

OLEDs baseados em complexos de terras raras e moléculas fosforescentes.

Aluno: Washington Caramuru de Almeida

Orientador: Marco Cremona

Introdução

A optoeletrônica vem se desenvolvendo rápida e constantemente, mostrando ser uma tecnologia estratégica para o progresso tecnológico do país, assim como uma promissora área de investimento internacional. Neste contexto, torna-se importante o desenvolvimento de estruturas e materiais adequados à criação de fontes luminosas em miniatura bem como componentes fotônicos e optoeletrônicos mais compactos[1]. A produção de dispositivos orgânicos eletroluminescentes (OLEDs)[2] apresenta muitas vantagens sobre a tecnologia atual de displays, como alta eficiência, alta intensidade e baixa voltagem de operação. Estes dispositivos são feitos de heteroestruturas que consistem de um substrato de vidro sobre o qual são depositadas finas camadas de material orgânico entre dois eletrodos, conforme ilustrado na Fig. 1.

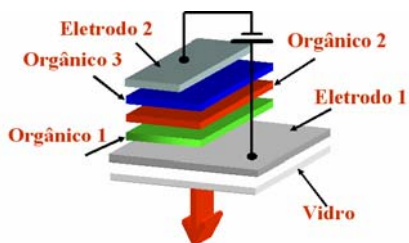


Fig. 1 – Estrutura típica de um OLED.

Objetivos

Produção e caracterização de OLEDs com complexos fosforescentes e complexos de terras raras utilizando diferentes substratos condutores e auxílio nas demais atividades laboratoriais.

Metodologia

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

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

Procedimento para realização da fotolitografia

O objetivo do processo de fotolitografia é transferir estruturas e padrões geométricos para o substrato através da obtenção de uma máscara de fotorresiste (polímero líquido viscoso fotossensível à luz ultravioleta) sobre o substrato, no nosso caso, lâmina de vidro com filme

de ITO (óxido de índio dopado com estanho), onde esta fará a proteção seletiva de partes deste substrato com o fim de se preservar regiões determinadas do filme, no nosso caso o ITO, presente na superfície do vidro durante os processos subseqüentes da tecnologia planar.

O processo de fotolitografia consta de uma seqüência de etapas:

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

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

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

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

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

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

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

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

Descrição das etapas do processo padrão

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

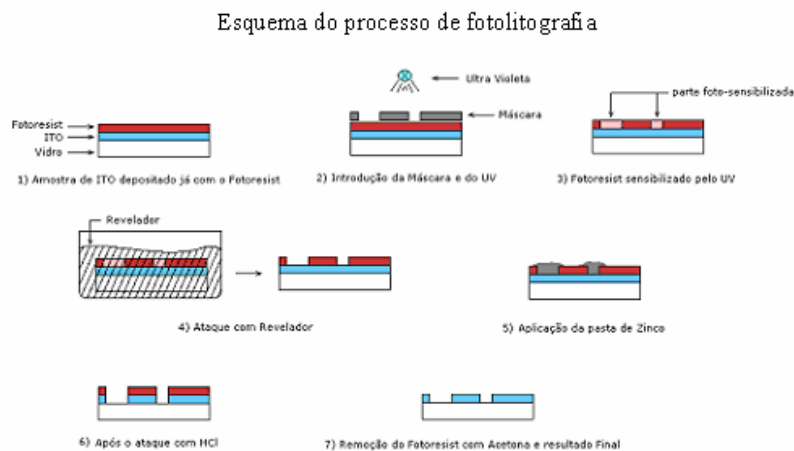


Fig. 2

Dados experimentais

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

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

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

Foi utilizado o fotorresiste AZ5214-E que é um típico fotorresiste de três componentes; de matriz (Novolac) e inibidores de solubilidade a base de diazonaphothoquinone (DNQ) diluído em solvente do tipo PGMEA [3]. O AZ5214-E é um produto da AZ Hoechst Celanese com 29% de resina diluída em solvente do tipo PGMEA[3].

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

Como revelador foi utilizada uma solução de KOH a 4% (4g de KOH/100ml de H₂O).

-Equipamentos Utilizados para deposição e exposição do filme de fotorresiste

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

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

Nesta etapa de deposição os fatores mais relevantes para as características do filme obtido são: a viscosidade do fotorresiste, desidratação do substrato, velocidade e tempo de rotação,

pois estas quatro grandezas vão influenciar diretamente propriedades tais como espessura, homogeneidade e aderência do filme ao substrato.



Fig. 3 – Centrifuga Headway Research Inc.

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

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

Os substratos são em seguida secados em estufa por 5 min a 115°C.

A etapa sucessiva é a aplicação do fotorresiste. Neste momento é colocada uma porção de fotorresiste sobre o substrato com o auxílio de uma pequena pipeta, o suficiente para cobrir todo o substrato, então é acionada a centrifuga para que ocorra o espalhamento. Para escolher as melhores condições foram preparadas três tipos de amostras com as seguintes velocidades e tempo de rotação:

- Amostras tipo 1: rotação 3700 rpm, tempo 60 s.
- Amostras tipo 2: rotação 4000 rpm, tempo 40 s
- Amostras tipo 3: rotação 5500 rpm, tempo 40 s

Finalmente os substratos são “curados” numa estufa a 90°C por 5 min para a estabilização do fotorresiste.

Exposição do filme de fotorresiste

O filme de fotorresiste foi exposto à luz ultravioleta através de uma máscara de fotolito (Fig.4) por 8 segundos. A máscara é utilizada para a fabricação dos OLED no nosso laboratório.

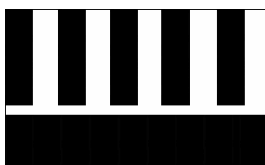


Figura. 4 – máscaras de fotolito

Revelação

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

Corrosão

Na corrosão da parte do filme de ITO não protegida pela máscara de fotorresiste utilizou-se uma pasta de zinco composta de zinco em pó e água deionizada que foi aplicada sobre a superfície. Depois de seca a pasta de zinco sobre o substrato, este é imerso em uma solução ácida (HCl/H₂O na proporção 7:3) por um tempo que varia em torno de 5 segundos até que todo o ITO não protegido seja retirado junto com o zinco.

Remoção da máscara de fotorresiste

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

Resultados da caracterização dos substratos.

	3700 rpm	4400 rpm	5500 rpm
Espessura fotorresiste	1,58 μm	1,33 μm	1,18 μm
Rugosidade ITO apos a corrosão	24Å rms	27Å rms	35Å rms

A partir destes resultados propõe-se a seguir 2 processos de fotogração utilizando os parâmetros mais adequados observados neste estudo, considerando os equipamentos e materiais disponíveis no Laboratório de filmes finos do departamento de física da PUC-Rio.

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

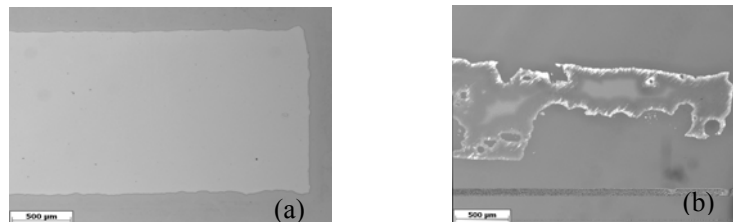


Fig. 5: (a) Imagem de fotolitografia satisfatória e (b) não satisfatória.

Na figura 5a observa-se uma superfície de filme mais homogênea e delineada devido a uma melhor aderência e resistência do fotorresiste sobre o substrato, enquanto que na figura 5b houve ataque do ácido na região não pretendida que pode ter sofrido influência de vários fatores, tais como menor aderência do fotorresiste ao substrato devido a excesso no tempo de revelação ou no tempo de exposição.

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

Além disso, para o domínio da técnica de crescimento dos filmes finos foi feito o acompanhamento de diversas deposições realizadas no laboratório. Dentre elas podem-se destacar as deposições de filmes finos orgânicos utilizados na produção de OLEDs, tais como: Alq₃, NPB, CuPC e complexos orgânicos de Eu.

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

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

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

Conclusões

Estando concluída a primeira fase de aprendizagem e domínio da técnica de produção de substratos através da fotolitografia, da aprendizagem da técnica de deposição e caracterização

de filmes finos, inicia-se agora uma série de deposições sistemáticas para o domínio da técnica de deposição em questão. A partir disto iniciará o processo de caracterização dos filmes finos de complexos terras raras e de complexos fosforescentes, para em seguida produzir e caracterizar os OLEDs baseados nestes complexos.

Referências

[1] - Philip D. Rack, Paul H. Holloway, *Materials Science*, 171-219, 1998.

[2] - C.W. Tang, S.A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.* 51 (1987) 913.

[3] - Nemer P. F Junior, *Caracterização e otimização dos processos de fotolitografia aplicados na fabricação de dispositivos micrométricos MOS e microssistemas*, 41- 58, 2004.