



**Universidade de
Aveiro**
Ano 2014

Departamento de Física

**João Gabriel
Luís Patrício**

**Desenvolvimento e aplicação de um método de
processamento e caracterização
elétrica, térmica e ótica para OLEDs**



**Universidade de
Aveiro**

Ano 2014

Departamento de Física

**João Gabriel
Luís Patrício**

**Desenvolvimento e aplicação de um método de
processamento e caracterização
elétrica, térmica e ótica para OLEDs**

Dissertação/relatório de estágio apresentado à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Física, realizada sob a orientação científica do Doutor Luis Rino, Professor Auxiliar do Departamento de Física da Universidade de Aveiro, orientação empresarial do Eng. João Gomes do Centro de Nanotecnologia e Materiais Técnicos, Funcionais e Inteligentes e coorientação científica do Doutor Luiz Pereira, Professor Auxiliar do Departamento de Física da Universidade de Aveiro.

À avó Maria José, pela dedicação.

O júri

Presidente

Prof. Doutora Teresa Maria Cabral Monteiro

Professora Associada com Agregação do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

Vogal-Arguente

Prof. Doutor André Paulo de Almeida Whiteman Catarino

Professor Auxiliar do Departamento de Engenharia Têxtil da Universidade do Minho

Vogal-Orientador

Prof. Doutor Luis Miguel Rino Cerveira da Silva

Professor Auxiliar do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

agradecimentos

Gostaria de agradecer ao meu orientador o Professor Luis Rino por me ter acompanhado mais uma vez neste desafio, pela independência e conhecimento transmitido ao longo de todo este projeto. Foi uma honra poder trabalhar consigo! Gostaria de agradecer ao meu orientador empresarial, o Eng. João Gomes pela oportunidade concedida em realizar o meu estágio empresarial no CeNTI e pela independência conferida ao longo de todo este projeto. Gostaria também de agradecer ao meu coorientador o Professor Luiz Pereira, pela transmissão de conhecimento e por me iniciar na área dos OLEDs, depositando comigo os primeiros dispositivos na Universidade de Aveiro.

Gostaria de agradecer de um modo especial aos funcionários do Departamento de Física nomeadamente ao Sr. Júlio, Sr. Januário, Sr. Reis e de um modo particular ao Sr. Ivo e Sr. Miguel das oficinas do Departamento de Física, pela transmissão de conhecimento e apoio dado ao longo da construção da mesa XY.

Gostaria também de expressar a minha gratidão a todos os funcionários do CeNTI e de um modo particular às pessoas que tão bem me receberam e integraram nomeadamente, ao Paulo Abreu (pela inspiração!) - Filipe, Rafael e Miguel (pela amizade!) - André, António, João e Zé Nando (por serem incansáveis no apoio a este projeto), a todos eles o meu muito obrigado.

Gostaria também de deixar o meu agradecimento à Professora Rute André e a Nabiha Sedrine, por tornarem as medidas e análise dos dados de elipsometria possíveis.

Aos meus amigos de Aveiro e do antigamente, um grande bem-haja a todos!

Por último gostaria de agradecer aos meus pais pelo apoio incondicional e pela educação/formação dada, aos dois o meu maior obrigado!

palavras-chave

OLED, Fotolitografia, Caracterização, Autómato

resumo

O presente trabalho foi desenvolvido no âmbito de um projeto empresarial, numa parceria entre a Universidade de Aveiro e o Centro de Nanotecnologia e Materiais Técnicos, Funcionais e Inteligentes, tendo como principais objetivos o desenvolvimento de um sistema integrado de caracterização (SIC) e o processamento de OLEDs com uma área ativa de 18x18 mm. O programa que rege o funcionamento do SIC foi desenvolvido em plataforma *Matlab* e *Arduino IDE*, permitindo deste modo a caracterização elétrica, térmica e ótica dos dispositivos após processamento. Para o desenvolvimento do SIC foi necessário o cumprimento de um conjunto de requisitos, nomeadamente: compatibilidade com o funcionamento numa caixa de luvas em atmosfera de nitrogénio; capacidade de suporte de um substrato com dimensões de 150x150 mm (incluindo uma fácil adaptabilidade de outros suportes para substratos de dimensões inferiores às testadas); garantir um movimento em *xx* e *yy* com uma amplitude máxima semelhante às dimensões do substrato testado; garantir a reprodutibilidade e precisão no posicionamento do substrato na ordem das décimas de milímetro (permitindo um alinhamento rigoroso entre a área de deteção dos equipamentos e a área ativa do OLED); permitir as ligações elétricas e controlo individual dos OLEDs da matriz. Para a padronização dos ânodos de óxido de índio-estanho (ITO) dos dispositivos desenvolveu-se um processo de fotolitografia de baixo custo de implementação, procedendo-se à sua caracterização por análises de microscopia de força atómica (AFM) e espectroscopia de transmissão. Desenhou-se as máscaras utilizadas para a evaporação térmica das camadas funcionais dos dispositivos, projetando-se uma matriz composta por doze OLEDs. Procedeu-se à calibração do equipamento de evaporação térmica, determinando-se os parâmetros de *tooling factor* dos materiais orgânicos evaporados por análises realizadas de AFM e elipsometria. Executou-se o teste do SIC desenvolvido pela caracterização dos OLEDs e quantificação de um conjunto de parâmetros nomeadamente, densidade de corrente máxima, tensão de arranque, temperatura máxima e mínima de funcionamento, luminância máxima, eficiência elétrica máxima, máximo comprimento de onda de emissão, coordenadas de cor e tempo de vida dos dispositivos. Por último são apresentadas sugestões de melhoramento para o processamento de OLEDs e do SIC desenvolvido.

keywords

OLED, Photolithography, Characterization, Automaton

abstract

The present work was developed in a partnership between University of Aveiro and Centre for Nanotechnology and Smart Materials, having the main goals of develop an integrated characterization system (ICS) and processing 18x18 mm active area OLEDs. The software created to control the ICS was developed with Matlab and Arduino IDE platforms, to perform electrical, thermal and optical characterization of the devices. The ICS development had to fulfill a set of requirements: work compatibility inside a nitrogen atmosphere glove box, capability to support a 150x150 mm substrate (including an easy adaptability to other substrate supports, with small dimension compared to the tested one); ensure a xx and yy movement with the same amplitude as the substrate dimensions used; ensure reproducibility and precision on the 10th of millimeter (to establish a strict alignment between the equipment's detection area an OLED's active area); allow electrical connection and individual control of the OLEDs at the matrix. In order to create the ITO devices anode, we develop a low cost photolithography procedure and characterize it by AFM and transmission spectroscopy. We draw the masks used at thermal evaporation of the OLED's functional layers, projecting a twelve matrix OLEDs. We execute the thermal evaporation system calibration, determining the organic materials tooling factor parameters, by AFM and ellipsometry measurements. We tested de ICS developed, by OLEDs characterization, quantifying the maximum current density, built-in voltage, maximum and minimum work temperatures, maximum luminance, maximum electric efficiency, maximum wavelength emission, color coordinates and lifetime of the devices. At last we present a set of suggestions to improve de OLED processing and ICS operation.

Índice

I. Lista de acrónimos	I
II. Lista de figuras.....	III
III. Lista de tabelas	V
1. Introdução	1
1.1. Motivação.....	1
1.2. Objetivos e estrutura	2
2. Revisão do estado da arte	3
2.1. Díodo orgânico emissor de luz (OLED)	3
2.1.1. Semicondutores orgânicos	3
2.1.2. Configuração de um OLED	5
2.1.3. Geração de luz num OLED	7
2.2. Fenómenos de degradação em OLEDs	9
2.2.1. Pontos negros	9
2.2.2. Curto-circuito	10
2.2.3. Pontos quentes	10
2.2.4. Falha abrupta	10
2.2.5. Degradação intrínseca.....	11
2.3. Consequência do aumento da área ativa	11
2.3.1. Heterogeneidade da emissão	11
2.3.2. Redução da eficiência luminosa.....	12
2.3.3. Geração de calor	12
3. Desenvolvimento de um SIC elétrica, térmica e ótica de matrizes de OLEDs	13
3.1. Sistemas integrados de caracterização	13
3.2. Sistema mecânico	14
3.2.1. Mesa XY	14
3.3. Sistema elétrico	15
3.3.1. Microcontrolador <i>Arduino</i>	15
3.3.2. Controlador de potência <i>EasyDriver</i>	16
3.3.3. Registo de deslocamento	16
3.3.4. Micro interruptor	17
3.3.5. MOSFET	18
3.3.6. Motor de passo	19
3.4. Programação do sistema integrado de caracterização	21

4. Desenvolvimento de uma técnica de padronização do ânodo de OLEDs	25
4.1. Processo de fotolitografia	25
4.2. Caracterização do processo de fotolitografia.....	28
5. Ensaio de processamento e caracterização de matrizes de OLEDs.....	33
5.1. Calibração do equipamento de evaporação térmica	33
5.2. Desenho das máscaras para evaporação térmica.....	35
5.3. Teste do SIC pela quantificação das propriedades elétricas, térmicas e óticas dos OLEDs	36
5.3.1. Caracterização elétrica	37
5.3.2. Caracterização térmica.....	40
5.3.3. Caracterização ótica	43
5.3.4. Caracterização de longa duração	46
6. Conclusão	48
6.1. Sugestões de melhoramento para o processamento de OLEDs.....	48
6.2. Sugestões de melhoramento do sistema integrado de caracterização	49
7. Bibliografia.....	49

I. Lista de acrónimos

ABS - Acrilonitrila Butadieno Estireno (do inglês *Acrylonitrile Butadiene Styrene*)

AFM - Microscopia de Força Atômica (do inglês *Atomic Force Microscopy*)

Alq₃ - Tri(8-hidroxiquinolina) de alumínio

c.d.o. - Comprimento de Onda

CeNTI - Centro de Nanotecnologia e Materiais Técnicos, Funcionais e Inteligentes

COM - Comum (do inglês *Common*)

DS - *Serial Data Input*

EBL - Camada Bloqueadora de Eletrões (do inglês *Electron Blocking Layer*)

EL - Eletroluminescência

EML - Camada Emissora (do inglês *Emissive Layer*)

ETL - Camada Transportadora de Eletrões (do inglês *Electron Transport Layer*)

GUI - Interface Gráfica do Utilizador (do inglês *Graphical User Interface*)

HBL - Camada Bloqueadora de Buracos (do inglês *Hole Blocking Layer*)

HOMO - Orbital Molecular de Maior Energia Ocupada (do inglês *Highest Occupied Molecular Orbital*)

HTL - Camada Transportadora de Buracos (do inglês *Hole Transport Layer*)

IDE - Ambiente de Desenvolvimento Integrado (do inglês *Integrated Development Environment*)

ITO - Óxido de Índio-Estanho (do inglês *Indium Tin Oxide*)

LED - Díodo Emissor de Luz (do inglês *Light Emitting Diode*)

LUMO - Orbital Molecular de Menor Energia Desocupada (do inglês *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*)

MOSFET - Transístor de Efeito de Campo Metal Óxido-Semicondutor (do inglês *Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor*)

NC - Normalmente Fechado (do inglês *Normally Closed*)

NO - Normalmente Aberto (do inglês *Normally Open*)

NPB - N, N'-bi(1-naphtil)-N, N'-difenil-1,1'-bifenil-4,4'-diamina

OLED - Díodo Orgânico Emissor de Luz (do inglês *Organic Light Emitting Diode*)

PEDOT:PSS - Poli(3,4-etilenodioxitiofeno)-poliestirenosulfonato

PET - Politereftalato de etileno

PR - Resina Fotossensível (do inglês *Photoresist*)

R_{rms} - Rugosidade (do inglês *Roughness Root Mean Squared*)

SHCP - *Shift Register Clock Input*

SIC - Sistema Integrado de Caracterização

STCP - *Storage Register Clock Input*

TF - *Tooling Factor* (ao longo do texto optou-se pela utilização da palavra original em inglês)

US - Ultrassons

UV - Ultravioleta

II. Lista de figuras

Figura 1 - Esquema das ligações σ e π formadas entre as diferentes orbitais de um anel benzénico. Baseado em [9].	4
Figura 2 - Esquema da nuvem de eletrões deslocalizados formada num anel benzénico. Baseado em [9].	4
Figura 3 - Esquema da estrutura de um OLED diretamente polarizado com uma EML dedicada. Baseado em [11].	5
Figura 4 - Esquema da estrutura química do semiconductor orgânico Alq ₃ , utilizado como ETL e EML [11].	7
Figura 5 - Esquema da estrutura química do semiconductor orgânico NPB, utilizado como HTL [11].	7
Figura 6 - Esquema do diagrama de bandas de energia, onde é apresentado o processo físico de funcionamento do OLED desenvolvido neste projeto. Baseado em [17].	8
Figura 7 - Esquemas da formação de pontos negros, pela perda de contacto entre a interface cátodo/camada orgânica, através da formação de hidrogénio (à esquerda) e exposição a ambientes ricos em oxigénio (à direita). Baseado em [19].	9
Figura 8 - Fotografia do SIC M6100 OLED I-V-L Test System da McScience [28].	14
Figura 9 - Fotografia do SIC desenvolvido instalado no interior de uma caixa de luva em atmosfera de nitrogénio, onde se identifica a mesa XY (a), câmara térmica (b), medidor de luminância (c) e respetiva câmara acoplada (d).	14
Figura 10 - Fotografia do microcontrolador Arduino Uno R2 utilizado no desenvolvimento do SIC [32].	16
Figura 11 - Fotografia do controlador de potência EasyDriver versão v.4.4 utilizado no controlo dos motores de passo [33].	16
Figura 12 - Esquema representativo da alocação do estado lógico 1 no segundo bit de um registo de deslocamento. Baseado em [35].	17
Figura 13 - Esquema do circuito elétrico desenvolvido para o controlo do SIC. No bloco a vermelho encontra-se ainda representado o divisor de tensão utilizado para alimentar uma ventoinha implementada na caixa do circuito elétrico, com o objetivo de arrefecer os componentes elétricos durante o seu funcionamento.	20
Figura 14 - Esquema do pseudocódigo desenvolvido em Matlab e Arduino IDE para a programação do SIC.	22
Figura 15 - Imagem do GUI desenvolvido em Matlab para o controlo dos equipamentos envolvidos na caracterização dos OLEDs.	23
Figura 16 - Esquema do processo de fotolitografia utilizado na padronização do filme de ITO. Baseado em [39].	26
Figura 17 - Fotografia da câmara escura construída para a manipulação do PR.	26
Figura 18 - Fotografia da máscara com o padrão a transpor para o filme de PR com seis miras para o alinhamento da máscara com o substrato.	26
Figura 19 - Gráfico do espectro de emissão das lâmpadas de mercúrio com as linhas i, h e g utilizadas na exposição do PR.	26
Figura 20 - Fotografias do substrato de vidro revestido com ITO nos vários estágios do processo de fotolitografia nomeadamente, cozimento após exposição (à esquerda), revelação (ao centro) e remoção do padrão de PR (à direita).	27

Figura 21 - Imagens do perfil das amostras analisadas por AFM onde se observam as zonas decapadas (a rosa), zonas não decapadas (a verde) e a fronteira entre estas (a amarelo).	31
Figura 22 - Gráfico dos espectros de transmitância das amostras A, B e padrão de ITO, evidenciando-se a zona referente à absorção do ITO (200 a 350 nm).	32
Figura 23 - Imagem do perfil da amostra NPB#A analisada por AFM com zona de filme depositado (à esquerda), substrato (à direita) e as zonas consideradas para o calculado da espessura do filme (a rosa).	34
Figura 24 - Desenhos das máscaras utilizadas para a evaporação térmica dos materiais orgânicos (à esquerda), alumínio (ao centro) e a sobreposição das máscaras incluindo o padrão de ITO (à direita), onde se apresentam as áreas de deposição dos materiais orgânicos (a verde), de alumínio (a vermelho) e o padrão de ITO (a azul) para um OLED.....	35
Figura 25 - Esquema da configuração dos dispositivos no substrato de 150x150 mm (em proporção).....	36
Figura 26 - Gráficos de densidade de corrente em função da tensão aplicada para o primeiro ciclo de caracterização da matriz#1, onde se destacam os OLEDs que apresentaram um melhor desempenho nomeadamente, OLED#3 (a azul), OLED#5 (a verde) e OLED#12 (a laranja).	37
Figura 27 - Gráficos de densidade de corrente em função da tensão aplicada para o primeiro ciclo de caracterização da matriz#2, onde se destacam os OLEDs que apresentaram um melhor desempenho nomeadamente, OLED#2 (a vermelho), OLED#4 (a azul) e OLED#12 (a magenta).	38
Figura 28 - Esquema da configuração dos dispositivos na matriz#1 (à esquerda) e matriz#2 (à direita), para o ciclo de caracterização onde se verificou a falha dos OLEDs (a vermelho) e onde esta não ocorreu (a verde).	38
Figura 29 - Gráficos da tensão de arranque em função do tempo de ensaio e ciclo de caracterização com as respetivas barras de erro e linhas guia (traço contínuo), para a matriz#1 (à esquerda) e matriz#2 (à direita). A incerteza associada à medição é de 0,5 V.	39
Figura 30 - Gráficos da densidade de corrente máxima em função do tempo de ensaio e ciclo de caracterização com as respetivas linhas guia (traço contínuo), para a matriz#1 (à esquerda) e matriz#2 (à direita).	40
Figura 31 - Imagens térmicas da evolução da temperatura de funcionamento para os dispositivos da matriz#1 em função da tensão aplicada no primeiro ciclo de caracterização. No canto superior direito apresenta-se o esquema das fronteiras dos materiais orgânicos (a verde), alumínio (a vermelho) e ITO (a azul), semelhante ao apresentado nas imagens.....	41
Figura 32 - Imagens térmicas da evolução da temperatura de funcionamento para os dispositivos da matriz#1 em função do tempo de ensaio e ciclo de caracterização, quando aplicada uma tensão de 13 V. No canto superior direito apresenta-se o esquema das fronteiras dos materiais orgânicos (a verde), alumínio (a vermelho) e ITO (a azul), semelhante ao apresentado nas imagens.	42
Figura 33 - Gráficos das temperaturas de funcionamento máxima e mínima em função do tempo de ensaio e ciclo de caracterização com as respetivas barras de erro, para os dispositivos considerados na matriz#1.	43
Figura 34 - Gráficos de luminância máxima em função do tempo de ensaio e ciclo de caracterização com as respetivas linhas guia (traço contínuo), para os dispositivos considerados na matriz#2.	44
Figura 35 - Gráficos de eficiência elétrica máxima em função do tempo de ensaio e ciclo de caracterização com as respetivas linhas guia (traço contínuo), para os dispositivos considerados na matriz#2.	44

Figura 36 - Gráficos de tensão para a eficiência elétrica máxima em função do tempo de ensaio e ciclo de caracterização com as respectivas linhas guia (traço contínuo), para os dispositivos considerados na matriz#2.	44
Figura 37 - Gráficos dos espectros de EL para as tensões testadas de 0 a 15 V, dos dispositivos considerados na matriz#1 (linha superior) e matriz#2 (linha inferior).	45
Figura 38 - Gráficos das coordenadas de cor em função do tempo de ensaio e ciclo de caracterização, para os dispositivos considerados na matriz#1 (à esquerda) e matriz#2 (à direita), quando aplicada uma tensão de 13 V.	45
Figura 39 - Imagem do diagrama de cromaticidade com a coordenada de cor média para os dispositivos considerados na matriz #1 e matriz#2.	46
Figura 40 - Gráfico da densidade de corrente em função do tempo de ensaio para o OLED#10 da matriz#1 e respectivos valores selecionados, com o valor de densidade de corrente para o qual ocorre a falha do dispositivo assinalado pela seta.	46
Figura 41 - Gráfico das temperaturas de funcionamento máxima e mínima em função do tempo de ensaio, para o OLED#10 da matriz#1.	46
Figura 42 - Imagens térmicas da evolução da temperatura de funcionamento para o OLED#10 da matriz#1 em função do tempo de ensaio.	47
Figura 43 - Gráfico dos espectros de EL ao longo do tempo de ensaio, para o OLED#10 da matriz#1.	48
Figura 44 - Gráfico das coordenadas de cor em função do tempo de ensaio, para o OLED#10 da matriz#1.	48

III. Lista de tabelas

Tabela 1 - Propriedades de maior relevância dos semicondutores orgânicos utilizados.	7
Tabela 2 - Parâmetros das amostras A a D obtidas pela análise de AFM e respectivas incertezas associadas.	31
Tabela 3 - Parâmetros utilizados na evaporação térmica das amostras para determinação do TF.	34
Tabela 4 - Parâmetros das amostras obtidas pela análise de AFM e elipsometria, com as respectivas incertezas associadas.	34
Tabela 5 - Parâmetros utilizados na evaporação térmica das matrizes #1 e #2.	36

1. Introdução

1.1. Motivação

Com o aumento do consumo energético mundial torna-se imperativo a adoção de sistemas de iluminação, que promovam uma utilização mais eficiente dos recursos energéticos. Estima-se que os atuais sistemas de iluminação baseados em lâmpadas de filamento de tungstênio e fluorescentes utilizem cerca de 33% da totalidade da energia elétrica produzida. Estes sistemas apresentam uma baixa eficiência energética, reduzido tempo de vida (na ordem das 1000 h) e ecologicamente inviáveis, podendo apresentar compostos de mercúrio na sua constituição [1].

Desde 1960 que a comunidade científica apresenta interesse pela área dos díodos orgânicos emissores de luz (OLED), contudo o despontar deste tema ocorreu após a publicação realizada por *Tang e Van Slyke* em 1987, com o desenvolvimento de um dispositivo baseado em pequenas moléculas [2]. Atualmente, de entre as empresas envolvidas na produção de OLEDs destacam-se a *NEC*, que apresenta eficiências luminosas de 156 lm.W^{-1} para dispositivos com uma área ativa de $2 \times 2 \text{ mm}$. Para dispositivos de grande área ($150 \times 150 \text{ mm}$) a *Konica Minolta* apresenta dispositivos com eficiências luminosas de 131 lm.W^{-1} [3]. A tecnologia OLED apresenta ainda características que a diferencia das restantes existentes no mercado nomeadamente, a versatilidade da utilização de superfícies flexíveis e rígidas onde os dispositivos podem ser produzidos (vidro, plástico, cerâmico, metal, entre outros). Tratando-se o OLED de uma superfície emissora de luz este pode operar a menores intensidades luminosas pelo aumento da sua área ativa, sem alteração do fluxo luminoso, promovendo o funcionamento do dispositivo a baixas tensões com diminuição da geração de calor [4].

É esperado que a tecnologia OLED, conjuntamente com tecnologia dos díodos emissores de luz inorgânicos (LED) conduza à alteração do paradigma de iluminação atual, promovendo a utilização de sistemas de iluminação mais eficientes e ecológicos. Prevê-se uma lenta penetração no mercado para esta tecnologia, sendo primeiramente alcançados nichos de mercado específicos onde as características diferenciadoras dos OLEDs são mais valorizadas. Para que esta tecnologia alcance os segmentos de mercado de sistemas de iluminação, é necessária a sua presença em vários nichos de mercado, iniciando a produção em massa e diminuindo o custo de produção. Algumas previsões apontam o ano de 2014 para o início da produção em massa de OLEDs, com a utilização de substratos de grandes dimensões e otimização dos processos de produção, prevendo que em 2020 os sistemas de iluminação OLED detenham uma fatia de 70% da globalidade deste mercado, com um volume de negócio estimado em 1,7 mil milhões de dólares [5].

1.2. Objetivos e estrutura

O presente trabalho encontra-se inserido num projeto empresarial com o Centro de Nanotecnologia e Materiais Técnicos, Funcionais e Inteligentes (CeNTI) onde se pretende desenvolver OLEDs com uma área ativa de 18x18 mm para aplicações decorativas, onde se inclui a sua conceção, processamento e caracterização. Os objetivos que se pretendem atingir neste estágio empresarial são 1) o desenvolvimento e otimização de um método de processamento de substratos por fotolitografia e 2) a conceção, desenvolvimento, instalação e teste de um sistema integrado de caracterização (SIC), elétrica, térmica e ótica dos OLEDs produzidos.

Após a apresentação neste capítulo da motivação para o projeto desenvolvido e a evolução de mercado prevista para estes dispositivos, será apresentado no capítulo 2 a revisão do estado da arte, com a discussão dos princípios físicos relativos ao transporte de portadores de carga em semicondutores orgânicos, apresentação da configuração de maior relevância para o processamento dos dispositivos, evidenciando-se as propriedades exigidas para cada uma das camadas funcionais do OLED. Neste capítulo serão ainda apresentados os mecanismos que regem o fenómeno de geração de luz, fenómenos de degradação e consequências do aumento da área ativa inerentes a estes dispositivos.

Seguidamente será exposta a componente de índole experimental, onde no capítulo 3 será apresentado o SIC desenvolvido para a caracterização dos dispositivos, pela realização de medidas elétricas, térmicas e óticas. Serão apresentados SICs existentes no mercado e as vantagens e desvantagens da sua utilização relativamente ao equipamento desenvolvido. Será também abordado todo o sistema mecânico e elétrico utilizado no desenvolvimento deste equipamento. Por último será apresentado o pseudocódigo do programa desenvolvido na plataforma *Matlab* e *Arduino IDE* (Ambiente de Desenvolvimento Integrado) no qual assenta todo o funcionamento do SIC. No capítulo 4 será abordado o processo de fotolitografia desenvolvido para a padronização do filme de óxido de índio-estanho (ITO) que forma o ânodo dos OLEDs. Posteriormente será discutida a caracterização deste processo, atendendo às análises realizadas por microscopia de força atómica (AFM) e espectroscopia de transmissão. No capítulo 5 serão apresentados os parâmetros de *tooling factor* (TF) calculados para o processo de evaporação térmica dos semicondutores orgânicos utilizados, com base nas análises de AFM e elipsometria efetuadas, o desenho das máscaras utilizadas e a discussão dos dados experimentais obtidos na caracterização dos OLEDs. Por último, no capítulo 6 será apresentada uma síntese conclusiva do trabalho realizado com um conjunto de sugestões de implementação futura, tendo como objetivo a melhoria do processo de padronização do ânodo, aumento do desempenho dos OLEDs desenvolvidos e funcionamento do SIC.

2. Revisão do estado da arte

Seguidamente serão discutidos os fundamentos teóricos do transporte de portadores de carga em meio molecular. Será apresentada uma configuração para o desenvolvimento de um dispositivo OLED, com a discussão das propriedades que cada camada funcional deverá apresentar. Posteriormente serão discutidos os fenômenos físicos que regem o funcionamento do dispositivo, desde a injeção de portadores de carga à geração de luz. Por último serão analisados os fenômenos de degradação em OLEDs e discutidos os procedimentos a adotar para os minimizar.

2.1. Díodo orgânico emissor de luz (OLED)

2.1.1. Semicondutores orgânicos

Os materiais orgânicos podem ser classificados como pequenas moléculas (oligómeros) e grandes moléculas (polímeros). A distinção entre estes dois grupos baseia-se no número de unidades repetidas (do inglês *mers*) que estes materiais orgânicos apresentam. Uma molécula que apresente poucas unidades repetidas (abaixo da centena) é considerada uma pequena molécula, por oposição a uma molécula que apresente um número elevado de unidades repetidas (acima da centena) sendo considerada uma grande molécula [6].

Tratando-se de materiais orgânicos são fundamentalmente compostos por átomos de carbono (C_6), cuja configuração eletrónica para o estado fundamental é dada por $1s^2 2s^2 2p^2$. As propriedades semicondutoras dos materiais orgânicos provêm dos átomos de carbono que integram a sua estrutura molecular, mais concretamente da sobreposição entre as orbitais atómicas do carbono presentes nos anéis benzénicos. A sobreposição de orbitais atómicas designa-se por hibridização. A hibridização confere uma maior estabilidade à estrutura molecular do material orgânico, tornando possível a obtenção de novas orbitais, ditas híbridas nomeadamente, sp^3 , sp^2 e sp , para o exemplo particular do carbono [7].

Para os semicondutores orgânicos a hibridização de maior importância é a sp^2 [7, 8]. Esta hibridização é formada pela sobreposição entre uma orbital $2s$ e duas orbitais $2p$, que combinadas formam três orbitais híbridas sp^2 . Cada uma das três orbitais híbridas sp^2 forma uma ligação σ (ligação covalente simples) com os átomos vizinhos. Estas ligações encontram-se fortemente localizadas, com a particularidade de serem coplanares e formando um ângulo de 120° entre si. Como é apresentado na figura 1 e relativamente à orbital $2p$ que não sofre hibridização, esta encontra-se posicionada perpendicularmente ao plano das três orbitais hibridizadas sp^2 . No caso de existir uma sobreposição de duas orbitais $2p$ não hibridizadas entre átomos vizinhos, para além da ligação σ é ainda formada uma ligação π [7, 8]. A combinação entre uma ligação σ e π entre dois átomos de carbono vizinhos forma uma ligação covalente dupla. A zona de sobreposição

(zona de maior densidade de carga) da ligação π estará localizada acima e abaixo do plano formado pelas ligações σ . Com o aumento do número de átomos de carbono (proporcionado pelo número de anéis benzênicos presentes nos semicondutores orgânicos [6]) o de número de orbitais híbridas também aumenta, formando-se um sistema com a capacidade de alterar as suas ligações covalentes entre simples e duplas, permitindo que elétrons deslocalizados (elétrons que não pertencem a orbitais híbridas) sejam partilhados. Como é apresentado na figura 2 a partilha de elétrons forma uma nuvem de elétrons deslocalizados, tornando possível que estes se movam livremente por toda a molécula [7].

Ainda no caso de interesse do átomo de carbono, a sobreposição entre orbitais $2p$ origina novos tipos de orbitais com diferentes energias nomeadamente, orbitais moleculares ligantes π e antiligantes π^* . É de notar que as orbitais moleculares π e π^* , são de menor e maior energia, respetivamente, quando comparadas às orbitais atômicas que lhes deram origem. As energias das orbitais moleculares encontram-se dependentes da sobreposição das orbitais atômicas iniciais. Quanto maior a sobreposição entre orbitais atômicas, maior a diferença de energias entre orbitais moleculares [7].

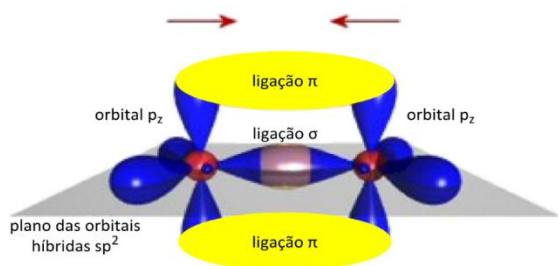


Figura 1 - Esquema das ligações σ e π formadas entre as diferentes orbitais de um anel benzênico. Baseado em [9].

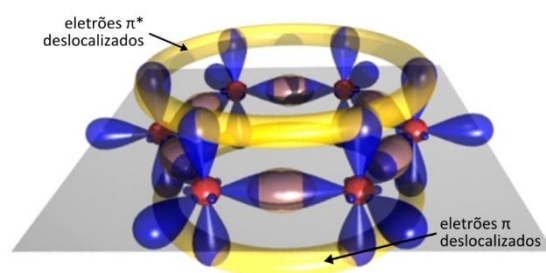


Figura 2 - Esquema da nuvem de elétrons deslocalizados formada num anel benzênico. Baseado em [9].

Neste caso em particular as orbitais $2p$ apenas possuem um elétron e atendendo ao princípio de exclusão de *Pauli*, no estado fundamental apenas a orbital molecular ligante π estará ocupada, enquanto a orbital molecular antiligante π^* estará desocupada. O aumento do número de átomos de carbono permitirá o aparecimento de mais orbitais moleculares ligantes e antiligantes, com diferentes energias. Nestes casos e considerando a temperatura do sistema a 0 K, a orbital molecular de maior energia que ainda contém elétrons é designada por HOMO, enquanto a orbital molecular de menor energia que não contém qualquer elétron é designada por LUMO. Estas orbitais moleculares encontram-se separadas por um hiato de energia, E_h , que de um modo geral determina o comprimento de onda de emissão do semiconductor [8]. Os semicondutores orgânicos podem apresentar hiatos de energia compreendidos entre 2 a 5 eV [7].

2.1.2. Configuração de um OLED

Os dispositivos OLED fabricados com base em pequenas moléculas podem ser formados por uma única ou múltiplas camadas orgânicas [10]. Na figura 3 apresenta-se a estrutura de um OLED de três camadas orgânicas [11]. Esta estrutura consiste num ânodo transparente de ITO depositado num substrato rígido ou flexível [10], camadas orgânicas com a capacidade de transportar buracos (HTL) e eletrões (ETL), uma camada emissora (EML) e um cátodo metálico. Aquando do funcionamento do OLED, a HTL apresenta a capacidade de transportar os buracos injetados do ITO até à interface HTL/EML. Por outro lado a ETL transporta os eletrões injetados do cátodo até à interface ETL/EML. Nas respetivas interfaces ocorre a atração dos portadores de carga por interação de *Coulomb*, promovendo a sua recombinação na EML com emissão de fotões. De um modo geral a recombinação dos portadores de carga ocorre numa camada emissora dedicada, a EML. Contudo na inexistência desta camada dedicada e devido às características dos semicondutores orgânicos utilizados (mobilidade dos portadores de carga, afinidade eletrónica, entre outros), a recombinação dos portadores de carga pode ocorrer na ETL ou na HTL. Quando este fenómeno ocorre, as ETL ou HTL comportam-se como EML [12].

Como referido inicialmente podem ser adotadas estruturas multicamadas com o objetivo de melhorar o desempenho e durabilidade do dispositivo, reduzindo a barreira de potencial entre o ânodo/HTL e o cátodo/ETL utilizando uma camada tampão (do inglês *buffer layer*), bloqueando a passagem de portadores de carga utilizando camadas bloqueadoras de buracos (HBL) e camadas bloqueadoras de eletrões (EBL), controlando a posição da EML [8, 12, 13]. Contudo, o aumento do número de camadas aumenta a complexidade da produção do dispositivo, originando o aumento do custo de produção e dificultando uma possível aplicação comercial de baixo custo.

Na produção de dispositivos OLED, o material que constitui o ânodo deverá apresentar a maior condutividade elétrica possível sem colocar em causa a transmitância à luz gerada pelo dispositivo. É portanto esperado que exista um compromisso entre a condutividade do ânodo e a sua transmitância. Outras propriedades relevantes para um ânodo é uma elevada função de trabalho (> 4,1 eV) promovendo uma injeção de buracos eficiente, boa qualidade do filme formado

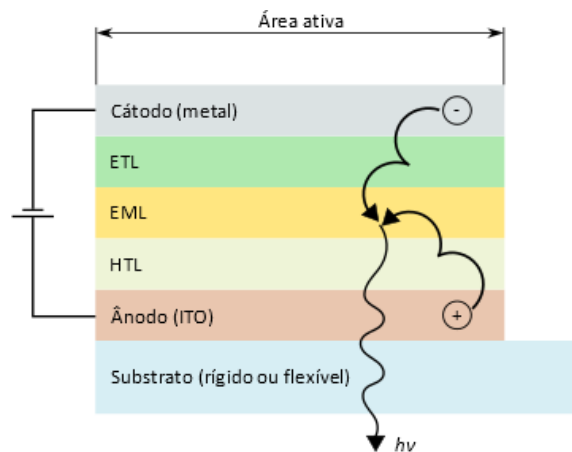


Figura 3 - Esquema da estrutura de um OLED diretamente polarizado com uma EML dedicada. Baseado em [11].

(estabilidade térmica e química, uniformidade da deposição, baixa rugosidade, entre outros) assegurando a adesão das camadas orgânicas e a facilidade de padronização [6, 13]. Atualmente o ITO apresenta-se como a alternativa mais viável para formar o ânodo de um dispositivo OLED, apresentando elevadas transmitâncias (85% a 95%) na região do visível. Contudo este material ainda apresenta uma apreciável resistividade ($\sim 2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$), rugosidade da superfície relativamente elevada ($\sim 2 \text{ nm}$) e superfície quimicamente reativa (podendo originar a migração de íons metálicos para as camadas que formam o dispositivo), bem como uma função de trabalho que se encontra próxima dos limites aceitáveis (4,5 a 4,8 eV) dificultando a injeção de buracos em alguns semicondutores orgânicos. Contudo o ITO é bastante sensível a processos de limpeza (ozono e plasma) que poderão contribuir para o aumento da sua função de trabalho [6, 13]. Com base nas propriedades apresentadas utilizaram-se substratos de vidro depositados com ITO, para formar o ânodo dos dispositivos OLED desenvolvidos neste projeto.

De igual modo o semicondutor orgânico que forma a ETL deverá apresentar um conjunto de propriedades que tornem viável a sua utilização, sendo de destacar uma elevada afinidade eletrónica ($> 3,2 \text{ eV}$) de modo a aproximar-se da função de trabalho do cátodo, reduzindo a barreira de potencial entre o cátodo e a EML [13]. Uma mobilidade de eletrões de pelo menos $10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, que não se verificando resulta na perda de eficiência do dispositivo, favorecendo a entrada de buracos na ETL que ultrapassaram a EML sem se recombinar, resultando na interação destes com a ETL e provocando a sua oxidação, degradando-a [6]. De um modo geral os materiais orgânicos candidatos a ETL deverão apresentar uma temperatura vítrea superior a $120 \text{ }^\circ\text{C}$, assegurando a estrutura amorfa da camada orgânica durante o funcionamento do dispositivo [6], estabilidade perante um campo elétrico aplicado, resultando num aumento do tempo de vida do OLED [13] e correspondência com a energia do hiato da EML prevenindo a absorção de fotões e maximizando a eficiência do dispositivo. Por último, o processamento do semicondutor orgânico que forma a ETL deverá gerar um filme uniforme e de boa qualidade, apresentando estabilidade química e morfológica nas interfaces [6]. Neste projeto o semicondutor orgânico utilizado como ETL foi o Alq_3 , com a estrutura química apresentada na figura 4.

O semicondutor orgânico que forma a HTL deverá apresentar uma mobilidade de buracos compreendida entre 10^{-7} a $10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [10], admitir um valor de energia para a HOMO compreendida entre a função de trabalho do ânodo e a energia da HOMO da EML [13], e apresentar uma baixa energia para a LUMO, bloqueando os eletrões provenientes da EML que contribuem para a degradação do dispositivo [13]. Neste projeto o semicondutor orgânico utilizado como HTL foi o NPB, com a estrutura química apresentada na figura 5.

Relativamente ao cátodo e contrariamente à restrição imposta no ânodo, este poderá não apresentar transparência à radiação emitida pelo dispositivo, permitindo que um maior número de materiais seja utilizado [6]. De um modo geral o cátodo deverá apresentar uma elevada condutividade elétrica, boa adesão com a camada orgânica onde será depositado e uma baixa função de trabalho, promovendo a injeção de eletrões para a ETL [6, 13]. Os materiais usualmente utilizados para formar o cátodo são metais ou ligas metálicas. Neste projeto o material utilizado para formar o cátodo dos dispositivos OLED foi o alumínio (Al).

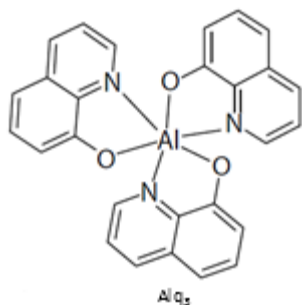


Figura 4 - Esquema da estrutura química do semiconductor orgânico Alq₃, utilizado como ETL e EML [11].

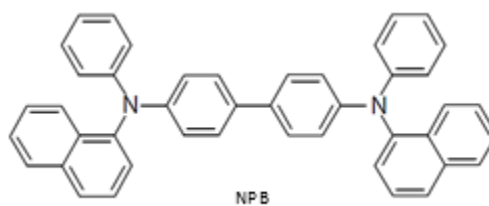


Figura 5 - Esquema da estrutura química do semiconductor orgânico NPB, utilizado como HTL [11].

Na tabela 1 apresenta-se as propriedades de maior relevância dos semicondutores orgânicos utilizados para o desenvolvimento dos dispositivos OLED no âmbito deste projeto.

Tabela 1 - Propriedades de maior relevância dos semicondutores orgânicos utilizados.

	Alq ₃	NPB	Referências
Temperatura vítrea (°C)	> 170	95	
Mobilidade de buracos (cm².V⁻¹.s⁻¹)	2x10 ⁻⁸	3x10 ⁻⁴	[14]
Mobilidade de eletrões (cm².V⁻¹.s⁻¹)	1,4x10 ⁻⁶	---	
Energia da LUMO (eV)	3,1-3,2	2,4	
Energia da HOMO (eV)	5,7-5,9	5,5	[14-16]

2.1.3. Geração de luz num OLED

A geração de luz num OLED é obtida por eletroluminescência (EL), ou seja, por aplicação de uma diferença de potencial aos terminais do dispositivo, que origina a passagem de corrente pela sua estrutura [10]. A figura 6 apresenta o diagrama de bandas de energia do dispositivo OLED desenvolvido neste projeto, formado por ITO/NPB/Alq₃/Al. Quando o dispositivo se encontra diretamente polarizado, ocorre a injeção de buracos e eletrões do ânodo (ITO) e cátodo (Al), com transposição da barreira de potencial da interface ânodo/HTL (1) e cátodo/ETL (2), respetivamente. Aquando da transposição da barreira de potencial pelos buracos estes irão ocupar a HOMO da HTL (3), enquanto os eletrões ocupam a LUMO da ETL (4) [10]. Devido ao campo elétrico aplicado no dispositivo, buracos e eletrões são transportados pela HTL (5) e ETL (6), respetivamente [6]. O

2.2. Fenómenos de degradação em OLEDs

Seguidamente serão abordados os fenómenos de degradação mais frequentes em dispositivos OLED de pequenas moléculas e procedimentos a adotar para os minimizar. De entre os fenómenos de degradação existentes destacam-se a degradação por pontos negros, curto-circuito, pontos quentes, falha abrupta e intrínseca.

2.2.1. Pontos negros

A degradação por pontos negros manifesta-se na formação de regiões não emissoras na área ativa do OLED [14]. A proliferação dos pontos negros é acelerada pela aplicação de corrente elétrica, sendo notória a degradação do dispositivo quando este é exposto a ambiente ricos em oxigénio ou vapor de água [18]. Como é apresentado na figura 7, a formação de pontos negros resulta da interrupção da injeção de eletrões pela perda de contacto entre o cátodo e a camada orgânica, devido à penetração de oxigénio e vapor de água em pequenos furos (do inglês *pinholes*) ou noutros defeitos existentes no cátodo, provocando a formação de hidrogénio por processos eletroquímicos na interface cátodo/camada orgânica [19]. Alterações morfológicas nas camadas orgânicas poderão também contribuir para a perda de contacto, gerado pelo aumento (ainda que gradual) da rugosidade destas camadas. Embora a perda de contacto entre o cátodo/camada orgânica seja dominante, este fenómeno de degradação poderá também ocorrer pela perda de contacto na interface ânodo/camada orgânica, pela libertação de gases adsorvidos pelo ITO do ânodo [18]. Em todos os casos especificados anteriormente a perda de contacto é facilitada pela fraca adesão entre a camada onde ocorre a injeção de portadores de carga (ânodo e cátodo) e a camada orgânica.

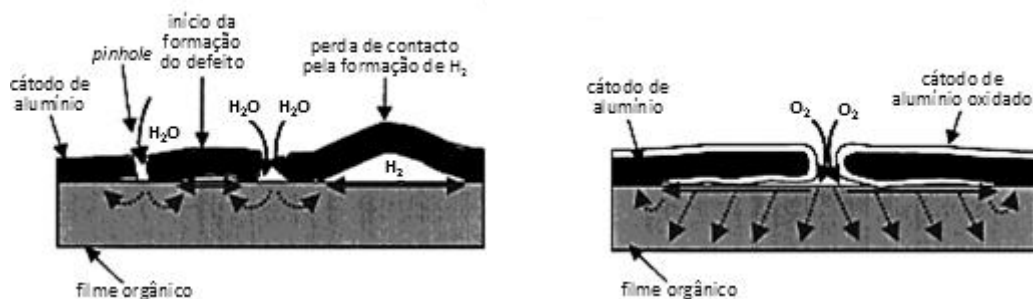


Figura 7 - Esquemas da formação de pontos negros, pela perda de contacto entre a interface cátodo/camada orgânica, através da formação de hidrogénio (à esquerda) e exposição a ambientes ricos em oxigénio (à direita). Baseado em [19].

De modo a minimizar a degradação por pontos negros torna-se necessário adotar um procedimento de limpeza do substrato eficiente no processamento dos dispositivos, garantir uma baixa rugosidade da superfície do ITO, revestir o cátodo com um metal reativo (camada sacrificial que será oxidada em vez do cátodo) e promover o aquecimento do substrato durante o processo de evaporação térmica [18]. O encapsulamento dos dispositivos, protegendo-os do meio ambiente,

apresenta uma alternativa eficaz ao aparecimento e proliferação de pontos negros durante o seu funcionamento [20].

2.2.2. Curto-circuito

O problema associado à falha por curto-circuito deve-se à existência de partículas indesejadas na superfície do ânodo, encontrando-se relacionada com um processo de limpeza ineficiente, partículas que permanecem no substrato após o processo de fotolitografia e partículas que se agregam às camadas orgânicas durante o processo de evaporação térmica (por exemplo quebra de vácuo e limpeza deficiente da câmara de deposição) [21]. A existência destas partículas promove um caminho menos resistivo à passagem de corrente elétrica, onde as camadas que formam o dispositivo são mais finas, originando um aumento da densidade de corrente conduzindo a um aumento da temperatura de funcionamento do dispositivo. A não dissipação do calor gerado conduz à degradação das camadas orgânicas colocando ânodo e cátodo em contacto (curto-circuito), com falha do dispositivo e aparecimento de um regime ohmico [4].

Com o objetivo de minimizar falhas do dispositivo por curto-circuito, poderão ser adotadas um conjunto de medidas nomeadamente, o aumento da espessura do ânodo ou o revestimento deste com um polímero condutivo (PEDOT:PSS, por exemplo). Contudo, a aplicação destas medidas reduz a transmitância do ânodo e, conseqüentemente, o desempenho do dispositivo. Outro processo que poderá minimizar a falha por curto-circuito consiste no aumento da espessura das camadas orgânicas depositadas. Nesta abordagem é necessário ter em conta as alterações que o aumento da resistência vertical do dispositivo terá no seu funcionamento [4]. O tratamento da superfície do ITO do ânodo por processos físicos [22, 23] ou químicos [24, 25] poderá também ser adotado.

2.2.3. Pontos quentes

O aparecimento de pontos quentes provoca a diminuição do tempo de vida do dispositivo. O seu aparecimento deve-se à existência de espigões (do inglês *spikes*), rugosidades acentuadas, partículas na superfície do ânodo e heterogeneidade na espessura das camadas depositadas [21], originando um aumento da densidade de corrente e conseqüentemente o aumento da temperatura numa região pontual do dispositivo, levando à falha por curto-circuito [18].

2.2.4. Falha abrupta

A falha abrupta ocorre por degradação por pontos quentes e conseqüentemente por curto-circuito. A cristalização das camadas orgânicas que ocorre a temperaturas de funcionamento superiores às temperaturas vítreas dos semicondutores orgânicos que formam o OLED, pode também originar a falha abrupta do dispositivo [18]. Admitia-se que a diminuição do tempo de vida

do dispositivo se encontrava associada à instabilidade térmica da HTL. Contudo esta hipótese mostrou-se infundada [26]. HTLs com baixas temperaturas vítreas poderão integrar dispositivos com elevados tempos de vida, do mesmo modo que HTLs com elevadas temperaturas vítreas podem integrar dispositivos com reduzidos tempos de vida. É de notar que para dispositivos com elevadas temperaturas de funcionamento continuam a ser necessárias HTLs com elevadas temperaturas vítreas, enquanto para dispositivos com temperaturas de funcionamento estáveis e próximas da temperatura ambiente, não é de todo necessário a utilização de HTLs com temperaturas vítreas elevadas [26].

2.2.5. Degradação intrínseca

Os fenómenos de degradação intrínseca originam perda de luminância do dispositivo durante o período de funcionamento, sem que este apresente qualquer alteração macroscópica. Esta diminuição de luminância é detetada mesmo quando aplicada ao dispositivo uma corrente constante, admitindo-se portanto que este tipo de degradação se encontre relacionado com uma diminuição da eficiência quântica do dispositivo [26].

2.3. Consequência do aumento da área ativa

Com o aumento da área ativa dos dispositivos OLED surgem um conjunto de problemas associados que não se verificam em dispositivos de pequenas áreas (< 5x5 mm), destacando-se a heterogeneidade da emissão, redução da eficiência luminosa e geração de calor. Seguidamente serão discutidos estes problemas, bem como os procedimentos a adotar para os minimizar.

2.3.1. Heterogeneidade da emissão

A dificuldade em obter uma emissão uniforme num dispositivo OLED de grande área, encontra-se limitada pela resistência do ITO do ânodo. Sendo a corrente elétrica injetada nos limites do dispositivo, a elevada resistência de folha do ITO limita a corrente que atinge a região central do OLED, originando a heterogeneidade da emissão ao longo da área ativa [21]. Outra causa que origina a heterogeneidade da emissão encontra-se relacionada com a razão entre a resistência do ITO e a resistência vertical do dispositivo (relacionada com a espessura das camadas que formam o dispositivo). Se o valor da resistência vertical for reduzido a maioria da corrente elétrica injetada fluirá próxima dos limites do dispositivo. Torna-se assim necessário o aumento da resistência vertical do dispositivo pelo aumento da espessura das camadas depositadas [4]. A redução da resistência de folha do ânodo é também apresentada como uma alternativa viável, podendo ser alcançada pela utilização de uma grelha de elétrodos metálicos (alumínio, por exemplo). Estes elétrodos depositados entre o ânodo e a camada orgânica auxiliam a injeção de corrente elétrica até à região central do dispositivo, promovendo uma distribuição uniforme da emissão por toda a

área ativa do OLED [27], podendo no entanto diminuir a quantidade de luz extraída do dispositivo. A heterogeneidade da emissão torna-se mais perceptível com o aumento da intensidade luminosa.

2.3.2. Redução da eficiência luminosa

Com o aumento da área ativa do dispositivo aumenta também a perda de potência radiante, devido à resistência do ITO do ânodo. Esta perda de potência resulta da redução da densidade de corrente originando a redução da eficiência luminosa. Estes problemas poderão ser minimizados pela utilização de uma grelha de elétrodos metálicos mais condutora (MoNb/AlNb/MoNb, por exemplo), bem como pelo desenvolvimento de novas configurações com materiais que apresentem uma elevada eficiência elétrica para baixas densidades de corrente. Contudo esta abordagem aumenta consideravelmente a complexidade do dispositivo pela adição de novas camadas nomeadamente, HBL e EBL [4].

2.3.3. Geração de calor

Como se tem verificado nos tópicos anteriormente discutidos, o aumento da temperatura de funcionamento do dispositivo com posterior geração de calor é um dos principais problemas apontados para a degradação de dispositivos OLED de grande área. Sem a capacidade de dissipação de calor, o aquecimento do dispositivo por efeito de *Joule* provocará a diminuição da luminância, tempo de vida e alargamento espectral da emissão do dispositivo [18]. Torna-se portanto fundamental o desenvolvimento de um mecanismo de dissipação de calor que estabilize a temperatura de funcionamento do OLED. O processo de encapsulamento destes dispositivos poderá desempenhar um papel importante na dissipação do calor gerado [20]. Contudo o encapsulamento convencional utilizando vidro apresenta fraca condutividade térmica, devido ao nitrogénio que preenche o interior do dispositivo, separando a estrutura do OLED do dissipador de calor. Por outro lado, o encapsulamento por deposição de um filme barreira tem apresentado resultados mais satisfatórios, pela maior proximidade entre a estrutura do OLED e o encapsulante (dezenas de μm) [4].

3. Desenvolvimento de um SIC elétrica, térmica e ótica de matrizes de OLEDs

O SIC desenvolvido tem como objetivo efetuar autonomamente a caracterização elétrica, térmica e ótica de uma matriz de OLEDs, tendo sido necessário o cumprimento de um conjunto de requisitos nomeadamente: compatibilidade com o funcionamento numa caixa de luvas em atmosfera de nitrogénio; capacidade de suporte de um substrato com dimensões de 150x150 mm e uma fácil adaptabilidade de outros suportes para substratos de dimensões inferiores às testadas; garantir um movimento em xx e yy com uma amplitude máxima semelhantes às dimensões do substrato testado; garantir a reprodutibilidade e precisão no posicionamento do substrato na ordem das décimas de milímetro, permitindo um alinhamento rigoroso entre a área de deteção dos equipamentos e a área ativa do OLED; permitir as ligações elétricas e controlo individual dos doze OLEDs da matriz. O SIC compreende uma mesa XY cujo movimento se encontra integrado com os vários equipamentos de medição nomeadamente, fonte de corrente/tensão com amperímetro/voltímetro *Keithley 2612 SourceMeter*, medidor de luminância *Konica Minolta LS-100*, câmara térmica *FLIR ThermoVision A320* e espectrómetro *Ocean Optics USB4000*.

A seleção de cada OLED a caracterizar e o controlo do movimento da matriz de OLEDs segundo xx e yy é controlado por um código desenvolvido no programa *Arduino IDE* processado por um microcontrolador *Arduino*. O microcontrolador e os restantes equipamentos de caracterização são controlados por um código desenvolvido no programa *Matlab*.

Neste capítulo serão apresentados alguns SICs disponíveis no mercado e as suas limitações, motivando deste modo o desenvolvimento do sistema apresentado. Relativamente ao SIC desenvolvido será discutido o seu sistema mecânico e elétrico, apresentando-se os componentes utilizados nomeadamente, microcontrolador *Arduino*, controlador de potência *EasyDriver*, registos de deslocamento, micro interruptores, transístores de efeito de campo metal óxido-semicondutor (MOSFET) e motores de passo. Será ainda discutido o programa desenvolvido para sincronizar a mesa XY com os restantes equipamentos de medição.

3.1. Sistemas integrados de caracterização

Atualmente encontram-se disponíveis no mercado uma gama variada de sistemas integrados de caracterização para dispositivos OLED (figura 8), dos quais se destaca o *M6100 OLED I-V-L Test System* da *McScience* [28], *Paicos* da *Fluxim AG* [29] e *IVL Test Platform* da *S.E.A.* [30]. Contudo a utilização destes SICs apresentava algumas limitações no âmbito deste projeto, destacando-se a impossibilidade de proceder à instalação de todo o sistema numa caixa de luvas, impossibilitando a caracterização dos dispositivos numa atmosfera de nitrogénio após o seu

processamento. A impossibilidade de realização de medidas térmicas, impossibilidade de utilização de substratos com dimensões de 150x150 mm em alguns sistemas e o elevado custo de aquisição, foram outras limitações apontadas para estes SICs.

Uma vez que as entidades envolvidas no desenvolvimento deste projeto reuniam todos os equipamentos necessários para a caracterização dos dispositivos, optou-se pelo desenvolvimento de um SIC autónomo que considerava todas as necessidades impostas, executando as medições consideradas fundamentais para a caracterização dos dispositivos nomeadamente, medidas elétricas, térmicas e óticas, limitando ao máximo a intervenção do utilizador no processo de caracterização.



Figura 8 - Fotografia do SIC M6100 OLED I-V-L Test System da McScience [28].

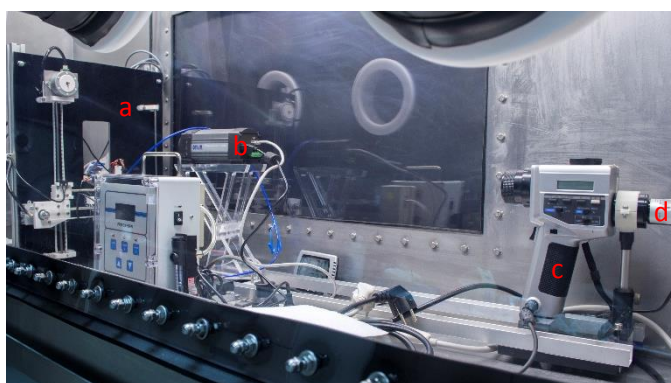


Figura 9 - Fotografia do SIC desenvolvido instalado no interior de uma caixa de luva em atmosfera de nitrogénio, onde se identifica a mesa XY (a), câmara térmica (b), medidor de luminância (c) e respetiva câmara acoplada (d).

3.2. Sistema mecânico

3.2.1. Mesa XY

Uma mesa XY consiste em dois guias lineares com a capacidade de efetuarem movimentos segundo dois eixos perpendiculares entre si, xx e yy . A estrutura da mesa XY desenvolvida (figura 9) baseou-se no projeto apresentado por *Geir Andersen* [31], efetuando-se um conjunto de alterações de modo a que o sistema cumprisse os requisitos necessários. Desenhou-se um suporte (em formato de cruz) que sustentasse um substrato de vidro com dimensões de 150x150 mm, onde seria evaporada a matriz de OLEDs e adaptou-se a peça que unia o suporte ao guia linear segundo xx . Existindo a necessidade de no futuro caracterizar substratos de dimensões diferentes às testadas, torna-se então possível substituir o suporte por outro de diferentes dimensões. Foram ainda desenhados três calços que foram posicionados entre o suporte e o substrato de vidro prevenindo a movimentação do substrato nas folgas do suporte, evitando que esses movimentos indesejados danificassem o filme de alumínio, que se encontrava em contacto permanente com o

suporte da matriz de OLEDs. Todas as peças de ABS utilizadas na construção da mesa XY foram modeladas no programa *SketchUp* e fabricadas por uma impressora 3D *Fortus 250mc* da *Stratasys*.

Com o objetivo de evitar problemas relacionados com a reprodutibilidade de movimentos, alterou-se da sua posição original o micro interruptor que assinalava a origem do referencial na direção segundo *xx*. Devido às elevadas temperaturas (~ 100 °C) medidas na superfície do motor responsável pelo movimento na direção segundo *xx*, foi necessário proceder à elevação de toda a estrutura da mesa XY através de oito espaçadores, tornando possível a instalação de um dissipador no motor de passo, de modo a reduzir a temperatura de funcionamento para os 70 °C, aumentando-se o tempo de vida deste componente.

Por último fixou-se toda a estrutura da mesa XY numa posição perpendicular a uma mesa ótica perfurada, para colocação de postes utilizados no suporte da fibra ótica nas medidas de EL, no suporte para a câmara térmica e na fixação de duas calhas conectadas ao suporte do medidor de luminância. A distância da câmara térmica e do medidor de luminância à matriz de OLEDs encontra-se limitada pela distância mínima de focagem dos equipamentos, deste modo alterando estes equipamentos torna-se possível alterar a estrutura de posicionamento dos mesmos, garantindo a escalabilidade do sistema desenvolvido. Abriu-se ainda uma furação na base da mesa XY para a passagem dos conectores utilizados na caracterização elétrica. Revestiu-se o acrílico com papel de veludo preto reduzindo possíveis fontes de erro na caracterização ótica, devidas à radiação refletida.

3.3. Sistema elétrico

3.3.1. Microcontrolador *Arduino*

Para proceder ao controlo dos componentes elétricos utilizou-se um microcontrolador *Arduino Uno R2* baseado num *ATmega328* (figura 10). Escolheu-se este microcontrolador devido à sua simples implementação, disponibilidade de informação (plataforma *open-source*), baixo custo de aquisição, compatibilidade com os restantes componentes elétricos e à sua plataforma de programação integrada (*Arduino IDE*) facilitando a programação do microcontrolador. Das especificações deste microcontrolador destacam-se as mais utilizadas para o desenvolvimento deste projeto nomeadamente, a capacidade de receber e enviar sinais digitais num total de catorze canais digitais e a possibilidade de alimentar outros componentes elétricos até uma tensão máxima de 5 V e corrente máxima de 40 mA. Outra característica importante é a capacidade de estabelecer uma comunicação por porta *serie* com outro *hardware* externo, facilitando deste modo a comunicação do microcontrolador com o programa *Matlab* utilizado para processar todas as ações durante a caracterização dos OLEDs [32].

A comunicação entre o microcontrolador e os vários componentes elétricos é efetuada utilizando dois sinais digitais distintos com amplitudes bem definidas. Sinais com amplitudes de 5 V designados por “high” e 0 V designados por “low” [32]. Dos catorze canais digitais existentes foram reservados sete como canais digitais de saída, utilizando-se três para o controlo dos registos de deslocamento e quatro para o controlo dos dois motores de passo. Foram ainda reservados dois canais digitais de entrada para o controlo dos micro interruptores.

3.3.2. Controlador de potência *EasyDriver*

Para efetuar o controlo dos dois motores de passo da mesa XY utilizaram-se dois controladores de potência *EasyDriver* versão v.4.4 da *SparkFun Electronics* (figura 11). Escolheu-se este controlador de potência pela sua capacidade de multiplicação do número de passos por volta completa por um fator de oito vezes, [33], ou seja, tendo os motores utilizados na mesa XY 48 passos por volta completa, utilizando este controlador de potência foi possível aumentar para 384 o número de passos por volta completa do motor, aumentando-se deste modo a resolução no movimento. É de notar a compatibilidade com os dois motores unipolares utilizados, a existência de um potenciômetro possibilitando a regulação da corrente fornecida aos motores, o baixo custo de aquisição e simples implementação do controlador de potência, utilizando apenas dois canais digitais de entrada “step” e “dir” [33]. O canal “step” recebe os impulsos elétricos de frequência bem definida provenientes do microcontrolador *Arduino*, que o controlador de potência *EasyDriver* irá interpretar como o número de passos a executar a um binário específico (definido pela frequência dos impulsos). O canal “dir” recebe um sinal digital “high” ou “low”, indicando o sentido do movimento do motor entre horário e anti-horário [33]. A configuração utilizada para os dois controladores de potência *EasyDriver* é apresentada na figura 13 (bloco castanho).

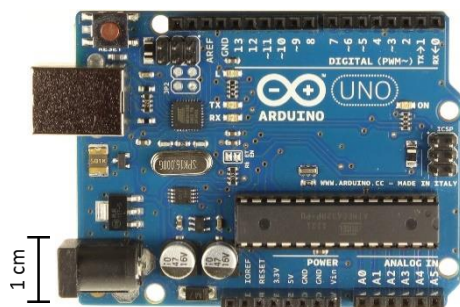


Figura 10 - Fotografia do microcontrolador *Arduino Uno R2* utilizado no desenvolvimento do SIC [32].

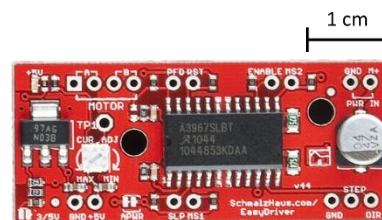


Figura 11 - Fotografia do controlador de potência *EasyDriver* versão v.4.4 utilizado no controlo dos motores de passo [33].

3.3.3. Registo de deslocamento

Existindo a impossibilidade de controlar os estados de doze OLEDs (entre ligado e desligado) durante o processo de caracterização utilizando um microcontrolador *Arduino* de apenas catorze canais digitais (seis destes já reservados para outros componentes elétricos), foi necessário

a utilização de dois registos de deslocamento 74HC595 de 8 bit [34] da *NXP Semiconductors*. O registo de deslocamento é constituído por cinco canais digitais de entrada e nove canais digitais de saída, sendo alimentado eletricamente a uma tensão de 5 V pelo microcontrolador *Arduino*.

O funcionamento do registo de deslocamento baseia-se no envio de um conjunto de sinais digitais do microcontrolador *Arduino*, para os canais digitais de entrada DS, SHCP e STCP do registo de deslocamento [34], gerando estados lógicos 0 ou 1 nos canais digitais de saída do registo de deslocamento. Para se obter um estado lógico 0 é necessário gerar um sinal digital “high” em SHCP e STCP, enquanto para se obter um estado lógico 1 é necessário gerar um sinal digital “high” em DS, SHCP e STCP. Após gerado um estado lógico no primeiro bit, este será transferido para o segundo bit quando um novo estado lógico for gerado no primeiro bit do registo de deslocamento. A transferência de estados lógicos entre bit terminará no último bit do registo de deslocamento, onde a informação do último estado lógico será perdida, uma vez que não existe mais nenhum bit para onde a informação possa ser transferida [35]. Deste modo os estados dos OLEDs poderão ser controlados através do controlo dos estados lógicos do registo de deslocamento. Na figura 12

apresenta-se um exemplo de como colocar o estado lógico 1 no segundo bit e o estado lógico 0 nos restantes bit de um registo de deslocamento de 8 bit, com o objetivo de ligar individualmente o terceiro OLED na matriz. Verifica-se a alteração do registo entre bit consecutivos do registo de deslocamento

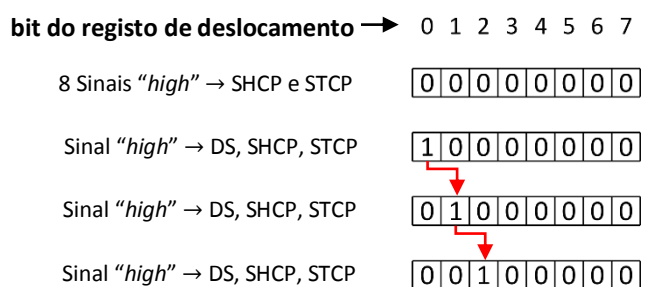


Figura 12 - Esquema representativo da alocação do estado lógico 1 no segundo bit de um registo de deslocamento. Baseado em [35].

(assinalado pelas setas a vermelho na figura 12) até ao último bit onde a informação é perdida. O registo de deslocamento utilizado apresenta ainda um canal digital de saída *serial data output*, que permite expandir o seu número de bit controlando apenas um registo de deslocamento. No circuito elétrico (figura 13) foram instalados dois registos de deslocamento, perfazendo um total de 16 bit, ou seja, possibilitando ao utilizador caracterizar um máximo de dezasseis dispositivos OLED, utilizando apenas três canais digitais do microcontrolador *Arduino*. A configuração utilizada para os dois registos de deslocamento é apresentada na figura 13 (bloco verde).

3.3.4. Micro interruptor

Com o objetivo de interromper o movimento do suporte do substrato de OLEDs segundo a direção *xx* e *yy*, após este atingir a origem do referencial da mesa *XY*, utilizaram-se dois micro interruptores da série *SM* da *DICGU Enterprise Co.*. A escolha destes componentes deveu-se ao seu

baixo custo de aquisição e à simples implementação no circuito elétrico, utilizando apenas um canal digital de entrada do microcontrolador *Arduino* por cada micro interruptor. O micro interruptor utilizado apresenta um terminal comum (COM), normalmente fechado (NC) e normalmente aberto (NO). Enquanto o micro interruptor não é pressionado os terminais COM e NC encontram-se em curto-circuito e COM e NO em circuito-aberto, a configuração contrária estabelece-se após o micro interruptor ser pressionado.

O seu funcionamento baseia-se na aplicação de uma tensão de 5 V proveniente do microcontrolador *Arduino* ao terminal COM, conectando o terminal NO a um canal digital do microcontrolador *Arduino*. Programou-se o microcontrolador para que o canal digital conectado a NO funcionasse como um canal digital de entrada, implementando-se leituras consecutivas de modo a monitorizar qualquer sinal digital que chegue ao microcontrolador. Programou-se também o microcontrolador *Arduino* para interromper o movimento dos motores de passo, quando um sinal “high” fosse lido no canal digital de entrada previamente programado, significando que os terminais COM e NO estavam em curto-circuito, ou seja, o suporte do substrato de OLEDs tinha atingido a origem do referencial da mesa XY. A configuração utilizada para os dois micro interruptores é apresentada na figura 13 (bloco azul).

3.3.5. MOSFET

Partindo de ensaios realizados em dispositivos OLED com uma área ativa de 5x5 mm, estimou-se que a corrente máxima a atravessar dispositivos de área ativa de 18x18 mm seria de 500 mA para uma tensão máxima de 20 V (potência máxima estimada de 10 W). Pretendendo-se utilizar um *Keithley SourceMeter* para executar a caracterização elétrica dos dispositivos utilizou-se um MOSFET tipo-n (*Toshiba 2SK4017*) em cada saída digital dos registos de deslocamento a comutar um MOSFET tipo-p (*Advanced Power Electronics AP9561GH-HF-3TR*), com a capacidade de dissipar o valor de potência máxima estimado. A configuração utilizada é apresentada na figura 13 (bloco laranja). O MOSFET é composto por três terminais, dreno, porta e fonte. Relativamente ao MOSFET tipo-p o dreno encontra-se conectado ao OLED, a fonte conectada ao terminal positivo do *Keithley SourceMeter* e a porta conectada ao divisor de tensão. A aplicação de uma tensão superior à tensão limiar no MOSFET tipo-n gera uma tensão de saída no divisor de tensão suficientemente baixa para formar o canal entre a fonte e o dreno do MOSFET tipo-p, ligando o OLED. Por outro lado a aplicação de uma tensão inferior à tensão limiar no MOSFET tipo-n gera uma tensão de 24 V na porta do MOSFET tipo-p, impedindo a formação do canal entre a fonte e o dreno do MOSFET tipo-p, desligando o OLED. Os estados dos OLEDs podem então ser controlados individualmente pela tensão aplicada à porta do MOSFET tipo-p.

A configuração apresentada no bloco laranja da figura 13 apenas foi alcançada numa fase final do projeto, tendo sido simulada no programa *National Instruments Multisim* mas não testada, não chegando a ser implementada na prática e impedindo a caracterização autónoma dos dispositivos. A caracterização dos dispositivos não ficou comprometida, sendo realizada por um circuito de teste, efetuando-se manualmente a troca de elétrodos para o OLED a caracterizar.

3.3.6. Motor de passo

Para efetuar o movimento do suporte do substrato tornando-se possível selecionar o dispositivo OLED a caracterizar, utilizaram-se dois motores de passo com diferentes torques. Esta escolha advém da necessidade de um torque superior para movimentar o suporte do substrato segundo o movimento em *yy*.

Para efetuar o movimento segundo *xx* foi utilizado um motor de passo *M35SP-7NP* da *Mitsumi* e para o movimento segundo *yy* um motor de passo *PM55L-048* da *NMB-MAT*, ambos com uma resolução de 48 passos por volta completa e tensão de operação de 24 V, consumindo o conjunto dos motores uma corrente de aproximadamente 1 A. A alimentação elétrica dos motores foi assegurada por uma fonte de alimentação externa à mesa XY.

Para ambos os motores de passo programou-se o microcontrolador *Arduino* para enviar impulsos elétricos a uma frequência de 100 pps (pulsos por segundo), obtendo-se deste modo o torque máximo admitido para estes motores. Na transferência do movimento dos motores de passo para o suporte do substrato, foram utilizadas quatro roldanas dentadas de dezasseis dentes e duas correias. A necessidade de se optar por este sistema de transferência de movimento deveu-se aos requisitos impostos nomeadamente, à instalação do SIC numa caixa de luvas em atmosfera de nitrogénio, tornando impossível a utilização de veios lubrificados devido a contaminações que daí poderiam surgir. Pelos motores de passo e roldanas utilizadas foi possível conferir um movimento segundo *xx* e *yy* reproduzível, com uma resolução na ordem das décimas de milímetro.

Apesar da existência no mercado de soluções de movimento linear baseadas em rolamentos e veios sem necessidade de lubrificação e portanto apropriadas para o uso numa atmosfera controlada, o seu custo seria elevado, optando-se por uma solução de baixo custo para o desenvolvimento deste projeto.

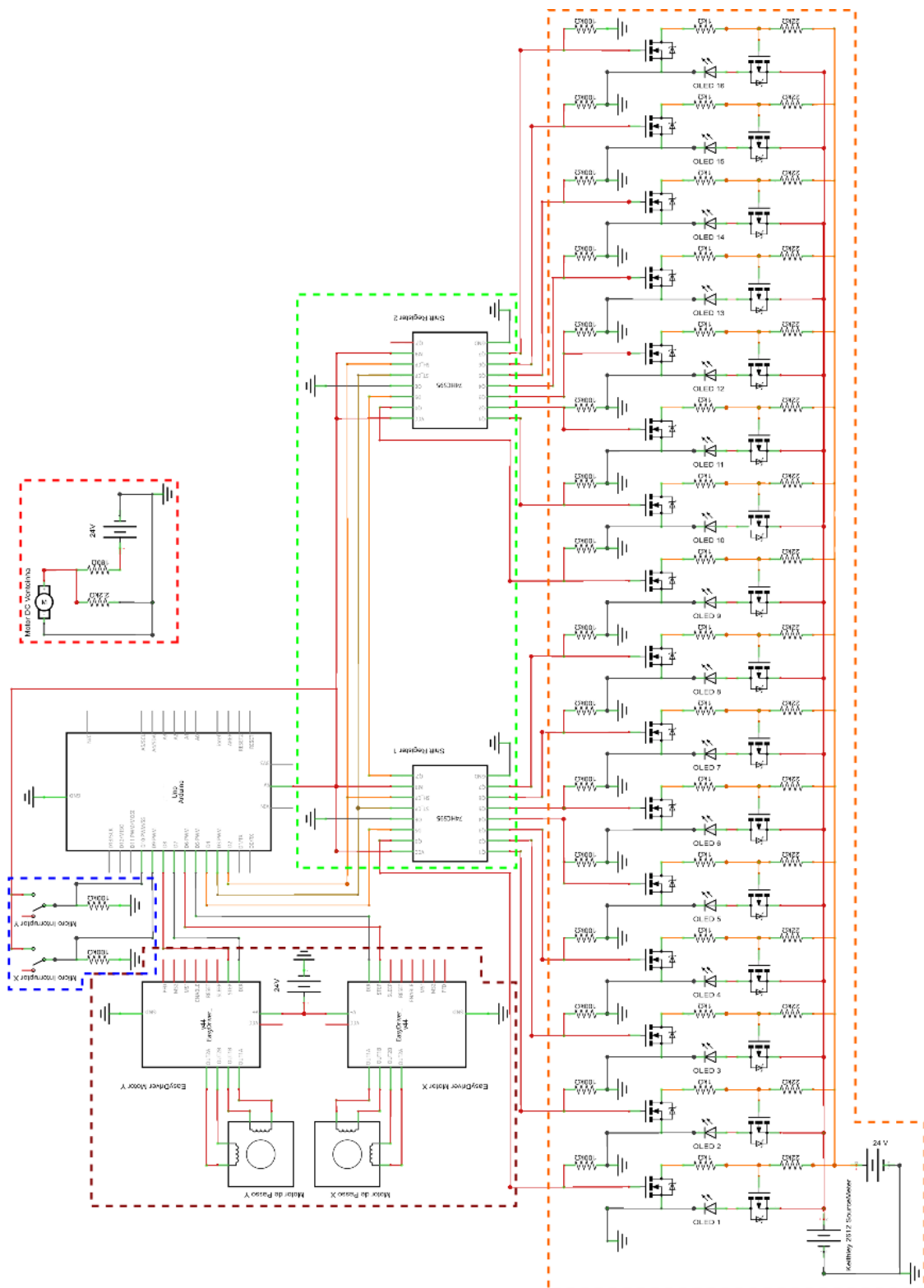


Figura 13 - Esquema do circuito elétrico desenvolvido para o controlo do SIC. No bloco a vermelho encontra-se ainda representado o divisor de tensão utilizado para alimentar uma ventoinha implementada na caixa do circuito elétrico, com o objetivo de arrefecer os componentes elétricos durante o seu funcionamento.

3.4. Programação do sistema integrado de caracterização

O pseudocódigo desenvolvido em *Matlab* e *Arduino IDE* para a programação do SIC é apresentado no diagrama da figura 14. O código divide-se em cinco núcleos principais, introdução dos parâmetros de entrada na interface gráfica do utilizador (GUI) em *Matlab*, comunicação entre *Matlab* e equipamentos de medição, comunicação entre *Matlab* e microcontrolador *Arduino*, apresentação dos dados experimentais ao utilizador através do GUI com gravação dos mesmos.

Primeiramente o utilizador procede à escolha na GUI (figura 15) das medidas a incluir na caracterização dos OLEDs. Relativamente à caracterização elétrica o sistema permite realizar medidas de tensão a corrente constante, corrente a tensão constante e corrente a tensão variável (curva *IV*), que será complementada com medidas óticas ou térmicas. Para o funcionamento do SIC a realização de medidas de EL é opcional. Para as medidas de luminância o utilizador pode ainda recolher um valor de luminância de fundo (valor de luminância característico do ambiente onde será realizada a caracterização), de igual modo pode ser recolhido um espectro com ruído de fundo que será subtraído aos espectros obtidos nas medidas de EL. Todos os ensaios efetuados pelo sistema são realizados ao longo do tempo.

Por último o utilizador procede à escolha dos OLEDs a caracterizar na matriz, sendo possível caracterizar todos os dispositivos, um conjunto de dispositivos ou um apenas um dispositivo. Os parâmetros de entrada podem ainda ser inseridos na forma de uma receita pré-gravada, através de um ficheiro em formato *ascii* que poderá ser importado a partir da GUI.

É aconselhável que após inseridos os parâmetros de entrada o utilizador proceda à sua validação, para isso foi criada uma função com os intervalos admitidos para cada parâmetro. Caso sejam inseridos parâmetros que não estejam compreendidos no seu respetivo intervalo, será apresentada uma mensagem na GUI para proceder à sua alteração. No caso de os parâmetros serem todos permitidos, a mensagem irá referir que todos os parâmetros de entrada foram aceites. A necessidade da validação dos parâmetros de entrada relaciona-se com as limitações impostas pelos equipamentos de medição.

O utilizador poderá ainda validar as posições *x* e *y* onde as medidas óticas e térmicas serão realizadas, ou se será necessário proceder ao seu ajuste. Foram criadas duas funções com posições *x* e *y* pré-definidas. Uma colocação menos cuidada do substrato poderá descentralizar a área de deteção do medidor de luminância da área ativa do OLED, descartando-se esse ensaio. Por cada posição testada é obtida uma imagem pela câmara *DinoEye AM423U* acoplada ao medidor de luminância. Pela análise desta imagem o utilizador poderá decidir entre manter a posição *x* e *y* ou

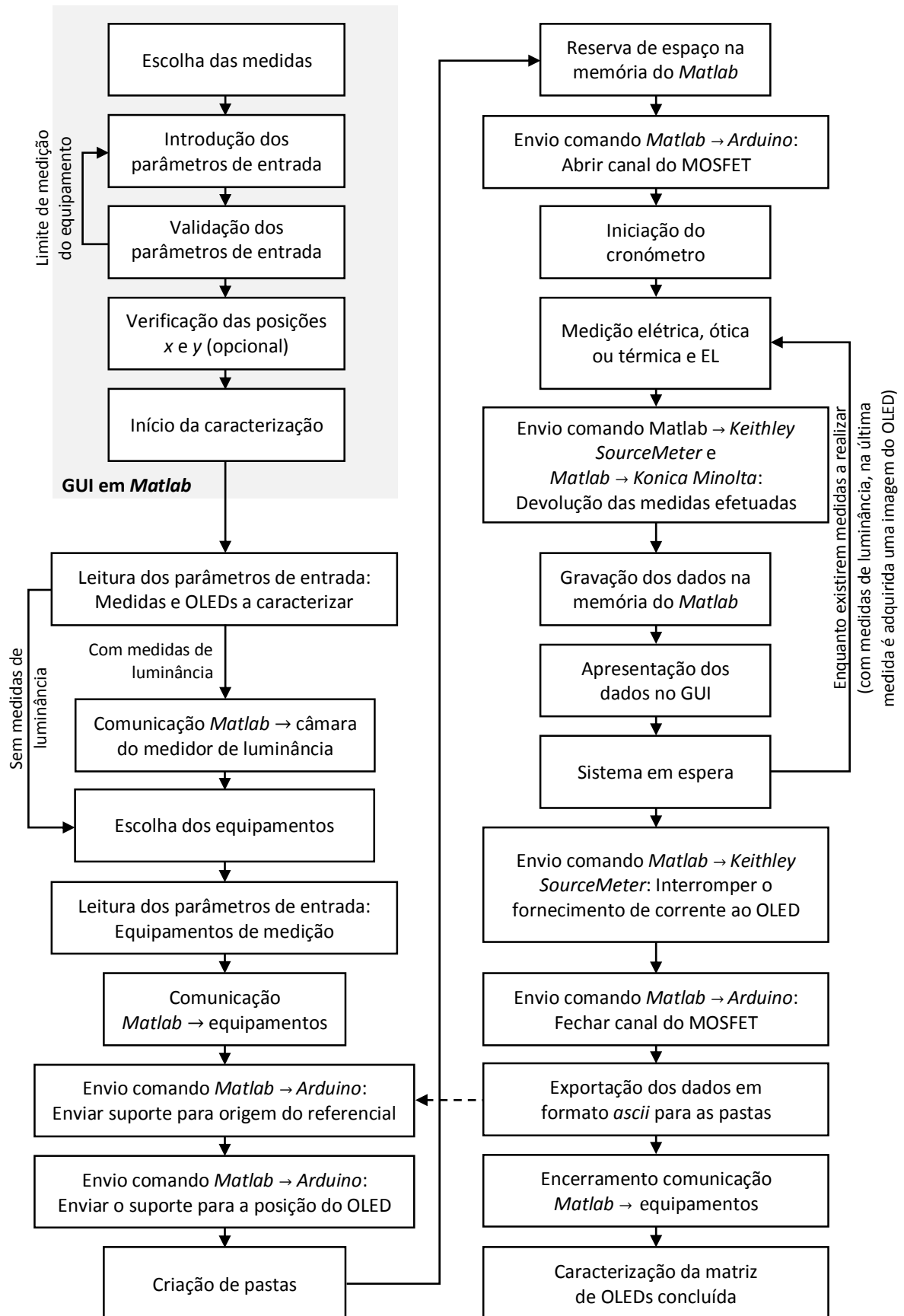


Figura 14 - Esquema do pseudocódigo desenvolvido em *Matlab* e *Arduino IDE* para a programação do SIC.

proceder à sua alteração. Nas medidas térmicas esta questão é menos significativa, sendo a área de deteção da câmara térmica cerca de 21 vezes superior à área ativa do OLED. Posto isto, o utilizador encontra-se apto para iniciar a caracterização da matriz de OLEDs.

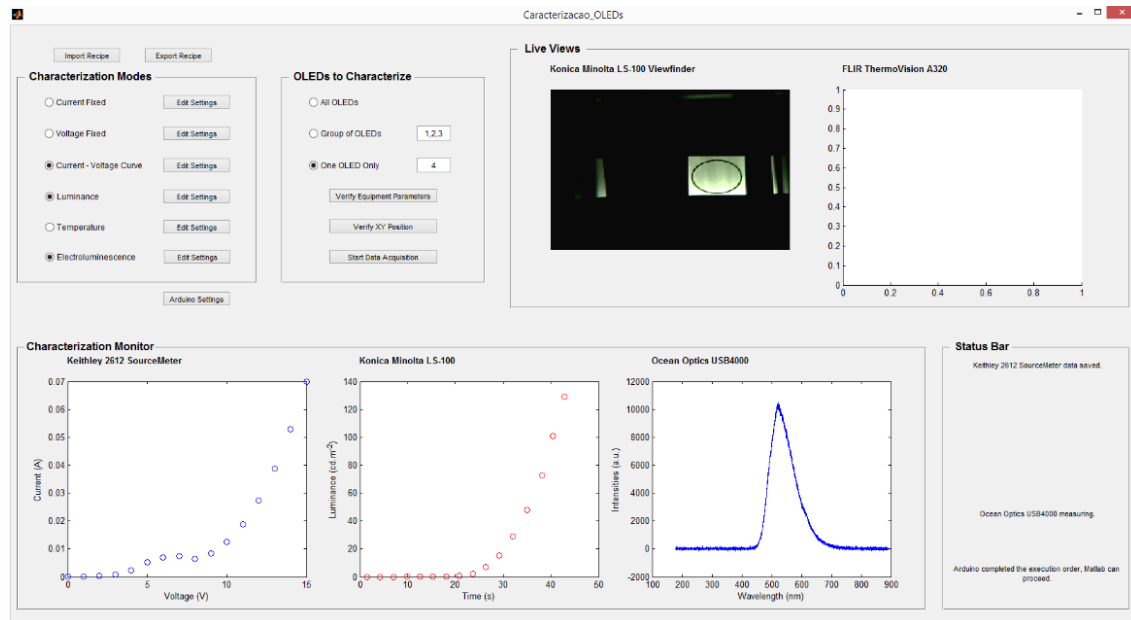


Figura 15 - Imagem do GUI desenvolvido em *Matlab* para o controlo dos equipamentos envolvidos na caracterização dos OLEDs.

Seguidamente, o código *Matlab* procederá à leitura dos parâmetros de entrada relativos às medidas a efetuar e aos OLEDs a caracterizar. Se a caracterização incluir medidas de luminância, será também estabelecida a comunicação com a câmara acoplada ao medidor de luminância. Posteriormente serão escolhidos os equipamentos e os respetivos parâmetros de operação a utilizar durante a caracterização, sendo estabelecidas as comunicações com o *Matlab* e apresentação de uma mensagem no GUI a informar o sucesso da operação.

O código *Matlab* enviará um comando ao microcontrolador *Arduino* para que o suporte do substrato seja enviado para a origem do referencial *xy*, esse comando será interpretado pelo código do *Arduino IDE* sendo processado pelo microcontrolador. O *Matlab* manter-se-á em espera até o *Arduino IDE* enviar uma mensagem de confirmação, referindo que o microcontrolador terminou com sucesso a execução do comando. Será calculado o número de passos a executar pelos motores em *x* e *y*, pela distância a que o OLED a caracterizar se encontra da origem do referencial *xy*. Com base na informação do número de passos a executar será enviado um novo comando ao microcontrolador *Arduino*, para que o suporte do substrato seja enviado para a posição *x* e *y* do primeiro OLED a caracterizar. De seguida serão criadas pastas (numa diretoria pré-definida) onde serão guardados os dados experimentais e a imagem do OLED a caracterizar (esta última apenas se forem executadas medidas de luminância).

Consoante o número de medidas a realizar será reservado espaço na memória do *Matlab* para os dados experimentais a serem recolhidos. Esta medida enquadra-se numa boa prática no desenvolvimento de código tornando o seu processamento mais eficiente. Seguidamente o código *Matlab* enviará um comando ao microcontrolador *Arduino*, que pelos procedimentos apresentados nos capítulos 3.3.3 e 3.3.5 criará um canal entre o dreno e a fonte dos MOSFETs, permitindo a passagem de corrente apenas no OLED a caracterizar, sendo também iniciado o cronómetro.

A caracterização é iniciada realizando uma medida elétrica que originará a passagem de corrente no OLED. Foi adicionado um intervalo de espera de 1 s entre a passagem de corrente no dispositivo e a medição, permitindo a estabilização das grandezas a medir nomeadamente, corrente/tensão, luminância, temperatura e comprimento de onda de emissão do OLED. Seguidamente realizar-se-á uma medida ótica ou térmica e por último uma medida de EL. Na medida térmica e de EL os dados experimentais (que incluem os momentos em que foram realizadas as medições) são guardados na memória do *Matlab* simultaneamente à aquisição, contrariamente ao que ocorre nas medidas elétrica e de luminância que são guardadas na memória interna dos equipamentos. Serão enviados comandos aos equipamentos responsáveis pelas medidas elétricas e óticas, de modo a que sejam devolvidas as medidas guardadas na memória interna dos equipamentos, sendo estes dados simultaneamente guardados na memória do *Matlab* com os momentos em que foram efetuadas as medições.

Todas as medidas efetuadas são apresentadas na GUI e o código *Matlab* aguarda até que o tempo de espera entre medições seja atingido, dando início às próximas medições. Ao existirem medidas de luminância, será adquirida uma imagem do OLED caracterizado na última medida. Finalizado o número de medidas será enviado um comando ao *Keithley SourceMeter* para interromper o fornecimento de corrente ao dispositivo, desligando-o. É também enviado um comando ao microcontrolador *Arduino* para fechar o canal formado entre o dreno e a fonte. Todos os dados experimentais gerados são exportados em formato *ascii* para as pastas criadas anteriormente. O sistema encontra-se apto para iniciar a caracterização do próximo OLED. Finalizado o número de OLEDs a caracterizar todas as comunicações com os equipamentos são terminadas e a caracterização da matriz de OLEDs é concluída.

4. Desenvolvimento de uma técnica de padronização do ânodo de OLEDs

Sendo necessária a padronização do filme de ITO do substrato, desenvolveu-se um procedimento de fotolitografia de baixo custo, com o objetivo de processar os ânodos dos dispositivos OLED. Seguidamente serão apresentados e discutidos os estágios do processo de fotolitografia desenvolvido. Por último será discutida a caracterização do processo de fotolitografia por análises realizadas por AFM e espectroscopia de transmissão, com o objetivo de inferir a espessura de resina fotossensível (PR) a depositar, o período de decapagem e o modo de agitação (ou não) do substrato durante esse período. O processo de fotolitografia desenvolvido foi baseado em [36].

4.1. Processo de fotolitografia

A técnica de litografia é implementada na padronização de filmes depositados na superfície de um substrato. De um modo geral esta técnica de litografia, mais concretamente de fotolitografia consiste na transferência de um padrão previamente estabelecido para a superfície a padronizar, utilizando uma máscara e uma fonte de radiação ultravioleta (UV), raios X ou feixe de elétrons. O padrão irá proteger o filme depositado permitindo uma decapagem seletiva, padronizando-o.

A técnica de fotolitografia é iniciada pela limpeza do substrato de vidro revestido com ITO, removendo-se partículas e contaminantes orgânicos da superfície do ITO [37]. O procedimento de limpeza de substrato adotado compreende uma limpeza mecânica com isopropanol, banho de acetona em ultrassons (US) durante 20 minutos, banho de isopropanol em US durante 10 minutos, enxaguamento do substrato em água desionizada e secagem com jato de nitrogénio.

Como é apresentado na figura 16, após a limpeza do substrato segue-se a deposição do filme de PR, sendo utilizada a resina *AZ ECI 3027* da *MicroChemicals* e a técnica de deposição manual para produção de revestimentos de filmes planos (do inglês *bar coating*), com o auxílio de uma barra de *Meyer* com capacidade para depositar filmes de 24 µm de espessura. Outras técnicas de deposição poderão ser adotadas destacando-se a técnica de deposição por rotação do substrato (do inglês *spin coating*), contudo devido à dimensão dos substratos utilizados (150x150 mm) não foi possível efetuar a deposição do PR pela técnica referida. A manipulação do PR antes do processo de exposição foi inteiramente efetuada numa câmara escura construída para o efeito (figura 17), sobre iluminação de uma lâmpada *Philips IR PAR38E*, isolando o PR da iluminação ambiente.

Seguidamente procedeu-se ao primeiro estágio de aquecimento do substrato, cozimento moderado (do inglês *softbake*). Este aquecimento tem como finalidade a evaporação do solvente do filme de PR promovendo a sua adesão ao filme de ITO, evitando também a

contaminação/fixação da máscara ao filme de PR, danificando-o [38]. O aquecimento do substrato foi executado numa placa de aquecimento à temperatura de 50 °C durante 1 minuto. A vantagem deste método de aquecimento do substrato (em detrimento do forno elétrico) deve-se ao contacto direto existente entre a placa e o substrato, minimizando o impacto que a espessura e a condutividade térmica do substrato apresentam durante o processo de aquecimento. A temperatura e o período de aquecimento adotados foram obtidos empiricamente, refletindo um equilíbrio entre um aquecimento frio/curto, que provocaria defeitos no filme do PR devido à formação de nitrogénio durante a exposição e um aquecimento quente/longo, que degradaria os compostos fotossensíveis tornando o processo de revelação menos eficiente [38].

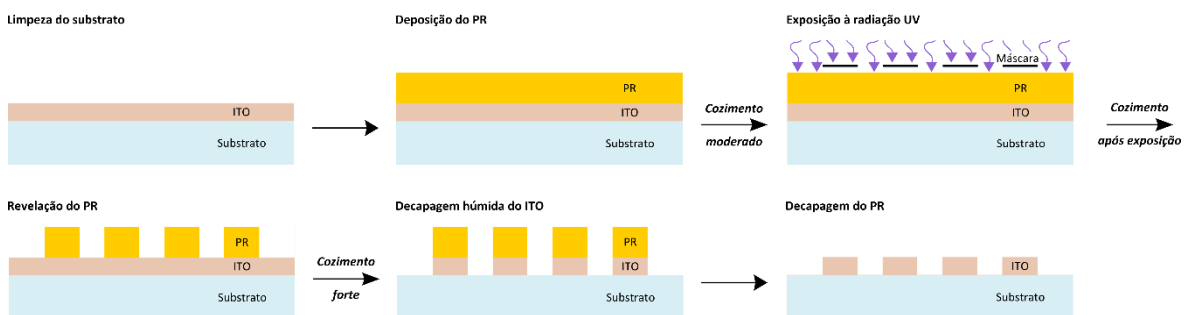


Figura 16 - Esquema do processo de fotolitografia utilizado na padronização do filme de ITO. Baseado em [39].

Posteriormente ao aquecimento do substrato efetuou-se a exposição do PR à radiação UV. Desenhou-se previamente uma máscara com zonas opacas e transparentes à radiação UV onde se pretendia que o filme de ITO prevalecesse ou fosse removido, respetivamente. Na máscara desenvolvida, a forma semelhante dos ânodos deve-se à necessidade de impor a mesma resistência a todos os dispositivos da matriz, tornando possível a comparação dos resultados experimentais entre dispositivos. É de notar que a máscara apresentada na figura 18 com o padrão dos ânodos de ITO é apenas aplicável a PRs positivos como o caso do AZ ECI 3027, onde o PR já se encontra polimerizado antes da exposição, procedendo-se à despolimerização das zonas expostas à radiação UV [39]. Para a aplicação deste procedimento a PRs negativos as zonas opacas terão de passar a

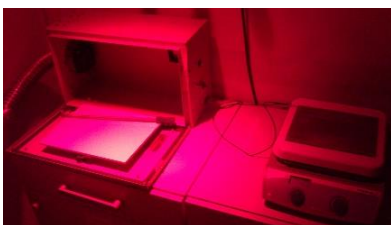


Figura 17 - Fotografia da câmara escura construída para a manipulação do PR.

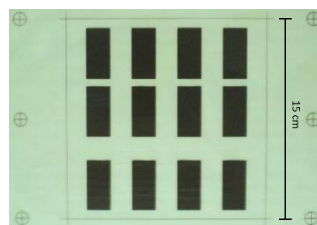


Figura 18 - Fotografia da máscara com o padrão a transpor para o filme de PR com seis miras para o alinhamento da máscara com o substrato.

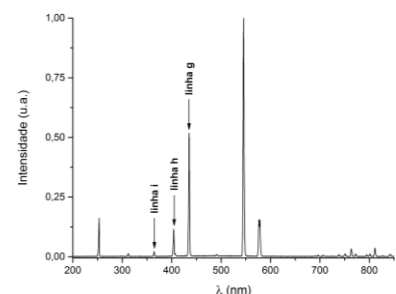


Figura 19 - Gráfico do espectro de emissão das lâmpadas de mercúrio com as linhas i, h e g utilizadas na exposição do PR.

transparentes e de igual modo as zonas transparentes terá de passar a opacas. A máscara utilizada foi impressa em PET pela técnica de serigrafia (do inglês *screen printing*), para auxiliar o alinhamento entre o substrato e a máscara foram também impressas seis miras. A limpeza da máscara foi efetuada por limpeza mecânica com isopropanol, enxaguamento com água desionizada e secagem com jato de nitrogénio.

Devido à absorção ótica do PR coincidir com as linhas i, h e g do espectro de emissão de uma lâmpada de mercúrio [40], utilizaram-se duas lâmpadas de mercúrio *Philips TUV PL-L 36W/4P* para efetuar a exposição do PR, onde o espectro de emissão é apresentado na figura 19. O tempo necessário para efetuar a transferência do padrão da máscara para o filme de PR (tempo de exposição à radiação UV) foi obtido empiricamente, pois foi impossível a obtenção na literatura de informação relativa à quantidade de energia por unidade de área necessária para despolimerizar uma espessura de 24 μm de PR depositado (do inglês *dose-to-clear*) [40]. Após a realização de vários ensaios adotou-se um tempo de exposição de 60 minutos para uma espessura de PR depositado de 24 μm .

Concluída a exposição procedeu-se ao segundo estágio de aquecimento do substrato, cozimento após exposição (do inglês *post exposure bake*). A execução deste aquecimento promove a redução da tensão mecânica originada pela expansão de nitrogénio durante os processos de cozimento moderado e exposição à radiação UV, bem como o aumento da adesão do filme de PR ao filme de ITO [41] (figura 20, à esquerda). O aquecimento do substrato foi executado numa placa de aquecimento à temperatura de 70 °C durante 1 minuto. A temperatura e o período de aquecimento adotados foram obtidos empiricamente.

Posteriormente revelou-se o filme de PR imergindo e agitando o substrato durante 2 minutos no revelador *AZ 726 MIF* da *MicroChemicals*, expondo o filme de ITO que se pretendia remover (figura 20, ao centro). É de notar que durante este processo poderá ser medida a resistência das zonas onde o ITO se encontra exposto, se a resistência atual do ITO for semelhante

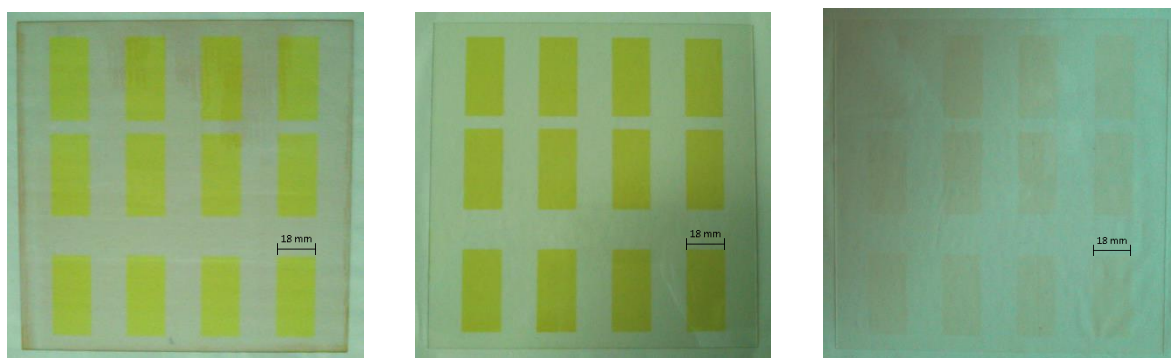


Figura 20 - Fotografias do substrato de vidro revestido com ITO nos vários estágios do processo de fotolitografia nomeadamente, cozimento após exposição (à esquerda), revelação (ao centro) e remoção do padrão de PR (à direita).

à resistência apresentada no início do processo de fotolitografia, significa que o processo de revelação se encontra concluído. A revelação do filme de PR é terminada com a imersão do substrato em água desionizada e secagem com jato de nitrogénio, interrompendo qualquer processo de revelação que ainda decorresse.

Seguidamente procedeu-se ao terceiro estágio de aquecimento do substrato, cozimento forte (do inglês, *hardbake*), tendo como finalidade a melhoria da adesão do padrão de PR ao filme de ITO. Este aumento de adesão conduz à redução do fenómeno de infiltração da solução de decapagem pela interface PR/ITO (do inglês *undercut*), em processos de decapagem húmida (do inglês *wet etching*) [41, 42]. Ensaio realizados sem a aplicação de um cozimento forte apresentaram uma instabilidade do padrão de PR aquando a decapagem do ITO, degradando-o. O aquecimento do substrato foi executado numa placa de aquecimento à temperatura de 70 °C durante 1 minuto. A temperatura e o período de aquecimento adotados foram obtidos empiricamente, sendo ajustados de modo a que o padrão de PR protegesse a superfície do filme de ITO durante todo o período de decapagem. A realização de um cozimento forte a temperaturas elevadas (superiores a 90 °C para o substrato testado) promove a quebra do padrão de PR, dificultando também a sua remoção no final do processo de fotolitografia [41, 42].

Com a conclusão do cozimento forte procedeu-se à decapagem húmida do filme de ITO com uma solução de H₂O:HCl (1:1) [36] a uma temperatura compreendida entre os 35 a 40 °C, durante 10 minutos em US. No final do período estabelecido imergiu-se o substrato em água desionizada, interrompendo o processo de decapagem e secando-se o substrato com jato de nitrogénio. No capítulo 4.2 serão discutidos os parâmetros utilizados para a execução da decapagem húmida. Para concluir o processo de fotolitografia procedeu-se à remoção do padrão de PR num banho de acetona em US durante 5 minutos [43]. Para finalizar imergiu-se o substrato em água desionizada e secou-se com jato de nitrogénio (figura 20, à direita). A aplicação do processo de fotolitografia tem uma duração de aproximadamente 3 horas.

4.2. Caracterização do processo de fotolitografia

Com o processo de fotolitografia apresentado pretendeu-se padronizar os ânodos dos OLEDs num substrato de vidro revestido com ITO, criando uma fronteira entre a zona não decapada (ânodo de ITO) e decapada (filme de ITO removido), sem que ocorresse a degradação do substrato de vidro pela solução de decapagem. Foi assim fundamental perceber qual o período de decapagem suficiente para a remoção do filme de ITO da zona decapada, a geometria da fronteira criada pela decapagem e se a espessura de PR depositado seria suficiente para proteger o filme de ITO na zona não decapada (durante o período de decapagem). Para isso as amostras produzidas foram

analisadas por AFM (utilizando o equipamento *AFM Agilent 5500*) de modo a determinar o perfil da fronteira e a sua dimensão, averiguar se os períodos de decapagem testados seriam suficientes para remover todo o ITO da zona a decapar, aferir a qualidade da superfície do filme de ITO (na zona não decapada) após a decapagem e averiguar qual a influência do modo de agitação do substrato (durante o período de decapagem) na uniformidade da decapagem, quando este não sofre agitação ou é agitado por US. As amostras foram igualmente analisadas por espectroscopia de transmissão (utilizando o espectrómetro *PerkinElmer Lambda 35 UV/Vis*) com o objetivo de aferir se a espessura de PR depositado protegia devidamente o filme de ITO (na zona não decapada) durante o período de decapagem. Num primeiro momento foram também efetuadas medidas de resistência elétrica de duas pontas, de modo a inferir (ainda que qualitativamente) a existência de ITO na zona decapada, evitando uma preparação de amostras mais demorada para a análise por AFM.

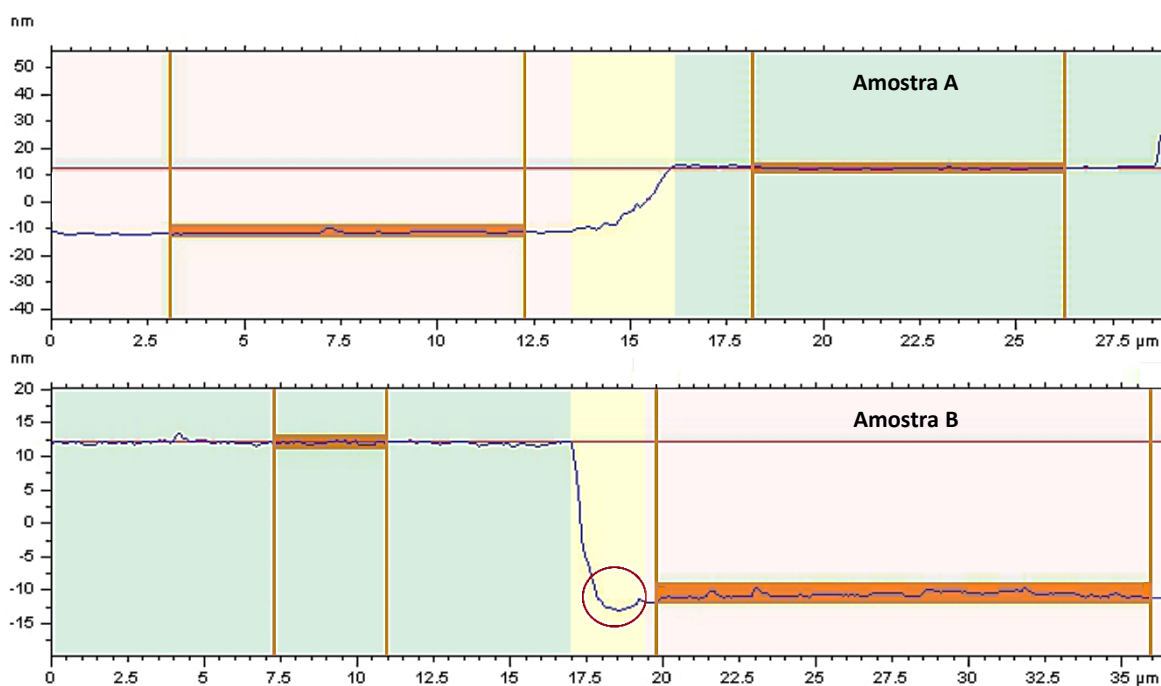
Inicialmente e de acordo com o apresentado em [36], produziram-se amostras pelo processo de fotolitografia procedendo-se à decapagem do filme de ITO através de uma solução de HCl:H₂O (1:1) com taxa de decapagem de 8 Å/s, perfazendo um período de decapagem de aproximadamente 38 s (admitindo a espessura máxima de 300 Å anunciada pelo fabricante, *Delta Technologies*, para o substrato de referência *CB-90IN* [44]). Relativamente ao processo de decapagem, todos os ensaios foram desenvolvidos em condições experimentais específicas nomeadamente, uma temperatura da solução de decapagem compreendida no intervalo de 35 a 40 °C, a inexistência de agitação do substrato durante o período de decapagem e a utilização de uma solução de HCl com uma concentração molar de 36,46 g/mol. Pela realização de medidas de resistência elétrica de duas pontas e apresentando a zona de ITO decapado uma resistência semelhante à apresentada no início do processo, concluiu-se que o procedimento de decapagem aplicado não foi eficaz. Alguns fatores que poderão explicar o resultado alcançado depreendem-se com as diferentes temperaturas das soluções durante o processo de decapagem, o modo de agitação (imersão do substrato, US, movimentos circulares, entre outras) e diferentes concentrações molares das soluções de HCl utilizadas.

Posto isto, produziram-se novas amostras nas condições experimentais anteriormente descritas, onde durante o período de decapagem foi monitorizada a resistência do filme de ITO por medidas de resistência elétrica efetuadas sempre nos mesmos dois pontos da zona decapada do substrato. Através deste procedimento obteve-se uma estimativa para o período de decapagem de 10 minutos, onde a zona decapada apresentava uma resistência da ordem dos megaohms

comparativamente à zona não decapada que apresentava uma resistência da ordem das centenas de ohms. Períodos de decapagem inferiores a 10 minutos foram portanto desprezados.

Utilizando sempre as mesmas condições experimentais foram analisadas por AFM quatro amostras (A, B, C e D), cada uma com períodos de decapagem de 10 e 15 minutos com e sem agitação por US (tabela 2), com o objetivo de validar o período de decapagem estimado anteriormente ou se seria necessário o seu aumento, bem como averiguar a influência do modo de agitação do substrato na uniformidade da decapagem do filme de ITO. É de notar que para a produção das amostras com diferentes períodos de decapagem mas semelhantes modos de agitação, existiu o reaproveitamento da solução de decapagem, sendo esta uma condição imposta aquando da concretização de ensaios reais para os substratos de grandes dimensões utilizados.

Na figura 21 apresentam-se as imagens do perfil obtidas por AFM das amostras analisadas, onde se observam as zonas de ITO decapadas (a rosa) e não decapadas (a verde) bem como as fronteiras de decapagem obtidas (a amarelo).



A imagem continua na próxima página.

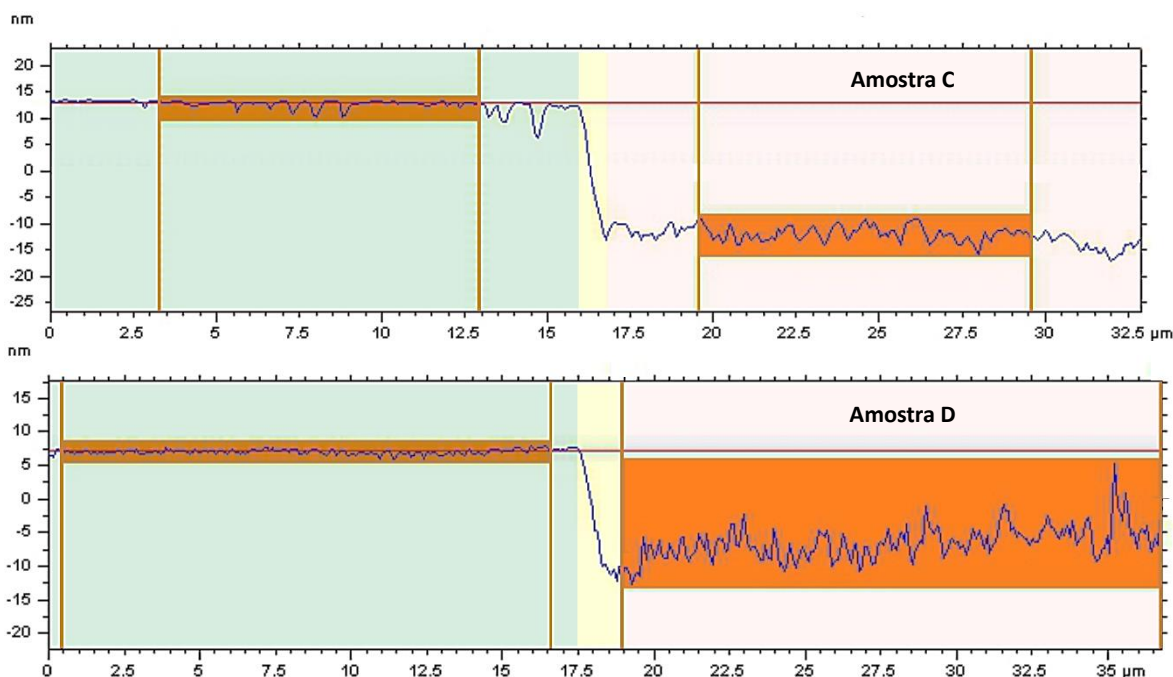


Figura 21 - Imagens do perfil das amostras analisadas por AFM onde se observam as zonas decapadas (a rosa), zonas não decapas (a verde) e a fronteira entre estas (a amarelo).

Na tabela 2 apresenta-se os valores de rugosidade medidos (R_{rms}) para a zona de ITO decapada e não decapada das amostras analisadas e de uma amostra padrão de ITO, bem como as dimensões do perfil da fronteira nomeadamente, largura e espessura média do filme de ITO decapado (esta última calculada pela diferença entre as zonas assinaladas a laranja na figura 21).

Tabela 2 - Parâmetros das amostras A a D obtidas pela análise de AFM e respetivas incertezas associadas.

Amostras	R_{rms} zona decapada $\pm 0,05$ (nm)	R_{rms} zona não decapada $\pm 0,05$ (nm)	Largura do perfil $\pm 0,3$ (μm)	Espessura média de ITO decapado (nm)
A (10' US)	0,95	0,56	2,5	24 ± 3
B (15' US)	0,40	0,42	2,0	23 ± 2
C (10' imersão)	1,56	0,77	0,8	25 ± 5
D (15' imersão)	2,30	0,63	1,3	14 ± 2
Padrão de ITO	—	0,56	—	—

Atendendo às imagens da figura 21 e aos dados da tabela 2 referentes às amostras A e B, estas apresentam uma largura do perfil da fronteira (2,5 e 2,0 μm) e uma espessura média de ITO decapado (24 nm e 23 nm) semelhante, este último inserido no intervalo apresentado pelo fabricante (entre 15 a 30 nm). Apesar da uniformidade da decapagem ser notória para ambas as amostras, contudo na amostra B verifica-se um ataque desuniforme na base do perfil (assinalado com um círculo a vermelho na figura 21) tratando-se de um possível ataque localizado da solução de decapagem ao substrato de vidro ou de um fenómeno de infiltração da solução de decapagem

pela interface PR/ITO. Na figura 21 é também notória a heterogeneidade da decapagem apresentada para as amostras C e D, bem como o ataque ao filme de ITO revestido pelo PR. Relativamente aos valores de rugosidade para a zona não decapada apresentados na tabela 2, estes encontram-se próximos do valor de referência (amostra padrão). Contudo nas amostras C e D é possível verificar uma decapagem indesejada no filme de ITO revestido pelo PR. Posto isto, torna-se impossível aferir a qualidade da superfície do filme de ITO para a zona não decapada apenas pela medição da rugosidade da superfície, porém os resultados obtidos são indicativos de uma boa proteção do filme de ITO pelo PR para as amostras A e B.

Com o objetivo de confirmar a proteção conferida pelo filme de PR (de 24 μm) ao filme de ITO, foram realizadas análises de transmitância às zonas protegidas pelo PR (após este ser removido) com duas amostras preparadas de forma semelhante às amostras A e B, procedendo-se à sua comparação com o espectro de transmitância de uma amostra padrão de ITO. Pela análise da figura 22 é possível verificar a semelhança dos espectros de transmitância das amostras A e B com uma amostra padrão de ITO, tornando-se possível afirmar que o filme de PR depositado apresenta robustez suficiente para proteger o filme de ITO durante o período de decapagem de 10 e 15 minutos. Com base nos resultados experimentais obtidos e na discussão apresentada adotou-se uma espessura de PR a depositar de 24 μm e um período de decapagem de 10 minutos com agitação por US, para integrar o processo de fotolitografia.

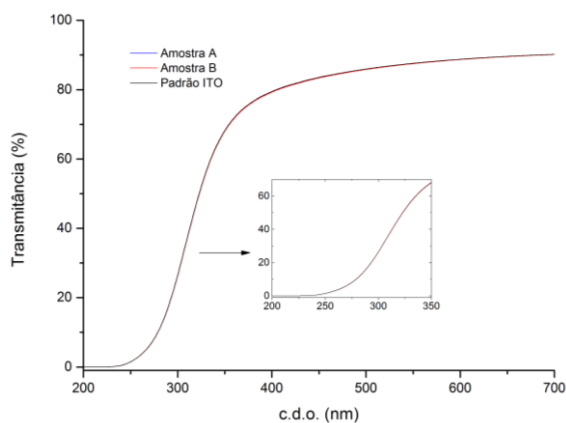


Figura 22 - Gráfico dos espectros de transmitância das amostras A, B e padrão de ITO, evidenciando-se a zona referente à absorção do ITO (200 a 350 nm).

5. Ensaios de processamento e caracterização de matrizes de OLEDs

Como foi discutido anteriormente, o processamento de OLEDs baseados em pequenas moléculas consiste na evaporação sequencial das suas camadas funcionais (orgânicas e metálicas). Deste modo, torna-se imperativo uma calibração cuidada do equipamento de evaporação térmica e de um modo particular dos parâmetros de TF dos materiais a depositar, garantindo a concordância entre a espessura de material depositado (espessura real) e a espessura de material solicitada ao equipamento (espessura teórica). No âmbito deste projeto foram apenas determinados os TFs referentes aos materiais orgânicos utilizados (Alq_3 e NPB), uma vez que a calibração para materiais metálicos já tinha sido concretizada. De modo a inferir os valores de TF foram realizadas análises de AFM e elipsometria, com o objetivo de determinar a espessura dos filmes depositados. Seguidamente procedeu-se ao processamento dos OLEDs e ensaios de teste do SIC realizando a caracterização elétrica, térmica e ótica dos dispositivos e quantificando um conjunto de parâmetros de interesse nomeadamente, densidade de corrente máxima, tensão de arranque, temperatura máxima e mínima de funcionamento, luminância máxima, eficiência elétrica máxima, máximo comprimento de onda de emissão, coordenadas de cor e tempo de vida.

5.1. Calibração do equipamento de evaporação térmica

O TF é um parâmetro de correção relacionado com as diferentes posições ocupadas pelo substrato e o sensor de quartzo no interior da câmara de evaporação, originando que diferentes quantidades de material evaporado atinjam estas duas superfícies, provocando variações entre os valores de espessura programados e os obtidos. Para o desenvolvimento dos dispositivos foi utilizado um evaporador térmico *Spectros 150* comercializado pela *Kurt J. Lesker* com capacidade de evaporar substratos de grandes dimensões (150x150 mm). Devido ao posicionamento análogo entre os cadinhos e os sensores, espera-se obter valores de TF próximos para os diferentes materiais analisados. O parâmetro de TF é determinado pela expressão [45],

$$TF_{real} = TF_{teórico} \times \frac{E_{real}}{E_{teórica}} \quad \text{Eq. 1}$$

onde TF_{real} é o valor de TF que se pretende determinar, $TF_{teórico}$ o valor de TF fornecido ao equipamento, E_{real} a espessura de material medida e $E_{teórica}$ a espessura de material solicitada ao equipamento.

Para a determinação do TF foram evaporadas em substrato de vidro amostras de Alq_3 e NPB, tendo sido produzidas duas amostras por cada evaporação realizada e com os substratos próximos do centro da área de deposição (150x150 mm). Os parâmetros utilizados para o processamento das amostras são apresentados na tabela 3, onde as amostras indexadas por A

foram analisadas por AFM e indexas por B analisadas por elipsometria. A amostra de Alq₃#B foi evaporada com um TF teórico de 8%, uma vez que medições de espessura efetuadas no passado por AFM indicavam valores de TF reais próximos desse valor.

Tabela 3 - Parâmetros utilizados na evaporação térmica das amostras para determinação do TF.

Amostras	Taxa de evaporação (Å.s ⁻¹)	$E_{teórica}$ (nm)	$TF_{teórico}$ (%)
NPB#A		500	100
NPB#B	4	100	100
Alq ₃ #B		100	8

Na figura 23 apresenta-se a título de exemplo a imagem de perfil obtida por AFM para a amostra NPB#A utilizada para o cálculo do TF. Para a determinação da espessura (E_{real}) foram apenas consideradas as zonas assinaladas (a rosa), onde as espessuras médias para o filme de NPB (calculadas pela diferença entre as zonas assinaladas a laranja na figura 23) nas diferentes zonas são apresentadas na tabela 4. Na figura 23 verificam-se ainda zonas irregulares que foram descartadas, tendo sido originadas na tentativa de criar uma interface entre o filme depositado e o substrato.

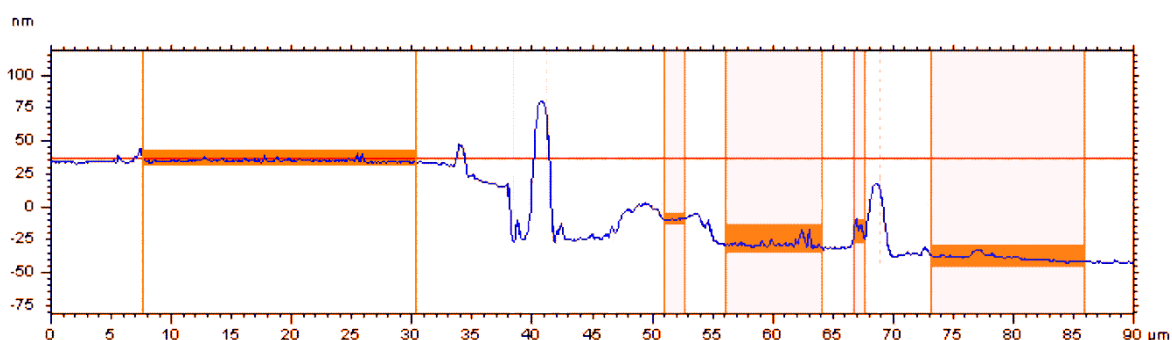


Figura 23 - Imagem do perfil da amostra NPB#A analisada por AFM com zona de filme depositado (à esquerda), substrato (à direita) e as zonas consideradas para o calculado da espessura do filme (a rosa).

Tabela 4 - Parâmetros das amostras obtidas pela análise de AFM e elipsometria, com as respetivas incertezas associadas.

Amostra	E_{real} (nm)	Média de E_{real} (nm)	TF_{real} (%)
NPB#A	46 ± 4	60 ± 6	12 ± 1
	64 ± 6		
	54 ± 6		
	75 ± 6		
NPB#B	37,9 ± 0,3	—	—
	14,3 ± 0,2		
Alq ₃ #B	153,44 ± 0,03	152,38 ± 0,06	12,190 ± 0,005
	151,31 ± 0,06		

Atendendo à tabela 4 os valores apresentados para a amostra NPB#B não foram considerados, uma vez que encontrando-se os substratos em zonas de evaporação próximas a diferença entre espessuras medidas teria de ser inferior à apresentada. Posto isto, foram calculados os valores médios das espessuras medidas para as amostras NPB#A e Alq₃#B, determinando-se o parâmetro de TF real para cada um dos materiais analisados. Apesar de conveniente a realização de novos ensaios para testar os valores de TF obtidos, estes foram considerados fiáveis pela proximidade apresentada (12,0% e 12,2%), concordando com a ideia anteriormente proposta.

5.2. Desenho das máscaras para evaporação térmica

Sendo o processamento dos OLEDs realizado por evaporação térmica foi necessário projetar as duas máscaras apresentadas na figura 24, de modo a depositar os dois materiais orgânicos que partilhavam a mesma máscara (figura 24, à esquerda) e o cátodo de alumínio com uma máscara dedicada (figura 24, ao centro). O desenho das máscaras foi efetuado no programa *SketchUp* e executadas por corte a laser em folha de aço-inox. As máscaras apresentavam uma espessura de 100 µm com o objetivo de minimizar os efeitos de sombra, que poderiam ocorrer na evaporação dos materiais. É de notar a complexidade no desenho da máscara para a deposição de alumínio, uma vez que os dispositivos da mesma linha partilhavam o cátodo (cátodo comum), existindo também a necessidade de manter a mesma resistência entre dispositivos, obrigando as pistas de alumínio a chegar aos limites do substrato onde se iriam estabelecer os contactos elétricos. Com a sobreposição das máscaras utilizadas e incluindo o padrão de ITO processado (figura 24, à direita) obtém-se uma matriz de doze OLEDs com uma área ativa individual de 18x18 mm.

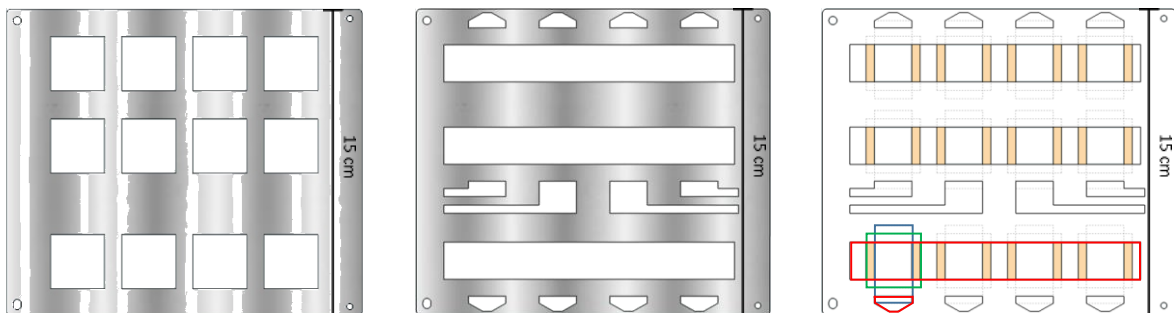


Figura 24 - Desenhos das máscaras utilizadas para a evaporação térmica dos materiais orgânicos (à esquerda), alumínio (ao centro) e a sobreposição das máscaras incluindo o padrão de ITO (à direita), onde se apresentam as áreas de deposição dos materiais orgânicos (a verde), de alumínio (a vermelho) e o padrão de ITO (a azul) para um OLED.

5.3. Teste do SIC pela quantificação das propriedades elétricas, térmicas e óticas dos OLEDs

No processo de evaporação térmica dos dispositivos foram utilizados os parâmetros apresentados na tabela 5. Cada matriz é constituída por doze OLEDs com uma área ativa de 18x18 mm, dispostos na configuração apresentada na figura 25. Num primeiro momento processou-se uma matriz de OLEDs, matriz#1, onde foram caracterizadas as propriedades elétricas, térmicas e de EL dos dispositivos. Num segundo momento processou-se uma segunda matriz, matriz#2, onde foram caracterizadas as propriedades elétricas, óticas e de EL dos dispositivos. O procedimento de caracterização para cada dispositivo OLED consiste na execução de quinze ciclos consecutivos de caracterização *IV* (ciclo de caracterização de 1 a 15) e respetivas medidas térmicas ou óticas complementadas por EL. As tensões elétricas aplicadas durante a caracterização *IV* variaram entre 0 a 15 V, com um intervalo de espera entre ciclos consecutivos de 1 minuto. Esta caracterização para tempos de ensaio curtos (aproximadamente 20 minutos) tem como objetivo averiguar parâmetros fundamentais para a produção de dispositivos funcionais. Por último foi executada uma caracterização para tempos de ensaio longos (aproximadamente 90 minutos), com o objetivo de averiguar a evolução das propriedades caracterizadas em função do tempo de funcionamento dos dispositivos produzidos.



Figura 25 - Esquema da configuração dos dispositivos no substrato de 150x150 mm (em proporção).

Tabela 5 - Parâmetros utilizados na evaporação térmica das matrizes #1 e #2.

	Espessura depositada (nm)	Taxa de evaporação ($\text{\AA}\cdot\text{s}^{-1}$)	Velocidade rotação substrato (rpm)	Pressão de trabalho (mbar)
ITO	30	—	10	10^{-7}
NPB	30	4		
Alq₃	40			
Al	100	3		

5.3.1. Caracterização elétrica

Nas figuras 26 e 27 apresentam-se os gráficos de densidade de corrente em função da tensão aplicada, referentes ao primeiro ciclo de caracterização da matriz#1 e matriz#2, respectivamente.

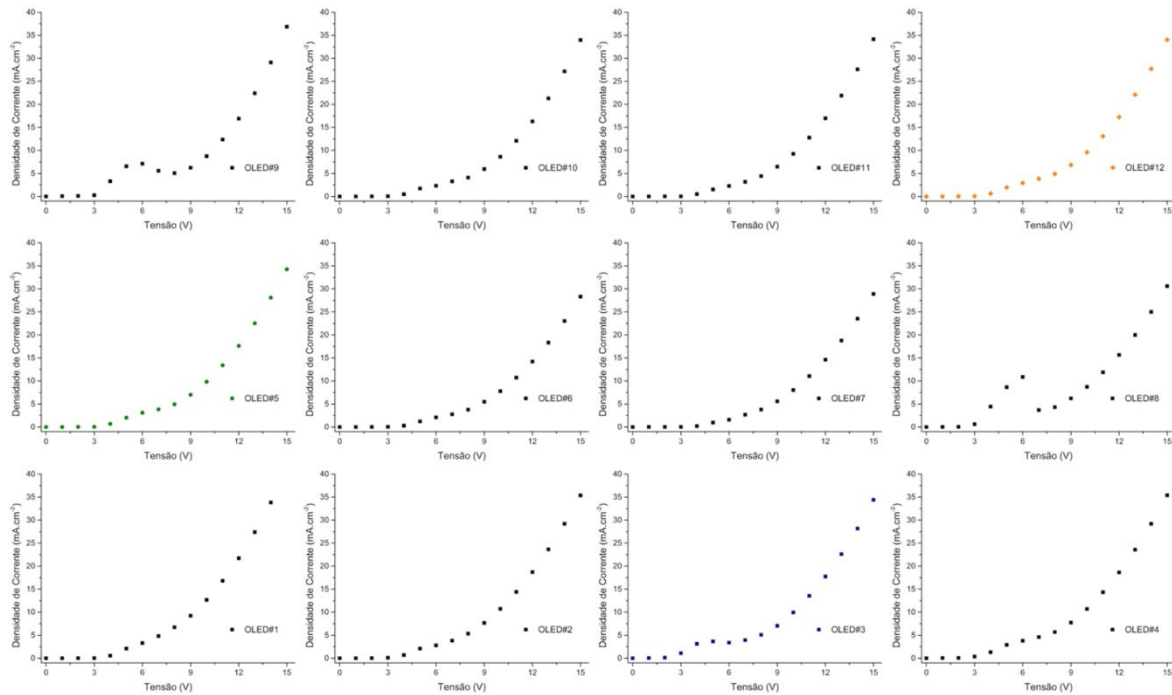


Figura 26 - Gráficos de densidade de corrente em função da tensão aplicada para o primeiro ciclo de caracterização da matriz#1, onde se destacam os OLEDs que apresentaram um melhor desempenho nomeadamente, OLED#3 (a azul), OLED#5 (a verde) e OLED#12 (a laranja).

Relativamente aos gráficos apresentados na figura 26 os menores valores de densidade de corrente máxima (tensão aplicada de 15 V) obtém-se para os dispositivos 6, 7 e 8, com valores compreendidos entre 28 a 30 mA.cm⁻², enquanto para os restantes dispositivos estes valores apresentam-se entre 34 a 41 mA.cm⁻². Verifica-se portanto que os dispositivos 6, 7 e 8, apresentam-se mais resistivos à passagem de corrente elétrica. A causa do aumento da resistência nestes dispositivos poderá relacionar-se com um conjunto de fatores nomeadamente, oscilações observadas na taxa de evaporação dos materiais orgânicos, heterogeneidade na deposição, insucesso na concretização do processo de fotolitografia com remoção indevida de parte do ânodo de ITO (diminuindo a espessura do filme e aumentando a resistência vertical do dispositivo) e variação da espessura de ITO depositada nos substratos utilizados (sendo que o intervalo de espessura apresentado pelo fabricante admite variações no intervalo 15 a 30 nm).

Atendendo aos gráficos apresentados na figura 27 verifica-se o aparecimento de um regime ohmico no primeiro ensaio realizado nos dispositivos 3, 6, 7, 8 e 10, enquanto os restantes dispositivos apresentam valores de densidade de corrente máxima compreendidos entre

10 a 16 mA.cm⁻², sendo inferiores aos obtidos para a matriz#1. O aumento da resistência nestes dispositivos deve-se-á aos fatores apresentados anteriormente. Poder-se-á colmatar estes efeitos com a utilização de um filme de ITO de maior espessura, no entanto também irá tornar a superfície de emissão menos transparente diminuindo a luminância dos OLEDs. É de notar a deformação existente nos gráficos das figuras 26 e 27 para tensões compreendidas entre 3 a 6 V, devendo-se à conformidade das camadas orgânicas do dispositivo.

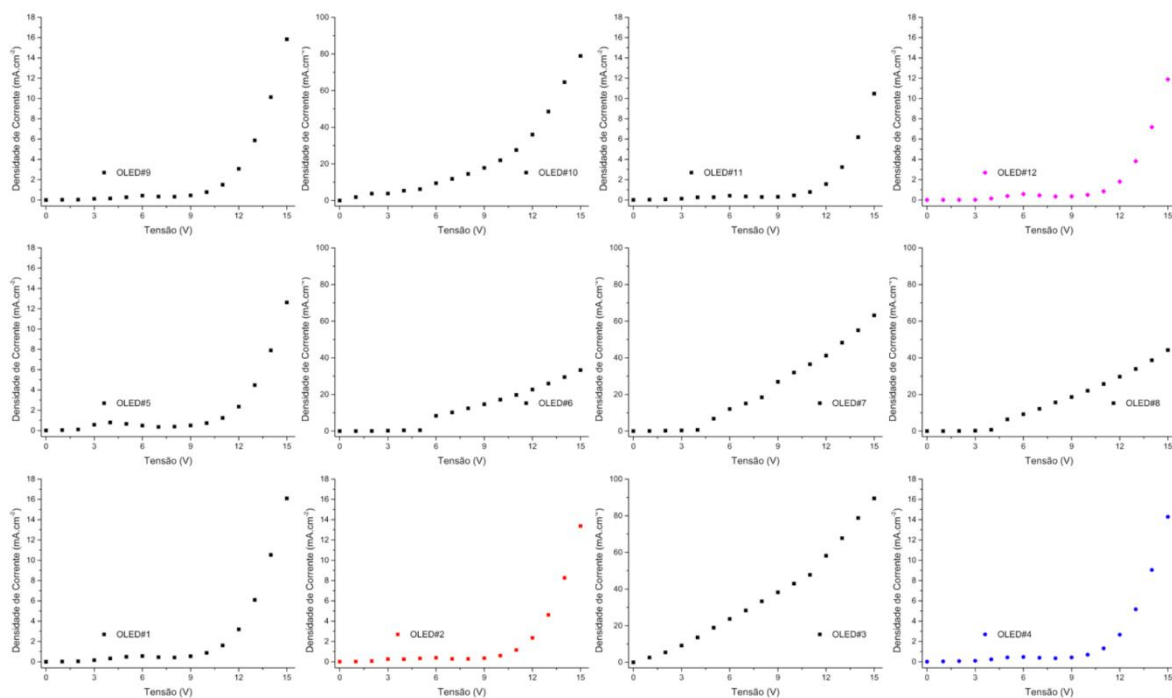


Figura 27 - Gráficos de densidade de corrente em função da tensão aplicada para o primeiro ciclo de caracterização da matriz#2, onde se destacam os OLEDs que apresentaram um melhor desempenho nomeadamente, OLED#2 (a vermelho), OLED#4 (a azul) e OLED#12 (a magenta).

Com o decorrer do processo de caracterização ocorreu a falha de alguns dispositivos, com o aparecimento de um regime óhmico e ausência de emissão. Na figura 28 são apresentadas as localizações na matriz de OLEDs onde ocorreram falhas dos dispositivos (assinalados a vermelho e

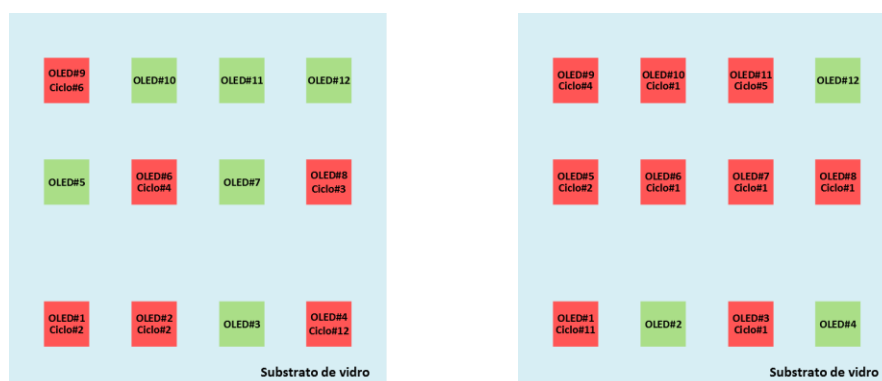


Figura 28 - Esquema da configuração dos dispositivos na matriz#1 (à esquerda) e matriz#2 (à direita), para o ciclo de caracterização onde se verificou a falha dos OLEDs (a vermelho) e onde esta não ocorreu (a verde).

com a identificação do ciclo de caracterização) e onde estas não se verificaram até à conclusão da caracterização (assinalados a verde). Perante os resultados obtidos foram considerados para uma análise mais aprofundada OLEDs em diferentes localizações na matriz, tendo sido escolhidos para a matriz#1 os OLEDs 3, 5 e 12 e para matriz#2 os OLEDs 2, 4 e 12.

Na figura 29 apresenta-se a evolução da tensão de arranque em função do tempo de ensaio e ciclo de caracterização, obtidos pela análise das curvas *IV* dos OLEDs considerados na matriz#1 e matriz#2.

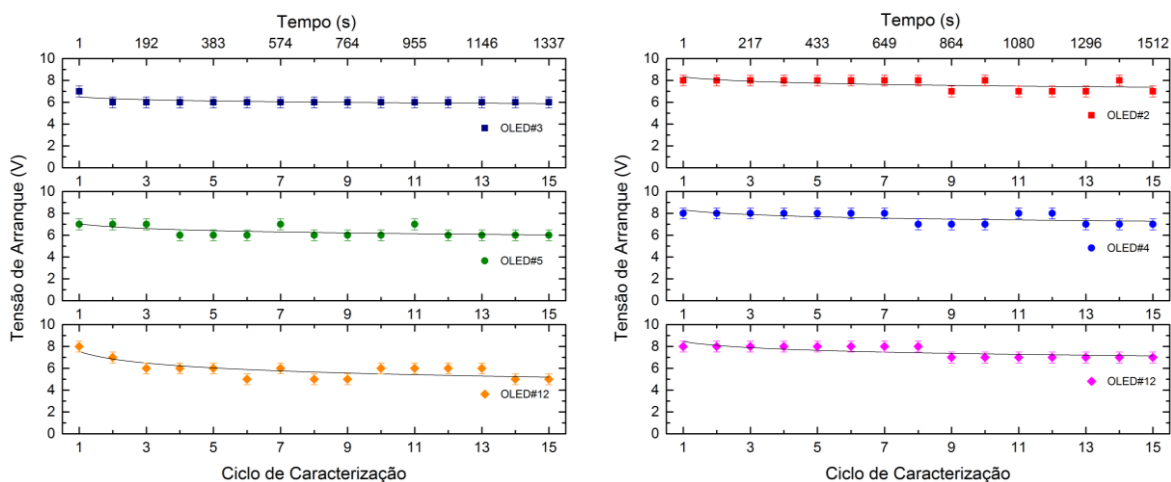


Figura 29 - Gráficos da tensão de arranque em função do tempo de ensaio e ciclo de caracterização com as respetivas barras de erro e linhas guia (traço contínuo), para a matriz#1 (à esquerda) e matriz#2 (à direita). A incerteza associada à medição é de 0,5 V.

Atendendo aos gráficos da figura 29 não se verifica uma variação significativa da tensão de arranque para os dispositivos da matriz#1 e matriz#2. Contudo os dispositivos testados para a primeira matriz apresentam uma tensão de arranque inferior em 1,0 V, comparativamente aos dispositivos da segunda matriz.

Na figura 30 apresenta-se a evolução da densidade de corrente máxima em função do tempo de ensaio e ciclo de caracterização, para os OLEDs considerados na matriz#1 e matriz#2, respetivamente. É de notar que para todos os casos considerados o valor de densidade de corrente máxima ocorre para uma tensão aplicada de 15 V. Relativamente aos gráficos da figura 30 para os dispositivos da matriz#1, os valores de densidade de corrente máxima mantêm-se estáveis ao longo dos 15 ciclos testados, existindo uma variação máxima de $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ não sendo de todo significativa. Por outro lado para os dispositivos da matriz#2 verifica-se um aumento da densidade de corrente máxima, que tende a estabilizar para valores compreendidos entre 16 a $18 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Pela análise dos gráficos da figura 30 verifica-se que OLEDs com menores valores de densidade de corrente (logo mais resistentes e consequentemente maior aquecimento por efeito de *Joule*), não conduzem obrigatoriamente a uma degradação acelerada do dispositivo.

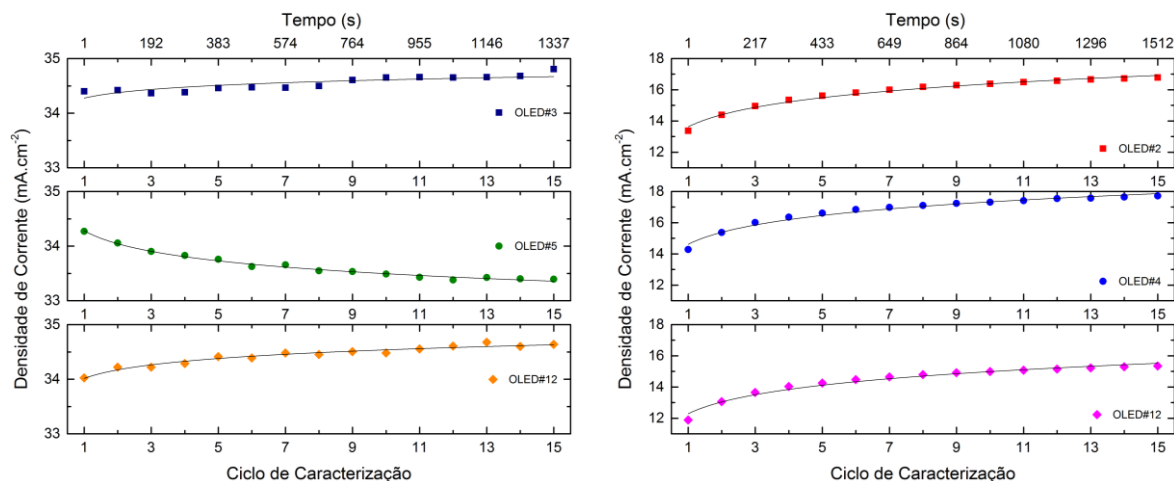


Figura 30 - Gráficos da densidade de corrente máxima em função do tempo de ensaio e ciclo de caracterização com as respectivas linhas guia (traço contínuo), para a matriz#1 (à esquerda) e matriz#2 (à direita).

5.3.2. Caracterização térmica

Na figura 31 apresenta-se as imagens da evolução da temperatura de funcionamento dos OLEDs em função da tensão aplicada, dos dispositivos processados na matriz#1 para o primeiro ciclo de caracterização. Nesta figura apresenta-se também as fronteiras dos filmes depositados (linhas a preto) onde os filmes de ITO e alumínio são representados por retângulos dispostos perpendicularmente e as camadas orgânicas representadas por um quadrado centrado entre estes. Para os valores de temperatura expostos a incerteza associada na medição é de 2 °C.

Pela análise da figura 31 verifica-se que a temperatura de funcionamento dos dispositivos não ultrapassa os 32 °C quando aplicadas tensões inferiores a 10 V (inclusive), apresentando-se uniformemente distribuída por toda a área do OLED. O aumento da temperatura de funcionamento dos dispositivos observa-se para tensões superiores a 10 V, observando-se variações de temperatura na estrutura do OLED. Para uma tensão aplicada de 14 V, onde ainda não se verificam diferenças de temperatura significativas entre dispositivos, a temperatura de funcionamento encontra-se compreendida entre os 35 a 40 °C. Contudo para a tensão máxima aplicada, as temperaturas máximas registadas surgem próximas do eletrodo onde ocorre a injeção de buracos, devido à limitação imposta pela resistência do ITO do ânodo dos dispositivos. Esta limitação poderá ser colmatada pela utilização de um filme de ITO de maior espessura e portanto menos resistivo. É de notar a capacidade que o dispositivo 9 apresenta em dissipar o calor gerado para uma temperatura de funcionamento máxima de 69 °C. Uma maior capacidade de dissipação de calor poderá ser implementada nos dispositivos pelo aumento da espessura de alumínio depositada.

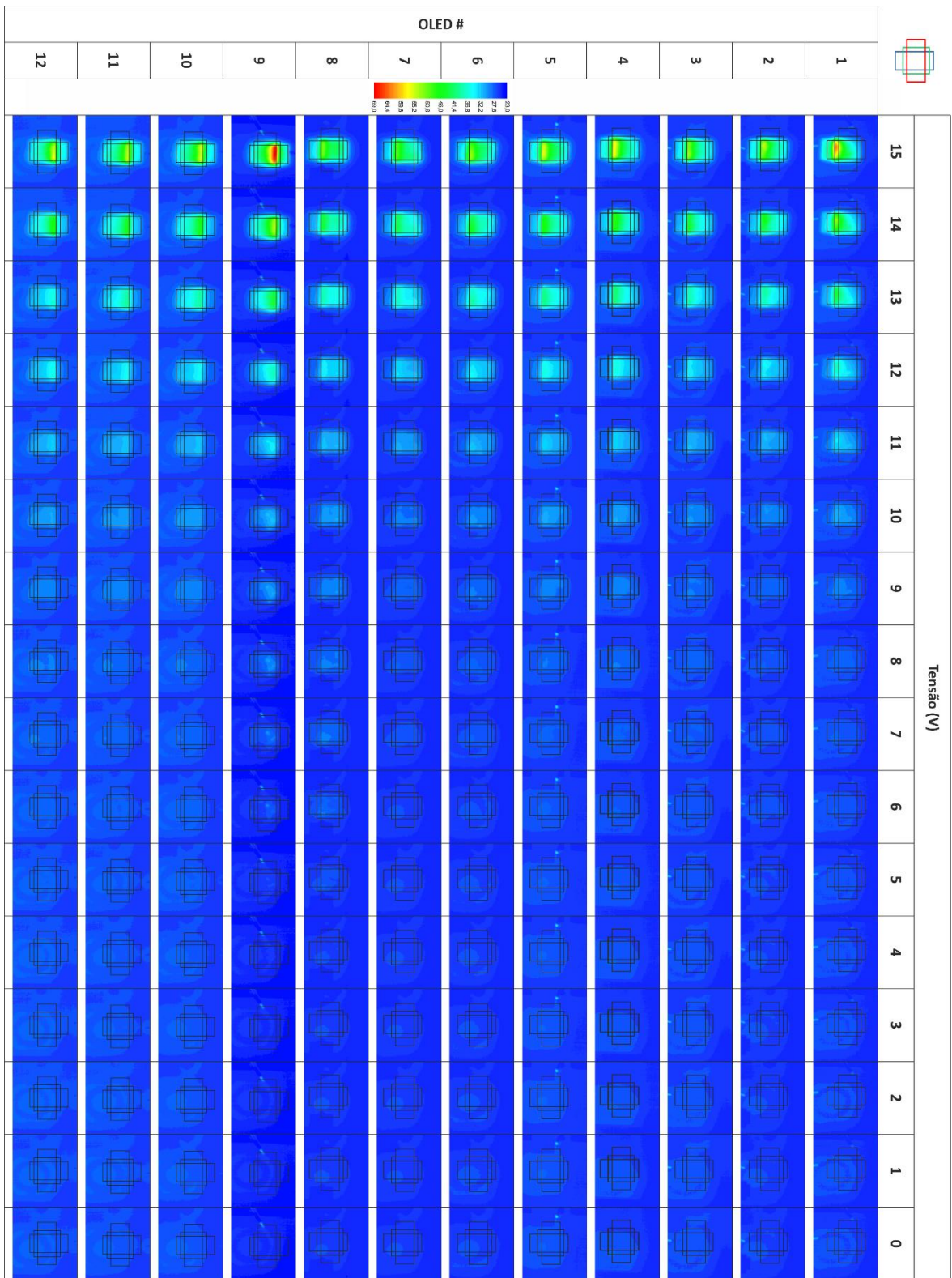


Figura 31 - Imagens térmicas da evolução da temperatura de funcionamento para os dispositivos da matriz#1 em função da tensão aplicada no primeiro ciclo de caracterização. No canto superior direito apresenta-se o esquema das fronteiras dos materiais orgânicos (a verde), alumínio (a vermelho) e ITO (a azul), semelhante ao apresentado nas imagens.

Na figura 32 apresentam-se as imagens com a evolução da temperatura de funcionamento dos dispositivos em função do ciclo de caracterização e tempo de ensaio, quando aplicada uma

tensão de 13 V. Para o ciclo/momento onde ocorre a falha do dispositivo, a imagem associada encontra-se assinalada por uma barra a vermelho (associada à escala de temperatura com a mesma cor) e por uma barra a verde (associada à escala de temperatura com a mesma cor) onde esta não se verifica.

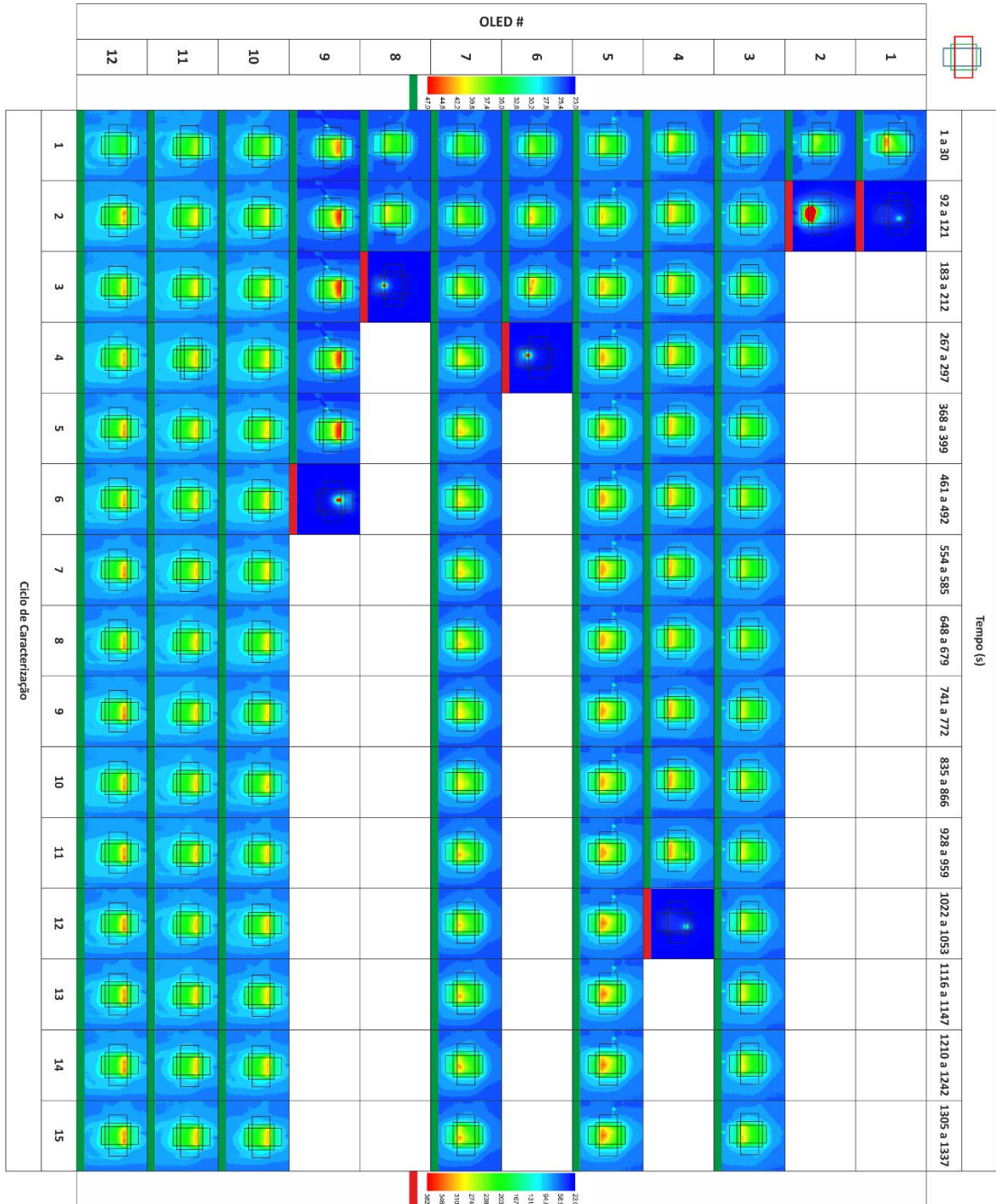


Figura 32 - Imagens térmicas da evolução da temperatura de funcionamento para os dispositivos da matriz#1 em função do tempo de ensaio e ciclo de caracterização, quando aplicada uma tensão de 13 V. No canto superior direito apresenta-se o esquema das fronteiras dos materiais orgânicos (a verde), alumínio (a vermelho) e ITO (a azul), semelhante ao apresentado nas imagens.

Atendendo às imagens da figura 32 observa-se que os dispositivos 1, 2, 4, 6, 8 e 9 não resistiram à totalidade dos ciclos de caracterização, pelo aumento das suas temperaturas de funcionamento, apresentando valores superiores a 382 °C (máximo valor de temperatura possível de ser registado pelo equipamento no modo de medição utilizado). Este aumento de temperatura dever-se-á a curto-circuitos ou pontos quentes, originando as zonas pontuais de aquecimento observadas nas imagens. A falha dos dispositivos poderá ser minimizada pela aplicação de um processo de limpeza em ambiente controlado (sala limpa ou caixa de luvas em atmosfera de nitrogénio), que poderá incluir o tratamento da superfície de ITO por processos físicos (plasma) ou químicos (decapagem) garantindo uma menor rugosidade e uma maior uniformidade da superfície.

Na figura 33 apresentam-se os resultados da evolução das temperaturas de funcionamento máximas e mínimas em função do tempo de ensaio e ciclo de caracterização, quando aplicada uma tensão de 13 V para o conjunto de OLEDs considerados na matriz#1. Pela análise dos gráficos da figura 33 verifica-se uma diferença entre temperaturas máximas e mínimas de aproximadamente 10 °C nos dispositivos 3 e 5, enquanto para o dispositivo 12 a diferença entre temperaturas aumenta para 15 °C. Contudo não se verifica uma variação significativa das temperaturas máximas e mínimas ao longo do ensaio, concluindo-se portanto que a temperatura de funcionamento nestes dispositivos mantém-se estável ao longo do tempo de ensaio.

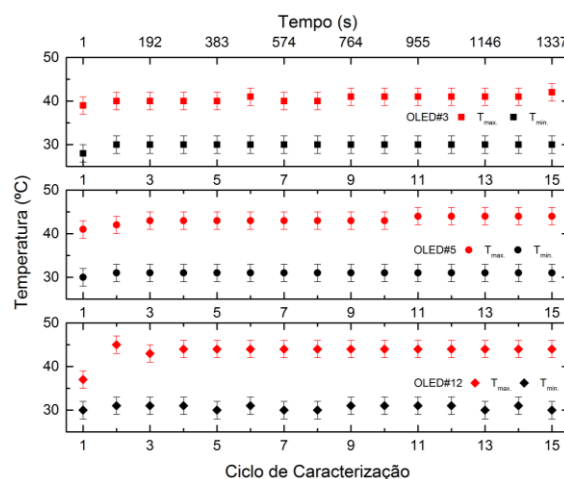


Figura 33 - Gráficos das temperaturas de funcionamento máxima e mínima em função do tempo de ensaio e ciclo de caracterização com as respetivas barras de erro, para os dispositivos considerados na matriz#1.

5.3.3. Caracterização ótica

Na figura 34 apresenta-se os resultados de luminância máxima em função do ciclo de caracterização e tempo de ensaio, para os dispositivos 2, 4 e 12 da matriz#2. Os valores de luminância máxima foram sempre obtidos para tensões aplicadas de 15 V, com uma incerteza na medição de 0,01 cd.m⁻². Este valor corresponde ao máximo valor obtido para medidas de luminância de referência (luminância da zona de caracterização com os OLEDs desligados).

Pela análise dos gráficos da figura 34 verifica-se um aumento da luminância máxima com o aumento da densidade de corrente máxima (figura 30, à direita) ao longo do tempo de ensaio, para os OLEDs 2 e 4. Contudo para o dispositivo 12 o aumento da densidade de corrente máxima não

resulta no aumento dos valores de luminância máxima, sendo observada a sua diminuição até ao oitavo ciclo de caracterização. Esta informação poderá ser indicativa que o dispositivo 12 apresentará uma eficiência elétrica máxima inferior aos restantes dispositivos estudados.

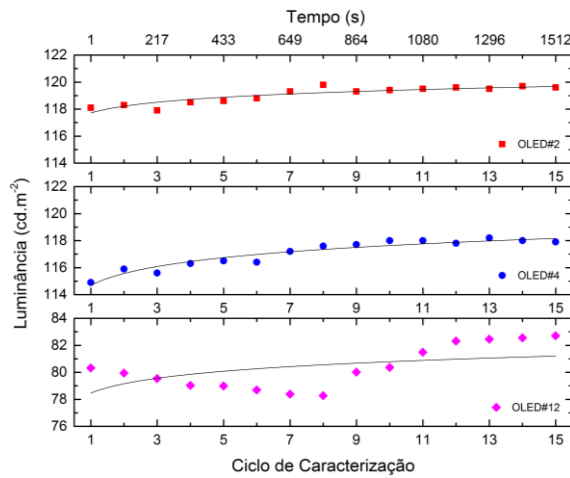


Figura 34 - Gráficos de luminância máxima em função do tempo de ensaio e ciclo de caracterização com as respetivas linhas guia (traço contínuo), para os dispositivos considerados na matriz#2.

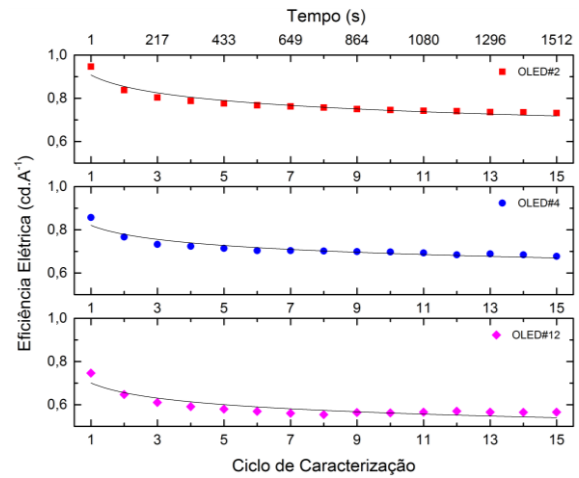


Figura 35 - Gráficos de eficiência elétrica máxima em função do tempo de ensaio e ciclo de caracterização com as respetivas linhas guia (traço contínuo), para os dispositivos considerados na matriz#2.

Na figura 35 apresentam-se os gráficos de eficiência elétrica máxima em função do ciclo de caracterização e tempo de ensaio, para os dispositivos considerados na matriz#2. A análise destes gráficos comprova a hipótese anteriormente avançada, com o OLED 12 a apresentar a menor

eficiência elétrica, seguido do OLED 4 e 2. A máxima eficiência elétrica registada foi de $0,95 \text{ cd.A}^{-1}$ para o dispositivo 2 no primeiro ciclo de caracterização.

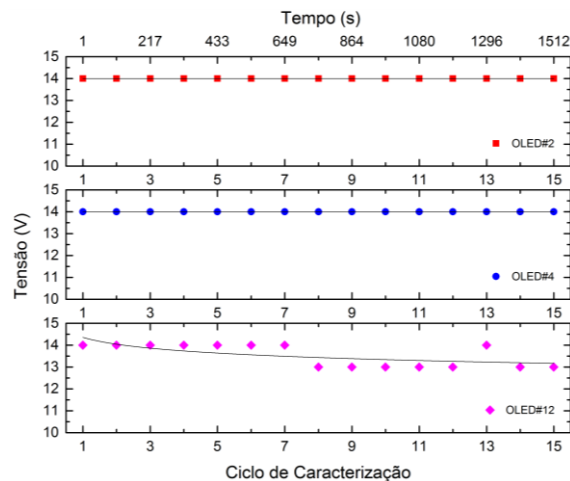


Figura 36 - Gráficos de tensão para a eficiência elétrica máxima em função do tempo de ensaio e ciclo de caracterização com as respetivas linhas guia (traço contínuo), para os dispositivos considerados na matriz#2.

Na figura 36 apresenta-se os gráficos de tensão para a eficiência elétrica máxima em função do ciclo de caracterização e tempo de ensaio. Verifica-se que para os dispositivos 2 e 4 as eficiências elétricas máximas ocorrem para tensões aplicadas de 14 V, enquanto para o dispositivo 12 esse valor diminui para 13 V a partir do oitavo ciclo de caracterização.

Na figura 37 apresenta-se os gráficos dos espectros de EL em função do comprimento de onda, para tensões aplicadas de 0 a 15 V no primeiro ciclo de caracterização dos dispositivos considerados na matriz#1 e matriz#2. A caracterização da EL tem como objetivo averiguar o comprimento de onda máximo de emissão e a evolução das coordenadas de cor ao longo do tempo

de ensaio. Os espectros apresentados na figura 37 revelam a emissão típica dos materiais emissores utilizados, com a forma espectral de emissão centrada entre 522 e 523 nm comum a todos os dispositivos e não se alterando com a evolução do ensaio, exceto na sua intensidade. Pela análise dos espectros de emissão verifica-se um aumento da intensidade com a evolução do ensaio, originado pelo aumento da tensão aplicada.

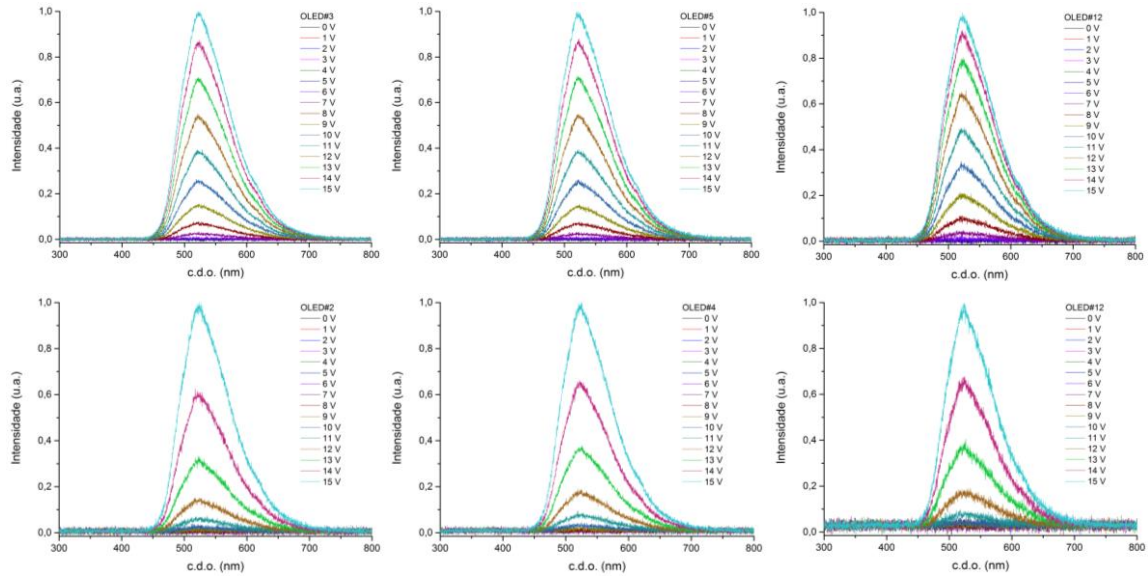


Figura 37 - Gráficos dos espectros de EL para as tensões testadas de 0 a 15 V, dos dispositivos considerados na matriz#1 (linha superior) e matriz#2 (linha inferior).

Na figura 38 apresentam-se os gráficos das coordenadas de cor x e y (calculadas no sistema CIE1931) para uma tensão fixa de 13 V em função do ciclo de caracterização e tempo de ensaio, para os dispositivos considerados na matriz#1 e matriz#2. Pela sua análise verifica-se que não ocorre variação das coordenadas de cor ao longo do tempo de ensaio, tal como esperado considerando os resultados da emissão espectral apresentados.

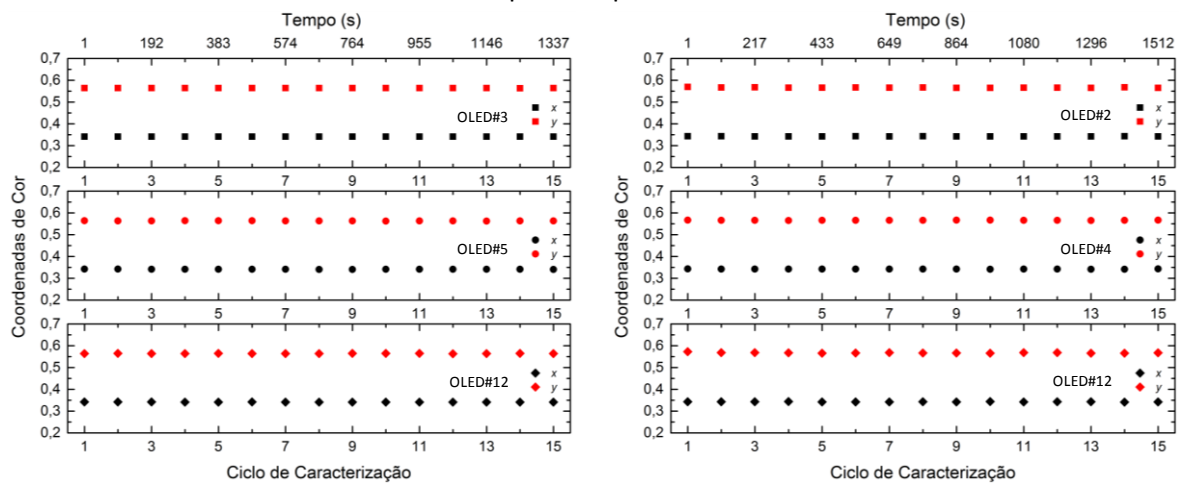


Figura 38 - Gráficos das coordenadas de cor em função do tempo de ensaio e ciclo de caracterização, para os dispositivos considerados na matriz#1 (à esquerda) e matriz#2 (à direita), quando aplicada uma tensão de 13 V.

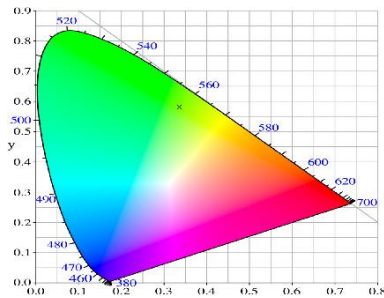


Figura 39 - Imagem do diagrama de cromaticidade com a coordenada de cor média para os dispositivos considerados na matriz #1 e matriz#2.

Na figura 39 apresenta-se o diagrama de cromaticidade com a coordenada de cor média, dos dispositivos considerados na matriz#1 e matriz#2. Verifica-se que os dispositivos de ambas as matrizes apresentam coordenadas de cor semelhante de (0,34;0,57), localizada na região do verde amarelado.

5.3.4. Caracterização de longa duração

Com o objetivo de averiguar o comportamento dos OLEDs e do SIC desenvolvido para tempos de funcionamento longos, escolheu-se um dispositivo que após completar os 15 ciclos de caracterização ainda se encontrava funcional. O dispositivo selecionado foi o OLED 10 processado na matriz#1. O ensaio de longa duração consistiu no funcionamento em contínuo do dispositivo a uma tensão constante de 13 V com caracterização elétrica e térmica complementada por EL, onde a aquisição dos dados experimentais era realizada em intervalos de 1 minuto.

Na figura 40 e 41 apresentam-se os gráficos de densidade de corrente e temperaturas máximas e mínimas de funcionamento em função do tempo de ensaio, respetivamente, onde os valores assinalados a azul na figura 40 correspondem às temperaturas e imagens selecionadas nas figuras 40 e 41, respetivamente. Na figura 42 são expostas as imagens com a evolução da temperatura de funcionamento do OLED. Pela análise do gráfico da figura 40 e das imagens da figura 42 verifica-se um aumento da densidade de corrente de 20 para 22 mA.cm⁻² no primeiro

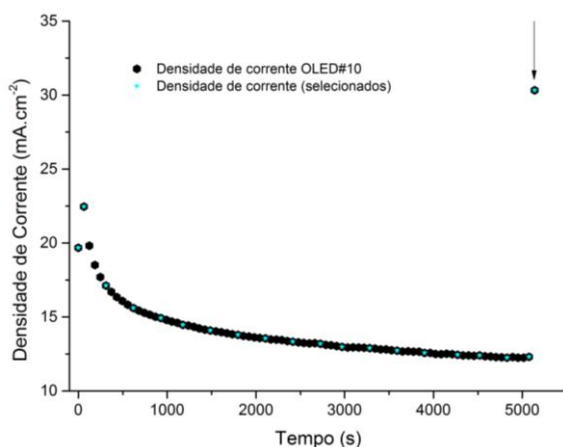


Figura 40 - Gráfico da densidade de corrente em função do tempo de ensaio para o OLED#10 da matriz#1 e respetivos valores selecionados, com o valor de densidade de corrente para o qual ocorre a falha do dispositivo assinalado pela seta.

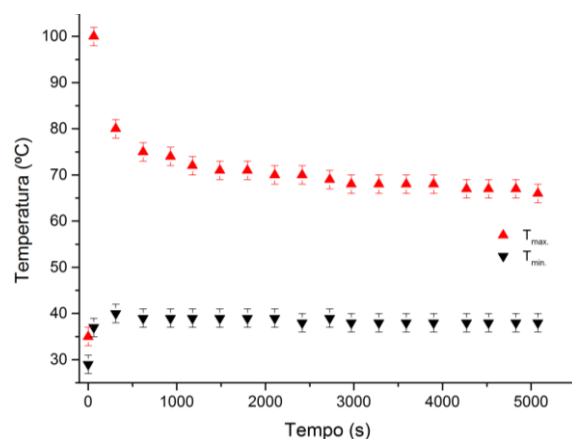


Figura 41 - Gráfico das temperaturas de funcionamento máxima e mínima em função do tempo de ensaio, para o OLED#10 da matriz#1.

minuto de ensaio, acompanhado por um aumento da temperatura máxima de funcionamento do dispositivo de 35 para 100 °C. Seguidamente observa-se o decréscimo gradual da densidade de corrente até 12 mA.cm⁻², onde a temperatura máxima de funcionamento diminui para 66 °C. É de notar nesta fase a distribuição uniforme de temperatura observada no dispositivo. Posteriormente observa-se a falha do dispositivo decorridos aproximadamente 86 minutos, para uma densidade de corrente de 30 mA.cm⁻², com a temperatura máxima de funcionamento a ultrapassar os 382 °C. É portanto de notar a capacidade que o dispositivo apresenta em dissipar o calor gerado por temperaturas de funcionamento de 100 °C evitando a degradação das camadas funcionais do dispositivo, bem como a estabilidade da temperatura mínima de funcionamento ao longo do tempo de ensaio.

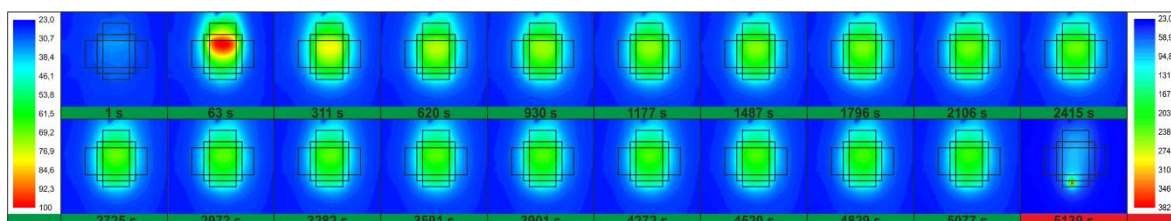


Figura 42 - Imagens térmicas da evolução da temperatura de funcionamento para o OLED#10 da matriz#1 em função do tempo de ensaio.

Na figura 43 apresenta-se o gráfico dos espectros de EL em função do comprimento de onda e tempo de ensaio, onde se verifica uma diminuição drástica do máximo de emissão decorridos 300 s, para aproximadamente 35% do máximo de intensidade inicial. Após decorridos os 300 s ocorre uma diminuição gradual do máximo de emissão de 30% para 23% (relativamente ao valor inicial), terminando o ensaio com a falha do dispositivo. No período de ensaio não se verifica uma variação significativa do máximo de emissão, com a forma espectral de emissão centrada entre 522 e 523 nm.

Na figura 44 apresenta-se o gráfico das coordenadas de cor x e y em função do tempo de ensaio, onde não se verifica uma variação significativa das coordenadas de cor, obtendo-se um valor médio de (0,34;0,56).

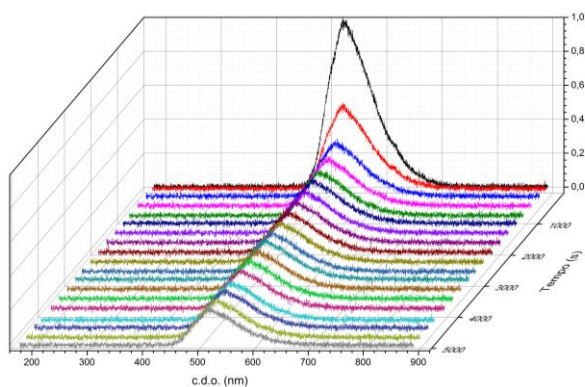


Figura 43 - Gráfico dos espectros de EL ao longo do tempo de ensaio, para o OLED#10 da matriz#1.

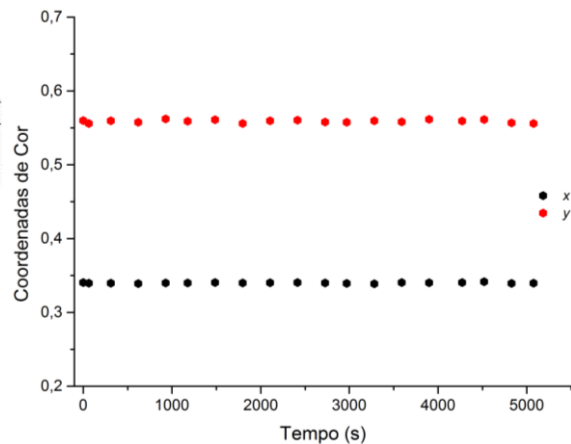


Figura 44 - Gráfico das coordenadas de cor em função do tempo de ensaio, para o OLED#10 da matriz#1.

6. Conclusão

Desenvolveu-se e caracterizou-se um processo de fotolitografia para a padronização do ânodo de ITO em OLEDs e desenhou-se um conjunto de máscaras para a evaporação térmica. Desenvolveu-se um SIC em plataforma *Matlab* e *Arduino IDE*, para caracterização elétrica, térmica e ótica de uma matriz de OLEDs em atmosfera de nitrogênio. Processou-se e caracterizou-se duas matrizes de doze OLEDs cada, com uma área ativa individual de 18x18 mm de configuração ITO (30 nm)/NPB (30 nm)/Alq₃ (40 nm)/Al (100 nm), para teste do SIC desenvolvido.

6.1. Sugestões de melhoramento para o processamento de OLEDs

A natureza aleatória do posicionamento na matriz da falha dos OLEDs produzidos, indica a existência de problemas no processamento dos substratos, relacionados com a falta de uniformidade entre dispositivos. Deste modo sugere-se a integração da técnica de deposição por rotação do substrato, para a deposição do filme de PR no processo de fotolitografia. A alteração da técnica de deposição tem como objetivo, eliminar o fator da intervenção humana existente no processamento por barra de *Meyer* utilizado na deposição do filme de PR, contribuindo para uma melhor adesão e maior uniformidade do filme depositado, resultando num processo de fotolitografia mais eficiente.

No processo de caracterização dos dispositivos observou-se (ainda que pontualmente) a delaminação do filme de alumínio, que poderá relacionar-se com a temperatura do substrato durante o processo de evaporação originando formas indesejadas de nucleação dos átomos de alumínio e vestígios orgânicos existentes na superfície do substrato. Posto isto, sugere-se a adoção de um processo de limpeza complementado com radiação UV, plasma ou decapagem química, bem como o aquecimento do substrato durante o processo de deposição.

6.2. Sugestões de melhoramento do sistema integrado de caracterização

O SIC desenvolvido apresenta um conjunto de melhoramentos que poderão ser adotados nomeadamente, a alteração do posicionamento do SIC para um patamar superior no interior da caixa de luvas devido ao grande volume que esta estrutura ocupa, libertando deste modo espaço de trabalho no interior da caixa de luvas. Poderá também ser implementada a deteção autónoma do OLED a caracterizar, bem como o ajuste autónomo entre a área de deteção dos equipamentos de medição (medidor de luminância e câmara térmica) e a área ativa do dispositivo, minimizando possíveis erros de posicionamento que poderão ocorrer durante o processo de caracterização. A introdução de um módulo de análise de resultados no programa desenvolvido, disponibilizando ao utilizador todos os parâmetros relativos aos dispositivos seria igualmente interessante, permitindo uma análise imediata *in loco*. Por último a atualização do sistema elétrico do SIC mais concretamente a implementação do bloco laranja apresentado na figura 13, conferindo uma total autonomia ao equipamento de caracterização desenvolvido.

7. Bibliografia

1. Kalyani, N.T. e Dhoble, S.J., *Organic light emitting diodes: Energy saving lighting technology—A review*. Renewable Sustainable Energy Rev., 2012. **16**: p. 2696-2723.
2. Tang, C.W. e VanSlyke, S.A., *Organic electroluminescent diodes*. Appl. Phys. Lett., 1987. **51**: p. 913-915.
3. OLED-Info.com, *Konica Minolta developed the world's most efficient OLED panel at 131 lm/W*, 27 outubro 2014, disponível em: www.oled-info.com.
4. Park, J.W., Shin, D.C., e Park, S.H., *Large-area OLED lightings and their applications*. Semicond. Sci. Technol., 2011. **26**.
5. Yole Développement, *OLED Lighting to reach a USD 1.7B market opportunity by 2020*, 27 outubro 2014, disponível em: www.ledlighting-eetimes.com.
6. Kitai, A., *Organic Semiconductors, OLEDs and Solar Cells em Principles of solar cells, LEDs and diodes: the role of the PN junction*. 2011, John Wiley & Sons: West Sussex. p. 255-269.
7. Schols, S., *Introduction em Device architecture and materials for organic light-emitting devices*. 2011, Springer. p. 2-3.
8. Buckley, A., *Chemical and photophysical properties of materials for OLEDs em Organic light-emitting diodes (OLEDs): materials, devices and applications*. 2013, Woodhead Publishing: Cambridge. p. 116-117.
9. Prof. Dr. Karl Leo, *What are organic semiconductors*, 7 outubro 2014, Disponível em: www.iapp.de.
10. Singh, J., *Field emission organic light emitting diode em Organic light emitting devices*. 2012, InTech: Rijeka. p. 24-26.
11. Tsujimura, T., *OLED display structure em OLED displays: fundamentals and applications*. 2012, John Wiley & Sons: New Jersey. p. 24-39.
12. Kafafi, Z., *Electroluminescence in small molecules em Organic electroluminescence*. 2005, Taylor & Francis: Boca Raton. p. 4-6.
13. Li, Z. e Meng, H., *Organic small molecule materials for organic light-emitting diodes em Organic light-emitting materials and devices*. 2007, Taylor & Francis: Boca Raton. p. 301-323.
14. Shinar, J., *Introduction to organic light-emitting devices em Organic light-emitting devices: a survey*. 2004, Springer: Nova Iorque. p. 4-31.
15. Sigma-Aldrich, *416282 Aldrich*, 7 setembro 2014, disponível em: www.sigmaaldrich.com.
16. Sigma-Aldrich, *556696 Aldrich*, 7 setembro 2014, disponível em: www.sigmaaldrich.com.

-
17. Silva, V.M. e Pereira, L., *The nature of the electrical conduction and light emitting efficiency in organic semiconductors layers: the case of [m-MTDATA] – [NPB] – Alq3 OLED*. J. Non-Cryst. Solids, 2006. **352**: p. 5429-5436.
 18. Aziz, H. e Popovic, Z.D., *Degradation phenomena in small-molecule organic light-emitting devices*. Chem. Mater., 2004. **16**: p. 4522-4532.
 19. Schaer, M., et al., *Water vapor and oxygen degradation mechanisms in organic light emitting diodes*. Adv. Funct. Mater., 2001. **11**: p. 116-121.
 20. Zhong, J., et al., *Effect of encapsulation technology on organic light emitting diode lifetime*. Opt. Rev., 2012. **19**: p. 82-85.
 21. Park, J., et al., *Luminance uniformity of large-area OLEDs with an auxiliary metal electrode*. J. Disp. Technol., 2009. **5**: p. 306-311.
 22. So, S.K., et al., *Surface preparation and characterization of indium tin oxide substrates for organic electroluminescent devices*. Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process., 1999. **68**: p. 447-450.
 23. Kim, B.-S., et al., *UV-ozone surface treatment of indium-tin-oxide in organic light emitting diodes*. J. Korean Phys. Soc., 2007. **50**: p. 1858-1861.
 24. Nguyen, T.P., et al., *Thermal and chemical treatment of ITO substrates for improvement of OLED performance*. Synth. Met., 2003. **138**: p. 229-232.
 25. Li, C.N., et al., *Improved performance of OLEDs with ITO surface treatments*. Thin Solid Films, 2005. **477**: p. 57-62.
 26. So, F. e Kondakov, D., *Degradation mechanisms in small-molecule and polymer organic light-emitting diodes*. Adv. Mater., 2010. **22**: p. 3762-3777.
 27. Park, J., Lee, J., e Noh, Y.-Y., *Optical and thermal properties of large-area OLED lightings with metallic grids*. Org. Electron., 2012. **13**: p. 184-194.
 28. McScience, *M6100 OLED I-V-L Test System*, 25 agosto 2014, disponível em: www.mcscience.com.
 29. Fluxim AG, *Paivos*, 25 agosto 2014, disponível em: www.fluxim.com.
 30. S.E.A., *Test System for IVL Characterization*, 25 agosto 2014, disponível em: www.sea-gmbh.com.
 31. Geir Andersen, *XY Table*, 25 agosto 2014, disponível em: www.letsmakerobots.com.
 32. Arduino, *Arduino Uno*, 25 agosto 2014, disponível em: www.arduino.cc.
 33. Schmalzhaus, *EasyDriver Stepper Motor Driver*, 26 agosto 2014, disponível em: www.schmalzhaus.com.
 34. NXP Semiconductors, "74HC595; 74HCT595 8-bit serial-in, serial or parallel-out shift register with output latches; 3-state", 74HC595, 74HCT595 datasheet, jun. 1998 [Revisto a dez. 2011].
 35. Ridley, J., *Shift registers*, em *Mitsubishi FX programmable logic controllers: applications and programming*. 2004, Elsevier. p. 279-281.
 36. Bashar, S.A., *Study of indium tin oxide (ITO) for novel optoelectronic devices*, Tese de Doutorado, 1998, King's College London, Londres. p. 77-273.
 37. MicroChemicals, "Substrate cleaning adhesion promotion", [Revisto a nov. 2013].
 38. MicroChemicals, "Softbake of photoresist films", [Revisto a nov. 2013].
 39. Bhushan, B., *Introduction to micro/nanofabrication*, em *Springer handbook of nanotechnology*. 2007, Springer: Berlim. p. 199.
 40. MicroChemicals, "AZ ECI 3000 photoresist: universal i-line/crossover photoresist series", AZ ECI 3027 photoresist datasheet [Revisto a jun. 2013].
 41. MicroChemicals, "Baking steps in photoresists processing", [Revisto a nov. 2013].
 42. MicroChemicals, "Hardbake of photoresist structures", [Revisto a nov. 2013].
 43. MicroChemicals, "Photoresist removal", [Revisto a nov. 2013].
 44. Delta Technologies, *Products*, 21 outubro 2014, disponível em: www.delta-technologies.com.
 45. Chiang, C., *Nano structure and novel charging materials of the small molecule based OLED devices*, Tese de Mestrado, 2007, Durham University, Durham. p. 23-24.