

1

Introdução

Durante as últimas décadas, os dispositivos orgânicos emissores de luz (OLEDs) têm atraído considerável interesse devido às suas promissoras aplicações em dispositivos de iluminação e displays. Desde a descoberta da eletroluminescência em materiais orgânicos semicondutores em 1963, realizada por Pope [1], seguido dos trabalhos reportados por Tang e Van Slyke, da Kodak, e Friend, da Universidade de Cambridge, o meio acadêmico e industrial trabalha intensamente na pesquisa e desenvolvimento destes dispositivos. No trabalho de Tang e Van Slyke (1987) foi reportado um dispositivo fabricado com filmes amorfos de pequenas moléculas. Este dispositivo apresentou alta eletroluminescência e baixa tensão de operação[2]. No ano de 1990, Friend e colaboradores reportaram a eletroluminescência de dispositivos fabricados com polímeros[3]. Um OLED produz luz devido à aplicação de um campo elétrico. Este dispositivo consiste de uma ou mais camadas semicondutoras orgânicas sobrepostas entre dois eletrodos. Basicamente o mecanismo de operação destes dispositivos, baseia-se na injeção de portadores de carga, tal como elétrons e buracos, que são transportados até o interior de uma camada orgânica emissora, onde podem se recombinar e gerar éxcitons. Estes, podem decair radiativamente e gerar luz[4].

OLEDs, estão revolucionando a tecnologia atual no campo da iluminação e dos displays. Esta revolução deve-se as características dos dispositivos observadas por diversos centros de pesquisa[5][6]. Entre as suas características tem-se por exemplo; luminescência elevada (acima de 100.000 cd/m^2), alta eficiência de emissão de luz (mais de 10 lm/w), funcionar a baixas tensões, tempo de resposta curto ($\sim \mu\text{s}$) e possibilidade de emissão de cor monocromática[7]. O progresso no que diz respeito ao aumento de eficiência e desempenho demonstrado pela tecnologia OLED nos últimos anos, faz com que a indústria considere-os como fonte potencial de luz para aplicações em iluminação. Outro atrativo desta tecnologia é o baixo custo de fabricação. Tipicamente as camadas orgânicas são amorfas e, portanto, não exigem que o crescimento seja epitaxial (necessário na fabricação de LEDs inorgânicos

e de custo maior)[6]. Os OLEDs são uma fonte de luz difusa (diferente dos LEDs que são fontes de luz pontual) e por isso são naturalmente adequados para a iluminação de grandes áreas, além de aplicações em dispositivos de sinalização. Com respeito às aplicações em displays e telas planas, os OLEDs oferecem muitas vantagens sobre as telas de cristal líquido (LCDs). OLEDs proporcionam maior contraste e cores mais vivas, maior luminosidade, ângulos de visão mais amplos, e tempos de resposta mais curtos do que os LCDs[8].

O mercado dos dispositivos de iluminação e displays, possui um alto potencial de crescimento; de fato esta previsto chegar aos \$3 milhões em 2015. Os materiais utilizados na produção de OLEDs são fabricados principalmente na região de Ásia-Pacífico, enquanto que, a fabricação de OLEDs está concentrada no sudeste da Ásia (devido à disponibilidade de mão de obra de menor custo). Na produção de OLEDs no mercado global, Ásia-Pacífico possui uma participação de 90,1%; seguida pela Europa com 6,2%. América do Norte (NA) e América Latina (LA) 3,8%. Ásia-Pacífico também tem o maior mercado consumidor, 65,2% de todos os OLEDs fabricados são vendidos nesta região, seguida pela Europa com 21,5% e América do Norte com 13,3%. Dentre os fornecedores de OLEDs se destacam a Samsung Mobile Display, LG Electronics e Sony[9].

Um das características interessantes dos OLEDs é a possibilidade de serem construídos sobre superfícies rígidas ou flexíveis, possibilitando uma série de novas aplicações atraentes para o setor industrial[10]. Como exemplo podemos fabricar: (1) dispositivos¹ sobre substratos diferentes, incluindo desde o vidro até materiais não necessariamente transparentes e (2) dispositivos transparentes que possam emitir luz para ambas as faces (Figura 1.1).

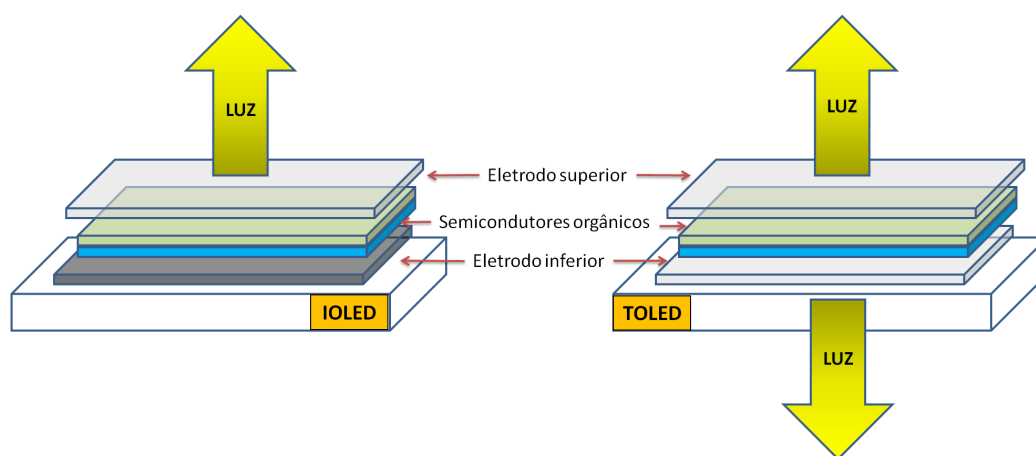


Figura 1.1: Emissão de luz em um dispositivo invertido (IOLED) e em um dispositivo transparente (TOLED).

¹Entenda-se como dispositivo um display ou um mecanismo de iluminação.

Estes tipos de dispositivos são conhecidos como IOLED (*Inverted OLED*) e TOLED (*Transparent OLED*) respectivamente. A arquitetura de um OLED convencional, consiste de uma serie de filmes finos semicondutores orgânicos inseridos entre dois eletrodos. Um eletrodo superior metálico (geralmente opaco) e um eletrodo inferior transparente. No entanto, para a fabricação de IOLEDs e TOLEDs, precisa-se utilizar um eletrodo superior com transparência tal, que a luz possa sair pela face superior do dispositivo: "top emission".

Hoje, IOLEDs e TOLEDs estão presentes notavelmente em produtos à venda no mercado de dispositivos de iluminação e sinalização, TVs, display de celulares, mp3 e máquinas fotográficas (Figura 1.2).

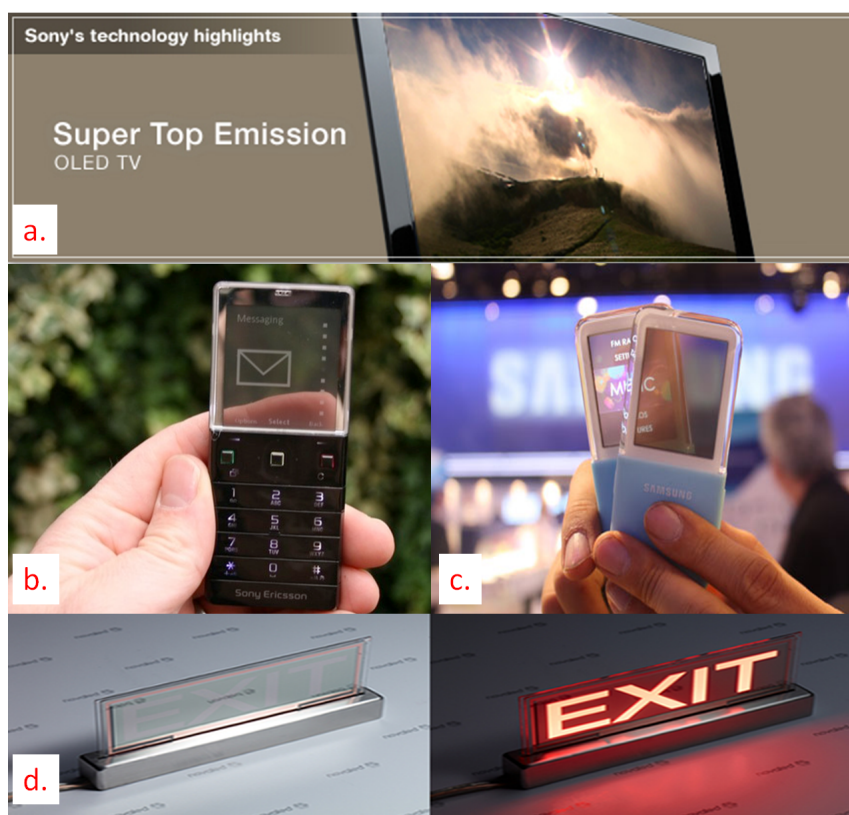


Figura 1.2: IOLEDs e TOLEDs comerciais. a. TV Super Top Emission da Sony, b. Celular Xperia Pureness da Sony Ericsson, c. mp3 IceTouch YP-H1 e d. Dispositivos de sinalização da Novaled.

A Sony recentemente apresentou uma TV denominada: "Super Top Emission". Esta TV baseia o seu funcionamento num OLED de estrutura invertida, o qual possui pureza na cor e alta intensidade[11]. Empresas como a Novaled e a Philips, comercializam desde 2009 dispositivos transparentes para iluminação e sinalização. Estes dispositivos são painéis de diferentes tamanhos que emitem luz branca, da qual 2/3 é emitida pelo eletrodo inferior (substrato) e o restante 1/3 pelo eletrodo superior. Para uma luminância de

1000cd/m², os TOLEDs da Novaled apresentam eficiência de 22 lm/W e tempo de vida de 10,000 horas[12]. O primeiro display transparente no mercado, foi implementado no celular Xperia Pureness pela Sony Ericsson em 2010. Este celular foi apresentado como um aparelho simples e elegante (pois o seu display, é uma tela transparente que funciona em preto e branco[13]). No mesmo ano, a Samsung lançou o IceTouch YP-H1, um mp3 com display transparente AMOLED (OLED de matriz ativa) de 2", este display já possui emissão colorida [14].

1.1

Desenvolvimento de um cátodo transparente

Para a produção de IOLEDs e TOLEDs, é preciso o desenvolvimento de um cátodo transparente. Como eletrodo transparente, geralmente são utilizados os óxidos condutores transparentes, *TCOs* (*Transparent Conductive Oxide*). Estes são utilizados em forma de filme fino que possuem as características necessárias para uma ótima aplicação em dispositivos optoeletrônicos, características estas como baixa resistividade e alta transmitância na região visível do espectro eletromagnético. Dentre os TCOs, o mais utilizado é o óxido de índio dopado com estanho (ITO-In₂O₃:Sn), com o qual é possível obter valores de transmitância e condutividade de 95% e 10⁴S cm⁻¹ respectivamente. As características ópticas e eletrônicas dos filmes de ITO dependem das técnicas de deposição e da composição do material utilizado, tipicamente In₂O₃ e Sn na proporção de 9:1 em peso [15]. Uma das técnicas mais utilizadas para a deposição de ITO é a pulverização catódica com radio frequência assistida por campo magnético constante (R. F. magnetron sputtering). Com essa técnica é possível obter filmes com ótimas características elétricas e ópticas.

Na fabricação de OLEDs convencionais, o filme ITO é diretamente depositado sobre o substrato e em seguida são depositadas as diversas camadas orgânicas e o cátodo metálico. No caso dos IOLEDs e TOLEDs, o ITO é a última camada a ser depositada no dispositivo. Por isso, os parâmetros de deposição do filme de ITO devem ser escolhidos de forma tal a não causar danos às camadas orgânicas já depositadas. Os danos são principalmente consequência da energia utilizada na deposição por sputtering. Na Figura 1.3 observa-se um esquema desta situação. As regiões em destaque mostram dois possíveis fatos que poderiam acontecer na deposição do ITO: (1) o filme de ITO fica depositado sobre a última camada orgânica, (2) o filme de ITO perfura as camadas orgânicas e entra em contato com o eletrodo inferior.

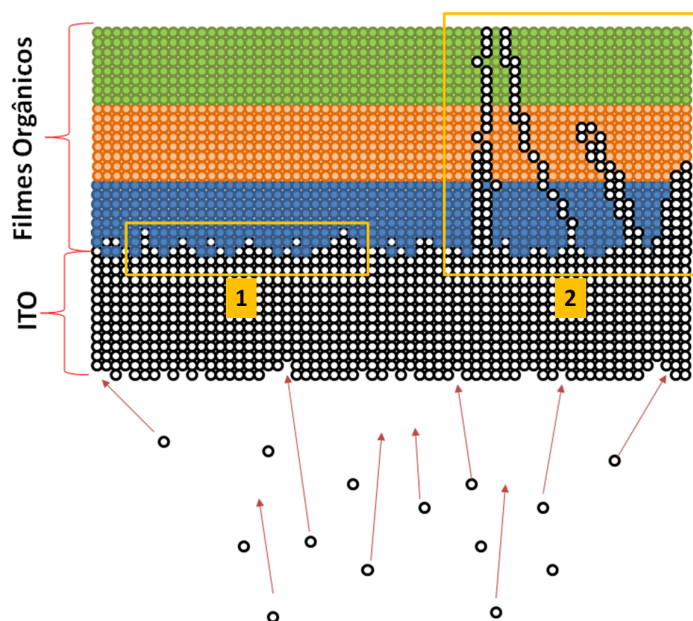


Figura 1.3: Esquema do possível dano devido à deposição de um filme de ITO sobre camadas orgânicas.

Filmes depositados por sputtering crescem de uma maneira bem diferente dos filmes depositados por outros processos, como por exemplo evaporação térmica. Enquanto neste último o substrato é submetido praticamente ao fluxo de vapor proveniente da fonte, na deposição por sputtering o substrato (neste caso, substrato e as camadas orgânicas) recebe não só o fluxo do material que irá constituir o filme como também está sujeito a um contínuo bombardeio de elétrons, íons, fótons e gases que compõe a atmosfera da câmara de vácuo. O fluxo de átomos emitidos pelo alvo ² durante o processo de sputtering tem energia bastante alta, algumas dezenas de elétron-volts, variando conforme os materiais dos alvos, íons incidentes e as energias dos mesmos. Há evidência, em alguns casos, que muitos dos átomos ejetados do alvo tem energia suficiente para penetrar uma ou duas camadas atômicas no substrato [16].

1.2

Justificativa

O nosso grupo: Grupo de Espectroscopia Óptica e Optoeletrônica Molecular (LOEM) da PUC-Rio atua com sucesso e competência na área de produção e desenvolvimento do OLEDs. Utilizando colaborações nacionais e internacionais que possui conseguiu projetar, modelar e produzir protótipos destes dispositivos com características diversificadas. Atualmente as linhas de pesquisa do LOEM são:

²material a ser depositado

1. Dispositivos optoeletrônicos orgânicos
2. Espectroscopia caracterização óptica de materiais
3. Produção e caracterização de filmes de óxidos condutores
4. Produção e caracterização de filmes finos para diodos eletroluminescentes
5. Estudo e desenvolvimento de sensores magnéticos baseados em OLEDs
6. Produção e caracterização de filmes finos para guias de onda

A combinação dos resultados obtidos nas linhas de pesquisa do grupo LOEM, e mais especificamente na produção e caracterização de dispositivos optoeletrônicos orgânicos e na produção e caracterização de filmes de óxidos condutores, nos dá as ferramentas necessárias para dar início na pesquisa de dispositivos OLED com emissão pelo eletrodo superior.

Produzir este tipo de dispositivos, aumentaria a raio de ação de pesquisa do nosso grupo, contribuindo assim com o desenvolvimento e aprimoramento de novos dispositivos orgânicos no Brasil.

1.3

Objetivos

Produzir e caracterizar dispositivos OLED com emissão pelo eletrodo superior: IOLEDs (OLEDs invertidos) e TOLEDs (OLEDs transparentes).

1.3.1

Objetivos específicos

1. Estudar as características da deposição de ITO por sputtering a baixa potência visando a redução de danos nos filmes orgânicos do dispositivo durante este processo.
2. Determinar a relação entre a potência de deposição do ITO e o desempenho do dispositivo.
3. Utilizar as características elétricas e ópticas dos dispositivos fabricados para determinar os parâmetros adequados da deposição de ITO para a produção de IOLEDs e TOLEDs.

1.4

Revisão Bibliográfica

A seguir, serão descritos (em ordem cronológica de publicação) alguns dos trabalhos em pesquisa de dispositivos IOLEDs e TOLEDs. Para a produção destes dispositivos, o eletrodo (superior) de ITO é depositado por sputtering em condições especiais, como por exemplo: baixa potência de deposição e distancia alvo-substrato considerável.

- Em 1996, Gu e colaboradores reportaram um dispositivo OLED transparente baseado em Alq_3 . Neste dispositivo, uma bicamada de $\text{Mg:Ag}(10\text{nm}) / \text{ITO}(40\text{nm})$ foi utilizada como eletrodo superior (com ótima injeção de elétrons). Seu comportamento elétrico é comparável ao apresentado num dispositivo convencional (com a mesma arquitetura, mas eletrodo superior: Mg:Ag de 120 nm de espessura). O dispositivo atingiu uma transmitância maxima de 70%. Para a sua fabricação, o ITO (do eletrodo superior) foi depositado por rf magnetron sputtering, com uma potência de 5W e distância alvo-substrato de 15 cm[17].
- Em 1997, V. Bulovic e colaboradores fabricaram um dispositivo OLED invertido crescendo num substrato de Silício, a arquitetura utilizada foi: $\text{Mg:Ag}(100\text{nm}) / \text{Alq}_3 (50\text{nm}) / \alpha\text{-NPB} (25\text{nm}) / \text{PTCDA}$ ou $\text{CuPC} (10\text{-}12\text{nm}) / \text{ITO}$. Neste dispositivo, as camadas orgânicas foram protegidas do processo de sputtering por camadas finas de PTCDA ou CuPC. O ITO foi depositado com as mesmas características do trabalho reportado por Gu e colaboradores[18].
- Em 1998, G. Parthasarathy e colaboradores conseguiram fabricar um dispositivo OLED transparente (TOLED) com transmitância total de 85%. Para isto, o filme de Mg:Ag utilizado por Gu e colaboradores, foi substituído por um filme de CuPC de 6 nm. O filme de CuPC, além de proteger satisfatoriamente as outras camadas orgânica da deposição do ITO, faz que a bicamada CuPC / ITO consiga injetar elétrons eficientemente. Neste caso também, o ITO foi depositado com uma potência de 5W [19].
- Em 1999, Kuniaki Tanaka e colaboradores fabricaram dispositivos invertidos de arquitetura: $\text{Al} / \text{PVCz:Coumarin6} / \text{ITO}$. Na fabricação destes, a potência de deposição do ITO foi levada a 160 W, no entanto, uma placa com cavidade circular foi fixada entre o alvo e o substrato. Esta placa impede que elétrons secundários próprios do processo de

sputtering bombardeiem os substratos, o qual reduz notoriamente o dano apresentado nas camadas orgânicas[20].

- Em 1999, Gu e colaboradores publicaram dois artigos nos quais descrebe-se a fabricação de dispositivos SOLEDs (stacked OLEDs). Estes, estão compostos de vários TOLEDs empilhados um acima do outro, o cátodo do primeiro dispositivo a sua vez é o ânodo do segundo dispositivo e assim na sequencia. Os SOLEDs conseguem emitir luz nas três cores primárias. No estudo destes, foram comparadas as características de TOLEDs fabricados com eletrodos de bicamadas: (1) metal(Mg:Ag) / ITO e (2) orgânico(CuPC ou BCP)/ ITO. Encontrou-se que dispositivos fabricados com electrodo CuPC/ITO atingem valores de transmitância maiores, no entanto, dispositivos fabricados com electrodo Mg:Ag/ITO apresentam melhor injeção de elétrons [21][22].
- Em 1999, Burrows e colaboradores, acrescentam o estudo realizado em TOLEDs fabricados com a bicamada Mg:Ag/ITO, variando a potência de deposição do ITO de 5 até 170W. Fabricou-se dispositivos com tensão de operação de 0,3V e transmitância de 50%. Observou-se que a transmitância diminui conforme a potencia de deposição do ITO aumenta. Camadas de Ca (substituindo a camada de Mg:Ag) também foram testadas. Para dispositivos com esta camada, valores de transmitância de 70% e tensão de operação de $5,7 \pm 0,1$ foram conseguidos[23].
- Em 2000, G. Parthasarathy e colaboradores conseguem obter TOLEDs com eficiência comparável à apresentada nos melhores dispositivos convencionais: $(1.0 \pm 0.05)\%$. Para obter estes valores, a injeção de elétrons é realizada pela tricamada: BCP/Li/ITO[24].
- Em 2001, Asuka Yamamori e colaboradores fabricaram dispositivos TOLEDs com valores de transmitância de 90%. A deposição do ITO (do eletrodo superior) na produção destes dispositivos, é realizada intermitentemente (irradiação de plasma intermitente). Isto, gera intervalos de tempo de relaxação nas camadas orgânicas que reduzem notoriamente o dando produzido na deposição do ITO. Também, é utilizada uma camada de complexo de metal acetilacetonato $[Mt(acac)^2]$ como camada protetora no processo de sputtering, esta camada apresentou melhores resultados aos obtidos com a camada de CuPC, pois possui menor absorção óptica na região visível e maior injeção de elétrons[25].

- Em 2002, T. Dobbertin e colaboradores reportaram a fabricação de dispositivos invertidos crescidos sobre vidro. A arquitetura utilizada foi: Mg:Au / Alq₃ / α -NPB / 1-TNATA / Pentaceno / ITO. Neste trabalho, o dano realizado na deposição de ITO foi reduzido depositando o ITO em dois momentos. Primeiramente, 10 nm de ITO são depositados com baixa potência, obtendo uma taxa de deposição de 2 nm/min. A seguir, a potência é aumentada e 90 nm de ITO são depositados a uma taxa de 8,5 nm/min. Obteve-se dispositivos com valores de luminância de 1.500 cd/m²[26].
- Em 2003, Zhiyuan Xie e colaboradores produziram dispositivos invertidos flexíveis, crescidos sobre folhas finas de aço. Depois de depositar um recobrimento asilaste sobre a folha de aço, foi depositado um dispositivo de arquitetura: Ag / Alq₃ / NPB / Sm. Neste dispositivo a injeção de buracos é realizada por um filme semi-transparente de Samário (Sm) e não por um filme de ITO como foi visto nos trabalhos anteriores. O dispositivo apresentou uma eficiência de 4.4 cd/A [27].
- Em 2005, Choong-Heui Chung e colaboradores conseguem obter TOLEDs com altos valores de luminância: 37,000 cd/m². Os dispositivos são baseados em Alq₃. Para uma ótima injeção de elétrons, foram utilizadas camadas de LiF, Al e Ag de 1, 2 e 8 nm respectivamente, recobertas de um filme de ITO de 100nm. Para reduzir o dano no processo de sputtering, uma distancia alvo-substrato de 20 cm foi utilizada [28].
- Em 2005, Han-Ki Kim e colaboradores reportaram deposições de ITO sobre camadas orgânicas. O ITO foi depositado utilizando a técnica MSTS (mirror shape target sputtering)[29]. Pela geometria desta técnica, as partículas energéticas que tipicamente ocasionam danos no processo de sputtering nas camadas orgânicas, são confinadas num campo magnético intenso. Neste trabalho, fabricou-se TOLEDs (com ITO como eletrodos superior) utilizando a técnica MSTS e magnetron sputtering convencional. Encontrou-se que os TOLEDs produzidos com MSTS operam com valores de correntes menores que os apresentados nos dispositivos fabricados com a técnica de magnetron sputtering convencional. [30]
- Em 2006, Ta-Ya Chu e colaboradores, fabricaram dispositivos invertidos eficientes baseados em C545T:Alq₃. A arquitetura deste dispositivo foi: ITO(cathode)/Mg(1 nm)/Cs2O:Bphen(11 nm) /Alq₃ (30 nm) /C545T:Alq₃ (30 nm)/NPB(60 nm)/WO₃(5 nm) / Al. O dispositivo é crescido como um dispositivo convencional, no entanto, a injeção de

elétrons é realizada desde o eletrodo de ITO (pela camada de Mg), e a injeção de buracos desde o Al (pela camada de WO₃). Para a produção deste tipo de dispositivo, não há inconvenientes com a deposição de ITO, pois esta não é realizada sobre camadas orgânicas. Conseguiu-se fabricar dispositivos com eficiência elétrica de 23.7 cd/A e luminância de 100 cd/m² para uma densidade de corrente de 0,5 mA/cm²[31].

- Em 2007, Yusuke Onai e colaboradores reportaram um estudo do dano realizado em camadas orgânicas expostas a um bombardeio de íons de Ar com energias em torno dos 200 eV (emulando os valores típicos de energia apresentados num processo de sputtering). Para isto, foi levada em conta a degradação da fotoluminescência de filmes de BAq apresentada antes e depois do bombardeio com os íons de Ar. Isto, foi medido com a redução da intensidade dos picos nos espectros de fotoluminescência. Os autores encontraram que para energias por acima de 100 eV, a camada orgânica era fortemente danificada, para energias menores a 20 eV não se identificava dano algum[32].
- Em 2009 YouJong Lee e colaboradores aplicaram um novo sistema de deposição de sputtering denominado HNB (Hyper-thermal Neutral Beam). O HNB está composto por uma fonte de plasma indutivamente acoplada, uma fonte de magnetron sputtering, um refletor e um limitador magnético permanente. O ITO é fornecido desde a fonte do magnetron e no plasma acoplado os elementos do ITO são ionizados. Todos os íons podem ser acelerados no espaço entre o plasma e o refletor, no entanto estes serão seguidamente neutralizados por neutralização Auger. Com esta técnica, foram produzidos dispositivos invertidos e foi observada sua efetividade, pois as camadas orgânicas não apresentaram danos no processo de sputtering[33].
- Em 2009 Jianhua Hou e colaboradores, fabricaram dispositivos invertidos eficientes. Nestes dispositivos, um filme semi transparente de Al é utilizado como eletrodo superior, em vez do filme de ITO. Para otimizar a injeção de buracos nas camadas orgânicas, é utilizada uma bicamada de trióxido de molibdênio / fullereno (MoO₃)/C₆₀). A injeção de elétrons é otimizada inserindo uma camada de fluoreto de lítio (LiF). Os dispositivos invertidos baseados em Alq₃, e com as camadas mencionadas acima, conseguiram obter uma luminância 25.400 cd/m² para 16 V. Utilizar camadas semitransparentes de Al, possui a vantagem de não colocar em exposição as camadas orgânicas a um processo de sputtering [34].

Na Tabela 1.1, são apresentadas algumas características dos trabalhos realizados na produção destes tipos de dispositivos, utilizando deposições de ITO para o eletrodo superior.

Tabela 1.1: Características de IOLEDs e TOLEDs encontradas na literatura.

Tipo	Arquitetura	Dep. ITO	C. Protetora	Ref.
1. IOLED	Mg:Ag(100)/Alq ₃ (50)/TPD(25)/PTCDA ou CuPc(10)/ITO	P=5W T=20nm/h	PTCDA-CuPc	[18]
2. IOLED	Al(100)/PVC2:coumarin(60)/ITO	Shield Plate P=40-160W t=1h		[20]
3. IOLED	Mg:Au(100)/Alq ₃ (50) α -NPB(5)/1-TNATA/Pentacene/ITO	T=120nm/h	Pentacene	[26]
4. TOLED	ITO/TPD(20)Alq ₃ (40)/Mg:Ag(10)/ITO	P=5W T=20nm/h	Mg:Ag	[17] [35] [36]
5. TOLED	ITO/CuPc(8) α -NPB(35)/Alq ₃ (50)/CuPc ou ZnPc(8)/ITO	P=5W T=20nm/h	CuPc - ZnPc	[19] [35]
6. TOLED	ITO/CuPc(8) α -NPB(35)/Alq ₃ (50)/CuPc ou Mg:Ag/ITO	CuPc - P=50-100W	Mg:Ag	[37]
7. TOLED	ITO/TPD(60)/Alq ₃ (70)/[Mg(acac) ₂]/IDIXO	IDIXO P=5W T=70nm/h	[Mg(acac) ₂]	[35]

Na tabela, a espessura dos filmes se encontra entre parênteses e está em nm. P é a potência de deposição, d é a espessura do filme e T e t são a taxa e o tempo de deposição respectivamente. O dispositivo 1 foi depositado sobre Si (100), os outros sobre vidro. As deposições do ITO foram realizadas por R.F. magnetron sputtering. No dispositivo 2 "shield plate" é uma adaptação ao equipamento que faz com que a deposição seja direcionada. No dispositivo 7 IDIXO é Óxido de Índio Dopado com Zinco, neste a deposição foi intermitente o seja, se abre o shutter 1 segundo cada 7 segundos.