aplicação de tintas no sistema com o controle de uma seringa, utilizando o menor volume possível de solução.

Como primeira aplicação, imprimimos células eletroquímicas emissoras de luz com aproximadamente 15 cm², usando papel alumínio como ânodo e depositando a camada ativa e o cátodo de PEDOT:PSS pela técnica de *wire-bar*. Estes dispositivos foram fabricado no ambiente, sem etapas que necessitem vácuo ou atmosferas controladas e obtivemos um produto flexível, a um custo estimado de US\$ 0,16 / cm², sem ITO e todo fabricado no equipamento *roll-to-roll* desenvolvido.

7 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como continuidade desse trabalho, sugerimos o melhor estudo das técnicas de deposição presentes no equipamento, em especial o sistema de impressão por rotogravura, que tem potencial em melhorar o controle de espessura dos filmes finos e definições de alto nível quando os parâmetros de impressão estiverem bem estabelecidos. Também sugerimos manter o desenvolvimento de novas técnicas de deposição para o equipamento, como ferramentas para *slot-die* e *spray* que vem sendo muito utilizados por pesquisadores ao redor do mundo nesta área(29). O equipamento poderia ser facilmente adaptado para a adição de novas ferramentas de impressão uma vez que conhecendo o projeto temos autonomia de variar o que for necessário para tanto. Assim, pretendemos estender o campo de aplicações do equipamento para a maior quantidade possível de dispositivos orgânicos, como células solares, antenas de rádio frequência e transistores, por exemplo.

BIBLIOGRAFIA

1. FARIA, R. M. et al. **Ciência, Tecnologia e Inovação para um Brasil Competitivo**. 1. ed. São Paulo: Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência - SBPC, 2011, 196 p.
2. **IDTechEX**. Disponível em: <<http://www.idtechex.com>>. Acesso em: maio, 2011.
3. FARIA, R. M. Eletrônica Orgânica em direção ao Chip Orgânico: a importância da eletrônica orgânica para o desenvolvimento do Brasil. In: **FÓRUM NACIONAL**, 23., 2011, Rio de Janeiro. Disponível em: <<http://200.144.182.46/midiateca/mo/fariaintergrupos.pdf>>. Acesso em: novembro, 2012.
4. MURAYAMA, N. et al The strong piezoelectricity in polyvinylidene fluoroide (PVDF). **Ultrasonics**, v. 14, n. 1, p. 15-24, 1976
5. CHIANG, C. K. Electrical conductivity in doped polyacetylene. **Physical Review Letter**, v. 39, n. 17, p. 1098-1101, 1977.
6. SKOTHEIN, T. A. **Handbook of conducting polymers**. 1ª ed. New York: Marcel Dekker Inc., 1986. 1417 p.
7. NALWA, H. S. **Handbook of organic conductive molecules and polymers**. 4 v. New Jersey : John Wiley & Sons, 1997. 3334 p.
8. BURROUGHES, J. H. Light-emitting-diodes based on conjugated polymers. **Nature**, v. 347, p. 539-541, 1990.
9. GUSTAFSSON, G. et al. Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymers. **Nature**, v. 357, p. 477 - 479, 1992.
10. BAIGENT, D. R. et al. Light-emitting diodes fabricated with conjugated polymers: recent progress. **Synthetic Material.**, v. 67, p. 3 – 10, 1994.

11. POPE, M.; SWENBERG, C. E. **Electronic process in organic crystals and polymers**. Clarendon press, Oxford press. 1999.

12. FRIEND, R.; BURROUGHES, J.; SHIMODA, T. Polymer diodes. **Physics World**, v. 12, n. 6, p. 35-40, 1999.

13. SONY. **OLED Sony**. Disponível em: <<http://www.sony.pt/article/oled>>. Acesso em: agosto, 2012.

14. **OLED Displays**. Disponível em: < <http://www.oled-display.net/>>. Acesso em: agosto, 2012.

15. OLED-INFO. **OLED TV and displays information and news**. Disponível em: < <http://www.oled-info.com/>>. Acesso em: agosto, 2012.

16. OLED-INFO. **OLED lighting – OLED light bulb**. Disponível em: <<http://www.oled-info.com/oled-light>>. Acesso em: agosto, 2012.

17. OLED-INFO. **Samsung officially launches their YOUM flexible OLED displays**. [Online] 10 de janeiro de 2013. Disponível em: <<http://www.oled-info.com/samsung-officially-launches-their-youm-flexible-oled-displays>>. Acesso em: janeiro, 2013.

18. ENGADGET. **Samsung's 14-inch transparent OLED laptop**. [Online] 07 de janeiro de 2010. Disponível em: <<http://www.engadget.com/2010/01/07/samsungs-14-inch-transparent-oled-laptop-video/>>. Acesso em: janeiro, 2012.

19. Philips. **Organic Light**. Disponível em: <http://www.lighting.philips.com/main/lightcommunity/trends/oled/>. Acesso em: janeiro, 2013.

20. SMITH, D. L. Steady state model for polymer light-emitting electrochemical cells. **Journal of Applied Physics**, v. 81, n. 6, p. 2869-2880, 1997.

21. SONDERGAARD, R. R.; HÖSEL, M.; KREBS, F. C. Roll-to-Roll Fabrication of Large Area Functional Organic Materials. **Journal of Polymer Science Part b: Polymer Physics**, v. 51, p. 16–34, 2013.

22. SCHWARTZ, E. **Roll to Roll Processing for Flexible Electronics**. Cornell University, 2006. Disponível em: <<http://people.ccmr.cornell.edu/~cober/MSe542/Page2/files/Schwartz%20R2R%20Processing.pdf>>. Acesso em: novembro de 2012.

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

24. COATEMA. **Coating Machinery GmbH**. Disponível em: <<http://www.coatema.de/ger/index.php?navanchor=1310000>>. Acesso em: janeiro, 2013.

25. KREBS, F. C. Polymer solar cell modules prepared using roll-to-roll methods: knife-over-edge coating, slot-die coating and screen printing. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 93, p. 465–475, 2009.

26. GRAFISK MASKINFABRIK. **R2R Solar cells**. Disponível em:<<http://www.gm.dk/en/solar/>>. Acesso em: janeiro, 2013.

27. DAM, H. F.; KREBS, F. C. Simple roll coater with variable coating and temperature control for printed polymer solar cells. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 97, p. 191–196, 2012.

28. CARLÉ, J. E. et al. A laboratory scale approach to polymer solar cells using one coating/printing machine, flexible substrates, no ITO, no vacuum and no spin coating. **Solar Energy Materials & Solar Cells**. v. 108, p. 126–128, 2013.

29. SANDSTRÖM, A. et al. Ambient fabrication of flexible and large-area organic light-emitting device using slot-die coating. **Nature Communications**, v. 3:1002 DOI: 10.1038, p. 1-5, 2012.

30. GASKELL, P. H., INNES, G. E. e SAVAGE, M. D. An experimental investigation of meniscus roll coating. **Journal of Fluid Mechanics**, v. 355, p. 17–44, 1998.

31. KITANO, T.; MAEDA, Y.; AKASAKA, T. Preparation of transparent and conductive thin films of carbon nanotubes using a spreading/coating technique. **Carbon**, v. 47, p. 3559–3565, 2009.

32. TRACTON, A. A. **Coatings Technology: fundamentals, testing, and processing techniques**. 1ª ed. Boca Raton : CRC Press, 2007.

33. COHEN, E.; GUTOFF, E. **Modern Coating and Drying Technology**. 1ª ed. Nova Iorque: Wiley, 1992. 336 p.

34. SANDSTRÖM, A.; MATYBA, P.; EDMAN, L. Yellow-green light-emitting electrochemical cells with long lifetime and high efficiency. **Applied Physics Letters**, v. 96, p. 53303-1 – 53303-3, 2010.
35. BURROUGHES, J. H.; JONES, C. A.; FRIEND, R. H. New semiconductor device physics in polymer diodes and transistors. **Nature**, v.335, n. 8, p. 137-141, 1988.
36. TANG, C. W.; VAN SLYKE, S. A.; CHEN, C. H. Electroluminescence of organic thin-film. **Journal of Applied Physics**, v. 65, p. 3610-3616, 1989.
37. WAKIMOTO, T. Organic EL cells using alkaline metal compounds as electron injection materials. **IEEE - Transactions on Electron Devices**, v. 44, n. 8, p. 1245-1248, 1997.
38. JIN, Y. D. Role of LiF in polymer light-emitting diodes with LiF-modified cathodes. **Organic Electronic**, v. 5, n. 6, p. 271-281, 2004.
39. HUNG, L. S.; TANG, C. W.; MASON, M. G. Enhanced electron injection in organic electroluminescence devices using an Al/LiF electrode. **Applied Physics Letter**, v. 70, n. 2, p. 152-154, 1997.
40. HEIL, H. Mechanisms of injection enhancement in organic light-emitting diodes through an Al/LiF electrode. **Journal of Applied Physics**, v. 89, n. 1, p. 420-424, 2001.
41. JABBOUR, G. E. Aluminum based cathode structure for enhanced electron injection in electroluminescent organic devices. **Applied Physics Letter**, v. 73, n. 9, p. 1185-1187, 1998.
42. LI, F. Fabrication and electroluminescence of double-layered organic light-emitting diodes with the AlO/Al cathode²³. **Applied Physics Letter**, v. 70, n. 10, p. 1233-1235, 1997.
43. KANG, S. J. Enhancing the electroluminescent properties of organic light-emitting devices using a thin NaCl layer. **Applied Physics Letter**, v. 8, n. 14, p. 2581-2583, 2002.
44. QUEIRÓZ, E., L. **Estudo das propriedades elétricas de diodos poliméricos com eletrodo injetor à base de óxido de zinco**. 15/01/2009. 145 p. Tese (Doutorado em Ciências – Física Aplicada) – IFSC, USP, São Carlos, 2008.
45. KIM, Y. E.; PARK, H.; KIM, J. J. Enhanced quantum efficiency in polymer electroluminescence devices by inserting a tunneling barrier formed by Langmuir–Blodgett films. **Applied Physics Letters**, v. 69, n. 5, p. 599-601. 1996.

46. PARKER, I. Carrier tunneling and device characteristics in polymer light-emitting diode. **Journal of Applied Physics**, v. 75, n. 3, p. 1656–1665, 1994.
47. LI, Y. et al. Electrochemical properties of luminescent polymers and polymer light-emitting electrochemical cells. **Synthetic Metals**, v. 99, p. 243–248, 1999.
48. MATYBA, P. **Polymer lighth-emitting electrochemical cells: utilizing doping for generation of light**. 67 p. Tese (Doutorado em Ciências). Department of Physics, Umeå Universitet - Suécia, 2011.
49. YU, Z. et al. Fully blendable polymer light emitting devices with carbon nanotubes as cathode and anode. **Applied Physics Letters**, v. 95, n. 20, p. 2033041–2033043, 2009.
50. MATYBA, P. et al. Graphene and mobile ions: the key to all-plastic, solution processed light-emitting devices. **ACS Nano**, v. 4, n. 2, p. 637–641, 2010.
51. OLIVEIRA, V. **Quality Up 10 anos - Resistência em Mica**. Disponível em: <http://www.qualityup.com.br/resistencia_em_mica.php>. Acesso em: janeiro, 2013.
52. RUTHERFORD, B. **Gravure Process and Technology**. 1ª ed. Rochester: Gravure Association of America, 1991. 462 p. ISBN 1-880290-00-6.
53. VORNBROCK, A. F. **Roll Printed Electronics: Development and Scaling of Gravure Printing Techniques**. 133 p. Tese (Doutorado em Engenharia). Electrical Engineering and Computer Sciences. University of California, Berkeley, 2009.
54. UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA. Pós-Graduação em Metrologia Científica Industrial. **Medição de Temperatura**. Disponível em: <<http://www.labmetro.ufsc.br/Disciplinas/EMC5236/Temperatura.pdf>>. Acesso em: julho, 2012.
55. HODGES, D. A. Darlington's Contributions to Transistor Circuit Design. **IEEE Transactions on Circuits and Systems—I: Fundamental Theory and Applications**, v. 46, n. 1, 1999.
56. Plastic Medium-Power Complementary Silicon Transistors. ON Semiconductor®. 2002. **Datasheet**.
57. Triacs. Philips Semiconductors. 1997. **Datasheet**.

58. Applications of Random Phase Crossing Triac Drivers. Fairchild Semiconductor. 2006. **Datasheet.**

59. **EMANT Pte Ltd.** [Online] Disponível em: <<http://www.emant.com/>> Acesso em: janeiro, 2013.]

60. FRIEND, J. R. **Polymer Science & Technology.** 2^a ed. Upper Saddle River: Pearson Education, 2003. 582 p. 0-13-018168-4.

61. Fibox USA. **Chemical Resistance - Polycarbonate.** [Online] 25 de julho de 2007. Disponível em: <<http://www.fiboxusa.com/pdf/ChemResV707.pdf>>. Acesso em: janeiro, 2013.

62. LANGOWSKI, H.C. Flexible Barrier Materials for Technical Applications. **46th Annual Technical Conference Proceedings of the Society of Vacuum Coaters.** 2003. p. 559.

63. YAN, M. et al. A Transparent, High Barrier, and High Heat Substrate for Organic Electronics. **Proceedings of the IEEE**, v. 93, n. 8, p. 1468-1477, 2005.

64. DIMITRIEV, O. P. et al. PEDOT:PSS films: effect of organic solvent additives and annealing on the film conductivity. **Synthetic Metals.** v. 159, p. 2237–2239, 2009.

65. Heraeus. CLEVIOS™ PH 1000. **Datasheet.** CONDUCTIVE POLYMERS DIVISION, 2010. 81076210.

66. LG. **Discover LG's OLED TV.** Disponível em: <<http://www.lg.com/us/oled/index.jsp>>. Acesso em janeiro, 2013.

Vista Traseira (Tampa caixa)

Vista Superior (Tampa caixa)

Vista Frontal (Tampa caixa)

Inicialização e configuração do DAQ

Programa Principal

Encerramento do DAQ