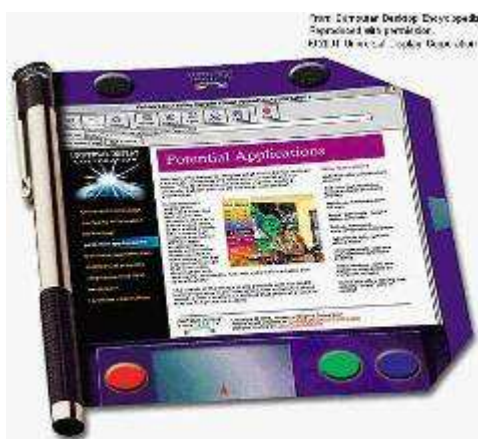


## OLEDs BASEADOS EM COMPLEXOS DE TERRAS RARAS E MOLÉCULAS FOSFORESCENTES

Aluno: Washington Caramuru de Almeida  
Orientador: Marco Cremona

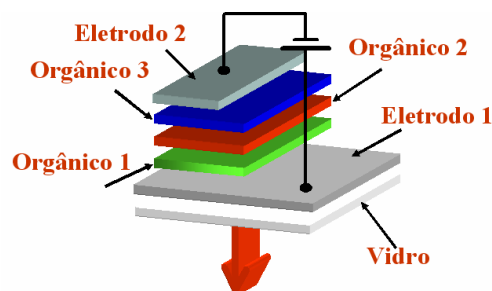
### Introdução

O estudo das propriedades elétricas e ópticas vem se desenvolvendo rápido e constantemente, mostrando-se uma tecnologia estratégica para o progresso tecnológico do país. Neste contexto, torna-se importante o desenvolvimento de estruturas e materiais adequados à criação de fontes luminosas em miniatura bem como componentes fotônicos e optoeletrônicos mais compactos e flexíveis.



### O que são OLEDs?

A produção de dispositivos orgânicos eletroluminescentes (OLEDs – Diodos Orgânicos Emissores de Luz) apresenta muitas vantagens sobre a tecnologia atual de displays, tais como alta eficiência, alta intensidade luminosa e baixa voltagem de operação. Estes dispositivos são feitos de heteroestruturas que consistem de um substrato de vidro sobre o qual são depositadas finas camadas de material orgânico entre dois eletrodos.



## Objetivos

- ❑ Produção e caracterização de OLEDs com complexos fosforescentes e complexos de terras raras utilizando diferentes substratos condutores.
- ❑ Projeto e desenho de peças mecânicas para aperfeiçoamento do sistema de deposição de filmes finos.
- ❑ Implantação do novo sistema de peças para a produção de OLEDs de terras raras e moléculas fosforescentes.

## *Atividades realizadas no período de 11/2007 a 01/2009*

### Metodologia

No preparo dos substratos utilizados, é fundamental o domínio da técnica de transferência das estruturas e padrões geométricos desejados através do processo de fotolitografia, pois isto permite a obtenção de substratos mais limpos e formas mais delineadas que são fatores importantes na qualidade dos OLEDs produzidos.

Para realizar a produção de OLEDs baseados em complexos terras raras e complexos fosforescentes é necessário ter o domínio da produção dos substratos como também da técnica de crescimento dos filmes finos que compõem o OLED, conhecida como evaporação “térmica resistiva”. Nessa técnica o material a ser depositado é aquecido através de efeito Joule pela passagem de corrente elétrica através de um cadinho que o contém, fazendo com que o material evapore ou sublime chegando até o substrato.

### Procedimento para realização da fotolitografia

O objetivo do processo de fotolitografia é transferir estruturas e padrões geométricos para o substrato através da obtenção de uma máscara de fotorresiste (polímero líquido viscoso fotossensível à luz ultravioleta) sobre o substrato, no nosso caso, lâmina de vidro com filme de ITO (óxido de índio dopado com estanho), onde esta fará a proteção seletiva de partes deste substrato com o fim de se preservar regiões determinadas do filme, no nosso caso o ITO, presente na superfície do vidro durante os processos subsequentes da tecnologia planar.

O processo de fotolitografia consta de uma seqüência de etapas

Inicialmente o substrato que será submetido ao processo de fotolitografia passa pelo processo de limpeza, onde é limpo com lenços umedecidos em acetona e depois em álcool isopropílico, em seguida é imerso em acetona e levado ao ultra-som e depois imerso em álcool isopropílico e levado novamente ao ultra-som por um tempo determinado.

1 - Na etapa posterior o substrato passa por uma desidratação que pode ser feita em estufa ou em placa quente, que tem a finalidade de diminuir ao máximo a umidade sobre sua superfície.

2 - Em seguida é depositada sobre o substrato, já limpo e desidratado, uma camada de fotorresiste por centrifugação utilizando a técnica denominada “spin-coating” com velocidade de rotação e tempo controlados.

3 - Após a aplicação do fotorresiste é realizada uma cura com tempo e temperatura controlados (cura para estabilização do fotorresiste) em estufa ou placa quente para a solidificação do fotorresiste e evaporação dos resíduos de solvente que não foram evaporados no processo de centrifugação.

4 - A seguir, a camada de fotorresiste sobre o substrato é exposta à luz ultravioleta através da máscara de fotolito. Esta técnica utilizada para transferência do desenho para o filme de fotorresiste é denominada litografia por projeção óptica.

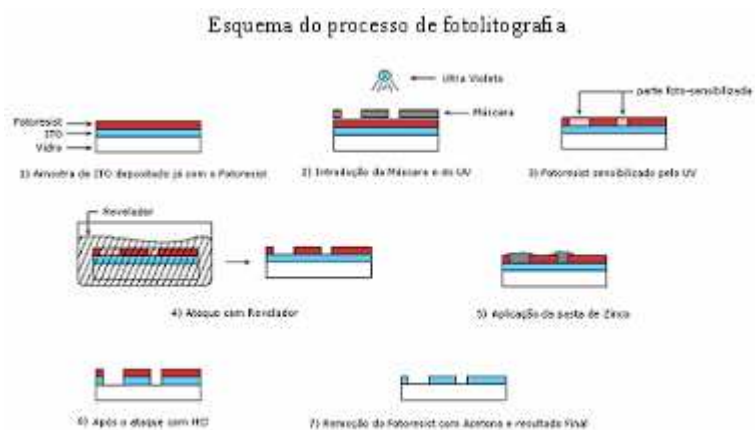
5 - Em seguida é feita a revelação do filme de fotorresiste exposto, no nosso caso esta revelação é feita em meio solvente; imergindo-se o substrato numa solução reveladora de hidróxido de potássio e água deionizada por tempo controlado para retirar a parte exposta à luz ultravioleta e assim obter-se o padrão fotogravado desejado sobre o substrato.

6 - Na seqüência aplica-se sobre o substrato uma pasta feita com água deionizada e zinco em pó. Depois de seca a pasta, mergulha-se o substrato em uma solução constituída de água deionizada e ácido clorídrico concentrado por um tempo suficiente para que todo o ITO seja retirado junto com o zinco. Este processo é necessário para a remoção da camada de ITO nos lugares onde não deve existir contato elétrico. Após isto é feita uma verificação para avaliar se a corrosão foi bem sucedida com o auxílio de um ohmímetro.

7 - Por fim a máscara de fotorresiste e os resíduos decorrentes da corrosão são retirados do substrato fazendo-se uso de acetona.

Descrição das etapas do processo padrão

Limpeza
1-Desidratação
2-Aplicação do fotorresiste
3-Cura para estabilização do fotorresiste
4- Exposição
5-Revelação
6-Corrosão
7-Remoção da máscara de fotorresiste



### Dados experimentais

Os experimentos foram feitos utilizando lâminas retangulares de vidro com filme de ITO comercial (15 mm x 25 mm), de espessura típica de 1500Å, de rugosidade 20Å rms com orientação cristalográfica [222] tipo n, que foram limpas segundo o procedimento citado anteriormente. Todos os reagentes utilizados foram de grau técnico e a água utilizada foi deionizada.

As lâminas foram manuseadas em sala limpa com temperatura e umidade controladas e mantidas respectivamente em torno de  $(21\pm 2)^{\circ}\text{C}$  e  $(50\pm 3)\%$ .

Nesta etapa buscou-se encontrar as melhores condições para o emprego da fotolitografia na obtenção de estruturas e padrões geométricos sobre o substrato a ser utilizado no processo de fabricação dos OLEDs.

-Produtos químicos utilizados no processo de limpeza

- Acetona
- Isopropanol

-Produtos utilizados no processo de fotogração

- Fotorresiste

Foi utilizado o fotorresiste AZ5214-E que é um típico fotorresiste de três componentes; de matriz (Novolac) e inibidores de solubilidade a base de diazonaphothoquinone (DNQ) diluído em solvente do tipo PGMEA [3].

O AZ5214-E é um produto da AZ Hoechst Celanese com 29% de resina diluída em solvente do tipo PGMEA[3].

Estes fotorresistes são altamente sensíveis à umidade o que faz necessário o preparo do substrato e o controle da umidade e temperatura do ambiente de aplicação[3].

- Revelador

Foi utilizada uma solução de KOH a 4% (4g de KOH/100ml de H<sub>2</sub>O).

- Água deionizada para diluição do revelador

-Equipamentos Utilizados para deposição e exposição do filme de fotorresiste

- A deposição do fotorresiste sobre o ITO foi feita por centrifugação em um sistema “spin-coating” da empresa Headway Research Inc (figura 2). Este aparelho tem uma unidade de controle que permite escolher a velocidade angular em rpm (rotações por minuto) e o tempo de rotação em segundos.

O comando de partida do *spin-coater* é efetuado em um pedal e a parada é automática depois de decorrido o tempo de rotação pré-ajustado. A lâmina é fixada sobre um eixo giratório através de um sistema de vácuo que liga e desliga automaticamente no início e no final da rotação.

Nesta etapa de deposição os fatores mais relevantes para as características do filme obtido são: a viscosidade do fotorresiste, desidratação do substrato, velocidade e tempo de rotação, pois estas quatro grandezas vão influenciar diretamente propriedades tais como espessura, homogeneidade e aderência do filme ao substrato.



Figura. 3 – Equipamento “spin-coater” Headway Research Inc

- A exposição do filme de fotorresiste foi realizada utilizando-se uma fonte de luz ultravioleta constituída de uma lâmpada de vapor de mercúrio de 200W de potência da marca *Osram*, modelo *HBO 200W L2*.

### Condições experimentais

- Limpeza do substrato

A lâmina de vidro com filme de ITO depois de cortada com auxílio de um diamante é esfregada em duas etapas, na primeira com lenços umedecidos em acetona e na segunda com lenços umedecidos em isopropanol. A seguir leva-se esta lâmina ao ultra-som imersa em acetona por 15 minutos e a seguir imersa em isopropanol por mais 15 minutos, feito isto, a lâmina é parcialmente seca expelindo-se nitrogênio com uma pistola sobre sua superfície.

- 1) – Secagem dos substratos: Realizado em estufa. Temperatura: 115°C. Tempo: 5 minutos
- 2) - Aplicação do fotorresiste

Neste momento é colocada uma porção de fotorresiste sobre o substrato com o auxílio de uma pequena pipeta, o suficiente para cobrir todo o substrato, então é acionada a centrifuga para que ocorra o espalhamento. Nesta etapa foram feitos três tipos de amostras com as seguintes velocidades e tempo de rotação:

- a) Rotação: 3700 rpm. Tempo: 60 segundos

b) Rotação: 4000 rpm. Tempo: 40 segundos

c) Rotação: 5500 rpm. Tempo: 40 segundos

3) - Cura para estabilização do fotorresiste. Realizada em estufa. Temperatura: 90°C. Tempo: 5 minutos

4) - Exposição do filme de fotorresiste

O filme de fotorresiste foi exposto à luz ultravioleta através de uma máscara de fotolito (figura 3) por 8 segundos.

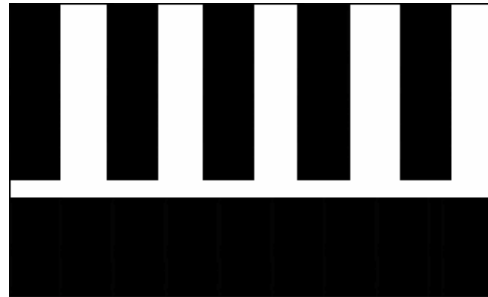


Figura. 4 – máscaras de fotolito

5) - Revelação

Para fazer a revelação do substrato com o filme de fotorresiste exposto este foi imerso em uma solução reveladora que continha água e revelador (revelador/água na proporção 4:100) por 30 segundos; em seguida o substrato foi imerso em água deionizada para que o processo de revelação fosse interrompido o quanto antes com o fim de evitar que a parte não exposta à luz ultravioleta também fosse atacada pela solução reveladora.

6) - Corrosão

Na corrosão da parte do filme de ITO não protegida pela máscara de fotorresiste utilizou-se uma pasta de zinco composta de zinco em pó e água deionizada que foi aplicada sobre a superfície. Depois de seca a pasta de zinco sobre o substrato, este é imerso em uma solução ácida (HCl/H<sub>2</sub>O na proporção 7:3) por um tempo que varia em torno de 5 segundos até que todo o ITO não protegido seja retirado junto com o zinco.

7) - Remoção da máscara de fotorresiste

Nesta parte os resíduos de zinco e fotorresiste são retirados do substrato esfregando-o com lenços umedecidos em acetona.

Resultados experimentais

- Para a velocidade de rotação de 3700 rpm e tempo de rotação de 60 segundos obteve-se:

- Espessura do filme de fotorresiste 1,58 μm

- Rugosidade do filme de ITO depois da corrosão 24Å rms
- Para a velocidade de rotação de 4000 rpm e tempo de rotação de 40 segundos obteve-se:
  - Espessura do filme de fotorresiste 1,33 µm
  - Rugosidade do filme de ITO após a corrosão 27Å rms
- Para a velocidade de rotação de 5500 rpm e tempo de rotação de 40 segundos obteve-se:
  - Espessura do filme de fotorresiste 1,18 µm
  - Rugosidade do filme de ITO depois da corrosão 35Å rms

A partir dos resultados obtidos anteriormente propõe-se a seguir dois processos de fotogração utilizando os parâmetros mais adequados observados neste estudo, considerando os equipamentos e materiais disponíveis no Laboratório de filmes finos do departamento de física da PUC-Rio.

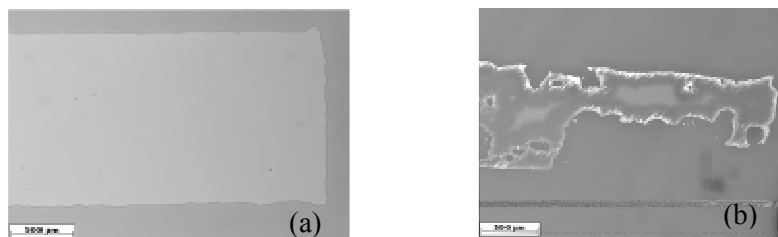
a)

Secagem do substrato	Temperatura: 115°C Tempo: 5 minutos
Aplicação do fotorresiste	Velocidade: 3700 rpm Tempo: 60 segundos
Cura para estabilização do fotorresiste	Temperatura: 90°C Tempo: 5 minutos
Exposição do fotorresiste	Tempo: 8 segundos
Revelação do fotorresiste	Solução: 4:100 (revelador/H <sub>2</sub> O) Tempo: ~30 segundos

b)

Secagem do substrato	Temperatura: 115°C Tempo: 5 minutos
Aplicação do fotorresiste	Velocidade: 4000 rpm Tempo: 40 segundos
Cura para estabilização do fotorresiste	Temperatura: 90°C Tempo: 5 minutos
Exposição do fotorresiste	Tempo: 8 segundos
Revelação do fotorresiste	Solução: 4:100 (revelador/H <sub>2</sub> O) Tempo: ~30 segundos

Para o estudo da qualidade dos substratos obtidos, foram realizadas medidas de microscopia óptica (*figura 5*) utilizando um microscópio óptico do DCMM da PUC-Rio.



*Fig. 5: (a) Imagem de fotolitografia satisfatória e (b) não satisfatória.*

Na figura 5a observa-se uma superfície de filme mais homogênea e delineada devido a uma melhor aderência e resistência do fotorresiste sobre o substrato, enquanto que na figura 5b houve ataque do ácido na região não pretendida que pode ter sofrido influência de vários

fatores, tais como menor aderência do fotorresiste ao substrato devido a excesso no tempo de revelação ou no tempo de exposição.

O domínio desta técnica permitiu uma maior precisão na produção de dispositivos orgânicos eletroluminescentes.

Além disso, para o domínio da técnica de crescimento dos filmes finos foi feito o acompanhamento de diversas deposições realizadas no laboratório. Dentre elas podem-se destacar as deposições de filmes finos orgânicos utilizados na produção de OLEDs, tais como: Alq<sub>3</sub>, NPB, CuPC e complexos orgânicos de Eu.

Em paralelo ao acompanhamento de tais deposições, tornou-se necessário o domínio do processo de caracterização dos filmes que consiste em obter informações relevantes como espessura, rugosidade, resistividade, condutividade.

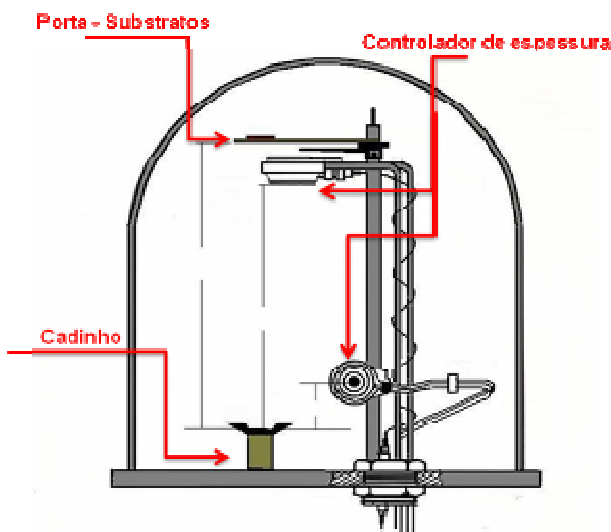
Para a realização destas medidas utilizou-se os seguintes equipamentos:

- Perfilômetro: usado para medir a espessura e rugosidade dos filmes. A observação dos filmes pela câmera do aparelho também foi útil para averiguar a morfologia dos filmes.
- Bio-Rad (Lab-Sem): usado para determinar a resistividade, a condutividade, a mobilidade e o número de portadores.

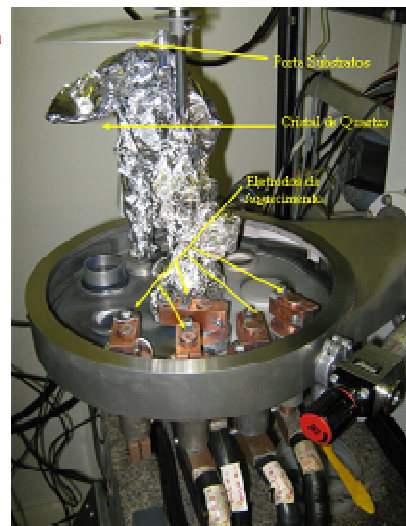
### Atividades realizadas no período de 01/2009 a 07/2010

- ❑ Idealização do conjunto de peças a ser acoplado ao sistema de deposição de filmes finos já existente.
- ❑ Levantamento sistemático das medidas relevantes para a implantação do conjunto.
- ❑ Desenho de peças mecânicas utilizando os softwares Auto Cad 2008.
- ❑ Fabricação dos OLEDs:
  - Preparação e Limpeza de Substratos .
  - Deposição de Filmes Finos.

### Deposição de filmes finos



Esquema do sistema de deposição de filmes finos Luvax 200



Sistema de deposição de filmes finos Luvax 200

### Projeto do novo suporte porta-amostras.

Inicialmente utilizou-se o software Auto Cad 2008 para o desenho das peças. Entretanto, devido a limitações no processo de fabricação das peças foi necessária a adaptação dos desenhos para o software Rhino 4.0.

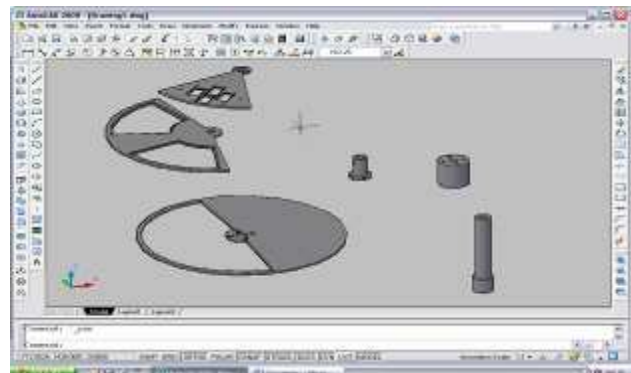


Fig. 6: Imagem do conjunto de peças em Auto Cad 2008.

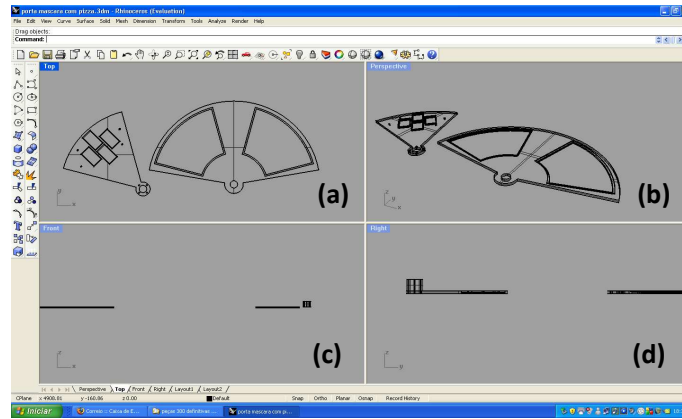


Fig. 7 - Imagem do conjunto de peças em Rhino 4.0. (a) Vista Superior. (b) Vista em perspectiva. (c) Vista lateral direita. (d) Vista lateral esquerda

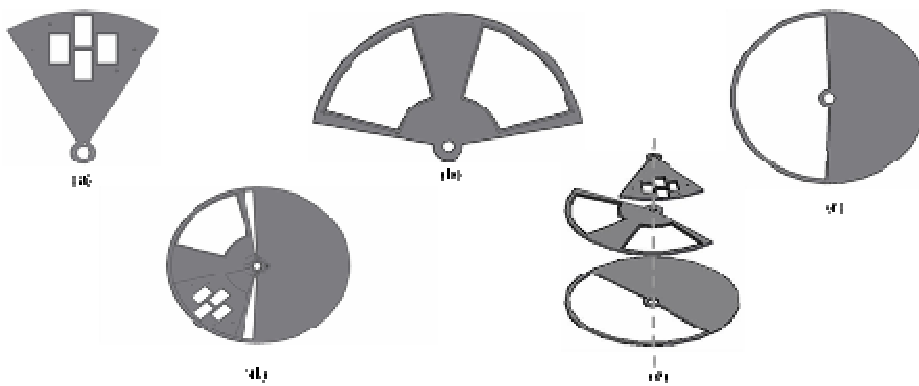


Fig. 8 - Novo conjunto de peças mecânicas a ser utilizado no sistema Univex 300. (a) porta-máscaras. (b) porta-substratos. (c) suporte circular. (d) Vista superior sistema completo. (e) Vista em perspectiva do sistema completo.

### Implementação do novo sistema

No processo de confecção das peças deste conjunto foram utilizadas várias técnicas de ferramentaria, tais como, corte de perfil, usinagem por torno e usinagem por eletroerosão a fio. Abaixo são mostradas algumas fotos ilustrativas do conjunto de peças fabricados e acoplado ao sistema preexistente do equipamento de deposição Univex 300.

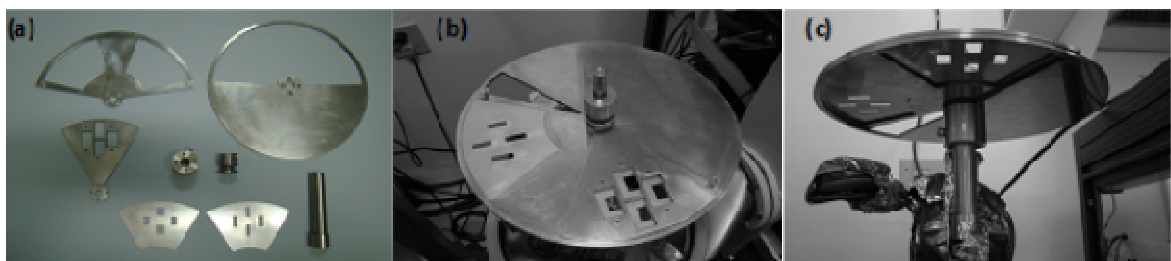


Fig. 9 - (a) Peças do sistema; (b) Vista superior do sistema montado; (c) Vista inferior do sistema montado;

## Discussão

Conforme pode ser visto acima, a principal funcionalidade deste conjunto de peças consiste na possibilidade de realizar uma co-deposição de dois filmes finos sem interromper o vácuo existente, evitando degradação por contato direto com a atmosfera. A co-deposição consiste em depositar dois compostos orgânicos simultaneamente controlando todos os parâmetros necessários, tais como a taxa de deposição e espessura final dos filmes.

Além disso, é interessante ressaltar que o suporte circular possui meia face maciça pois precisamos proteger o porta-substratos em dois momentos: (i) inicialmente enquanto ajustamos a taxa de deposição do composto através da passagem de corrente pelo seu cadinho; (ii) entre a deposição de diferentes compostos, também enquanto ajustamos a taxa de deposição.

## Conclusão

O primeiro período da bolsa de IC foi dedicado ao aprendizado e domínio da técnica de produção de substratos através da fotolitografia, e da aprendizagem da técnica de deposição e de caracterização dos filmes finos. Em seguida foram efetuadas uma série de deposições sistemáticas para o domínio da técnica de deposição em questão.

No segundo período do projeto, foi necessário o desenvolvimento de um novo sistema de peças mecânicas para permitir efetuar deposições multicamada de filmes orgânicos com maior flexibilidade e permitindo um maior controle da qualidade dos dispositivos fabricados assim como a possibilidade de mudar a geometria dos dispositivos. O novo conjunto de peças foi acoplado ao sistema de deposição existente com a finalidade de evitar interrupções no vácuo do sistema possibilitando melhor qualidade e diversidade de geometria dos filmes depositados.

Desta forma, a produção e caracterização de OLEDs a partir de complexos de terras raras e moléculas fosforescentes está sendo efetuada com o crescimento dos filmes finos com diferentes geometrias e também se evitando possível degradação dos dispositivos devido ao contato prematuro com a atmosfera.

## Referências

- [1] - Philip D. Rack, Paul H. Holloway, *Materials Science*, 171-219, 1998.
- [2] - C.W. Tang, S.A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.* 51 (1987) 913.
- [3] - Nemer P. F Junior, “*Caracterização e otimização dos processos de fotolitografia aplicados na fabricação de dispositivos micrométricos MOS e microssistemas*”, 41- 58, 2004.