

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

**ESCOLA POLITÉCNICA**

**Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais**

*Estudo de encapsulamento de dispositivos  
poliméricos-orgânicos eletroluminescentes*

**ERIK YASSUO YUKI**

Dezembro de 2011

Departamento de Engenharia  
Metalúrgica e de Materiais da  
Escola Politécnica da USP

# UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

## ESCOLA POLITÉCNICA

**Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais**

*Estudo de encapsulamento de dispositivos  
Poliméricos-orgânicos eletroluminescentes*

ERIK YASSUO YUKI

Monografia apresentada à  
Escola Politécnica da Universidade de São Paulo  
para a obtenção do título de Engenheiro em Materiais

Dezembro de 2011

## FICHA CATALOGRÁFICA

**Yuki, Erik Yassuo**

**Estudo de encapsulamento de dispositivos poliméricos-  
orgânicos eletroluminescentes / E.Y. Yuki. -- São Paulo, 2011.  
56 p.**

**Trabalho de Formatura - Escola Politécnica da Universidade  
de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de  
Materiais.**

**1. Encapsulamento eletrônico (Método) 2. Emissão de luz  
I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento  
de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II. t.**

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**  
**ESCOLA POLITÉCNICA**

**Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais**

*Estudo de encapsulamento de dispositivos  
Poliméricos-orgânicos eletroluminescentes*

**ERIK YASSUO YUKI**

Monografia apresentada à  
Escola Politécnica da Universidade de São Paulo  
para a obtenção do título de Engenheiro em Materiais

Orientador: Dr. Emerson Roberto Santos

Dezembro de 2011

**“If I have seen further it is only by standing on the shoulders of giants”**

Isaac Newton

## AGRADECIMENTOS

- Ao Dr. Emerson Roberto Santos pela confiança, paciência, apoio, dedicação e total orientação durante esses 12 meses de persistência neste tema de trabalho. Gostaria também de expressar meus sinceros e grandiosos agradecimentos aos pesquisadores e amigos: Dr. Walker Soares Drumond, Dra. Telma Nagano de Moura, Me. Fábio Conte Correia, pelo compartilhamento de informações e pela amizade. Ao Laboratório de Engenharia de Macromoléculas da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo pela utilização da sua infra-estrutura.
- Ao Prof. Dr. Bin Hu da Universidade de Tennessee, Knoxville, EUA e sua equipe de pesquisadores composta pelos Drs. Ming Shao, Liang Yan, Huidong Zang e Vincent Kandangor.
- Ao Laboratório de Caracterização Microestrutural Hubertus Colpaert da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, em especial ao Prof. Dr. André Paulo Tschiptschin pela permissão da obtenção das imagens de microscopia óptica.
- A todos os amigos que colaboraram direta ou indiretamente, meu imenso e inesquecível agradecimento.

## RESUMO

Neste trabalho foi desenvolvido um procedimento para elaboração de um sistema de encapsulamento de diodos poliméricos-orgânicos emissores de luz (*P-OLEDs*).

Primeiramente, foram analisados os processos existentes de encapsulamento e os desenvolvimentos recentes nesse campo. Depois, foi proposto um novo processo de confecção das cápsulas, visando obter um encapsulamento com desempenho igual ou superior aos já existentes e empregando substâncias de menor toxicidade.

Esse processo envolveu o uso de CaO como secante, fixado em um substrato de vidro sobre o qual foi depositada cola PVA pelo método de spin coating. O desempenho da cápsula desenvolvida foi mensurado com o uso de um corpo de prova especificamente projetado para esse fim. Ele consistia em uma lâmina de vidro com óxido de índio e estanho como condutor elétrico e uma camada de polímero semicondutor sensível à presença de água e oxigênio. Esse corpo era então encapsulado e a resistência elétrica desse filme era medida.

Os resultados dessas medições indicaram um aumento expressivo da resistência elétrica no corpo de prova não encapsulado em relação ao corpo de prova encapsulado ao longo do tempo. Pôde-se concluir que o encapsulamento efetivamente diminuiu a taxa de degradação do polímero no corpo de prova, o que indica um provável bom desempenho no uso em encapsulamento de dispositivos P-OLED.

## ABSTRACT

This work verses on a new process for the encapsulation of organic-polymeric light emitting diodes (*P-OLEDs*).

Existing processes have been analyzed along with some of the most recent developments in this field; after that, a new capsule fabrication process has been proposed, aiming to obtain capsules with similar or better performance than existing ones while using less toxic substances.

The process used CaO as desiccant on a glass substrate over which PVA glue was deposited by the spin coating method. The capsule's performance was measured by means of a specially designed test setup consisting in a thin semi conductive polymer that is sensitive to moisture and oxygen deposited on a small piece of ITO-coated glass. This setup was encapsulated and its electrical resistance was measured.

The measurements indicated a significant raise in the electrical resistance of the non-encapsulated samples versus the encapsulated ones. Encapsulation, therefore, effectively lowered the rate of degradation of the polymer, which indicates a probable good performance when using this method to encapsulate P-OLED devices.

# ÍNDICE

## Capítulo 1

### *Introdução*

1.1 – Evolução dos diodos poliméricos-orgânicos emissores de luz .....	13
1.2 – Fabricação dos diodos poliméricos-orgânicos emissores de luz .....	15

## Capítulo 2

### *Encapsulamento: O estado da arte*

2.1 – Encapsulamento de diodos poliméricos-orgânicos emissores de luz .....	20
2.1.1 – Processo industrial de encapsulamento com: filmes finos, cola e vidro .....	21
2.1.2 – Processo laboratorial de encapsulamento com: adesivo epóxi e vidro .....	24
2.1.3 - Processo laboratorial de encapsulamento com: adesivo epóxi, secante e vidro .....	26
2.1.4 - Processo laboratorial de encapsulamento: método proposto .....	27

## Capítulo 3

### *Materiais e Métodos*

3.1 – Testes exploratórios para encontrar os melhores materiais no método de encapsulamento laboratorial .....	29
3.2 – Procedimento de confecção das cápsulas .....	39
3.3 – Procedimento para teste utilizando as cápsulas .....	47

## Capítulo 4

Resultados .....	50
------------------	----

## Capítulo 5

Conclusão .....	53
-----------------	----

Referências .....	54
-------------------	----

**Lista de figuras:**

Figura 1: Câmera Kodak, modelo Easy Share LS 633, com o primeiro visor orgânico totalmente colorido.

Figura 2(a): Lâminas no porta-amostra para serem sumersas nos reagentes.

Figura 2(b): Banho ultrassônico e o frasco com o porta-amostra.

Figura 3(a): Visão interna do reator (refletor) de UV-Ozônio com a lâmpada e as ventoinhas.

Figura 3(a): Visão externa do reator de UV-Ozônio.

Figura 4: Frasco de PEDOT:PSS e pipetador de volume fixo para aplicá-lo.

Figura 5: Arquitetura de dispositivo P-OLED.

Figura 6: Modo de encapsulamento de dispositivo P-OLED da Osram.

Figura 7: Taxas de transmissões para oxigênio e vapor de água em dispositivos.

Figura 8: Dispositivo P-OLED com encapsulamento de epóxi e vidro como seltantes.

Figura 9. Área ativa ampliada, mostrando a influencia do adesivo epóxi em um dispositivo que foi polarizado.

Figura 10(a): Lâmina de vidro para encapsulamento com rebaixo, secante e fita adesiva.

Figura 10(b): Lâmina de vidro para encapsulamento sobre o dispositivo P-OLED.

Figura 11: Modelo da cápsula metálica proposta para encapsulamento.

Figura 12: Aparência de um dispositivo P-OLED com um tipo de encapsulamento.

Figura 13: Superfície do adesivo epóxi com secagem em 10 minutos sobre uma lâmina de vidro.

Figura 14: Superfície do adesivo epóxi com secagem em 2 minutos, sobre uma lâmina de vidro.

Figura 15: Superfície convexa da camada epóxi com secagem em 10 minutos aplicada sobre a lâmina de vidro.

Figura 16: Bolhas formadas no interior da camada de cola para EPS depositada sobre lâmina de vidro.

Figura 17: Perfil da lâmina com a camada de cola para EPS, com destaque para as saliências provocadas pelo crescimento das bolhas.

Figura 18: Lâmina preparada aplicando a cola diluída, seguida do secante, com acionamento posterior do motor.

Figura 19: Lâmina preparada aplicando o secante, seguido da deposição da solução de PVA e álcool metílico, com acionamento posterior do motor.

Figura 20: Lâmina preparada com deposição da solução do PVA e álcool metílico, seguida do acionamento do motor e posterior aplicação do secante.

Figura 21: Materiais necessários para a fabricação das cápsulas.

Figura 22: HD desmontado e umedecido com papel embebido em água.

Figura 23: Filme de PVC aplicado sobre o HD.

Figura 24 (a): Filme de PVC aplicado sobre o HD.

Figura 24 (b): Filme de PVC sendo cortado na borda do disco rígido.

Figura 25: HD já revestido na caixa também revestida com filme de PVC.

Figura 26: Fita adesiva dupla-face aplicada sobre o filme de PVC que sela o eixo do motor.

Figura 27(a): Fixação da lâmina de vidro sobre a fita dupla-face.

Figura 27(b): Deposição da solução de PVA sobre a lâmina de vidro.

Figura 28: Aparência final do conjunto, ao término da deposição do secante.

Figura 29: Remoção do excesso de secante com jato de nitrogênio.

Figura 30(a): Remoção do material das bordas com um palito de madeira.

Figura 30(b): Aspecto da cápsula após toda a remoção do secante na borda.

Figura 31: Aspecto final da cápsula.

Figura 32: (a) geometria da lâmina

Figura 32: (b) modo de disposição da camada de PEDOT:PSS entre os dois eletrodos

Figura 32: (c) a cápsula cobrindo a camada de PEDOT:PSS e conexões dos eletrodos

Figura 32: (d) seção transversal da lâmina com a cápsula.

Figura 33: Amostras em fase de testes, com e sem encapsulamento.

Figura 34 (a): Primeiro teste medindo a resistência elétrica ao longo dos dias, para os filmes de PEDOT:PSS com e sem cápsula

Figura 34 (a): Segundo teste medindo a resistência elétrica ao longo dos dias, para os filmes de PEDOT:PSS com e sem cápsula

Figura 35 (a): Segundo experimento, com teste medindo a resistência elétrica ao longo dos dias, para os filmes de PEDOT:PSS com cápsula e secante, sem cápsula e lâmina de vidro sem secante.

# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

### 1.1 – EVOLUÇÃO DOS DIODOS POLIMÉRICOS-ORGÂNICOS EMISSORES DE LUZ

Dispositivos conhecidos como diodos poliméricos-orgânicos emissores de luz (*P-OLEDs*), ao longo destas últimas décadas, têm chamado muito a atenção de pesquisadores, devido à sua maneira fácil de fabricação e ao seu grande potencial de aplicações [1,2,3]. Por esses motivos, muitos estudos têm sido reportados na literatura a respeito da gama de cores que esses componentes eletrônicos vêm apresentando, emitindo luz em diferentes comprimentos de onda [4]. Um exemplo disso foi um lançamento, em 2004, que aplicava esses dispositivos diretamente em um produto comercial: a câmera fotográfica digital *Kodak*, modelo *EasyShare LS 633* [5].

Este modelo foi considerado como sendo a primeira câmera digital com visor orgânico totalmente colorido. A Figura 1 mostra este modelo de câmera fotográfica.

**Figura 1:** Câmera Kodak, modelo Easy Share LS 633, com o primeiro visor orgânico totalmente colorido.

Desde a fabricação deste tipo de *display* até os dias atuais, as indústrias de bens de consumo vêm melhorando o emprego da tecnologia, o que já permite a implementação desse tipo de dispositivo não somente em visores de câmeras, mas também em visores de: tocadores de mídia, telefones celulares, barbeadores e outros equipamentos eletrônicos [6].

O tempo de vida útil desses dispositivos ainda é um fator limitante para seu uso em maior escala, o que demonstra a necessidade de aperfeiçoamento não só no avanço de novos materiais orgânicos emissores de luz, como também no método de encapsulamento [7].

O modo mais eficaz com o qual esses dispositivos comerciais são encapsulados envolve uma tecnologia ainda sigilosa, de modo que ainda não é possível encontrar boas referências na literatura, uma vez que o tempo de vida dos dispositivos é uma barreira tecnológica ainda em superação. O que já se sabe a respeito, entretanto, é que este procedimento de encapsulamento requer não somente uma etapa de processo, mas algumas etapas e o envolvimento de equipamentos com tecnologias usuais no setor da microeletrônica [8]. Por este motivo, este método de encapsulamento ainda apresenta custo elevado com aplicação da alta tecnologia, ou seja, é muito diferente de qualquer procedimento completamente manual.

Neste trabalho é proposto um método de encapsulamento alternativo para os dispositivos *P-OLEDs*, simplificado e com baixo custo, sendo que os materiais utilizados como encapsulantes foram: adesivo epóxi, vidro e secante.

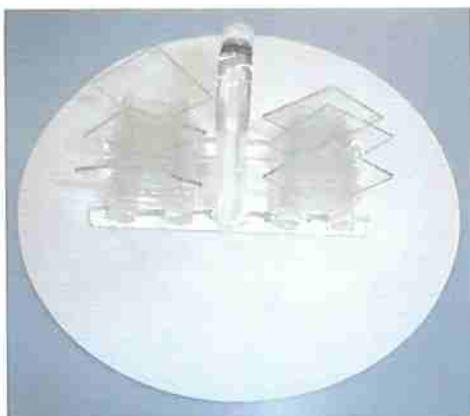
## 1.2 – FABRICAÇÃO DOS DIODOS POLIMÉRICOS-ORGÂNICOS EMISSORES DE LUZ

A fabricação de dispositivos *P-OLEDs* em que há apenas a emissão de luz de uma cor (diferentemente da tecnologia empregada nos *displays* citados anteriormente), inicia-se com uma arquitetura de dispositivo na qual ocorre a sobreposição de camadas [9,10]. A metodologia da montagem completa desses dispositivos é citada como:

- *Lâminas com camada de óxido de índio e estanho (ou ITO) depositado sobre substratos de vidro:* esse material geralmente é comercial e deve possuir duas propriedades importantes: semicondutora e transparência para a passagem da luz [11]. Como esse material geralmente é comercializado em placas fora dos padrões utilizados para a produção de dispositivos, existe a necessidade de reparti-la em tamanhos menores. Nos trabalhos realizados, as lâminas tinham dimensões de 2,5 x 2,5 cm. Para este procedimento, pode ser utilizado um cortador de cerâmicas comercialmente disponível.
- *Limpeza das lâminas de vidro com camada de ITO:* o procedimento de limpeza das amostras geralmente inicia-se com uma marcação no lado do vidro (para diferenciar uma amostra da outra, caso seja necessário). Neste procedimento, pode ser utilizada uma caneta com uma ponta de diamante ou vídea. Em seguida, as lâminas são limpas utilizando-se detergente comum (para retirar possíveis impurezas como pó de vidro, materiais particulados, óleos e outras substâncias hidrossolúveis) friccionando as superfícies com luvas (tipo cirúrgicas), durante um tempo não especificado. Na sequência, as amostras são enxaguadas em água corrente e então colocadas em porta amostras, permanecendo na posição vertical. Então, todo o conjunto (porta amostras e lâminas) é inserido no interior de um frasco contendo álcool isopropílico.

Esse frasco é então colocado em banho ultrassônico durante 20 minutos. Em seguida, o álcool é substituído por acetona, sendo que as amostras permanecem submersas por mais 20 minutos, também utilizando banho ultrasônico [12]. Os dois solventes utilizados são de grau analítico.

A Figura 2(a) mostra o porta amostras com as mesmas e a Figura 2(b) mostra o equipamento de banho ultrasônico.



**Figura 2(a):** Lâminas no porta-amostra para serem sumersas nos reagentes.



**Figura 2(b):** Banho ultrassônico e o frasco com o porta-amostra.

Após decorrido o tempo, as amostras são retiradas do porta amostras e secas em temperatura ambiente (devido à volatilidade da acetona), sendo posteriormente colocadas em placa de *petri* com tampa.

- *Tratamento superficial dos filmes de ITO:* após completada a limpeza, as amostras são colocadas no interior de um reator previamente montado, que utiliza uma lâmpada de vapor de mercúrio a alta pressão (sem o bulbo externo) e ventoinhas. Nesta técnica, as superfícies dos filmes de *ITO* ficam expostas a raios ultravioletas, e consecutivamente atmosfera de ozônio, que é produzido a partir do oxigênio proveniente do ar e que foi aprisionado no interior do reator (neste caso, como reator pode ser utilizado uma luminária de poste de rua) [13]. Nesta etapa são eliminados carbono e hidrocarbonetos das superfícies dos filmes de *ITO* e, como consequência, há um aumento no desempenho final dos dispositivos [14]. Durante a polarização dos dispositivos *P-OLEDs*, os filmes de *ITO* atuam como os eletrodos anodos.



**Figura 3(a):** Visão interna do reator (refletor) de UV-Ozônio com a lâmpada e as ventoinhas.



**Figura 3(a):** Visão externa do reator de UV-Ozônio.

- *Deposição de polímero transparente e semicondutor:* após a irradiação, as amostras são levadas ao processo de deposição de um filme polimérico sobre a camada de *ITO*. Este polímero, assim como os filmes de *ITO*, também deve possuir as mesmas características como transparência e semicondutividade. Conhecido como camada transportadora de lacunas (ou *HTL – Hole Transport Layer*), este material promove melhor a injeção de portadores de carga elétrica do tipo lacunas (na camada emissora subsequente), melhorando, consequentemente, o desempenho final do dispositivo. Conhecido comercialmente com o nome de *PEDOT:PSS* (ou poli(3,4-etilenodioxitiofeno):poli(4-estirenosulfonado)), ele têm sido amplamente utilizado nas montagens de dispositivos [15]. Para a deposição deste polímero, é utilizado um pipetador com 500  $\mu\text{L}$  e a técnica de *spin-coating*, rotacionando a amostra entre 1.500 e 3.000 rpm durante o tempo de até 60 segundos [16]. Após a formação dos filmes, as amostras são tratadas em estufa, permanecendo durante 20 minutos em temperatura de 100°C para secagem do solvente dos filmes (água).

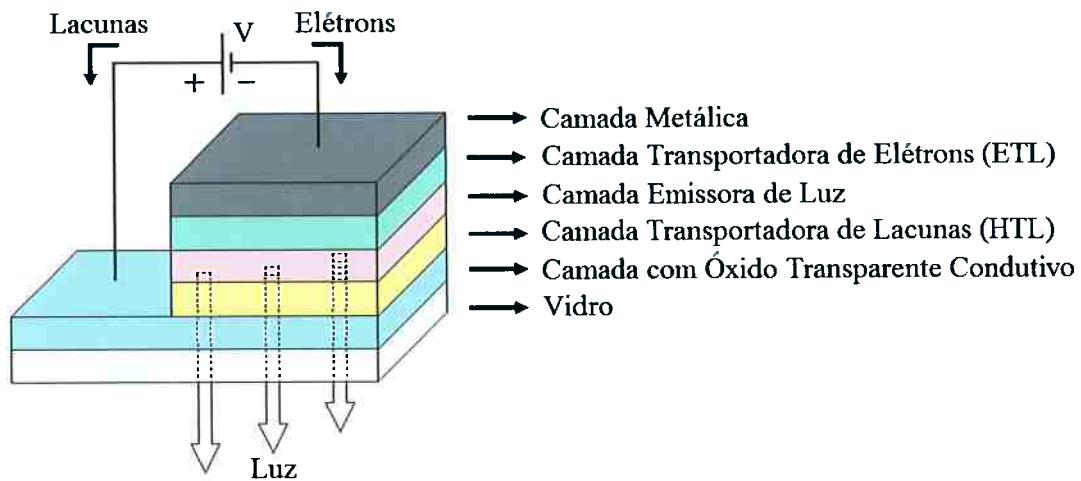


**Figura 4:** Frasco de PEDOT:PSS e pipetador de volume fixo para aplicá-lo.

- *Deposição de polímero isolante emissor de luz:* após as amostras serem retiradas da estufa, sobre os filmes de *PEDOT:PSS* é depositado o polímero emissor utilizando-se a mesma metodologia anterior. Porém, como os filmes emissores são mais susceptíveis a degradação por efeito da temperatura, na estufa são utilizadas temperaturas de 50 a 60°C por tempo de até 120 minutos para a evaporação do solvente orgânico dos filmes, no qual o polímero foi diluído previamente, em uma concentração específica (massa/volume) que varia de material para material [17].
- *Evaporação de material orgânico semicondutor:* após a deposição do polímero emissor, sobre as amostras é evaporado um material orgânico com característica semicondutora em uma câmara à vácuo. Neste caso, os materiais que mais têm sido estudados no Laboratório de Engenharia de Macromoléculas da EPUSP são conhecidos comercialmente pelos nomes de: *Alq<sub>3</sub>* (8-hidroxiquinolina alumínio) ou *Butyl-PBD* (2-(4-tert-butilfenil)-5-(4-bifenilil)-1,3,4-oxadiazol) [18,19]. Estes materiais são conhecidos como camadas transportadoras de elétrons (ou ETL – *Electron Transport Layer*). Eles promovem melhor a injeção de portadores de carga elétrica do tipo elétrons na camada emissora, melhorando a recombinação dos pares elétron-lacuna e, portanto, a emissão de luz do dispositivo.
- *Evaporação de metal:* terminado o procedimento de evaporação do ETL, porém ainda no interior da mesma câmara (onde foi evaporado o ETL), sobre o dispositivo é evaporada a

camada metálica, para a formação do eletrodo catodo [20]. Neste caso, o metal mais utilizado tem sido o alumínio.

- *Encapsulamento:* esta é a última etapa de fabricação de dispositivos [21]. Como este é o tema principal de estudo, detalharemos no Capítulo 2 seguinte.



**Figura 5:** Arquitetura de dispositivo P-OLED.

# CAPÍTULO 2

## ENCAPSULAMENTO: O ESTADO DA ARTE

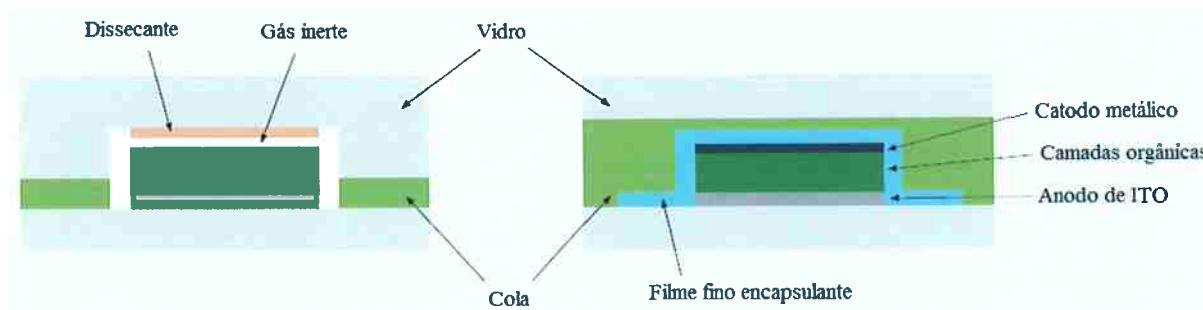
### *2.1 – ENCAPSULAMENTO DE DIODOS POLIMÉRICOS-ORGÂNICOS EMISSORES DE LUZ*

Atualmente, a principal barreira tecnológica para a evolução desses tipos de dispositivos *P-OLEDs* têm sido o tempo de vida útil, uma vez que a oxidação e a umidade são agentes degradadores dos materiais poliméricos e orgânicos [22,23]. Neste caso, os metais utilizados como eletrodos catodos também são susceptíveis a corrosão em atmosfera contendo oxigênio. De alguma forma, essa reatividade de todos os materiais constituintes dos dispositivos deve ser contida, processo esse difícil e sensível de ser controlado para a preservação da estabilidade do dispositivo. Então, por esse motivo, os dispositivos devem ser encapsulados.

Para a comercialização de dispositivos *P-OLEDs*, uma durabilidade estimada de até 1.000.000 horas (aprox. 114 anos) tem sido reportada [24]. Porém, resultados obtidos na prática com dispositivos produzidos em laboratório, a durabilidade de até 3.000 horas (125 dias) tem sido conseguida [25].

### 2.1.1 – PROCESSO INDUSTRIAL DE ENCAPSULAMENTO COM: FILMES FINOS, COLA E VIDRO

Alguns métodos de encapsulamento têm sido reportados na literatura, porém alguns dos materiais utilizados não têm sido revelados pelo fato de eles ainda necessitarem de maiores aperfeiçoamentos para melhorar a relação custo-benefício de seu emprego. Como exemplo disso, há o dispositivo *OLED* da Figura 6, que foi desenvolvido pela empresa multinacional *Osram* [26]. Nesta mesma Figura, verificamos que o dispositivo todo foi encapsulado com um filme fino, sendo utilizado secante e cola. A *Osram*, porém, não fornece maiores dados técnicos a respeito dos materiais.



**Figura 6:** Modo de encapsulamento de dispositivo P-OLED da Osram.

A *Osram* cita, no entanto, o vidro como barreira final na montagem do dispositivo e, devido às suas características de transparência, impermeabilidade e baixo custo, o vidro tem sido uma boa solução para o método de encapsulamento. Como dispositivos *P-OLEDs* têm sido fabricados sobre substratos também utilizando vidro, a utilização deste tipo de material parece não fornecer nenhum tipo de contaminante ao dispositivo.

Devido à sua insolubilidade em água, os vidros tornam-se barreiras interessantes para a umidade, visto que a água pode tentar reagir com a superfície do vidro, protegendo a área ativa do dispositivo.

Em contraste às vantagens, no vidro é exigida uma espessura mínima, não somente para que seja atingido o melhor bloqueio, mas também para oferecer ao dispositivo todo uma resistência física mínima. Isto faz com que a massa da lâmina de vidro seja parte relevante da massa total do dispositivo.

Outra observação é que, devido ao fato de o vidro ser uma cerâmica amorfá, ele possui diversos defeitos ao longo da sua estrutura, defeitos estes que poderiam prejudicar a impermeabilidade da barreira, já que são sítios preferenciais para a permeação de gases [27].

Embora a *Osram* não cite qual tipo de filme fino é utilizado sobre o dispositivo (Figura 6), é encontrada na literatura a aplicação de dois tipos de materiais [28]:

- ✓ Materiais poliméricos;
- ✓ Materiais inorgânicos.

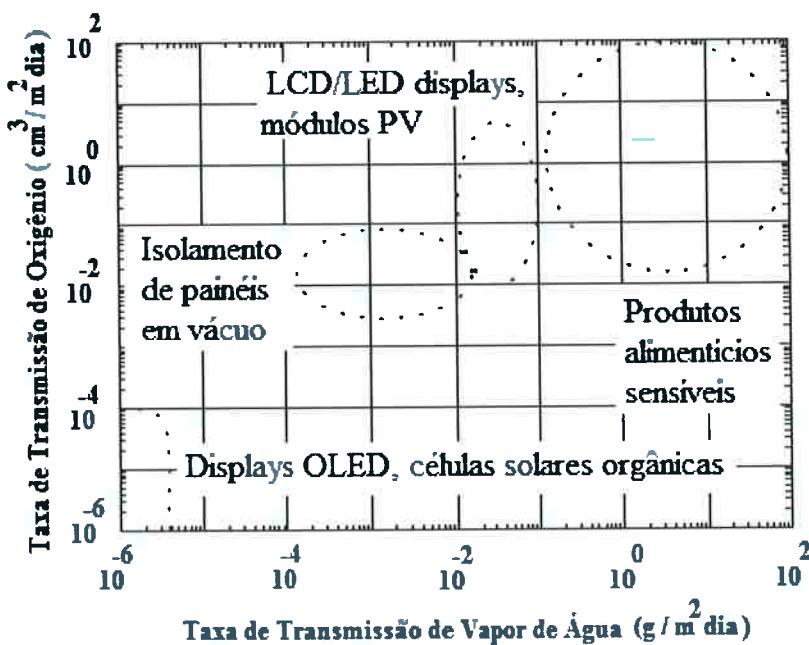
Estes materiais apresentam permeabilidade preferencial em regiões que apresentam defeitos. A maioria dos materiais inorgânicos é utilizado em conjunto com um substrato polimérico. Para descrevermos as características de permeação de um polímero ou substrato, utilizamos o coeficiente P, que é o produto dos coeficientes de difusão (D) e solubilidade (S).

$$P = D \cdot S \quad (1)$$

A permeação geralmente é descrita em quantidade que é representada pela taxa de transmissão (T) e que significa a quantidade de um gás que passa por duas superfícies paralelas de um material por unidade de tempo, desde que não seja variada nenhuma outra condição durante o teste. A permeabilidade (G) é a taxa de transmissão dividida pela diferença da pressão parcial ( $\Delta p$ ) em cada lado do filme. O coeficiente de permeabilidade é, então, o produto da permeabilidade e da espessura do filme (d).

$$P = G \cdot d = (T / \Delta p) \cdot d \quad (2)$$

Como podemos verificar na Figura 7, dispositivos *OLEDs* necessitam da mais baixa permeabilidade a oxigênio e água, o que torna o encapsulamento um processo difícil de ser completamente controlado [29].



**Figura 7:** Taxas de transmissões para oxigênio e vapor de água em dispositivos.

O mecanismo de permeação em barreiras de filmes inorgânicos é dominado pela concentração de defeitos.

Devido à dificuldade de se criar barreiras isentas de defeitos utilizando espessuras na faixa de 50-200 nm usualmente utilizadas para o encapsulamento, uma opção encontrada pelos pesquisadores consiste na utilização de uma barreira formada por multi-camadas [30].

Ao aplicar diversas camadas intercaladas utilizando materiais poliméricos e inorgânicos, cria-se um desalinhamento nos defeitos, resultando em um caminho tortuoso e dificultando que o agente degradante atinja diretamente a área ativa. Com isto, aumenta-se significativamente a impermeabilidade da barreira.

Mesmo utilizando um encapsulamento do tipo multi-camadas, é necessário que cada camada seja cuidadosamente depositada para que seja criado o mínimo possível de defeitos.

### 2.1.2 – PROCESSO LABORATORIAL DE ENCAPSULAMENTO: COM ADESIVO EPÓXI E VIDRO

Como método alternativo, no sentido de encontrar um processo de encapsulamento simples e de baixo custo, o adesivo epóxi, da marca Araldite com secagem em 10 minutos associado a uma lâmina de vidro tem-se mostrado como boa solução. Neste método, é colocada uma camada espessa do adesivo ao redor de um vidro de encapsulamento e, em seguida, a lâmina de vidro é colocada sobre a região ativa do dispositivo. Ao pressionar a lâmina de vidro encapsulante sobre a lâmina do dispositivo (que possui tamanho 2,5 x 2,5 cm e 3 x 3 mm de área ativa, medidas padronizadas para montagem de dispositivos) para melhorar a aderência do adesivo, a camada de epóxi se espalha e a borda do epóxi aproxima-se da área ativa do *P-OLED*, como mostramos na Figura 10. A imagem foi obtida com câmera fotográfica digital da marca Nikon, modelo Coolpix 8700.

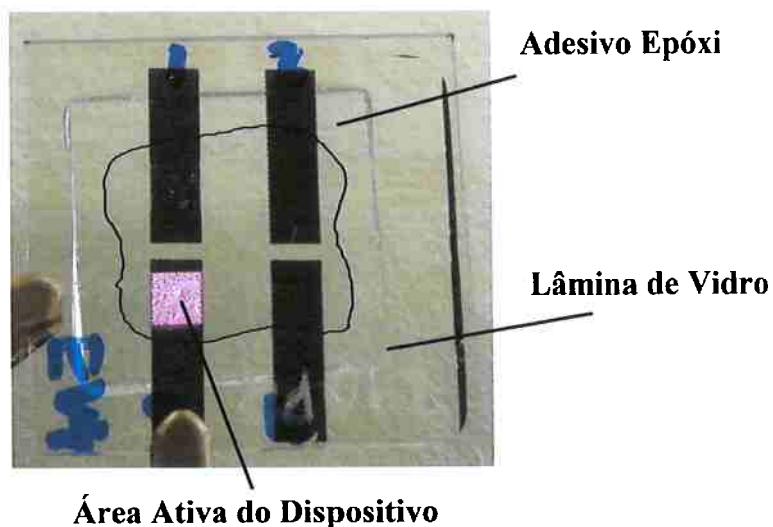
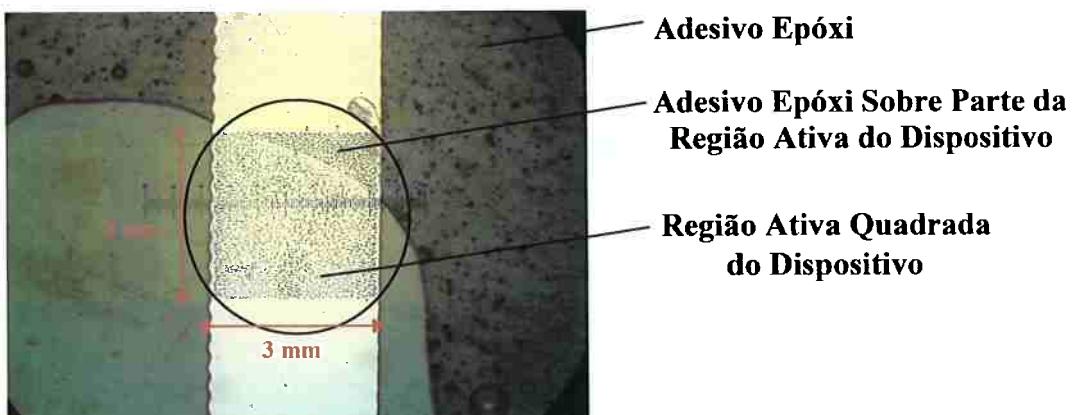


Figura 8: Dispositivo P-OLED com encapsulamento de epóxi e vidro como seltantes.

Como se observa na Figura 8, a borda do epóxi foi destacada revelando a aproximação da área ativa.

Este tipo de adesivo vem sendo utilizado para fazer o encapsulamento dos dispositivos *P-OLEDs*, mas com sucesso moderado, pois, embora o epóxi impeça o contato da área ativa do dispositivo com o oxigênio e vapor de água do ar, nota-se que o contato direto do adesivo com a área ativa do dispositivo muda a característica física da área ativa. Isto se evidencia na imagem ampliada em 20 vezes, na Figura 9, obtida com microscópio Reichert Jung, modelo Polyvar Met. Este fato pode acelerar a degradação da área luminescente, diminuindo o desempenho do dispositivo.

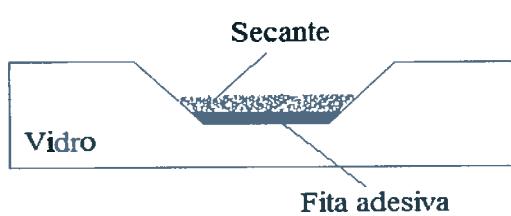


**Figura 9.** Área ativa ampliada, mostrando a influencia do adesivo epóxi em um dispositivo que foi polarizado.

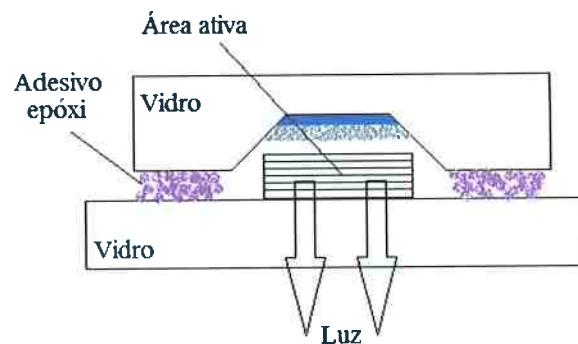
É importante ressaltar que em todo o processo de encapsulamento existe a necessidade de utilização de uma câmara do tipo *glove box*, para que seja criada uma atmosfera controlada, ou seja, um ambiente contendo algum gás inerte purificado (como argônio ou nitrogênio) para evitar ao máximo a exposição do dispositivo a oxigênio e água [31].

### 2.1.3 – PROCESSO LABORATORIAL DE ENCAPSULAMENTO COM: ADESIVO EPÓXI, SECANTE E VIDRO

O uso de secante em conjunto com outra barreira, como o vidro, também contribui melhorar a resistência da ação da água e oxigênio no dispositivo. Como agente secante, pode ser utilizado o carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) [32]. No vidro de encapsulamento deve haver uma pequena cavidade para a deposição do secante, sendo que a lâmina deve ser colada sobre o dispositivo com algum tipo de adesivo epóxi [33]. Além disso, no fundo da cavidade deve haver algum material que possa prender o secante. As Figuras 10 (a) e (b) mostram o esquema desenvolvido em um trabalho de Iniciação Científica, elaborado pela aluna Daniela Diodato de Magalhães e que envolve todo esse procedimento anteriormente citado [34].



**Figura 10(a):** Lâmina de vidro para encapsulamento com rebaixo, secante e fita adesiva.



**Figura 10(b):** Lâmina de vidro para encapsulamento sobre o dispositivo P-OLED.

Um dos problemas encontrados neste procedimento de encapsulamento manual é realizar o rebaixamento do vidro, pois existe a necessidade da utilização de capela química ventilada, vestimenta necessária para manuseio de produtos perigosos e da disponibilidade da solução de ácido fluorídrico para a corrosão do vidro, além de outros equipamentos.

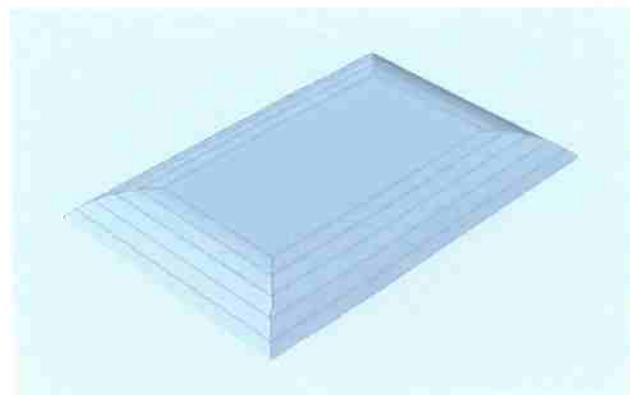
O outro problema encontrado é que foi utilizada uma fita adesiva para segurar o secante no fundo. Este tipo de material pode trazer contaminantes para o interior da cápsula, além de ser um procedimento incompatível com as práticas usuais no setor da microeletrônica.

#### *2.1.4 – PROCESSO LABORATORIAL DE ENCAPSULAMENTO: MÉTODO PROPOSTO*

Os resultados encontrados no trabalho realizado por Daniela Diodato de Magalhães demonstraram que existem boas vantagens em realizar o encapsulamento dos dispositivos com processo manual, permitindo o prolongamento da sua vida útil e melhorando suas características de emissão de luz. Esse mesmo trabalho também indicou a necessidade de se estudar métodos alternativos para a confecção dessas cápsulas, pois o método desenvolvido para rebaixamento do vidro necessitava de melhorias.

Este presente trabalho foi desenvolvido com o objetivo de mitigar os problemas apontados. Em particular, buscou-se eliminar o procedimento de utilização do ácido fluorídrico utilizado na preparação das cápsulas, porém mantendo uma separação entre o secante (fixado sem o uso de fita adesiva) e a área ativa do dispositivo. Dessa forma, o ponto de partida foi a necessidade de isolar o dispositivo do ambiente externo e reter a água presente na atmosfera interna à cápsula, de modo que ela não interfira no desempenho do dispositivo final.

Esse trabalho [34] sugere a utilização de uma cápsula metálica isolada nos pontos de contato com os eletrodos dos dispositivos a serem protegidos, conforme a Figura 11.



**Figura 11:** Modelo da cápsula metálica proposta para encapsulamento.

Apesar de ser uma alternativa possível de se empregar, ela não é prática para fins de pesquisa, pois a sua fabricação dependeria de usinagem, estampagem, fundição ou uma combinação desses métodos.

# CAPÍTULO 3

## MATERIAIS E MÉTODOS

### *3.1 – TESTES EXPLORATÓRIOS PARA ENCONTRAR OS MELHORES MATERIAIS NO MÉTODO DE ENCAPSULAMENTO LABORATORIAL*

Nos experimentos, buscou-se utilizar um secante diferenciado do citado anteriormente. A alternativa escolhida foi o óxido de cálcio (CaO). Também buscou-se um método diferente do utilizado para prendê-lo ao seu substrato [35]. Claramente, o uso de fita adesiva demonstrado no trabalho da aluna Daniela Diodato de Magalhães precisava ser revisto, uma vez que a própria autora sugeriu que deveriam ser buscadas formas alternativas de se fixar o secante. Dessa forma, a primeira proposta foi utilizar um adesivo epóxi ao invés da fita adesiva para a fixação do secante.

Para evitar que houvesse contato da área ativa do dispositivo com qualquer outro elemento da cápsula, foi projetada uma superfície com o adesivo epóxi sobre a qual o secante foi depositado e também uma barreira mais elevada com o adesivo epóxi ao redor da lâmina de vidro de encapsulamento. Essa cápsula foi elaborada a partir da mistura, em proporção de 1:1, da resina com o endurecedor (incluso na embalagem), aplicada com uma espátula sobre a lâmina de vidro. Após a aplicação do epóxi sobre a lâmina de vidro, aplica-se o secante (fornecido pelo fabricante, Cal na forma de pó) sobre o epóxi ainda em fase de secagem, depositando-se sobre ele uma camada do pó e removendo-se o excesso com jato de nitrogênio.

Após a secagem completa do epóxi, o processo seguinte inicia-se com a construção de uma barreira fina, também com o mesmo adesivo epóxi nas bordas da lâmina de vidro.

Essa barreira foi fabricada após aguardado o tempo de  $\approx 3$  minutos, contados a partir do momento da mistura dos dois componentes do adesivo epóxi, de modo que o mesmo se apresentasse em processo mais avançado de cura e, durante a confecção da barreira, não existisse a possibilidade de escorramento.

Para validar ou descartar a continuidade do estudo da fabricação de cápsulas utilizando o procedimento anterior, foi fabricado um pequeno lote de dispositivos com esse tipo de cápsula. A aparência final desses dispositivos é apresentado na Figura 12.



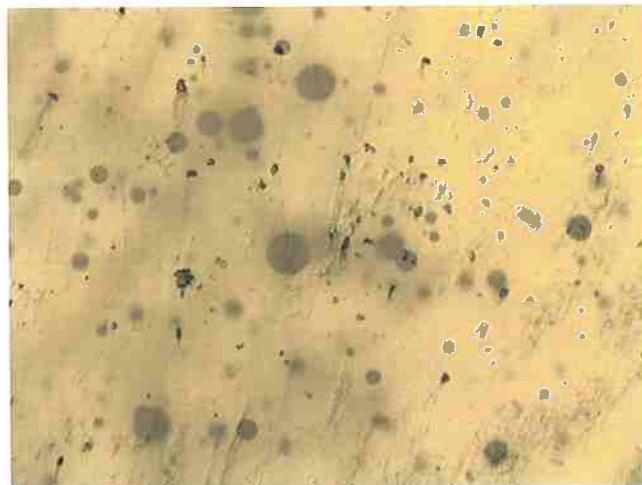
**Figura 12:** Aparência de um dispositivo P-OLED com um tipo de encapsulamento.

O processo mostrou-se inadequado para a confecção das cápsulas, pois não produziu os resultados esperados sob o ponto de vista elétrico e óptico do dispositivo *P-OLED*.

De fato, ao analisar o dispositivo encapsulado, percebeu-se que o método de confecção das cápsulas ainda teria de ser melhorado, pois o isolamento entre a cápsula e o dispositivo ainda estava prejudicado. Houve casos em que a imperfeição das barreiras provocava frestas visíveis a olho nu entre o vidro de encapsulamento e o dispositivo.

Devido à necessidade de misturar os componentes do adesivo epóxi a cada aplicação, não é possível garantir que a composição dos dois materiais seja sempre exatamente a mesma. Além disso, pelo fato de o epóxi endurecer em 10 minutos, há muito pouco tempo hábil para prepará-la e aplicá-la corretamente, o que prejudica substancialmente a uniformidade da superfície e a reprodutibilidade do processo.

Na Figura 13, pode-se observar a superfície de uma lâmina de vidro na qual a cola epóxi foi aplicada. A imagem da Figura 13 foi ampliada em 50 vezes, sendo obtida com microscopia óptica em equipamento da marca Olympus, modelo BX60M.



**Figura 13:** Superfície do adesivo epóxi com secagem em 10 minutos sobre uma lâmina de vidro.

Nota-se que a superfície do adesivo epóxi não é uniforme e que há gotículas de componentes que não foram perfeitamente incorporados durante a sua mistura. Durante o experimento, foi possível reduzir a incidência dessas gotículas misturando-se os dois componentes por mais tempo, mas isso torna mais difícil espalhar o epóxi sobre as lâminas posteriormente.

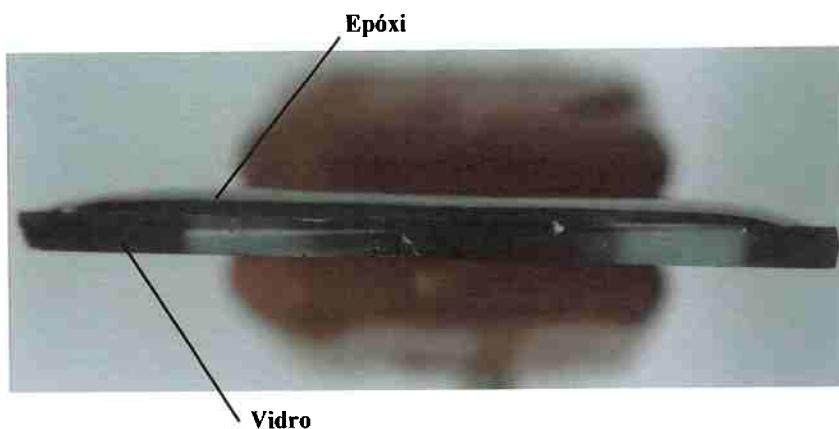
Sobre outra lâmina de vidro, foi realizado um teste com o mesmo tipo de adesivo epóxi, porém com versão comercial do produto apresentando secagem mais rápida, ou seja, em 2 minutos, porém, os resultados também foram julgados insatisfatórios, devido ao acabamento superficial, como mostrado na Figura 14.



**Figura 14:** Superfície do adesivo epóxi com secagem em 2 minutos, sobre uma lâmina de vidro.

Verificando a superfície, nota-se que a rápida secagem impede até mesmo que a energia de superfície seja naturalmente diminuída, diferentemente do que ocorre no epóxi com secagem em 10 minutos. Por esse motivo, o uso desse epóxi foi descartado dos experimentos seguintes.

Embora a rugosidade da superfície do epóxi com secagem em 10 minutos tenha ficado melhor que a superfície do epóxi com secagem em 2 minutos, ela ainda não é totalmente adequada para esse tipo de função. Por mais que seja cuidadosa a sua aplicação, dificilmente se conseguirá uma superfície uniforme e que ainda mantenha a sua aderência para que seja aplicado o secante. Na Figura 15, observa-se o perfil da lâmina de vidro e do epóxi com secagem em 10 minutos recobrindo-a totalmente.



**Figura 15:** Superfície convexa da camada epóxi com secagem em 10 minutos aplicada sobre a lâmina de vidro.

Os testes de deposição de epóxi com secagem em 10 minutos sobre lâminas de vidro, revelaram uma superfície convexa, como mostrada na Figura 15. O mesmo procedimento foi repetido com outros adesivos epóxis: da marca Araldite, com secagem em 2 minutos e da marca Loctite, Durepoxy líquido e ambos apresentaram resultados semelhantes. Em seguida, novos testes com outros tipos de colas, Cola Vinil, da marca Brascola e cola para EPS (isopor, espuma) Zas Traz, da marca Gold Fabricação Indústria de Produtos Escolares Limitada.

A cola para vinil não apresentou aderência satisfatória sobre o vidro, de modo que foi prontamente descartada e substituída pelo adesivo epóxi. No entanto, a cola para EPS, cujo polímero é o PVA (poliacetato de vinila) e o solvente é o álcool (diluído em 50%), apresentou características de aderência promissoras também sobre lâminas de vidro.

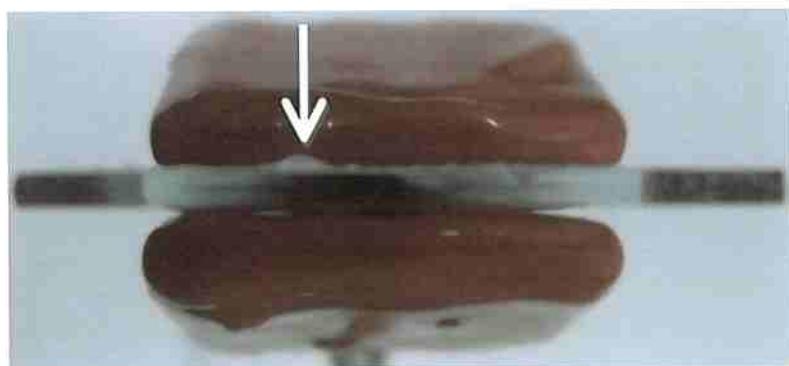
Uma das maiores dificuldades encontradas para fazer a película de cola sobre o vidro, como suporte para o secante, relaciona-se com a fluidez do próprio material, pois é necessário fazer rapidamente uma camada uniforme e de pequena espessura, que tenha boa aderência tanto sobre o vidro, quanto ao secante e que, preferencialmente, apresente secagem rápida. O uso de uma cola que pudesse ser dissolvida possibilitaria que a característica de baixa viscosidade fosse obtida, de modo que foi decidido evoluir a pesquisa deste trabalho com o uso da cola para EPS. A Figura 16 mostra a camada de cola EPS sobre uma lâmina de vidro.



**Figura 16:** Bolhas formadas no interior da camada de cola para EPS depositada sobre lâmina de vidro.

Com espessura maior que 0,5 mm, a cola para EPS apresentou a formação de bolhas durante a secagem, possivelmente porque a parte externa (mais próxima da superfície da cola) acaba formando mais rapidamente uma camada rígida do que no interior e se tornando impermeável à saída do solvente, que fica aprisionado e provoca a formação de bolhas.

Visualmente, o surgimento de saliências decorrentes da formação de bolhas no interior do material representava um problema a ser ainda solucionado. A Figura 17 mostra o perfil da lâmina de vidro com a camada de cola.



**Figura 17:** Perfil da lâmina com a camada de cola para EPS, com destaque para as saliências provocadas pelo crescimento das bolhas.

Além da má uniformidade causada pelo filme utilizando a cola, sua viscosidade apresentou-se muito alta, para que pudesse ser aplicada em camada suficientemente fina de modo a prover uma superfície adequada para a deposição do secante. Assim, buscou-se uma forma de diluir a cola para EPS, de modo a diminuir sua viscosidade. O intuito desse experimento era obter uma camada fina, cuja secagem ocorresse de maneira uniforme, impedindo a formação de bolhas. O álcool no qual faz parte da composição química da cola não foi especificado pela empresa na própria embalagem do produto. Nesse caso, foi necessário realizar uma série de testes para diluição da cola utilizando diferentes tipos de álcool. Os testes com álcool etílico e isopropílico provocaram inchamento do material, o que aumentou ainda mais sua viscosidade e então, eles foram descartados.

O álcool metílico foi bem sucedido na diluição da cola e passou a ser utilizado para essa finalidade. Determinou-se que a proporção de 20% da cola em álcool (ou 10% de PVA na solução) permitisse uma aderência satisfatória do filme sobre o vidro e, além disso, essa mistura apresentou fluidez adequada, para a criação de um filme de espessura menor nas cápsulas. Em seguida, foi iniciado uma metodologia para aplicar a cola diluída e o secante sobre nas lâminas de vidro.

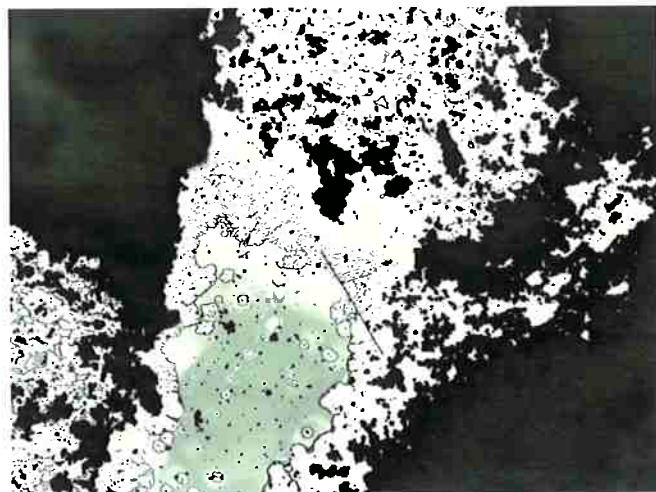
O primeiro método testado consistiu em mergulhar verticalmente as lâminas de vidro (previamente limpas), na diluição da cola em metanol, retirar o excesso com um papel toalha e depositar o secante sobre a solução, antes que ela evaporasse por completo. Depois, a extração do excesso de secante com um jato de nitrogênio.

Com esse método, foi possível obter uma camada de cola mais fina, mas a sua uniformidade ainda não era satisfatória. Como as lâminas eram verticalmente mergulhadas na cola diluída, a espessura da camada ficava maior na região voltada para baixo.

Além desse problema, outras dificuldades foram encontradas nesse procedimento de deposição, ou seja, a presença de cola nos dois lados da lâmina dificultava substancialmente a sua manipulação, pois fazia com que ela se aderisse à superfície de trabalho; a necessidade de se prender a lâmina com uma pinça fazia com que na região ao redor dos pontos de contato, entre a lâmina e pinça, houvesse um acúmulo da solução, o que prejudicava ainda mais sua uniformidade.

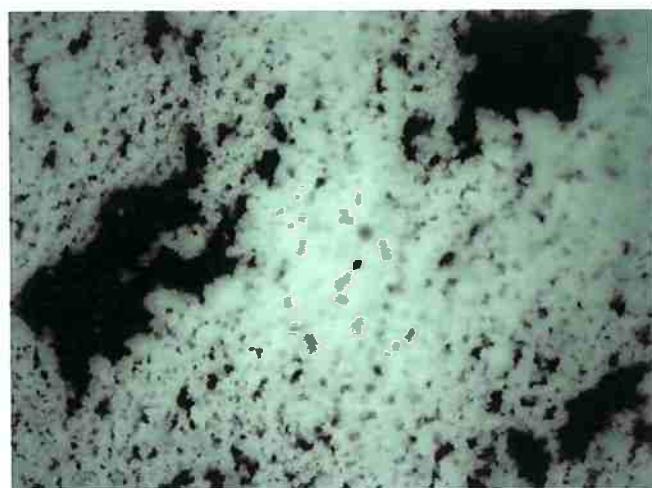
Um trabalho recentemente desenvolvido utilizando um motor de disco rígido como spinner, desenvolvido no Laboratório de Macromoléculas do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, forneceu parâmetros para a formação de um filme fino e revelou que esse método de *spin-coating* apresentava características que tinham grande potencial de solucionar os problemas de má uniformidade do filme encontrados até o momento [36].

Como não foram encontradas referências bibliográficas envolvendo o processo de encapsulamento, os primeiros testes realizados visaram determinar qual seqüência de novos procedimentos produziria a formação das espessuras mais adequadas. O primeiro teste envolveu recobrir a lâmina de vidro com a solução de PVA em álcool metílico, adicionar o secante e acionar o motor do disco rígido. O resultado desse experimento pode ser observado na Figura 18, com microscopia óptica ampliada em 50 vezes.



**Figura 18:** Lâmina preparada aplicando a cola diluída, seguida do secante, com acionamento posterior do motor.

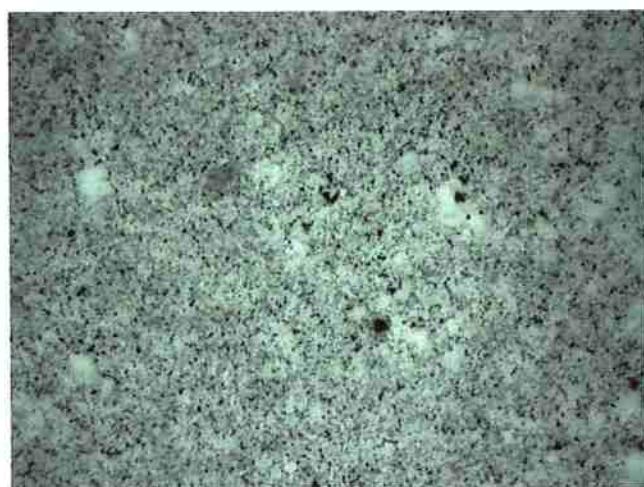
Pode-se notar que a distribuição do secante sobre a lâmina de vidro ficou muito pouco uniforme, com grandes regiões não recobertas. Claramente, este procedimento não se mostrou adequado para esta aplicação. Na sequência, um novo procedimento foi realizado, com a aplicação do secante antes da solução de PVA e álcool metílico, acionando-se o motor após os dois componentes terem sido depositados sobre a lâmina de vidro. As amostras resultantes apresentaram a aparência mostrada na Figura 19, com microscopia óptica ampliada em 100 vezes.



**Figura 19:** Lâmina preparada aplicando o secante, seguido da deposição da solução de PVA e álcool metílico, com acionamento posterior do motor.

Utilizando essa metodologia de deposição, foi possível notar uma melhoria na distribuição do secante sobre a superfície da lâmina de vidro. Mesmo assim, esses resultados ainda não foram facilmente reproduutíveis, pois agregados se formavam e tornavam a superfície muito irregular. Além disso, notou-se que muitas partículas do secante, nas duas formas de preparação apresentadas anteriormente, ficavam envoltas por uma camada de solução. Depois que o solvente evaporava, a solução de PVA recobria os particulados, impedindo o seu contato com o ambiente. Esse efeito é indesejado, pois reduz a capacidade que os particulados possuem de absorver a água.

Para tentar resolver esses problemas, uma nova seqüência de experimentos foi idealizada. Desta vez, a solução de PVA e álcool metílico eram depositados sobre as lâminas de vidro e o motor era em seguida acionado, antes que o secante fosse aplicado. Esperava-se, com isso, que fosse criado um filme fino, antes que houvesse contato dos particulados com a solução de PVA, dessa forma impedindo que elas fossem totalmente recobertas com o líquido ou que este, ao ser arrastado, removesse as partículas consigo. O resultado desse teste é mostrado na Figura 20 com microscopia óptica ampliada em 100 vezes.



**Figura 20:** Lâmina preparada com deposição da solução do PVA e álcool metílico, seguida do acionamento do motor e posterior aplicação do secante.

Utilizando-se esse procedimento, notou-se uma distribuição mais uniforme do secante sobre a superfície, ideal para a aplicação proposta. Como a solução de PVA e álcool metílico já havia formado um filme fino no momento da aplicação do secante, os particulados ficaram recobertos apenas nas imediações do ponto de contato com o substrato de vidro, o que resultou maior área ativa para adsorver a água presente no meio da lâmina de vidro.

Foi realizado também um teste para avaliar a resistência da cola para PVA com exposição direta à água. Para tanto, foi aplicado um filme com a cola sobre uma lâmina de vidro que, depois de seca, foi mergulhada em água destilada. Inicialmente, não foi notada nenhuma mudança aparente no comportamento da cola, porém com o tempo decorrido de 1 hora, a cola apresentou inchamento e destacou-se facilmente de seu substrato. O mesmo experimento foi realizado com o adesivo epóxi Araldite 10 minutos, que permaneceu intacto sobre a lâmina.

Com estes resultados, foi possível determinar a seqüência de procedimentos que resultam em cápsulas confiáveis e reproduutíveis.

### *3.2 – PROCEDIMENTO DE CONFECÇÃO DAS CÁPSULAS*

O conjunto resultante dos procedimentos para obtenção da cápsula final será mostrado na sequência. Os materiais necessários para a confecção das cápsulas são apresentados como: cola para EPS (para espuma e isopor); cola epóxi Araldite Hobby 10 minutos; óxido de cálcio em pó; álcool metílico (grau PA); pipeta; jato de nitrogênio; filme de PVC (o mesmo utilizado para embalar alimentos); palitos de madeira; bêquer (de 25 ml); pinça; estilete; espátula; disco rígido (HD) de micro computador, com velocidade nominal de 5400 RPM; fonte de alimentação; caixa de plástico (tipo sorvete de 2 litros); fita adesiva dupla face. A Figura 21 mostra todos os materiais utilizados na confecção das cápsulas.



**Figura 21:** Materiais necessários para a fabricação das cápsulas.

Três objetivos principais são buscados na confecção das cápsulas:

- (1) Obter um filme fino de cola PVA sobre a lâmina de vidro de encapsulamento;
- (2) Recobrir o filme de cola com material secante;
- (3) Impedir o contato direto entre o secante e a área ativa do *P-OLED*.

Inicialmente, na caixa plástica é realizado um pequeno corte, para que seja possível inserir através dele o cabo de alimentação do HD. Este deverá ser adaptado no interior da caixa, sem haver espaços consideráveis, de modo a manter a estabilidade do conjunto.

A cola de PVA é originalmente obtida do fabricante diluída com 50% em álcool. Isso a torna inadequada para o uso direto no processo de *spin-coating*, pois, como sua viscosidade é muito elevada, torna-se impossível a formação de filme homogêneo utilizando o spinner.

Para solucionar esse problema, a cola foi diluída em 20% em metanol (5 ml de cola e 20 ml de metanol), o que representa 10% de cola PVA em álcool. Isto a torna adequada para o uso na técnica de *spin-coating*. O disco rígido foi experimentalmente utilizado no lugar do *spin-coater*, devido ao seu fácil manuseio, portabilidade e fácil acesso.

A formação de filmes utilizando esse procedimento apresentou-se com boa qualidade, de modo que sua utilização foi incorporada ao processo.

A preparação do disco rígido começa com sua desmontagem para revelar seus componentes internos. O cabeçote de leitura/gravação é removido, de modo a deixar livre o acesso ao disco, que deve ser a única peça móvel do conjunto modificado. Com ajuda de um pedaço de papel, o disco é umedecido com água, de acordo com a Figura 22.



**Figura 22:** HD desmontado e umedecido com papel embebido em água.

Para evitar que a solução de cola danifique o disco rígido e facilitar a limpeza, todo o conjunto é revestido com o filme de PVC antes de se iniciar a deposição da cola, de acordo com a Figura 23.



**Figura 23:** Filme de PVC aplicado sobre o HD.

O fato de o disco metálico estar umedecido com água faz com que a adesão do filme de PVC seja facilitada. Isto permitirá que filme de PVC não se desprenda durante o processo de rotação. Para que o disco possa girar livremente, o filme deve ser cortado com o estilete nas bordas do disco metálico. As Figuras 24 (a) e (B) mostram o HD coberto com o filme de PVC e o filme de PVC sendo cortado na borda do disco metálico.



**Figura 24 (a):** Filme de PVC aplicado sobre o HD.



**Figura 24 (b):** Filme de PVC sendo cortado na borda do disco rígido.

Após o revestimento do HD, pode-se também revestir a caixa plástica para facilitar a limpeza posterior. A Figura 25 mostra o aspecto completo da caixa e do HD.



**Figura 25:** HD já revestido na caixa também revestida com filme de PVC.

A última etapa da preparação do HD consiste em fornecer um meio de se fixar a lâmina de vidro sobre o eixo do motor. Essa fixação é realizada com uma fita adesiva dupla-face colada no eixo do disco, conforme mostra a Figura 26.



**Figura 26:** Fita adesiva dupla-face aplicada sobre o filme de PVC que sela o eixo do motor.

Após a remoção do papel que recobre a fita dupla-face, a lâmina de vidro (previamente limpa com detergente de cozinha e água) é fixada no eixo do disco. Em seguida, deposita-se a solução de PVA diluído em metanol sobre a lâmina com ajuda de uma pipeta até que toda a amostra fique recoberta com a solução.

Embora a quantidade de metanol manipulada seja pequena, sugere-se que essa parte do procedimento seja realizada em uma capela química, para evitar os riscos à saúde associados com o seu manuseio direto. A Figura 27 (a) mostra a lâmina de vidro sendo colocada e fixada no eixo do disco com ajuda de uma pinça e a Figura 27 (b) mostra a deposição da cola com ajuda do pipetador.



**Figura 27(a):** Fixação da lâmina de vidro sobre a fita dupla-face.



**Figura 27(b):** Deposição da solução de PVA sobre a lâmina de vidro.

Em seguida à deposição da cola, o HD é acionado, formando o filme, sobre o qual será depositado o secante. O tempo de rotação em 30 segundos é limitado pela placa do circuito eletrônico do próprio HD. Como o solvente utilizado na cola de evapora rapidamente, o secante deverá ser depositado logo em seguida, (cerca de 5 segundos após o acionamento do HD) com ajuda de uma espátula. Recomenda-se que o secante esteja completamente seco, para ser utilizado nesta etapa. Armazená-lo em estufa com temperatura estável a 55°C indica ser suficiente.

A deposição do secante com a lâmina em movimento de rotação faz com que o excesso do pó seja projetado para fora da superfície da lâmina, espalhando-se no interior do frasco plástico. Isto faz com que mais de uma aplicação do secante seja recomendada. Empiricamente, concluiu-se que de 3 a 4 aplicações são o suficiente para a obtenção de uma camada de secante uniformemente distribuída.

A Figura 28 mostra a aparência do conjunto ao final do processo de deposição do secante sobre a lâmina, com destaque para a quantidade apreciável de material que foi projetado pelo movimento de rotação do disco.



**Figura 28:** Aparência final do conjunto, ao término da deposição do secante.

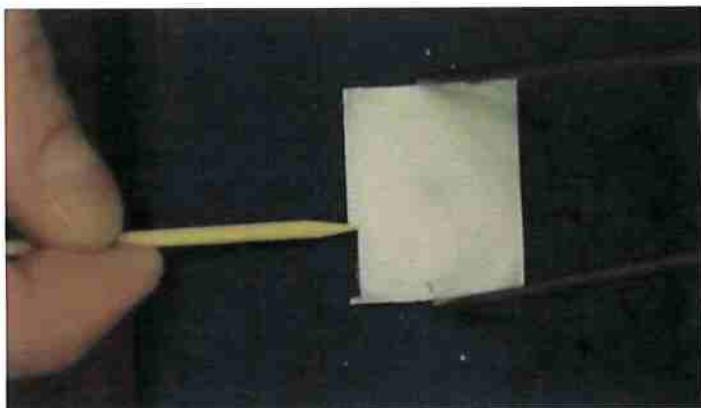
Na sequência, um jato de nitrogênio é aplicado sobre a lâmina para remover o excesso de material que se acumula sobre a superfície. Esse procedimento é necessário para garantir que não haja partículas soltas que poderiam contaminar o ambiente interno à cápsula após a montagem no dispositivo final. A Figura 29 mostra o procedimento de remoção do excesso de secante com o jato de nitrogênio.



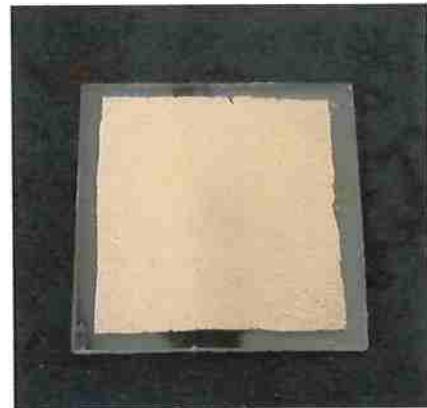
**Figura 29:** Remoção do excesso de secante com jato de nitrogênio.

Após a remoção do excesso de secante, o solvente da solução de PVA já deverá ter evaporado.

Dessa forma, pode-se proceder à limpeza das bordas da lâmina, nas quais a cola epóxi será posteriormente aplicada para realizar a barreira em torno da lâmina de vidro. Essa limpeza é feita com o auxílio de um palito de madeira removendo mecanicamente o material aderido às bordas da lâmina de vidro. A remoção de 2 a 3 milímetros do material na borda da lâmina de vidro é suficiente, conforme o procedimento na Figura 31(a). A Figura 30(b) mostra o aspecto da cápsula após toda a remoção do secante.



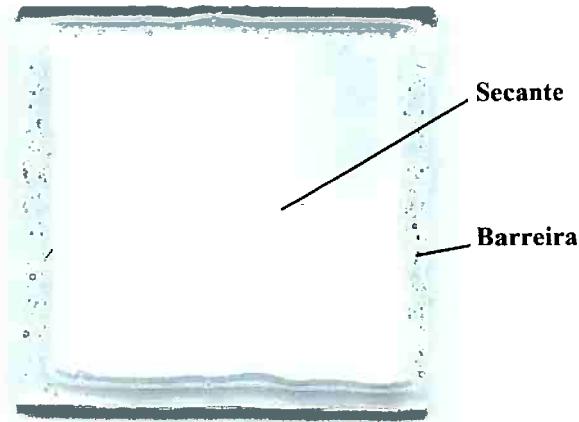
**Figura 30(a):** Remoção do material das bordas com um palito de madeira.



**Figura 30(b):** Aspecto da cápsula após toda a remoção do secante na borda.

Para que o secante não entre em contato com a área ativa do dispositivo, é necessária a criação de uma barreira, elevando a cápsula. Esse procedimento é realizado aplicando-se uma camada fina de adesivo epóxi nas bordas, com a ajuda de um palito de madeira. Após o tempo de cura, esse epóxi formará uma elevação sólida, sobre a qual a cápsula poderá se apoiar no vidro utilizado como substrato no dispositivo.

O último procedimento a ser realizado antes de utilizar as cápsulas é remover a água adsorvida no secante durante a confecção das cápsulas. Esse procedimento é realizado colocando-as em placa de petri (sem tampa) em uma estufa à vácuo, com temperatura de 60 °C, durante uma hora. Após o tempo decorrido, a estufa é despressurizada injetando-se nitrogênio no interior da estufa, para evitar a entrada da umidade atmosférica. A Figura 31 mostra o aspecto final da cápsula.



**Figura 31:** Aspecto final da cápsula.

Na literatura, são encontradas fontes que recomendam que haja um espaçamento entre a área ativa do dispositivo e a lâmina de encapsulamento, porém dados mais precisos a respeito dessa distância não são divulgados [37,38]. Portanto, acreditamos que uma barreira mínima seja suficiente, desde que a área ativa do dispositivo não entre em contato físico com o secante, o que possivelmente provocaria uma diminuição no desempenho final do dispositivo.

### *3.3 – PROCEDIMENTO PARA TESTE UTILIZANDO AS CÁPSULAS*

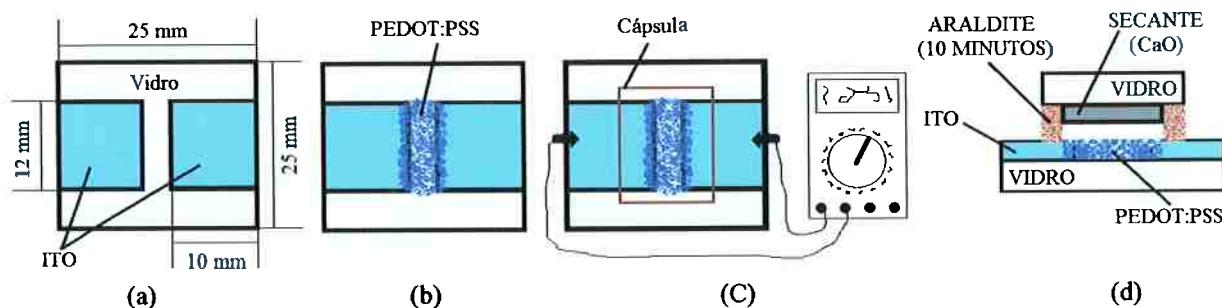
Para averiguarmos a capacidade de isolamento das cápsulas em relação à penetração de vapor de água ou oxigênio do ambiente, um filme de *PEDOT:PSS* foi depositado sobre o substrato de vidro, cobrindo também dois eletrodos de um filme de *ITO* comercialmente depositado sobre a mesma lâmina de vidro. Na sequência, a parte do filme de *PEDOT:PSS* exposta foi encapsulada. Os dois terminais formados com os filmes de *PEDOT:PSS* foram conectados a um multímetro da marca Minipa, modelo ET-2082A, obtendo-se assim os valores de resistência elétrica dos filmes de *PEDOT:PSS*, tanto no próprio dia do

encapsulamento quanto ao longo dos dias posteriores. Os testes foram realizados em dois procedimentos distintos:

- 1) *Procedimento 1*: uma lâmina foi encapsulada em *glove box*, sob atmosfera de nitrogênio e a outra lâmina não foi encapsulada. Foram obtidos dois testes utilizando diferentes amostras.
- 2) *Procedimento 2*: uma lâmina foi encapsulada com o secante, outra sem o secante e a terceira não foi encapsulada. O encapsulamento foi realizado no ambiente do laboratório. Apenas um teste foi realizado.

Durante os procedimentos, a temperatura e a umidade relativa da sala do Laboratório de Macromoléculas foram medidos.

A Figura 32 mostra o processo completo utilizado no encapsulamento: (a) a geometria da lâmina, (b) modo de disposição da camada de *PEDOT:PSS* entre os dois eletrodos, a cápsula cobrindo a camada de *PEDOT:PSS* e as conexões dos eletrodos (com garras jacaré) no multímetro e (d) a seção transversal da lâmina com a cápsula.

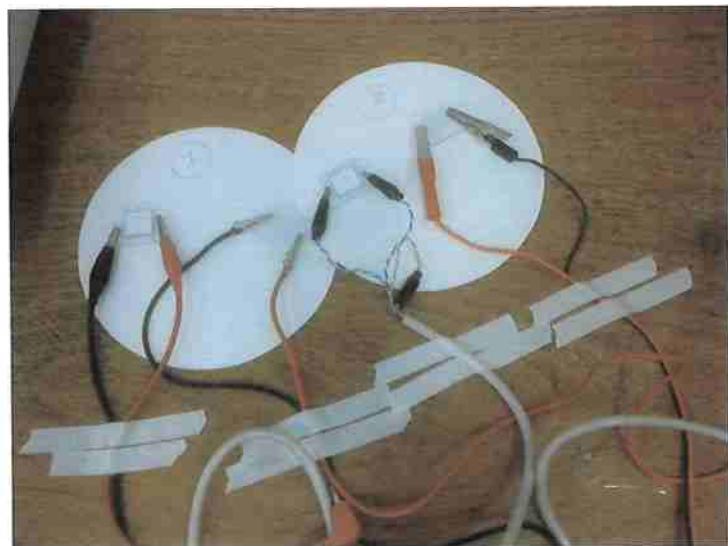


**Figura 32:** (a) geometria da lâmina, (b) modo de disposição da camada de *PEDOT:PSS* entre os dois eletrodos, (c) a cápsula cobrindo a camada de *PEDOT:PSS* e conexões dos eletrodos, (d) seção transversal da lâmina com a cápsula.

A camada de *PEDOT:PSS* foi depositada pela técnica de *spin-coating* em 1883 rpm e tempo de estufa em 20 minutos para evaporação do solvente contido no polímero. Após a evaporação do solvente, as bordas foram limpas com algodão umedecido em água e a cápsula foi instalada aplicando-se uma camada fina de cola epóxi sobre a barreira sólida com o próprio epóxi já preparado para o procedimento anterior.

É importante lembrar que no primeiro experimento realizado em *glove box* com ambiente de gás inerte, o vão que existe entre o secante e o polímero é preenchido com nitrogênio, enquanto no segundo experimento realizado no ambiente do laboratório, o vão é preenchido com ar atmosférico. Esse ar tipicamente apresenta 50% ou mais de umidade relativa e mais de 15% de oxigênio.

Outro ponto importante de ser observado é que, durante as medições de resistência elétrica, as pontas dos jacarés permaneceram estáticas desde a primeira até a última medição, com a fiação até o multímetro permanecendo fixada sobre a bancada com fita adesiva, de modo que não houvesse variações indesejadas nos valores amostrados por conta de haver diferentes distâncias entre as garras jacaré. A Figura 33 mostra o esquema montado.



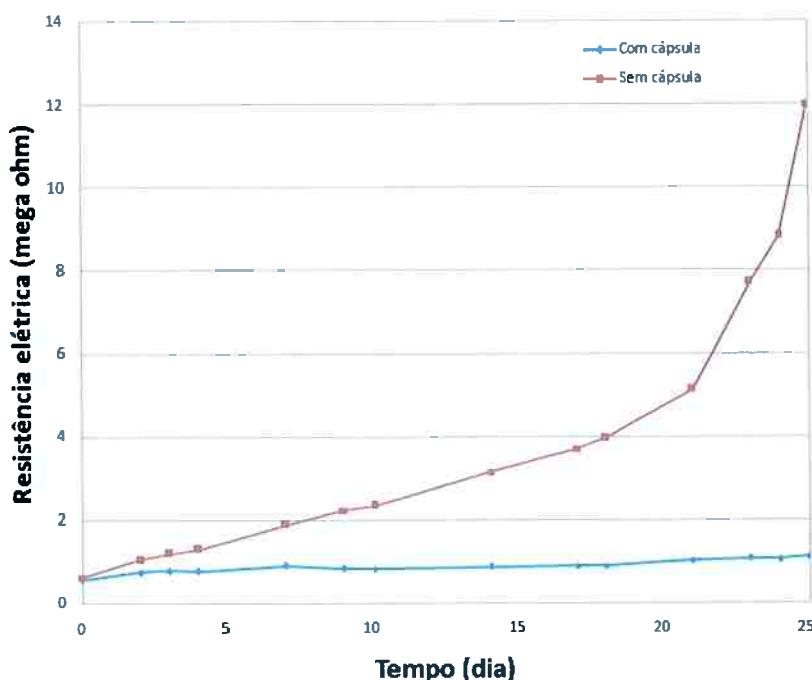
**Figura 33:** Amostras em fase de testes, com e sem encapsulamento.

# CAPÍTULO 4

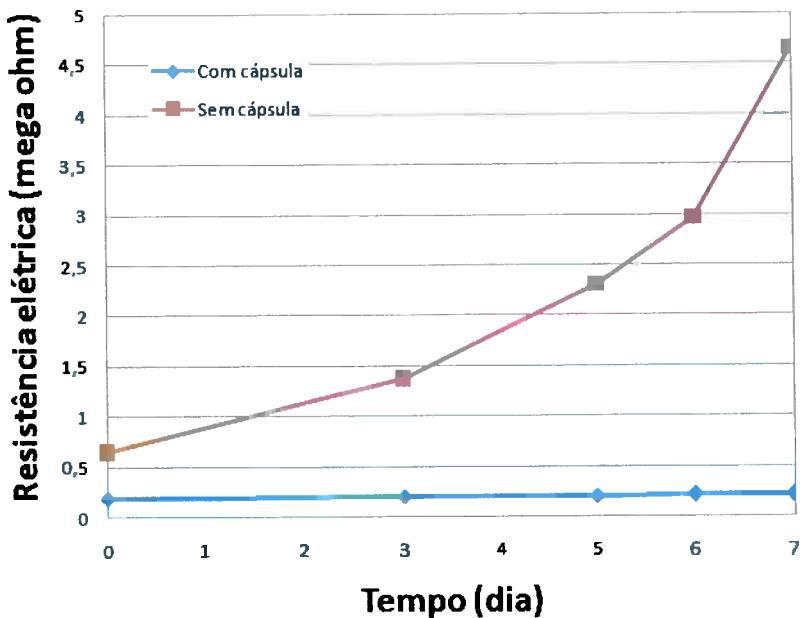
## RESULTADOS

Os resultados encontrados permitiram conhecer um pouco melhor a respeito da camada de *PEDOT:PSS* depositada em filmes, particularmente aspectos relacionados à degradação por exposição a oxigênio e água, medindo-se uma propriedade elétrica em amostras submetidas a processos diferentes de encapsulamento ou, ainda, sem encapsulamento.

O *procedimento 1* revelou, nos dois ensaios realizados, um aumento muito expressivo nos valores de resistência elétrica para as amostras sem encapsulamento, se compararmos com as amostras encapsuladas, ao longo dos dias decorrentes. Os resultados comparando amostras com e sem encapsulamento são mostrados nas Figuras 34(a) e (b).



**Figura 34 (a):** Primeiro procedimento – primeiro teste medindo a resistência elétrica ao longo dos dias, para os filmes de PEDOT:PSS com e sem cápsula



**Figura 35 (b):** Primeiro procedimento – segundo teste medindo a resistência elétrica ao longo dos dias, para os filmes de PEDOT:PSS com e sem cápsula

A “quase” linearidade dos dados referente às amostras encapsuladas revelou uma possível eficiência do método de encapsulamento proposto, que foi mostrada nos dois testes das Figuras 35(a) e (b).

No gráfico da Figura 35 (b), fica mais visível a diferença encontrada nos valores de resistência elétrica, logo após a confecção das amostras, comparando entre as amostras com e sem cápsula.

É importante relatar que na sala onde foram realizados os experimentos durante toda aquisição dos dados, a temperatura média encontrada foi de 21 °C ( $\pm 1,0$ ) e umidade relativa do ar foi de 56 % ( $\pm 4\%$ ). Porém, somente com esses dados torna-se impossível saber, por exemplo, se valores muito diferentes destes podem causar alguma influência direta na obtenção dos resultados de resistência elétrica, principalmente para as amostras sem encapsulamento que estão mais vulneráveis às ações do ambiente.

O procedimento 2 revelou um aumento muito expressivo nos valores de resistência elétrica para as amostras sem encapsulamento se comparadas às amostras encapsuladas. Verificando somente o comportamento das duas amostras encapsuladas, é fácil observar o melhor desempenho para a amostra com o secante. Os resultados comparando as amostras com cápsula e secante, sem cápsula e com lâmina de vidro sem secante são mostrados na Figura 35.

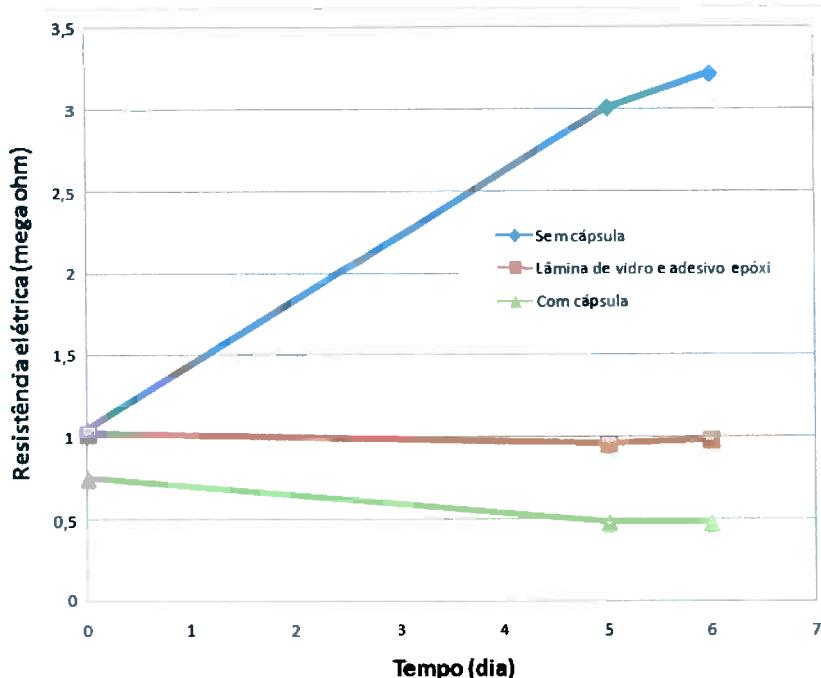


Figura 35 (a): Segundo experimento com teste medindo a resistência elétrica ao longo dos dias, para os filmes de PEDOT:PSS com cápsula e secante, sem cápsula e lâmina de vidro sem secante.

# CAPÍTULO 5

## CONCLUSÕES

Dispositivos *P-OLEDs* podem ter seu tempo de vida substancialmente melhorado com a aplicação de alguma técnica de encapsulamento. Em particular, para fins de testes realizados em laboratório, o método de encapsulamento permite que seja avaliado diretamente em dispositivos, polarizando-os e averiguando o seu desempenho, como, a potência consumida e/ou quantidade de luz produzida.

Porém, um método alternativo encontrado é produzir filmes sensíveis a oxigênio e vapor de água presentes no ambiente e que modificam suas propriedades elétricas e/ou ópticas, como ocorreu neste trabalho.

O método de encapsulamento apresentado utilizando: vidro, adesivo epóxi e óxido de cálcio (CaO) como secante, mostrou-se o mais efetivo, se comparado a outro tipo de encapsulamento com vidro e adesivo epóxi, para o isolamento de filmes de *PEDOT:PSS* que também demonstram sensibilidade, quando expostos ao ambiente. Os testes avaliando a resistência elétrica desses filmes ao longo dos dias decorrentes demonstram muito interessantes, sendo e foi possível utilizá-los como referência. A discrepância entre os resultados de resistência elétrica dos filmes para as amostras encapsuladas em comparação as amostras sem encapsulamento foi muito significativa.

Portanto, a partir dos resultados obtidos neste trabalho, pode-se esperar que um dispositivo *P-OLED* encapsulado com o método desenvolvido apresente um tempo de vida prolongado.

## REFERÊNCIAS

1. Burroughes J.H., Bradley D. D. C, Broun A. R; Marks R. N., Mackay K., Friend R. H., Burn P. L., Holmes A B.; "Light-emitting diodes based on conjugated polymers"; *Nature*; volume **347**; p. 539–541; 1990.
2. Tang C. W., Vanslyke S. A.; "Organic electroluminescence diode"; *Applied Physics Letters*; volume **51**; p. 913–915; 1987.
3. Tang C. W., Vanslyke S. A., Chen C. H.; "Electroluminescence of doped organic thin films"; *Journal of Applied Physics*; volume **65**; p. 3610–3616; 1989.
4. Stefan Grabowski; "Introduction to OLEDs and R&D program of OLED100.eu"; Project Manager OLED100.eu; Philips Technologie GmbH Forschungslaboratorien; 4 p.; 2009.
5. Hongzheng Jin; "Novel Patterning Methods for Full-Color Polymer Light-Emitting Displays"; Tese de doutorado; Departamento de engenharia Elétrica; Universidade de Princeton; Princeton; 99 p.; 2010.
6. Furong Zhu; "OLED Activity and Technology Development"; Symposium on Sustainability Driven Innovative Technologies; Apresentação de Power Point; 42 p.; 2009.
7. Liangbing Hu, Jianfeng Li, Jun Liu, GeorgeGrüner, Tobin Marks; "Flexible organic light-emitting diodes with transparent carbon nanotube electrodes: problems and solutions"; *Nanotechnology*; volume **21**; 155202 (10 p.); 2010.
8. Paul Blom; "Towards R2R Fabricated Organic Devices"; TNO Holst Centre; 82 p.; 2010.
9. Zhaokui Wang, Shigeki Naka, Hiroyuki Okada; "Influence of ITO patterning on reliability of organic light emitting devices"; *Thin Solid Films*; volume **518**; p. 497–500; 2009.
10. Tom Clausen, Carl Dabruzzi; "Substrates & Encapsulation & Outcoupling"; 3M; *Innovation on Display*; 24 p.; 2009.
11. Fábio Conte Correia, Emerson Roberto Santos, Gerson Santos, Fernando Josepetti Fonseca, Adnei Melges de Andrade; "Dispositivos poliméricos emissores de luz usando diferentes óxidos transparentes condutivos"; Anais do 11º Congresso Brasileiro de Polímeros; 6 p.; 2011.
12. Emerson Roberto Santos; Fábio Conte Correia, Wang Shu Hui, Pilar Hidalgo, Fernando Josepetti Fonseca, Elvo Calixto Burini Júnior; "Reator de UV-Ozônio com lâmpada a vapor de mercúrio a alta pressão modificada para tratamento superficial de óxidos transparentes condutivos utilizados em dispositivos poliméricos eletroluminescentes"; *Química Nova*; volume **33**; número 8; 1779-1783; 2010.
13. Emerson Roberto Santos; "Estudos de tratamentos superficiais em substratos de óxidos transparentes condutivos para a fabricação de dispositivos poliméricos eletroluminescentes"; Tese de doutorado; 238 p.; Escola Politécnica da Universidade de São Paulo; Engenharia Elétrica; São Paulo; SP; 2009.
14. P. He, S. D. Wang, W. K. Wong, L. F. Cheng, C. S. Lee, S. T. Lee, S. Y. Liu; "Vibrational analysis of oxygen-plasma treated indium tin oxide"; *Chemical Physics Letters*; volume **370**; p. 795-798; 2003.
15. Alexandre Mantovanni Nardes; "On the conductivity of PEDOT:PSS thin films"; Tese de doutorado; 132 p.; Universidade de Tecnologia de Eindhoven; Departamento de Física Aplicada; Eindhoven; 2007.
16. Tunisia Eufrausino Schuler, Shu hui Wang, Roberto Koji Onmori, Emerson Roberto Santos, Gerson Santos, Elvo Calixto Burini Júnior, Adnei Melges de Andrade; "Electroluminescence of phenylene-vinylene random copolymers with different conjugation lengths"; *Synthetic Metals*; volume **159**; p. 2306–2308; 2009.

- 
17. Emerson Roberto Santos, Fabio Conte Correia, Elvo Calixto Burini Júnior, Shu hui Wang, Marcia Akemi Yamasoe, Pilar Hidalgo, Fernando Josepetti Fonseca, Adnei melges de Andrade; "New Copolymers Containing Charge Carriers for Organic Devices with ITO Films Treated by UV-Ozone Using High Intensity Discharge Lamp"; Sensors & Transducers Journal; volume 101; p.12-21; 2009.
18. Cao Jun-Song, Guan Min, Cao Guo-Hua, Zeng Yi-Ping, Li Jin-Min, Qin Da-Shan; "Organic Light-Emitting Diodes with Magnesium Doped CuPc as an Eficient Electron Injection Layer"; Chinese Physics Letters; volume 25; número 2; p.719-721; 2008.
19. Influence of the treatment of TCOs by UV-Ozone and Oxygen Plasma on the performance of electrophosphorescent devices"; A-650 - Resumo nos Anais do IX SBPMat; 2010.
20. Zhaoyue Lu, Zhenbo Deng, Denghui Xu, Xiufang Li, Yong Jia; "Efficient organic light-emitting diodes with C60 buffer layer"; Displays; volume 30; p. 23–26; 2009.
21. Michael Boroson; "OLED Encapsulation Implications for Manufactureing"; Display Business; Kodak; 6 p.; 2009.
22. Chao-Hui Kuo, Kang-Chun Peng, Li-Chung Kuo, Kuei-Hui Yang, Jiun-Haw Lee, Man-kit Leung, Kuo-Huang Hsieh; "High-Performance Hole-Transport Polyurethanes for Light-Emitting Diodes"; Applications; Chemical Materials; volume 18; p. 4121-4129; 2006.
23. C. Charton, N. Schiller, M. Fahland, A. Holländer, A. Wedel, K. Noller; "Development of high barrier films on flexible polymer substrates"; Thin Solid Films; volume 502; p. 99 – 103; 2006.
24. Jan Blochwitz-Nimoth; "Create the OLED revolution"; Novaled; 50 p.; 2011.
25. Young Gu Lee, Yun-Hyuk Choi, In Seo Kee, Hong Shik Shim, YongWan Jin, Sangyoon Lee, Ken Ha Koh, Soonil Lee; "Thin-film encapsulation of top-emission organic light-emitting devices with polyurea/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hybrid multi-layers"; Organic Electronics; volume 10; p. 1352–1355; 2010.
26. Osram; "Introduction to the OLED technology"; 11 p.; 2011.
27. C. Charton, N. Schiller, M. Fahland, A. Holländer, A. Wedel, K. Noller; "Development of high barrier films on flexible polymer substrates"; Thin Solid Films; volume 502; p. 99 – 103; 2006.
28. Min Yan, Tae Won Kim, Ahmet Gün Erlat, Matthew Pellow, Donald F. Foust, Jie Liu, Marc Schaepkens, Christian M. Heller, Paul A. McConnnelee, Thomas P. Feist, Anil R. Duggal; "A Transparent, high barrier, and high heat Substrate for organic Electronics"; Proceedings of the IEEE; volume 93; 1468-1477; 2005.
29. Jin-Seong Park, Heeyeop Chae, Ho Kyoon Chung, Sang In Lee; "Thin film encapsulation for flexible AM-OLED: a review"; Semiconductor Science Technology; volume 26; 8 p.; 2011.
30. Zhigang Li, Hong Meng; "Organic light-emitting materials and devices", Editora: Taylor e Francis; USA, Nova York; 692 p., 2007.
31. Klaus Müllen, Ulrich Scherf; "Organic Light-Emitting Devices – Synthesis, Properties and Applications"; Wiley VCH Verlag GmbH & Co.; 413 p.; 2006.
32. Karine Cristina Carrilho Weber dos Santos Klider; "Preparação e Caracterização de Materiais Orgânicos com Potencial Aplicação em Dispositivos Fotovoltaicos"; Dissertação de mestrado; 140 p.; Instituto de Química da Universidade Estadual de Ponta Grossa; Ponta Grossa; Paraná; 2010.
33. Harry Buhay; "OLED Materials Manufacturing (M.03) Issues and Priorities - Review of OLED Round Table Meeting March 7"; PPG Glass Technology Center; 17 p.; 2011.
34. Daniela Diodato de Magalhães; "Encapsulamento de dispositivos poliméricos emissores de luz"; Iniciação Científica; 21 p.; Escola Politécnica da Universidade de São Paulo; Engenharia Elétrica; São Paulo; SP; 2009.

- 
35. Zhigang Li, Hong Meng; “Organic Light-Emitting Materials and Devices”; CRC Press; Taylor & Francis Group; 692 p.; 2007.
36. Erick Vendruscolo Guerra; “Estudo de desempenho de diodos poliméricos-orgânicos emissores de luz utilizando-se camada de PEDOT:PSS”; Iniciação Científica; 64 p.; Faculdade de Tecnologia de São Paulo; Materiais, Processos e Componentes Eletrônicos; São Paulo; SP; 2011.
37. Philips; “Seeing the World in a New Light – The exciting future of solid-state lighting”; Philips Research Password 16; p. 4-7; 2003.
38. Yan Zhang, Mans Andreasson, Hua Zhou, Johan Liu, Thorvald Andersson, Jing-yu Fan; “Encapsulation of OLED device by Using Anisotropic Conductive Adhesive”; Proceedings of HDP 07; 4 p.; 2007.