

ALBERTO YASSUFUMI NATORI



**FILMES CONDUTORES ORGÂNICOS DEPOSITADOS
POR TECNOLOGIA DE IMPRESSÃO A JATO DE TINTA
EM SUBSTRATOS PLÁSTICOS**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre, no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná – UFPR.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Artemis Marti Ceschin

CURITIBA

2003

ALBERTO YASSUFUMI NATORI

**FILMES CONDUTORES ORGÂNICOS DEPOSITADOS
POR TECNOLOGIA DE IMPRESSÃO A JATO DE TINTA
EM SUBSTRATOS PLÁSTICOS**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre, no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná – UFPR.

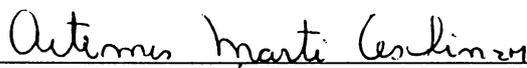
Orientadora: Prof.^a Dr.^a Artemis Marti Ceschin

CURITIBA
2003

**FILMES CONDUTORES ORGÂNICOS DESENVOLVIDOS POR TECNOLOGIA DE
IMPRESSÃO A JATO DE TINTA EM SUBSTRATOS PLÁSTICOS**

Alberto Yassufumi Natori

**Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica da Universidade Federal do
Paraná**



Prof.^a Artemis Marti Ceschin, Dr.^a
Orientador

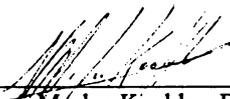


Prof.^a Artemis Marti Ceschin, Dr.^a
Coordenadora do Programa em Pós-Graduação em Engenharia Elétrica

Banca Examinadora



Prof. Marlio José do Couto Bonfim, Dr.
Presidente



Prof. Márlus Koehler, Dr.



Prof.^a Lucimara Stolz Roman, Dr.^a

Curitiba, 07 de novembro de 2003

*“A imaginação é mais importante que o conhecimento”
Albert Einstein*

AGRADECIMENTOS

A conclusão desse trabalho só foi possível devido à contribuição das entidades financeiras e de pessoas que acreditaram no potencial dessa pesquisa:

- CNPq pelo suporte financeiro na compra dos materiais necessários para os inícios dos trabalhos.
- CAPES pela bolsa de estudos, por se tratar de um trabalho experimental, na ausência de uma bolsa de estudos, provavelmente o trabalho não seria concretizado.
- Professora Dr^a. Artemis Marti Ceschin pela paciência, seriedade e profissionalismo em sua orientação durante todas as etapas do trabalho.
- Professores Drs. Ivo Hümmelgen, Lucimara Stolz Roman, Marlio José do Couto Bonfim, Marlus Koehler, pelas discussões e idéias no transcorrer dos trabalhos.
- *Group of Organic Optoelectronic Devices (GOOD/UFPR)* pela permissão na utilização de seus equipamentos e uma equipe sempre disposta a ajudar.
- *Institute for Micromanufacturing / Louisiana Tech University*, em especial, o Professor Dr. Tianhong Cui pela ajuda na formulação da solução otimizada da tinta condutora e no processo de limpeza da cabeça de impressão.
- Funcionários, professores, colegas e amigos do curso de graduação e pós-graduação do departamento de engenharia elétrica e física pela amizade, palavras de apoio e motivação.
- Meus pais e irmãos pelo incentivo na decisão tomada em realizar o curso de mestrado em engenharia elétrica.

A todos, muito obrigado.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	III
LISTA DE ACRONISMOS	VI
LISTA DE FIGURAS.....	VII
LISTA DE TABELAS	X
RESUMO	XI
ABSTRACT	XII
CAPÍTULO 1	13
INTRODUÇÃO.....	13
CAPÍTULO 2	18
TÉCNICA DE IMPRESSÃO A JATO DE TINTA (IJP)	18
2.1 BREVE HISTÓRICO	18
2.2 FILMES CONDUTORES POR TÉCNICA IJP	20
2.3 IMPRESSORA A JATO DE TINTA	21
2.3.1 TECNOLOGIA TÉRMICA DE IMPRESSÃO.....	22
2.3.2 TECNOLOGIA PIEZOELÉTRICA DE IMPRESSÃO.....	23
2.3.3 ESCOLHA DA IMPRESSORA A JATO DE TINTA	23
2.4 POLÍMERO CONDUTOR	24
2.5 SUBSTRATOS	26
CAPÍTULO 3	28
PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	28
3.1 MODIFICAÇÕES NA IMPRESSORA A JATO DE TINTA	28
3.1.1 RETIRADA DA TAMPA DA IMPRESSORA	29
3.1.2 RETIRADA DAS GUIAS CENTRAIS DE ROLAGEM DE PAPEL.....	29
3.2 CARTUCHOS DE TINTA	31
3.2.1 LIMPEZA DOS CARTUCHOS DE TINTA.....	31
3.2.2 RECARGA DOS CARTUCHOS DE TINTA.....	32
3.3 PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO CONDUTORA	32
3.4 DEPOSIÇÃO DOS FILMES CONDUTORES.....	35
3.5 LIMPEZA DA CABEÇA DE IMPRESSÃO.....	37

CAPÍTULO 4	40
RESULTADOS & DISCUSSÕES.....	40
4.1 MEDIDAS DA RESISTÊNCIA DE FILME.....	40
4.1.1 RESULTADOS DA ETAPA INICIAL.....	41
4.1.2 RESULTADOS DA ETAPA FINAL.....	43
4.2 MEDIDAS DA RUGOSIDADE DAS AMOSTRAS	46
4.3 IMAGENS POR MICROSCÓPIO DE FORÇA ATÔMICA (AFM)	48
4.3.1 MICROSCOPIA DE FORÇA POR VARREDURA	48
4.3.1.1 MICROSCÓPIO DE TUNELAMENTO POR VARREDURA (STM).....	49
4.3.1.2 MICROSCÓPIO DE FORÇA ATÔMICA (AFM).....	50
4.3.1.2.1 MODO DE CONTATO	51
4.3.1.2.2 MODO DE NÃO-CONTATO.....	51
4.3.1.2.3 MODO TAPPING.....	52
4.3.2 CUIDADOS DURANTE O PROCESSO DE MEDIDAS POR AFM.....	53
4.3.3 IMAGENS POR AFM DOS FILMES DE POLÍMERO DEPOSITADOS	55
4.3.4 ANÁLISE COMPARATIVA DOS FILMES EM RELAÇÃO AO SUBSTRATO	60
4.4 MEDIDAS DA TENSÃO SUPERFICIAL DAS SOLUÇÕES	60
4.5 ANÁLISES FINAIS.....	62
CAPÍTULO 5	66
CONSIDERAÇÕES FINAIS & CONCLUSÕES	66
5.1 CONSIDERAÇÕES FINAIS	66
5.2 CONCLUSÕES	70
5.3 TRABALHOS FUTUROS.....	71
5.4 TRABALHOS SUBMETIDOS A EVENTOS E CONGRESSOS	72
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	73
APÊNDICES	78
APÊNDICE A:	79
CÁLCULO DA RESISTÊNCIA DE FILME POR MÉTODO QUATRO PONTAS	79
APÊNDICE B:	82
HOPPING – TUNELAMENTO TERMIMICAMENTE ASSISTIDO POR FÔNONS.....	82

LISTA DE ACRONISMOS

<u>Sigla</u>	<u>Definição</u>	<u>Significado</u>
AFM	<i>Atomic Force Microscope</i>	Microscópio de Força Atômica
DM	–	Desvio Médio
DPI	<i>Dots per Inch</i>	Pontos por Polegada
FET	<i>Field Effect Transistor</i>	Transistor de Efeito de campo
IJP	<i>Ink Jet Printing</i>	Impressão a Jato de Tinta
LCD	<i>Liquid Crystal Display</i>	Display de Cristal Líquido
LED	<i>Light Emitting Diode</i>	Diodo Emissor de Luz
OLED	<i>Organic Light Emitting Diode</i>	Diodo Emissor de Luz Orgânico
OTFT	<i>Organic Thin Film Transistor</i>	Transistor de Filme Fino Orgânico
SFM	<i>Scanning Force Microscope</i>	Microscópio de Força por Varredura
STM	<i>Scanning Tunnelling Microscope</i>	Microscópio de Tunelamento por Varredura
TFT	<i>Thin Film Transistor</i>	Transistor de Filme Fino

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Evolução do desempenho de LEDs e OLEDs [3].....	14
Figura 2 – Maiores valores de mobilidade de portadores de carga obtidos em OTFTs com diferentes polímeros e oligômeros semicondutores entre 1996 a 2000 [8].....	15
Figura 3 – (a) Display orgânico de matriz ativa com 2.4 polegadas desenvolvido pela Eastman Kodak em conjunto com a Sanyo Electric. (b) Display orgânico de matriz passiva monocromático de 5 x 10 cm desenvolvido pela Universal Display Corporation [15].....	16
Figura 4 – Intensidade luminosa de cada <i>pixel</i> ou OLED em displays de matriz ativa é controlado por um transistor de filme fino orgânico (OTFT) [14].....	16
Figura 5 – Fotografia dos caracteres depositados por técnica IJP utilizando pigmentos emissores de luz [27].....	19
Figura 6 – (a) Diagrama esquemático do OTFT fabricado por técnica IJP de canal semicondutor de F8T2, canal isolante de PVP e terminais de fonte (S), dreno (D) e porta (G) de PEDOT/PSS [22]. (b) Micrografia óptica do OTFT fabricado por técnica IJP de comprimento de canal de 5 μm e largura de 3000 μm [23]	19
Figura 7 – (a) Estrutura do filtro RC de polímero. (b) Imagem do filtro RC de polímero fabricado por técnica IJP [28-29].....	20
Figura 8 – Tecnologia térmica de impressão a jato de tinta [34].....	22
Figura 9 – Tecnologia piezoelétrica de impressão a jato de tinta [34].....	23
Figura 10 – (a) Impressora EPSON Stylus Color 640 [35]. (b) Impressora EPSON Stylus C20SX [36].....	24
Figura 11 – Estrutura química do polímero condutor PEDOT/PSS [37].....	25
Figura 12 – (a) Estrutura química do glicerol. (b) Estrutura química do sorbitol	26
Figura 13 – (a) Estrutura química do poliéster. (b) Estrutura química do poliacetileno. (c) Estrutura química do PET	27
Figura 14 – Remoção da tampa da impressora EPSON Stylus Color 640 [44]	29
Figura 15 – Remoção das guias de rolagem de papel da impressora EPSON Stylus Color 640 [44].....	30
Figura 16 – Cartuchos de tinta originais EPSON para impressoras EPSON Stylus Color [36]	31
Figura 17 – Modelo para a deposição dos filmes condutores orgânicos.....	35

Figura 18 – Filmes condutores de PEDOT/PSS depositados sobre o substratos de poliacetileno, poliéster e PET a partir do modelo usado para a deposição dos filmes (EPSON Stylus Color 640).....	35
Figura 19 – Filmes condutores de G-PEDOT/PSS com 5 deposições sobre o substrato de poliéster e PET a partir do modelo usado para a deposição dos filmes (EPSON Stylus C20SX).....	37
Figura 20 – Filmes condutores de G-PEDOT/PSS com 10 deposições sobre o substrato de poliéster e PET a partir do modelo usado para a deposição dos filmes (EPSON Stylus C20SX).....	37
Figura 21 – Remoção da cabeça de impressão da impressora EPSON Stylus Color 640 [44]39	
Figura 22 – Método de quatro pontas para medidas da resistência de filme.....	41
Figura 23 – Princípio da microscopia por varredura [47].....	49
Figura 24 – No STM a corrente de tunelamento flui entre a agulha e a amostra, sendo este sinal detectado durante a varredura. Somente amostras com características condutoras podem ser observadas [48].....	49
Figura 25 – Força de interação entre a ponta e a amostra descrito pelo potencial de Lennard-Jones [47].....	50
Figura 26 – Modo de contato do AFM: configuração onde a força de repulsão entre a agulha e a amostra durante a varredura se mantém constante. Aqui a varredura é realizada com a ponta mantida a uma altura constante da superfície da amostra [48].....	51
Figura 27 – Modo não-contato (se a amplitude for menor) e modo <i>tapping</i> do AFM: a ponta vibra próximo à sua frequência de ressonância, nesta configuração, a amplitude varia quando a agulha se aproxima da amostra. Este modo utiliza este fenômeno para operar a uma amplitude constante, obtendo o deslocamento da direção Z da amostra [48].....	52
Figura 28 – Diferentes tipos de irregularidades induzidos pela ponta [47].....	54
Figura 29 – Imagem por AFM de um filamento de PEDOT/PSS (região interna mais espessa) depositado pela impressora EPSON Stylus Color 640 sobre o poliacetileno	55
Figura 30 – Imagem por AFM de um filme de PEDOT/PSS depositado pela impressora EPSON Stylus C20SX sobre o poliéster	56
Figura 31 – Imagem por AFM de um filme de G-PEDOT/PSS depositado pela impressora EPSON Stylus C20SX sobre o substrato de poliéster.....	57

Figura 32 – Imagem por AFM de um filme de PEDOT/PSS depositado pela impressora EPSON Stylus C20SX sobre o PET	58
Figura 33 – Imagem por AFM de um filme de G-PEDOT/PSS depositado pela impressora EPSON Stylus C20SX sobre o PET	59
Figura 34 – Comparativo gráfico da resistência média de filme em amostras de filmes de PEDOT/PSS e G-PEDOT/PSS depositados nos substratos de poliéster e PET	63
Figura 35 – Dependência da condutividade do (PEDOT + PSS) como função da fração de PEDOT [24]......	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Resistência de filme em amostras depositadas pela impressora EPSON Stylus Color 640.....	42
Tabela 2 – Resultados da resistência de filme em amostras com 5 deposições de PEDOT/PSS realizadas pela impressora EPSON Stylus C20SX.....	43
Tabela 3 – Resultados da resistência de filme em amostras com 10 deposições de PEDOT/PSS realizadas pela impressora EPSON Stylus C20SX.....	44
Tabela 4 – Resultados da resistência de filme em amostras com 5 deposições de G-PEDOT/PSS realizadas pela impressora EPSON Stylus C20SX.....	44
Tabela 5 – Resultados da resistência de filme em amostras com 10 deposições de G-PEDOT/PSS realizadas pela impressora EPSON Stylus C20SX.....	45
Tabela 6 – Valores da rugosidade média em filmes de PEDOT/PSS e G-PEDOT/PSS depositados sobre o substrato de poliéster	47
Tabela 7 – Valores da rugosidade média em filmes de PEDOT/PSS e G-PEDOT/PSS depositados sobre o substrato de PET.....	47
Tabela 8 – Valores experimentais da tensão superficial das soluções em teste.....	61
Tabela 9 – Resumo dos resultados das medidas de resistência de filme das soluções de polímero depositados sobre os substratos de poliéster e PET	62

RESUMO

A tecnologia de impressão a jato de tinta (IJP) é uma técnica relativamente nova no desenvolvimento de dispositivos eletrônicos orgânicos. A técnica consiste em realizar deposições de filmes orgânicos por meio de uma impressora a jato de tinta com uma cabeça de impressão piezoelétrica. Simplicidade, compatibilidade com diversos substratos, baixíssima perda de material, deposição sem contato e baixo custo são alguns de seus atributos. Neste trabalho, filmes condutores orgânicos foram depositados pela técnica de impressão a jato de tinta sobre diferentes substratos plásticos usando soluções de poly(3,4-etileno dioxitiofeno)/poli(4-estireno sulfonato) [PEDOT/PSS] e PEDOT/PSS modificado por glicerol [G-PEDOT/PSS] como tintas condutoras. Os substratos plásticos utilizados foram poliéster, poliacetileno e polietileno tereftalato [PET]. A resistência de filme pode ser modificada através da mudança do substrato combinado com o número de camadas depositadas ou o tipo da tinta de polímero usada para deposição dos filmes condutores. Esse comportamento sugere que o substrato plástico desempenha um papel importante para a modificação da resistência em filmes de PEDOT/PSS depositados a jato de tinta. Os filmes obtidos a partir dessa técnica sobre diferentes substratos plásticos podem representar um passo significativo em direção ao desenvolvimento de dispositivos eletrônicos orgânicos.

Palavras-chaves: glicerol, impressão a jato de tinta, PEDOT/PSS, substrato plástico, tecnologia piezoelétrica.

ABSTRACT

The ink jet printing (IJP) technology is a relatively novel technique in development of organic electronic devices. The technique consists of realizing depositions of organic films by an ink jet printer with a piezoelectric printing head. Simplicity, compatibility with several substrates, very low material wastages, non-contacting patterning and low cost are some of its attributes. In this work organic conducting films were deposited by ink jet printing technique on different plastic substrates using solutions of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(4-styrenesulfonate) [PEDOT/PSS] and glycerol-modified PEDOT/PSS [G-PEDOT/PSS] like organic conducting inks. The plastic substrates used were polyester, polyacetylene and polyethylene terephthalate [PET]. The sheet resistance can be modified through a change of the substrate associated with the number of layers deposited or kind of polymer ink used for deposition of the conducting films. This behavior suggests that the plastic substrate plays an important role for the modification of sheet resistance of the ink jet deposited PEDOT/PSS films. Films obtained from this technique on different plastic substrates may represent a significant step toward the development of organic electronic devices.

Keywords: *Glycerol, ink jet printing, PEDOT/PSS, plastic substrate, piezoelectric technology.*

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Depois da descoberta acidental da condutividade em filmes de poliacetileno dopados em 1977 [1], houve um considerável interesse na aplicação dos polímeros para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos. Essa descoberta revelou que os polímeros, tradicionalmente conhecidos como isolantes elétricos, também poderiam conduzir eletricidade. Tais fatos possibilitaram o surgimento de duas novas áreas de pesquisa, tanto do ponto de vista científico quanto do tecnológico: a eletrônica orgânica e os polímeros condutores [2].

Desde então, grandes esforços nessas duas áreas têm sido realizados no intuito de desenvolver e melhorar as propriedades elétricas em polímeros, oligômeros, pequenas moléculas e compostos híbridos para serem aplicados em dispositivos eletrônicos [3-4]. Tais pesquisas permitiram ao japonês Hideki Shirakawa da Universidade de Tsukuba e aos nortes americanos Alan J. Heeger da Universidade da Califórnia e Alan G. MacDiarmid da Universidade da Pensilvânia receberem o Prêmio Nobel em Química em 2000 [5].

O desenvolvimento do primeiro dispositivo ou diodo emissor de luz orgânico (OLED) surgiu em 1987 nos laboratórios de pesquisa da Eastman Kodak por Tang e equipe [6]. Após essa data pioneira, houve um extraordinário progresso na ciência e tecnologia de materiais orgânicos eletroluminescentes conduzindo, nos últimos anos, a um aumento na eficiência de emissão de luz dos OLEDs [3-4]. A Figura 1 mostra o aumento surpreendente, nas três últimas décadas, da eficiência de OLEDs utilizando moléculas, polímeros e nitridos emissores de luz comparados a diodos emissores de luz (LEDs) tradicionais. Alguns desses OLEDs são capazes de prover uma emissão luminosa com um grau de intensidade excedendo até as lâmpadas incandescentes.

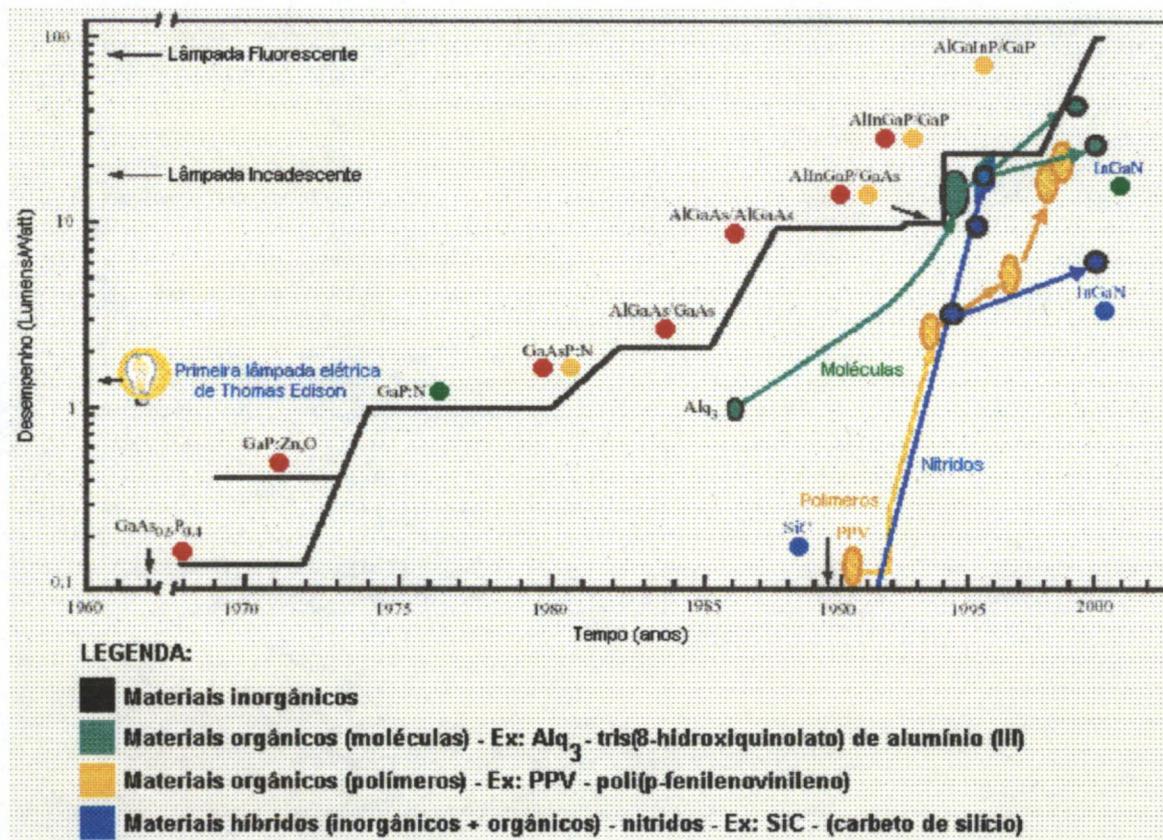


Figura 1 – Evolução do desempenho de LEDs e OLEDs [3]

Ganhos similares têm sido obtidos na mobilidade de portadores de carga (μ) em materiais orgânicos, permitindo a fabricação de transistores de filme fino orgânico de efeito de campo (OTFT-FETs ou simplesmente OTFTs). Os estudos a respeito do efeito de campo em semicondutores orgânicos surgiram na década de 70, gerando os primeiros resultados concretos em 1987. Neste período, Koezuka e equipe [7] desenvolveram o primeiro OTFT no laboratório de dispositivos eletrônicos e de materiais da Mitsubishi. Desde então as características de desempenho dos OTFTs passaram por profundos aperfeiçoamentos.

A Figura 2 mostra os maiores valores de mobilidade* de portadores de carga obtidos em OTFTs desenvolvidos com semicondutores orgânicos específicos constatados na literatura de 1986 a 2000. Nota-se que alguns desses materiais semicondutores tiveram um acréscimo no valor da mobilidade de portadores de carga

* A mobilidade de portadores de carga medida no OTFT está relacionada com a mobilidade de efeito de campo. Às vezes a mobilidade de efeito de campo pode ser diferente da mobilidade medida em experiências por carga espacial.

ao longo dos anos. Tais avanços são em virtude do melhoramento nos processos de fabricação dos OTFTs em união com a habilidade de entender e controlar a ordenação da cadeia molecular, assim como a sintetização de novos materiais orgânicos.

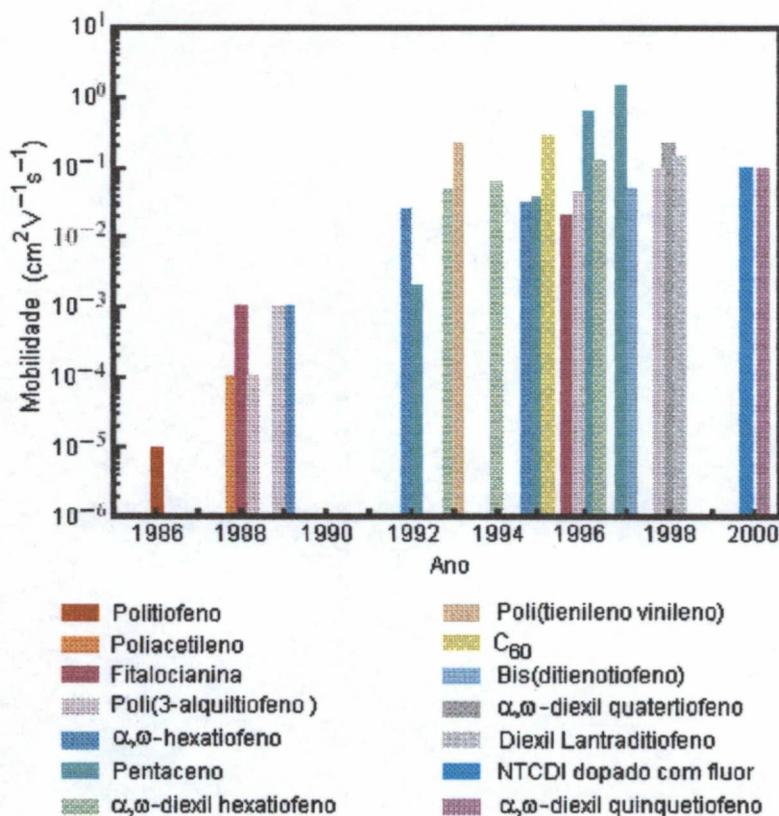


Figura 2 – Maiores valores de mobilidade de portadores de carga obtidos em OTFTs com diferentes polímeros e oligômeros semicondutores entre 1996 a 2000 [8]

Atualmente a mobilidade dos portadores de carga em OTFTs chega a ser comparável aos transistores de efeito de campo de filme fino (TFT-FET ou simplesmente TFT) de silício amorfo ($\mu \approx 1,0 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) [8-10]. Este dispositivo é muito utilizado como chave eletrônica para o controle dos *pixels*¹ de um display de matriz ativa².

Embora na eletrônica orgânica existam outros dispositivos em desenvolvimento como, por exemplo, sensores [11] e células fotovoltaicas [12], nos

¹ *Pixel*: menor componente de uma imagem ou figura sobre uma tela de um tubo de raios catódicos, geralmente um ponto colorido; quanto maior o número de *pixel* por polegada, maior a resolução.

² **Display de matriz ativa**: tipo de display plano onde a emissão luminosa de cada *pixel* é controlada por um transistor de efeito de campo de filme fino (TFT).

dias atuais os que estão merecendo um destaque maior a nível mercadológico são os OLEDs e os OTFTs [13-15].

Os OLEDs são utilizados para a elaboração de displays de matriz ativa (Figura 3a) e passiva³ (Figura 3b) e o OTFT surge como uma tecnologia alternativa no controle dos *pixels* de displays de matriz ativa (Figura 4).

Fino, leve, baixo consumo de potência, alto brilho e amplo ângulo de visão são algumas vantagens dos displays de OLEDs em relação aos displays de cristal líquido (LCDs) na aplicação em *CD players* de automóveis, câmeras digitais, telefones celulares e monitores de computadores.

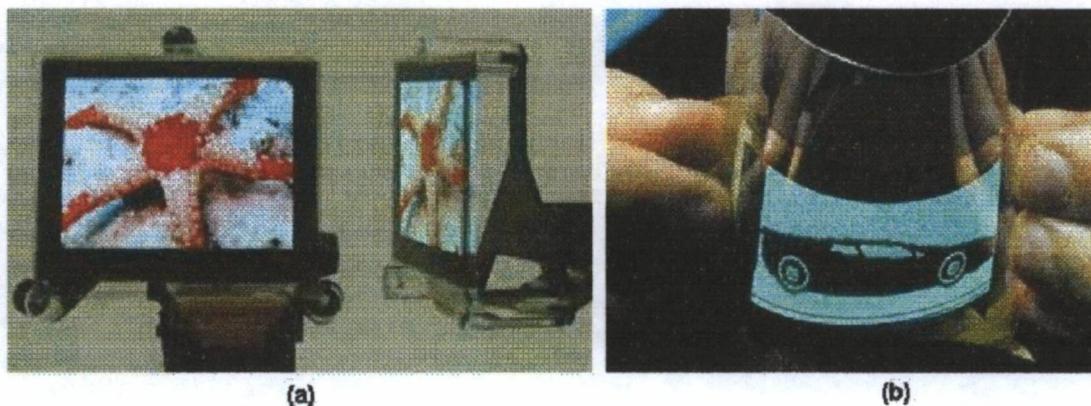


Figura 3 – (a) Display orgânico de matriz ativa com 2.4 polegadas desenvolvido pela Eastman Kodak em conjunto com a Sanyo Electric. (b) Display orgânico de matriz passiva monocromático de 5 x 10 cm desenvolvido pela Universal Display Corporation [15]

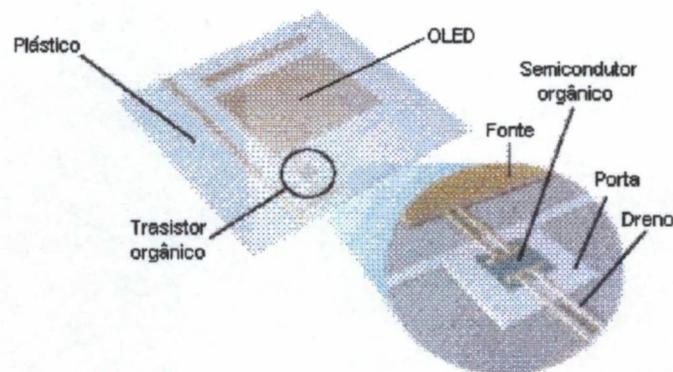


Figura 4 – Intensidade luminosa de cada *pixel* ou OLED em displays de matriz ativa é controlado por um transistor de filme fino orgânico (OTFT) [14]

³ **Display de matriz passiva:** tipo de display plano formado por uma grade de fios condutores horizontais e verticais, nas intersecções entre as grades verticais e horizontais, há um pequeno dispositivo emissor de luz que constitui um simples *pixel* que permite ou a passagem, ou o bloqueio da luz.

Muitas técnicas são empregadas na fabricação de dispositivos eletrônicos orgânicos tais como: litografia [16], *dip coating* (cobertura por mergulho) [17], *spin coating* (cobertura por rotação ou centrifugação) [18], evaporação térmica [18], deposição camada por camada [19] e impressão [20-24], de acordo com as propriedades físicas e químicas entre os diferentes compostos orgânicos.

No presente trabalho foi realizada a escolha de uma das técnicas de impressão, as justificativas para tal serão apresentadas nos capítulos subseqüentes. Através da utilização dessa técnica, o objetivo é realizar a deposição de filmes condutores a base de polímero sobre diferentes substratos plásticos e sua posterior caracterização.

A aquisição do conhecimento para a deposição e caracterização desses filmes representa um passo significativo em direção à elaboração de dispositivos eletrônicos orgânicos num futuro breve.

O processo de desenvolvimento que se seguiu em busca desse objetivo foi dividido em quatro capítulos principais:

No capítulo 2 será comentando a técnica de impressão escolhida para a deposição dos filmes, suas características e os materiais essenciais para o início dos trabalhos.

No capítulo 3 será apresentado todo o procedimento experimental para a correta elaboração desses filmes.

Em seguida, no capítulo 4 serão mostrados e discutidos os resultados obtidos pela técnica, a partir das análises de resistência de filme, rugosidade média, imagens por microscópio de força atômica (AFM) das amostras, medidas da tensão superficial das soluções de polímero utilizadas e análises finais para o fechamento dos resultados.

Finalmente, no capítulo 5 serão apresentadas as considerações finais, conclusões, trabalhos futuros e a listagem dos trabalhos submetidos a eventos e congressos para apresentação à comunidade científica.

CAPÍTULO 2

TÉCNICA DE IMPRESSÃO A JATO DE TINTA (IJP)

As técnicas de impressão mais utilizadas para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos orgânicos são a impressão por tela [20], impressão por microcontato [21] e impressão a jato de tinta (IJP) [22-24]. Esta última tem ganhado uma atenção maior por suas características únicas, a saber: simplicidade, baixíssima perda de material, compatibilidade com vários substratos, processo sem contato ou a necessidade de máscaras e o baixo custo [25-26]. Essas são algumas qualidades positivas que foram decisivas para a escolha dessa técnica para o início dos trabalhos.

A técnica IJP é uma tecnologia relativamente nova que está sendo adotada na eletrônica orgânica. É uma técnica simples que consiste na deposição de um material orgânico condutor, semicondutor ou isolante sobre um substrato através do lançamento de gotículas do material. Essas gotículas podem ser injetadas por meio de um equipamento específico [22-24,26] ou simplesmente com a utilização de uma impressora a jato de tinta comercial dotada de uma cabeça de impressão piezoelétrica [27-29].

No caso de uma impressora comercial, a modificação mais significativa é a substituição dos cartuchos de tinta comum de impressão por aqueles com uma solução de polímero.

2.1 BREVE HISTÓRICO

A técnica IJP foi utilizada pela primeira vez na fabricação de um OLED (Figura 5) em 1998 por Sturm e equipe na Universidade de Princeton [27]. Uma impressora comercial Cannon PJ-1080 A foi usada para depositar a camada injetora de

buracos de PVK⁴ e pigmentos emissores de luz de C6⁵ e C47⁶ na forma de caracteres sobre um substrato de poliéster coberto com ITO⁷.



Figura 5 – Fotografia dos caracteres depositados por técnica IJP utilizando pigmentos emissores de luz [27]

Em 2000, na Universidade de Cambridge, em parceria com os Laboratórios EPSON, foi fabricado o primeiro OTFT totalmente de polímero através da técnica IJP (Figura 6a e 6b) por Shimoda e equipe [22-23].

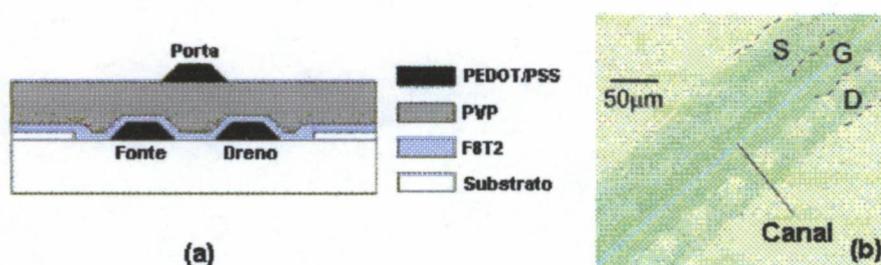


Figura 6 – (a) Diagrama esquemático do OTFT fabricado por técnica IJP de canal semiconductor de F8T2, canal isolante de PVP e terminais de fonte (S), dreno (D) e porta (G) de PEDOT/PSS [22]. (b) Micrografia óptica do OTFT fabricado por técnica IJP de comprimento de canal de 5 µm e largura de 3000 µm [23]

Sobre um substrato de vidro foram, depositados por técnica IJP, os eletrodos de fonte (S) e dreno (D), utilizando uma solução diluída do polímero condutor PEDOT/PSS⁸. Por *spin coating* foram depositadas as camadas do canal semiconductor de F8T2⁹ e o isolante de porta de PVP¹⁰. Finalizando o dispositivo, novamente por técnica IJP, foi depositado o terminal da porta (G) de PEDOT/PSS.

⁴ PVK: Poli(vinil carbazol), polímero condutor.

⁵ C6: Coumarin 6, pigmento emissor de luz.

⁶ C47: Coumarin 47, pigmento emissor de luz.

⁷ ITO: Óxido estanho índio, material semiconductor tipo-n utilizado como injetor de buracos (cargas positivas).

⁸ PEDOT/PSS: Poli(3,4-etileno dioxitiofeno)/poli(4-estireno sulfonado), polímero condutor.

⁹ F8T2: Copolímero de fluoreno-bitiofeno, polímero semiconductor.

¹⁰ PVP: Poli(vinil fenol), polímero isolante.

Recentemente, em 2003, na Universidade Tecnológica de Louisiana, foi fabricado o primeiro filtro RC totalmente de polímero (Figura 7a e 7b) por Kody Varahramyan e equipe, a partir de uma impressora comercial EPSON Stylus Color 480 SXU [28-29].

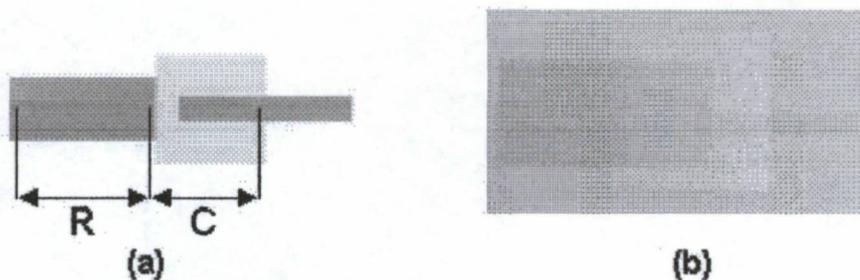


Figura 7 – (a) Estrutura do filtro RC de polímero. (b) Imagem do filtro RC de polímero fabricado por técnica IJP [28-29]

Utilizando uma transparência plástica, foi depositada uma estrutura sanduíche de PEDOT/PSS, PVPh¹¹ e PEDOT/PSS, que constitui o capacitor do filtro RC. O resistor foi depositado como um prolongamento do primeiro filme de PEDOT/PSS sobre o substrato.

A técnica IJP surge como uma promessa de ser um processo de fabricação de dispositivos eletrônicos de baixo custo sem a necessidade do emprego de processos complexos e de capital intensivo, como é o caso, por exemplo, de dispositivos semicondutores cristalinos e amorfos [26,30].

2.2 FILMES CONDUTORES POR TÉCNICA IJP

No presente trabalho, a deposição de filmes condutores orgânicos por técnica IJP sobre substratos plásticos consiste de uma fase de aprendizado e domínio da técnica.

O conhecimento teórico e experimental adquirido para a deposição desses filmes representa um conjunto importante de informações para serem utilizadas num futuro breve para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos orgânicos.

¹¹ PVPh: Poli(4-vinil fenol), polímero isolante.

Basicamente, há três materiais fundamentais para o início das pesquisas na área de eletrônica orgânica por tecnologia de impressão a jato de tinta:

1. **Impressora a jato de tinta** – responsável pela deposição das camadas orgânicas;
2. **Polímero condutor** – atua como tinta condutora em substituição à tinta comum de impressão;
3. **Substrato** – local onde a tinta condutora é depositada para a formação dos filmes.

2.3 IMPRESSORA A JATO DE TINTA

A impressão a jato de tinta é a forma de impressão mais difundida para o uso doméstico, por oferecer trabalhos de impressão de baixo custo, confiáveis e ainda de boa qualidade.

O processo básico usado por qualquer impressora a jato de tinta consiste de um sistema de injeção controlado por pulsos elétricos que lança pequenas gotas de tinta sobre o papel ou outro substrato. Essas gotículas se combinam para a formação de pontos e quanto maior o número de pontos por polegada (dpi), maior será a resolução da impressora.

A cabeça de impressão realiza a varredura sobre o substrato no sentido horizontal, utilizando um motor para movê-lo da esquerda para a direita e vice-versa, enquanto outro motor rola o substrato na direção vertical a pequenos passos. Quando uma pequena faixa de uma imagem é impressa, o substrato se desloca para a impressão da próxima faixa e sucessivamente até a impressão completa da imagem.

Apesar do processo básico de impressão ser o mesmo para todas as impressoras a jato de tinta, há duas tecnologias distintas usadas para produzir a gotícula, dependendo da empresa fabricante de impressoras [31-33]:

1. **Tecnologia térmica;**
2. **Tecnologia piezoelétrica.**

2.3.1 TECNOLOGIA TÉRMICA DE IMPRESSÃO

A maioria das impressoras a jato de tinta fazem uso dessa tecnologia. Por meio do calor gerado por um resistor (Figura 8), uma gota de tinta é lançada sobre o papel ou substrato [31]. Esse método pode ser dividido em três fases principais:

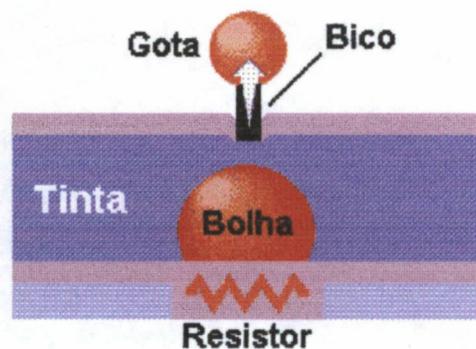


Figura 8 – Tecnologia térmica de impressão a jato de tinta [34]

1. O aquecimento de um resistor no interior da câmara de tinta cria uma bolha;
2. Devido ao calor e o aumento da pressão interna, a bolha se expande, estoura, lançando pequenas gotas de tinta através do bico atingindo o papel;
3. O vácuo deixado pelas pequenas gotas na câmara extrai um pouco de tinta do reservatório para substituir a tinta que foi injetada.

A tecnologia térmica impõe certas limitações no processo de impressão, pois qualquer que seja a tinta utilizada, a mesma deve ser resistente ao calor em virtude do processo térmico de lançamento da tinta. Outra desvantagem da tecnologia térmica é o controle da gota; essa tecnologia produz gotas na forma de lágrimas com uma longa cauda que pode se romper e produzir diversas gotículas sem nenhum controle. A tecnologia térmica possui como desvantagem, ainda, o tempo maior de impressão por causa do tempo associado ao aquecimento e resfriamento da tinta [32].

As empresas mais conhecidas que fazem uso desse método, atualmente, para a fabricação de impressoras são a Cannon e a Hewlett Packard (HP).

2.3.2 TECNOLOGIA PIEZOELÉTRICA DE IMPRESSÃO

Tecnologia de impressão a jato de tinta patenteada pela fabricante EPSON de impressoras. Os cristais piezoelétricos¹² presentes no reservatório de tinta (Figura 9) atuam como diafragmas que se contraem toda vez que um pulso de corrente é aplicado sobre os mesmos [31].

Sempre que uma gota é exigida, um pulso de corrente é aplicada ao cristal piezoelétrico para sua contração, possibilitando que uma pequena gota de tinta seja injetada pelo orifício.

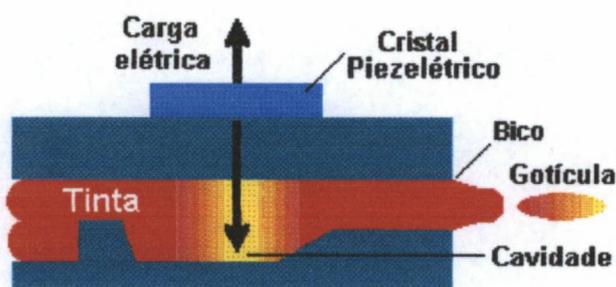


Figura 9 – Tecnologia piezoelétrica de impressão a jato de tinta [34]

Uma das vantagens da tecnologia piezoelétrica é o controle da gota, uma vez que as características da mesma podem ser controladas eletronicamente, produzindo uma impressão de maior qualidade.

Diferente da tecnologia térmica, a tinta não necessita ser aquecida e resfriada a cada ciclo de impressão. Esses fatores se traduzem em uma economia de tempo e uma maior liberdade no desenvolvimento de novas propriedades da tinta de impressão, mais voltada para suas propriedades de absorção do que à capacidade de suportar altas temperaturas [33].

2.3.3 ESCOLHA DA IMPRESSORA A JATO DE TINTA

Com o objetivo de depositar filmes condutores orgânicos através da técnica IJP, uma peça fundamental para o início das pesquisas é a escolha de uma impressora compatível com os trabalhos que serão realizados.

¹² **Cristal piezoelétrico:** elemento cristalino que poder ser usado para converter uma forma de energia em outra, no caso da tecnologia piezoelétrica de impressão, consiste na conversão da energia elétrica (corrente elétrica) em energia mecânica (deflexão mecânica).

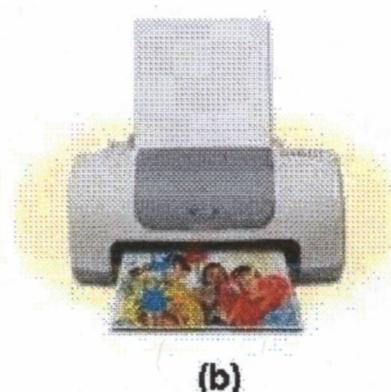
A deposição de filmes a base de uma solução de polímero que serão depositados pela técnica IJP exige uma impressora que não aplique uma carga térmica à solução, visto que o calor poderia degradá-lo.

Logo, existe a preocupação em se adquirir uma impressora cuja injeção de tinta se dê por um processo onde não haja a aplicação de carga térmica sobre a solução de polímero. Por meio da análise funcional das tecnologias que equipam hoje as impressoras foi observado que as impressoras da fabricante EPSON, dotadas de um processo piezoelétrico de impressão, atendem a essa necessidade.

Portando, foram adquiridas duas impressoras EPSON, Stylus Color 640 (Figura 10a) e Stylus C20SX (Figura 10b). A primeira voltada para o aprendizado da técnica numa primeira etapa dos trabalhos e a última para o desenvolvimento dos filmes condutores na etapa final.



(a)



(b)

Figura 10 – (a) Impressora EPSON Stylus Color 640 [35]. (b) Impressora EPSON Stylus C20SX [36]

2.4 POLÍMERO CONDUTOR

O polímero utilizado nas pesquisas foi o poli(3,4-etileno dioxitiofeno) / poli(4-estireno sulfonato) – [PEDOT/PSS] (Figura 11), adquirido da empresa Bayer AG da Alemanha.

Na ausência de PSS, o PEDOT é um polímero altamente condutor (400-600 S/cm), mas infelizmente é insolúvel. Entretanto, esta desvantagem pode ser contornada

polimerizando o PEDOT em combinação com um polieletrólito¹³ dispersível em água como o PSS.

O composto PEDOT/PSS resultante é um tipo de politiofeno transparente opticamente, solúvel, cor azulada, tendo buracos como portadores majoritários, função trabalho¹⁴ em torno de 5.0 eV, alta estabilidade e condutor depois de seco (0.05-10 S/cm) [37-38]. Tais características permitem sua ampla aplicação como, por exemplo, camada injetora de buracos em OLEDs [39-40] e eletrodos de fonte, dreno e porta em OTFTs [22-24].

O requisito estrutural para o PEDOT e o PEDOT/PSS serem classificados como polímeros condutores é a presença de uma cadeia polimérica conjugada constituída de ligações duplas ($\pi - \sigma$) e simples (σ) alternadas. A condução da corrente elétrica ao longo da estrutura polimérica é decorrente da excitação eletrônica do sistema π conjugado [5,41].

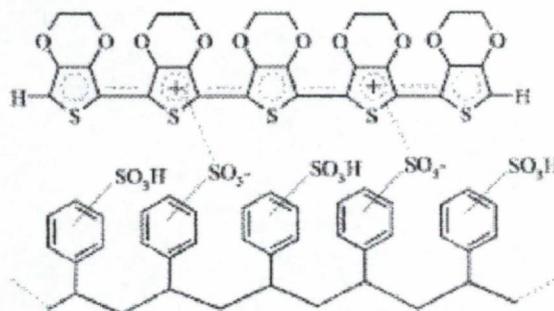


Figura 11 – Estrutura química do polímero condutor PEDOT/PSS [37]

Estudos recentes [12,39-40] mostram que se pode obter um aumento da condutividade do PEDOT/PSS (10-60 S/cm) através da adição de uma pequena quantidade (0.4-0.6 g para 10 ml de PEDOT/PSS*) de um poli-álcool [glicerol (Figura 12a) ou sorbitol (Figura 12b)].

¹³ **Polieletrólito:** substância macromolecular que dissolvida em água ou em outra substância ionizante, dissocia-se para fornecer poliíons (poli-cátions ou poli-ânions).

¹⁴ **Função trabalho:** energia necessária para retirar um elétron da superfície de um **metal** e deixá-lo livre ou a “força” com que o material retém seus elétrons. No caso de um **semicondutor extrínseco não degenerado**, essa energia é menor que a energia necessária para retirar um elétron de um metal. Essa energia refere-se ao potencial de ionização.

* PEDOT/PSS sem diluição com água.

Apesar do aumento da condutividade da solução modificada de PEDOT/PSS pela adição de um poli-álcool, não há perdas nas características ópticas ou alteração na função trabalho em relação ao composto original. Esse ganho de condutividade e a manutenção da transparência óptica são características favoráveis dessa solução modificada para ser aplicado na melhoria de desempenho de dispositivos eletrônicos orgânicos.

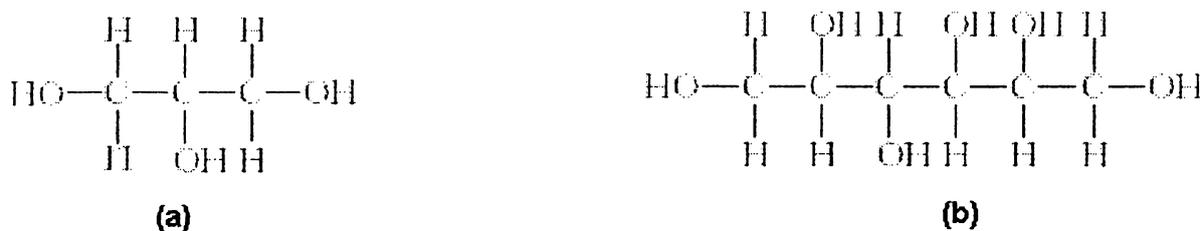


Figura 12 – (a) Estrutura química do glicerol. (b) Estrutura química do sorbitol

Devido a esse ganho na condutividade, foram definidos dois tipos de tinta condutora: uma solução de PEDOT/PSS diluída em água, seu solvente natural, e uma solução modificada com a adição de glicerol denominada G-PEDOT/PSS.

A decisão da utilização do glicerol ao invés do sorbitol surgiu da análise da composição química da tinta de impressão original das impressoras EPSON. Segundo a fabricante, a tinta apresenta, além de água e outros compostos, uma pequena porcentagem de glicerol, em torno de 5 a 10 % por peso de tinta [42-43]. Esse fato assegura que a utilização da solução diluída de G-PEDOT/PSS oferece um risco menor de danos à cabeça de impressão.

2.5 SUBSTRATOS

No processo de deposição dos filmes condutores a partir da técnica IJP, o substrato a ser utilizado deve oferecer uma boa aderência para a tinta condutora, caso contrário pode-se obter um filme com baixa uniformidade e altamente descontínuo. Filmes condutores com essas características são praticamente inviáveis para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos orgânicos.

Além da boa aderência, o substrato deve ser flexível, pois se está utilizando, nas pesquisas, impressoras EPSON comerciais que não foram submetidas a nenhuma modificação para se adaptar a substratos rígidos como, por exemplo, o vidro. Folhas de celulose (papel) por serem flexíveis e aderentes poderiam ser fortes candidatos, não fosse sua baixa resistência mecânica. Portanto, a melhor escolha foi a utilização de substratos plásticos para a deposição dos filmes.

Para as pesquisas foram utilizados três tipos de substratos plásticos: poliéster (Figura 13a), poliacetileno (Figura 13b) e polietileno tereftalato [PET] (Figura 13c). A transparência PET é muito utilizada em impressoras a jato de tinta devido a presença de uma película gelatinosa cuja função é reter a tinta durante o processo de impressão.

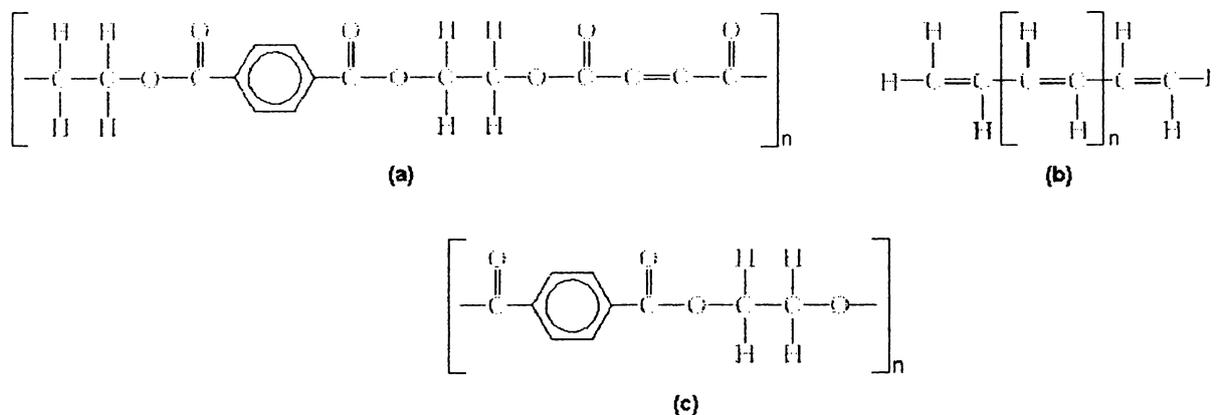


Figura 13 – (a) Estrutura química do poliéster. (b) Estrutura química do poliacetileno. (c) Estrutura química do PET

CAPÍTULO 3

PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Por se tratar de um trabalho totalmente experimental, objetivando a deposição de filmes condutores orgânicos em substratos plásticos a partir da técnica IJP, uma metodologia deve ser seguida para se obter sucesso nos trabalhos.

No presente capítulo serão abordados todos os procedimentos experimentais passo a passo até a concepção dos filmes, explicando de maneira detalhada cada procedimento adotado.

3.1 MODIFICAÇÕES NA IMPRESSORA A JATO DE TINTA

Para a deposição dos filmes condutores orgânicos através de uma impressora a jato de tinta comercial, é necessário realizar algumas modificações na mesma para adequá-la aos trabalhos que serão realizados. As modificações aqui apresentadas terão por referência a impressora EPSON Stylus Color 640. Essa impressora foi utilizada na etapa inicial, fornecendo informações importantes a respeito das alterações necessárias para a impressora e para a tinta condutora.

A partir do conhecimento prévio das alterações relevantes, pode-se prever e evitar problemas que possivelmente poderiam ocorrer na etapa final, o que se traduz numa economia de material e tempo. Isto mostra a importância da divisão dos trabalhos em duas fases distintas:

- **Fase I** – ou etapa inicial com utilização da EPSON Stylus Color 640 para o aprendizado da técnica IJP;
- **Fase II** – ou etapa final com utilização da EPSON Stylus C20SX para a elaboração dos filmes definitivos para serem submetidos ao processo de caracterização.

3.1.1 RETIRADA DA TAMPA DA IMPRESSORA

A primeira modificação é a retirada da tampa da impressora (Figura 14). Essa modificação facilita a remoção da cabeça de impressão para sua limpeza manual e permite um maior campo visual para o pesquisador durante o processo de deposição dos filmes.

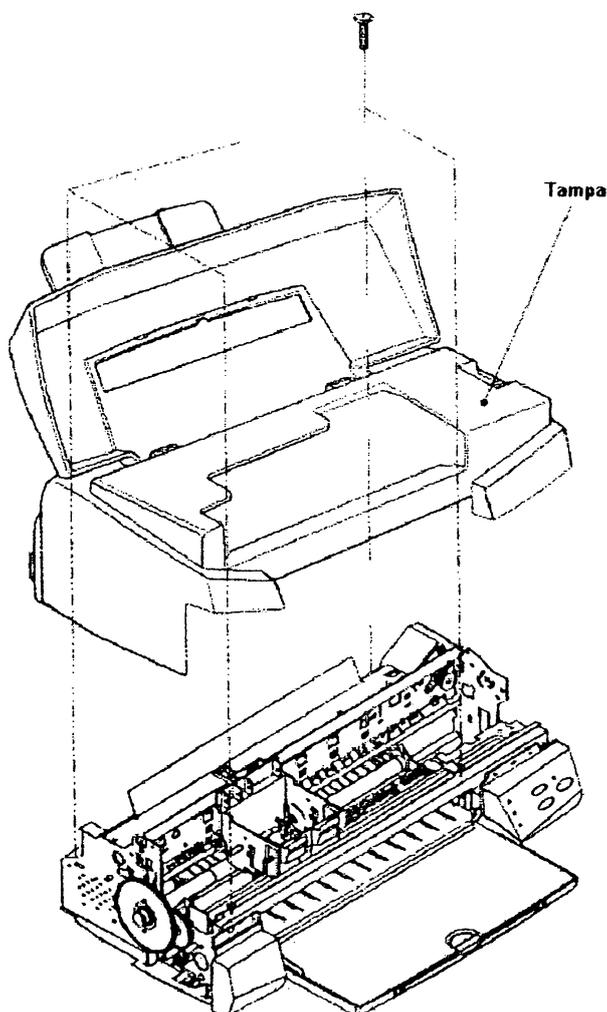


Figura 14 – Remoção da tampa da impressora EPSON Stylus Color 640 [44]

3.1.2 RETIRADA DAS GUIAS CENTRAIS DE ROLAGEM DE PAPEL

Outra modificação importante é a retirada das guias de rolagem de papel da região central da impressora. Essas guias de rolagem, de um total de seis para a EPSON Stylus Color 640, são dispostas lado a lado e têm a função de rolar o papel a pequenos passos na direção vertical toda vez que uma faixa da imagem é concluída. A

Figura 15 mostra como são as guias e sua localização na impressora, estando ausentes na Figura 15 o painel frontal de controle, o eixo de deslocamento da cabeça de impressão e a tampa.

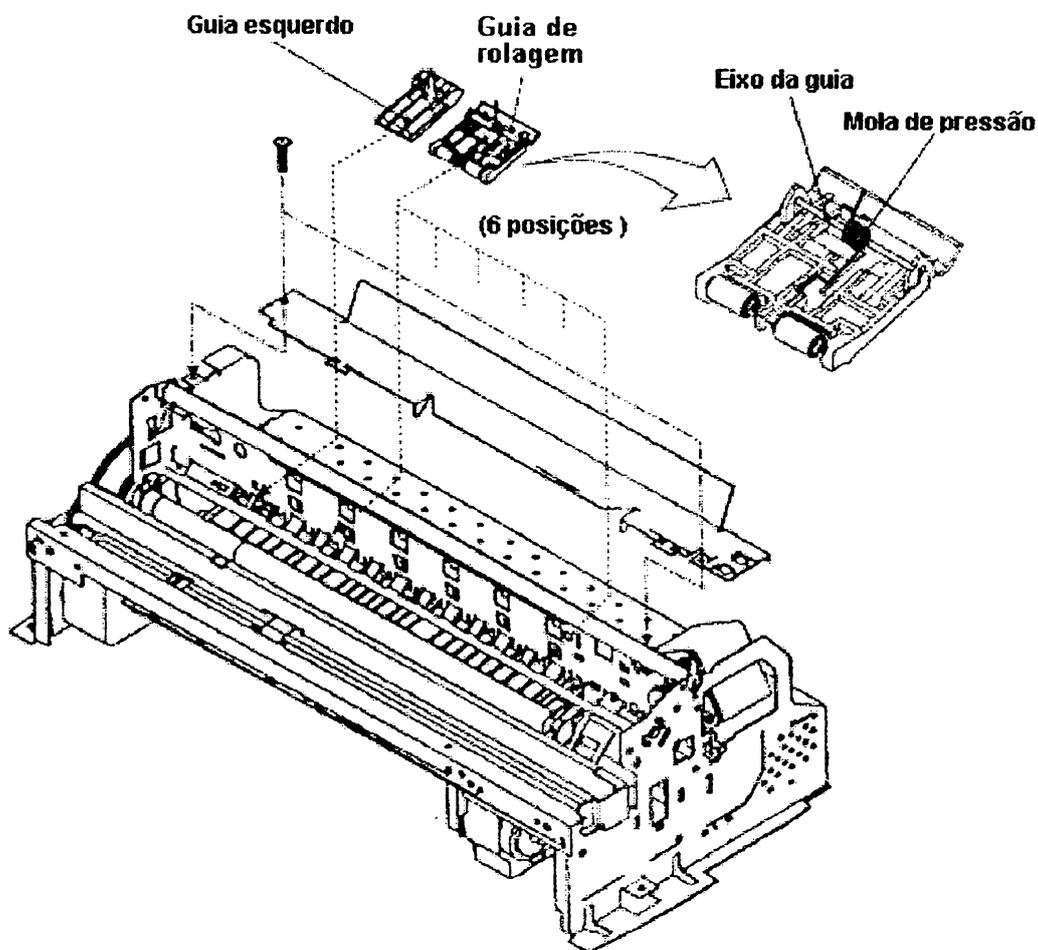


Figura 15 – Remoção das guias de rolagem de papel da impressora EPSON Stylus Color 640 [44]

Essas guias se tornavam um obstáculo toda vez que o número de deposições para a concepção de um mesmo filme era maior que a unidade. Verificou-se que a pressão exercida pelas guias sobre o filme depositado provocava a sua remoção. Então, definiu-se a área central de impressão como a região útil para a elaboração dos filmes de deposição multicamadas, retirando-se dois guias da região central e mantendo as guias externas para função de rolagem do substrato.

3.2 CARTUCHOS DE TINTA

Outro procedimento necessário é a substituição da tinta comum de impressão por uma solução de polímero condutor. Porém, é indispensável um processo cuidadoso de limpeza do cartucho antes de se recarregar o mesmo com essa solução.

3.2.1 LIMPEZA DOS CARTUCHOS DE TINTA

Primeiramente deve-se retirar uma etiqueta azul da parte superior do cartucho (Figura 16). Este procedimento permite a exposição de dois orifícios para o cartucho preto e seis ou mais para o cartucho colorido que são dispostos dois a dois para cada cor específica.

Através de um desses orifícios injeta-se água deionizada até a remoção completa da tinta no interior do cartucho. A completa remoção acontece quando a água que sai pelo outro orifício e pela válvula de saída de tinta, localizada na parte inferior do cartucho, se torna límpida e transparente.



Figura 16 – Cartuchos de tinta originais EPSON para impressoras EPSON Stylus Color [36]

A fim de obter uma limpeza mais eficiente, retira-se também a fita adesiva transparente, localizada na parte inferior do cartucho, que protege a válvula de saída de tinta. Essa fita adesiva é perfurada pela cabeça de impressão quando o cartucho de tinta é utilizado pela primeira vez.

Com os cartuchos devidamente limpos, retira-se o excesso de água de seu interior através de um fluxo de ar comprimido. Coloca-se uma nova fita adesiva na parte inferior do cartucho para proteger a válvula de saída de tinta em substituição à

antiga que foi retirada. Pode-se agora recarregar os cartuchos com a solução de polímero condutor.

Para evitar que a cabeça de impressão fique exposta ao ar livre e a poeira, é aconselhável durante o processo de limpeza ter pelo menos um cartucho de reserva para o preto e o colorido, preferencialmente limpos. Esses cartuchos são colocados temporariamente na cabeça de impressão em substituição aos que foram retirados para serem limpos e recarregados.

3.2.2 RECARGA DOS CARTUCHOS DE TINTA

Depois de serem submetidos ao processo de limpeza, os cartuchos estão prontos para serem recarregados com uma solução de polímero condutor. Para a realização de tal tarefa usa-se uma seringa descartável de 10 mililitros com agulha. A seringa pode ser usada várias vezes, desde que seja cuidadosamente limpa com água deionizada antes de uma nova utilização.

A seringa descartável é preenchida com a solução de polímero condutor que é introduzida em qualquer um dos orifícios do cartucho na parte superior, pressionando lentamente a seringa. A fina agulha evita danos à esponja responsável pela retenção da tinta no interior do cartucho. Na iminência de transbordamento da solução, recomenda-se retirar um pouco do excesso através de uma leve sucção. Quando ocorre o transbordamento da tinta condutora é sinal que o cartucho está cheio.

Como etapa final, coloca-se uma nova fita adesiva na parte superior do cartucho para fechar os orifícios, tomando o cuidado de estarem na mesma posição das antigas etiquetas retiradas e recoloca-se novamente os cartuchos na impressora.

3.3 PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO CONDUTORA

Uma solução de alta viscosidade dificilmente é injetada pelos pequenos bicos que compõe uma cabeça de impressão, provocando o seu constante entupimento [28-29,45]. A prova disso é a solução de PEDOT/PSS utilizada na etapa inicial dos trabalhos que, uma vez colocada no cartucho para a deposição do filme condutor,

provocava o rápido entupimento da cabeça de impressão. Isso indicava a necessidade de redução da viscosidade da solução de polímero.

Tal redução pode ser obtida mediante a adição de água, solvente natural do PEDOT/PSS. Provavelmente a viscosidade ideal para a solução de polímero seria a que se aproximasse da tinta comum de impressão. Através de tentativas experimentais, tentou-se obter uma solução ideal tomando como base 10 mililitros de PEDOT/PSS diluídos gradativamente com 2 a 10 mililitros de água deionizada. Em todas as proporções utilizadas, a cabeça de impressão ainda entupia com muita facilidade e uma quantidade muito pequena de PEDOT/PSS era injetada sobre o substrato.

Os entupimentos constantes que ocorriam se traduziam em uma necessidade periódica de limpeza da cabeça de impressão. Às vezes substituiu-se a água deionizada por álcool metílico ou isopropílico para a desobstrução dos pequenos bicos, quando o entupimento era em maiores proporções.

Como resultado desse processo, a cabeça de impressão começou a sofrer uma degradação progressiva, atingindo um estágio em que a impressora era incapaz de injetar apenas água deionizada ou a própria tinta comum de impressão. Isto colocou um fim a sua vida útil de operação.

A ausência de uma solução diluída de PEDOT/PSS otimizada que não oferecesse danos à cabeça de impressão colocava em risco a operação e a vida útil da impressora EPSON Stylus C20SX, o que impossibilitava a continuidade do trabalho.

Iniciou-se um período de pesquisa mais apurada a respeito da técnica IJP relacionada à utilização de impressoras comerciais e a solução de PEDOT/PSS como tinta condutora. Somente dois artigos foram encontrados [28-29], ambos do mesmo grupo de pesquisa e publicados recentemente. O grupo afirmava a importância da diminuição da viscosidade da solução de PEDOT/PSS antes de ser utilizada como tinta condutora em uma impressora comercial.

Apesar de todo o sigilo que existe num centro de pesquisa, o grupo em questão forneceu dados a respeito do processo de limpeza manual da cabeça de impressão e a correta formulação da solução otimizada de PEDOT/PSS*.

A solução otimizada é composta por 9 mililitros de água deionizada para 1 ou 2 mililitros de PEDOT/PSS, uma proporção bem diferente daquela utilizada na etapa inicial. Para as próximas amostra foi definido a proporção 9:2 que, ao ser utilizada pela EPSON Stylus C20SX, não provoca o entupimento da cabeça de impressão. Com o intuito de se obter filmes condutores orgânicos de menor resistividade, realizou-se também a elaboração de uma solução modificada de PEDOT/PSS com glicerol chamado de G-PEDOT/PSS.

Utilizando-se dois béqueres contendo 20 e 40 mililitros de água deionizada respectivamente, adicionou-se em cada béquer um mililitro de glicerol. São coletados 9 mililitros das soluções resultantes, aqui chamada de soluções primárias, para serem diluídas individualmente em 2 mililitros de PEDOT/PSS para a constituição de duas soluções de G-PEDOT/PSS.

Ambas as soluções quando utilizadas, não causam nenhum entupimento e as amostras depositadas por essas duas soluções não apresentam grandes diferenças na resistência de filme. Portanto, escolheu-se a solução primária de menor viscosidade 40:1 como solução padrão para a elaboração da solução de G-PEDOT/PSS.

Ainda que os cartuchos da EPSON sejam dotados de um pequeno filtro, localizado na válvula de saída de tinta, é aconselhável a filtração das soluções de PEDOT/PSS e G-PEDOT/PSS antes de serem introduzidas nos cartuchos devidamente limpos. Esse procedimento garante que a solução fique livre de pequenas partículas, o que aumenta a sua confiabilidade.

A filtração das soluções de polímero é realizada por cartuchos de tinta que foram adaptados para exercerem essa função. As adaptações necessárias são a retirada da parte superior do cartucho e da esponja interna para fazer uso do pequeno filtro.

* Tais informações foram fornecidas via *e-mail* pelo professor Dr. Tianhong Cui, pois não estavam presentes em ambos os artigos [28-29].

3.4 DEPOSIÇÃO DOS FILMES CONDUTORES

Inicialmente é necessário elaborar a estrutura que será utilizada como modelo para a deposição dos filmes condutores. A estrutura a ser elaborada no trabalho consiste de um pequeno retângulo de 4.5 x 0.8 centímetros (Figura 17). Este retângulo foi traçado com a utilização da barra de ferramentas do programa de edição de texto *Microsoft Word 2000*, configurado em papel A4 e centralizado no meio da página.



Figura 17 – Modelo para a deposição dos filmes condutores orgânicos

Contudo, sejam quais forem as dimensões do retângulo, o seu comprimento não pode exceder 5 centímetros, espaço livre reservado para a deposição dos filmes com a retirada das guias centrais de rolagem de papel da região central da impressora.

Na etapa inicial, o principal problema estava na busca da solução otimizada de PEDOT/PSS, portanto não havia ainda uma metodologia para o processo de deposição multicamadas. Toda vez que era exigido um número maior de camadas para a concepção de um mesmo filme, a cabeça de impressão entupia com facilidade. Somente após sua limpeza manual era possível realizar algumas deposições da solução de polímero sobre os substratos de poliacetileno, poliéster e PET.

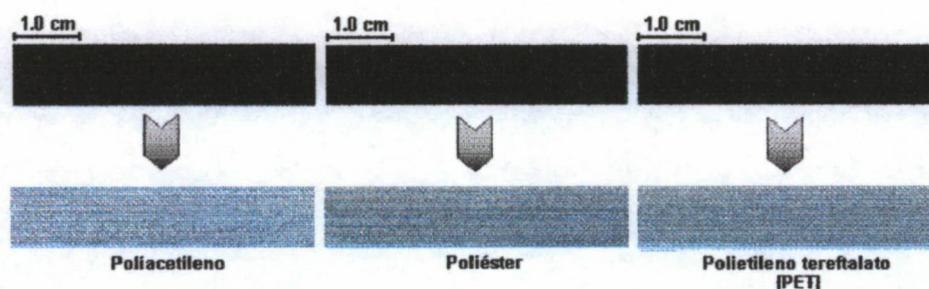


Figura 18 – Filmes condutores de PEDOT/PSS depositados sobre os substratos de poliacetileno, poliéster e PET a partir do modelo usado para a deposição dos filmes (EPSON Stylus Color 640)

A Figura 18 mostra um dos poucos filmes condutores que foram obtidos com a impressora, selecionando as opções “transparência” e “automático” (modo normal de

impressão) como o tipo de papel e qualidade de impressão respectivamente e o PEDOT/PSS como tinta condutora. As imagens desses filmes foram obtidas por um *scanner AOC Spectrum F-600*, uma vez que os mesmos foram depositados sobre substratos plásticos.

No que diz respeito à etapa final, foi verificado que as soluções otimizadas de PEDOT/PSS e G-PEDOT/PSS não provocavam o entupimento da cabeça de impressão. Entretanto, por causa da alta diluição das soluções otimizadas nessa nova fase, não foi mais possível a obtenção de filmes sobre o substrato de poliacetileno devido a sua baixa aderência. Com referência aos filmes depositados sobre os substratos de poliéster e PET, esses apresentavam uma boa definição.

A partir desses dois substratos, os filmes condutores orgânicos definitivos foram depositados variando-se o número de camadas depositadas pela impressora e utilizando PEDOT/PSS ou G-PEDOT/PSS como tinta condutora.

Selecionando o tipo de papel para “transparência” e qualidade de impressão para “automático” na impressora, os filmes resultantes sobre os substratos de poliéster e PET foram elaborados com 5 e 10 deposições da solução de PEDOT/PSS. Cada camada depositada foi submetida a secagem em uma estufa a 100 °C por 120 segundos antes da próxima deposição. Isto é feito para promover um filme mais uniforme [28-29] e evitar o espalhamento da solução de polímero além dos limites definidos pelo modelo de deposição dos filmes.

No caso da solução de G-PEDOT/PSS, para 5 e 10 deposições sobre o substrato de PET, segue-se o mesmo procedimento anterior. Para o substrato de poliéster além do aquecimento individual para cada camada depositada, o filme resultante ainda permanece no interior da estufa a 50°C até a sua secagem completa. Um procedimento necessário, pois verificou-se a presença de glicerol na superfície dos filmes resultantes após o processo de secagem camada por camada. O tempo de permanência dos filmes resultantes no interior da estufa é de pelo menos dois dias e sempre acompanhado por um monitoramento constante.

Visualmente não há diferença entre os filmes de PEDOT/PSS ou G-PEDOT/PSS depositados sobre os substratos plásticos.

Na Figura 19 são mostrados dois filmes de G-PEDOT/PSS com 5 deposições do polímero condutor nos substratos de poliéster e PET. Enquanto a Figura 20 mostra os filmes obtidos com 10 deposições sobre cada substrato, todas as imagens foram obtidas por um *scanner AOC Spectrum F-600*.

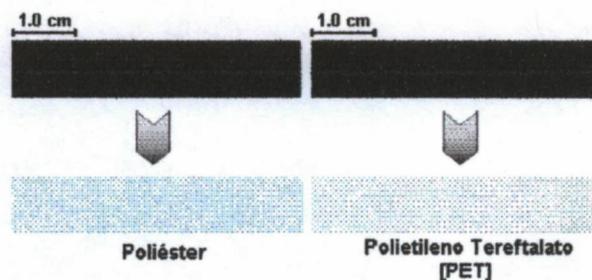


Figura 19 – Filmes condutores de G-PEDOT/PSS com 5 deposições sobre o substrato de poliéster e PET a partir do modelo usado para a deposição dos filmes (EPSON Stylus C20SX)

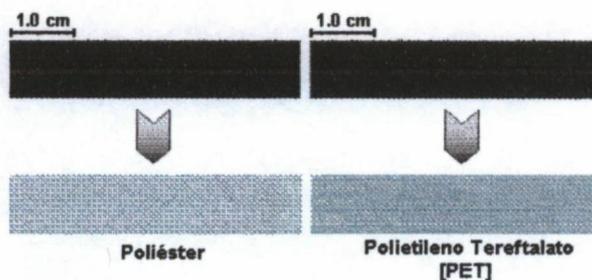


Figura 20 – Filmes condutores de G-PEDOT/PSS com 10 deposições sobre o substrato de poliéster e PET a partir do modelo usado para a deposição dos filmes (EPSON Stylus C20SX)

Analisando as Figuras 19 e 20, nota-se a diferença na coloração do filme depositado sobre cada substrato e a coloração mais acentuada dos filmes com 10 deposições. Estes resultados são provenientes das características individuais de cada substrato e do aumento da camada de polímero.

3.5 LIMPEZA DA CABEÇA DE IMPRESSÃO

Ao final de cada experimento é necessário realizar a limpeza de todos os materiais utilizados, seringas, béqueres, cartuchos de tinta e a mais importante, a cabeça de impressão. Isto garantirá um bom andamento dos trabalhos nas utilizações posteriores.

As impressoras EPSON são dotadas de um sistema de autolimpeza para quando ocorrerem falhas na impressão com a tinta comum. Contudo, esse método se torna ineficiente quando a tinta comum se acumula e se solidifica na região de injeção de tinta, obstruindo os pequenos bicos. Nos trabalhos que estavam sendo realizados a obstrução dos pequenos bicos era uma constante quando se estava utilizando uma solução de PEDOT/PSS de alta viscosidade.

Uma vez utilizadas as soluções otimizadas de PEDOT/PSS e G-PEDOT/PSS na impressora EPSON Stylus C20SX, os problemas de entupimento desapareceram. Porém, há possibilidade dessas soluções, em estado de repouso no interior da cabeça de impressão, provocarem a formação de pequenos resíduos com o tempo. Portanto, são fundamentais a remoção da cabeça de impressão e a sua limpeza imediatamente após o término dos experimentos para garantir o seu bom funcionamento.

Na etapa inicial, com a ausência da solução otimizada, a cabeça de impressão teve que ser removida várias vezes devido aos constantes entupimentos. Portanto, os processos de remoção e de limpeza terão como referência a impressora EPSON Stylus Color 640. Todo o procedimento de limpeza manual da cabeça foi posteriormente repassado a EPSON Stylus C20SX na etapa final.

Com a retirada da tampa da impressora (item 3.1.1), é possível observar a presença de duas travas, uma de cada lado, que apoiam o eixo por onde a cabeça de impressão desliza. Quando se retiram ambas as travas é possível remover o eixo juntamente com a cabeça de impressão. A Figura 21 mostra a localização dessas travas na impressora. Nessa figura não estão presentes o painel de controle frontal e a tampa.

Com a cabeça de impressão em mãos, carrega-se uma seringa sem agulha e acoplada a uma pequena mangueira flexível de silicone com 10 mililitros de água deionizada. Encaixa-se a outra extremidade da mangueira em uma das válvulas de entrada de tinta (há uma para cada cor) e lentamente pressiona-se a seringa. A água deionizada injetada tem a função de retirar a solução de polímero restante no interior da cabeça. No momento em que a água expelida pelos pequenos bicos localizado na parte inferior da cabeça se torna límpida e transparente, uma parte dela está limpa e

interrompe-se a injeção de água. Repete-se o mesmo procedimento para as demais válvulas.

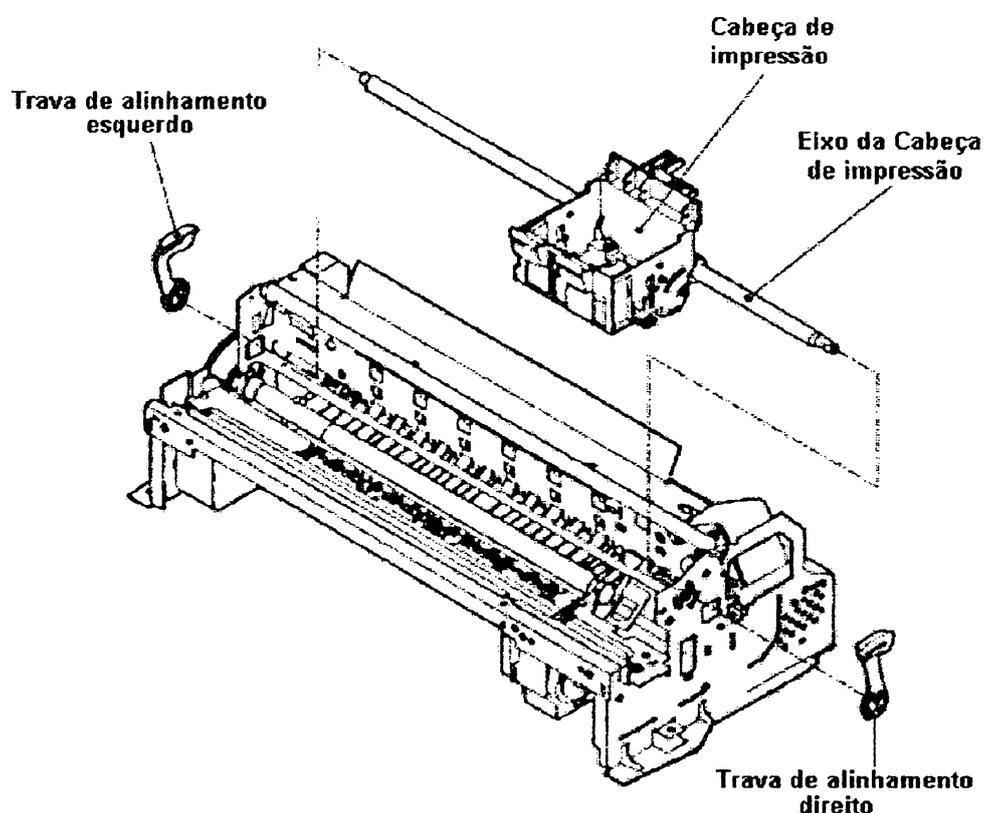


Figura 21 – Remoção da cabeça de impressão da impressora EPSON Stylus Color 640 [44]

Um indicativo de que a cabeça de impressão ainda está em bom estado é a observação da desobstrução de todos os pequenos bicos no instante em que a água é expelida. Caso alguns estejam bloqueados, pode-se realizar uma leve sucção a partir da seringa na tentativa de desentupí-los. Com todos os bicos desobstruídos monta-se novamente a cabeça de impressão e colocam-se dois cartuchos devidamente limpos para proteger as válvulas de entrada de tinta.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS & DISCUSSÕES

Depois da deposição dos filmes condutores orgânicos a partir da técnica IJP sobre os substratos plásticos, dá-se início a fase de caracterização através dos resultados que serão obtidos por:

- **Medidas da resistência de filme;**
- **Medidas da rugosidade média;**
- **Análise da estrutura morfológica (topografia da superfície) por AFM dos filmes depositados;**
- **Medidas da tensão superficial das soluções de PEDOT/PSS e G-PEDOT/PSS.**

Todos os dados coletados constituirão um leque de informações essenciais para se definir qual o melhor conjunto, substrato-solução condutora para ser utilizado pela técnica IJP.

4.1 MEDIDAS DA RESISTÊNCIA DE FILME

As medidas de resistência de filme das amostras foram realizadas usando-se a técnica de quatro pontas. Esta técnica é muito usada na área de ciência dos materiais para as medidas de resistência de qualquer material semicondutor.

Quando uma medida simples de resistência de uma amostra em teste é realizada por duas pontas, indiretamente mede-se também a resistência dos pontos de contato. Esta resistência de contato pode ser dominante e ocultar as mudanças na resistência efetiva da amostra. Os efeitos dessa resistência de contato podem ser eliminados com o uso da técnica de quatro pontas (Apêndice A) representada na Figura 22.

A Figura 22 mostra quatro ponteiros incorporadas à amostra em teste. Através de uma fonte de tensão ou de corrente, se introduz uma corrente que flui ao longo da amostra através das ponteiros 1 e 4. Caso a amostra tenha qualquer resistência ao fluxo de corrente, haverá uma queda de potencial quando o fluxo de corrente flui ao longo da amostra entre as ponteiros 2 e 3. Essa queda de tensão entre as duas ponteiros pode ser medida por um voltímetro digital.

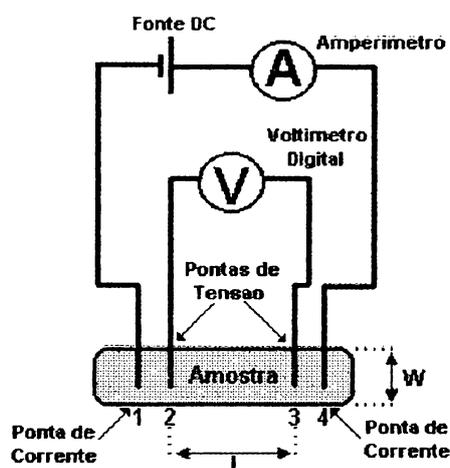


Figura 22 – Método de quatro pontas para medidas da resistência de filme

A resistência média sob o filme é a razão entre a queda de tensão entre as ponteiros internas e a corrente aplicada sob a amostra. No entanto, quando não há o conhecimento da espessura do filme da amostra em teste define-se a resistência de filme ou resistência superficial (Apêndice A).

4.1.1 RESULTADOS DA ETAPA INICIAL

Selecionando as melhores amostras de filmes de polímero obtidos com a impressora EPSON Stylus Color 640 nos substratos de poliacetileno, poliéster e PET, foram realizadas as medidas da resistência de filme pela técnica de quatro pontas.

Para tal propósito foram utilizados um multímetro digital *Keithley 296*, uma fonte de corrente *Keithley 230* e um programa computacional que se comunica com ambos os equipamentos. A fonte de corrente foi programada para fornecer um pulso de corrente de $1.0 \mu\text{A}$ em intervalos de 6 segundos durante 5 minutos sobre a amostra em teste, com os eletrodos externos distanciados de 1.8 cm.

A cada pulso de corrente, o multímetro realiza a leitura da queda de tensão na amostra entre os eletrodos centrais distanciados de 1.0 cm. As informações registradas no multímetro são enviadas a um microcomputador para serem armazenadas em um arquivo de dados. O arquivo é utilizado posteriormente para o cálculo da resistência de filme. Para realização dessa tarefa fez-se uso da ferramenta matemática *MathWorks Matlab 4.0* e da seguinte equação adaptada da Equação 5 do Apêndice A:

$$R_{sq} = \left(\frac{W}{L} \right) \left(\frac{\sum_{i=1}^n V}{n.I} \right) \quad (1)$$

Onde:

- R_{sq} : resistência de filme;
- L : distância entre os eletrodos centrais para inserção do multímetro;
- W : largura da amostra;
- V : tensão registrada a cada pulso de corrente;
- I : valor do pulso de corrente;
- n : número total de pulsos de corrente aplicado.

Os termos do segundo parênteses definem a resistência média sobre a amostra em teste após n pulsos de corrente aplicado à mesma.

Obtendo-se os seguintes resultados:

Tabela 1 – Resistência de filme em amostras depositadas pela impressora EPSON Stylus Color 640

Substrato plástico	Tinta condutora	Resistência (kΩ/□)
Poliacetileno	PEDOT/PSS	1022
Poliéster	PEDOT/PSS	667.4
PET	PEDOT/PSS	1827

Pode-se notar na Tabela 1 que o melhor substrato para a obtenção de filmes de PEDOT/PSS com baixa resistência de filme pela técnica IJP é o poliéster. Porém, como esses filmes foram depositados na etapa inicial na ausência de uma

metodologia experimental, nada ainda pode ser afirmado a respeito do desempenho desses substratos para a deposição de filmes de PEDOT/PSS.

4.1.2 RESULTADOS DA ETAPA FINAL

A partir da utilização da impressora EPSON Stylus C20SX em conjunto com um processo experimental definitivo, a principal preocupação consistiu na reprodutibilidade dos resultados. Quando se realiza a deposição de vários filmes fazendo uso de um mesmo processo, os resultados nas medidas da resistência de filme devem ser aproximadamente iguais.

Em cada processo, três amostras idênticas de filme foram elaboradas e submetidas individualmente a três medidas de resistência de filme. Esta metodologia é importante para observar, além da reprodutibilidade, a confiabilidade dos filmes quando submetidos a uma corrente elétrica por um longo período de tempo.

Todos os procedimentos para as medidas de resistência de filme e o tamanho das amostras seguem os mesmos que foram adotados para as amostras de filme da etapa inicial.

- *Resultados obtidos de filmes condutores com 5 deposições de PEDOT/PSS sobre os substratos de poliéster e PET:*

Tabela 2 – Resultados da resistência de filme em amostras com 5 deposições de PEDOT/PSS realizadas pela impressora EPSON Stylus C20SX

AMOSTRA	MEDIDA	SUBSTRATO PLÁSTICO	
		Poliéster	PET
1	1	4.3 MΩ/□	4.4 MΩ/□
	2	4.0 MΩ/□	4.4 MΩ/□
	3	4.0 MΩ/□	4.4 MΩ/□
2	1	4.0 MΩ/□	4.6 MΩ/□
	2	4.0 MΩ/□	4.5 MΩ/□
	3	4.3 MΩ/□	4.6 MΩ/□
3	1	4.3 MΩ/□	4.2 MΩ/□
	2	4.4 MΩ/□	4.2 MΩ/□
	3	4.1 MΩ/□	4.2 MΩ/□
Média ± DM		(4.1 ± 0.1) MΩ/□	(4.4 ± 0.1) MΩ/□

- Resultados obtidos de filmes condutores com 10 deposições de PEDOT/PSS sobre os substratos de poliéster e PET:

Tabela 3 – Resultados da resistência de filme em amostras com 10 deposições de PEDOT/PSS realizadas pela impressora EPSON Stylus C20SX

AMOSTRA	MEDIDA	SUBSTRATO PLÁSTICO	
		Poliéster	PET
1	1	1.6 MΩ/□	1.6 MΩ/□
	2	1.5 MΩ/□	1.7 MΩ/□
	3	1.7 MΩ/□	1.7 MΩ/□
2	1	1.9 MΩ/□	1.9 MΩ/□
	2	1.9 MΩ/□	1.9 MΩ/□
	3	1.8 MΩ/□	1.9 MΩ/□
3	1	1.8 MΩ/□	1.9 MΩ/□
	2	1.9 MΩ/□	1.9 MΩ/□
	3	1.9 MΩ/□	1.9 MΩ/□
Media ± DM		(1.8 ± 0.1) MΩ/□	(1.8 ± 0.1) MΩ/□

Nota-se a partir das Tabelas 2 e 3 que as resistências de filme encontradas não mostram grandes diferenças nas medidas realizadas entre as amostras de um mesmo substrato. Observa-se que, independentemente do tipo de substrato utilizado, poliéster ou PET, as resistências de filme são muito parecidas. Quando o número de deposição passa de 5 para 10, há uma redução significativa no valor da resistência de filme.

- Resultados obtidos de filmes condutores com 5 deposições de G-PEDOT/PSS sobre os substratos de poliéster e PET:

Tabela 4 – Resultados da resistência de filme em amostras com 5 deposições de G-PEDOT/PSS realizadas pela impressora EPSON Stylus C20SX

AMOSTRA	MEDIDA	SUBSTRATO PLÁSTICO	
		Poliéster	PET
1	1	1.3 MΩ/□	4.1 MΩ/□
	2	1.3 MΩ/□	4.0 MΩ/□
	3	1.3 MΩ/□	4.1 MΩ/□
2	1	1.1 MΩ/□	4.1 MΩ/□
	2	1.0 MΩ/□	4.1 MΩ/□
	3	1.1 MΩ/□	4.1 MΩ/□
3	1	1.1 MΩ/□	4.7 MΩ/□
	2	1.1 MΩ/□	4.5 MΩ/□
	3	1.1 MΩ/□	4.6 MΩ/□
Média ± DM		(1.1 ± 0.1) MΩ/□	(4.3 ± 0.2) MΩ/□

- Resultados obtidos de filmes condutores com 10 deposições de G-PEDOT/PSS sobre os substratos de poliéster e PET:

Tabela 5 – Resultados da resistência de filme em amostras com 10 deposições de G-PEDOT/PSS realizadas pela impressora EPSON Stylus C20SX

AMOSTRA	MEDIDA	SUBSTRATO PLÁSTICO		
		Poliéster	Poliéster	PET
1	1	13.2 kΩ/□	16.7 kΩ/□	603.1 kΩ/□
	2	13.3 kΩ/□	17.8 kΩ/□	609.4 kΩ/□
	3	13.7 kΩ/□	17.1 kΩ/□	658.8 kΩ/□
2	1	14.6 kΩ/□	15.7 kΩ/□	593.0 kΩ/□
	2	14.2 kΩ/□	15.3 kΩ/□	590.6 kΩ/□
	3	14.2 kΩ/□	16.0 kΩ/□	602.0 kΩ/□
3	1	12.1 kΩ/□	16.1 kΩ/□	610.3 kΩ/□
	2	12.2 kΩ/□	15.9 kΩ/□	622.2 kΩ/□
	3	12.8 kΩ/□	15.3 kΩ/□	677.6 kΩ/□
Média ± DM		(13.4 ± 0.7) kΩ/□	(16.2 ± 0.7) kΩ/□	(618.5 ± 22.9) kΩ/□

Quando se analisa as amostras de filme para um mesmo substrato, os valores da resistência de filme encontradas nas medidas não apresentam grandes diferenças, como mostrado nas Tabelas 4 e 5. Contudo, com a mudança da solução condutora de PEDOT/PSS para G-PEDOT/PSS, observa-se que agora existe uma dependência sobre a natureza do substrato. O valor da resistência de filme em amostras sobre o substrato de poliéster é muito menor do que o PET (Tabelas 4). Essa diferença se torna ainda mais significativa para 10 deposições de G-PEDOT/PSS sobre os dois substratos (Tabela 5).

Inicialmente, pensou-se em um provável erro que poderia ter sido cometido durante o procedimento de medida de resistência de filme nas primeiras três amostras de G-PEDOT/PSS depositadas sobre o substrato de poliéster (2ª coluna da Tabela 5). Três novas amostras sobre o mesmo substrato foram elaboradas e novamente se obteve valores de resistência de filme muito menores do que no PET (3ª coluna da Tabela 5) e comparáveis às primeiras três amostras. Isso comprova a veracidade dos primeiros resultados da resistência de filme nas amostras de G-PEDOT/PSS depositadas sobre o substrato de poliéster.

A utilização de uma solução de PEDOT/PSS modificada por glicerol como constatada na literatura [12,39-40], realmente favorece uma redução da resistividade do polímero condutor. No entanto, esse efeito foi mais pronunciado no substrato de poliéster do que no PET.

4.2 MEDIDAS DA RUGOSIDADE DAS AMOSTRAS

Na fase de medidas de resistência de filme durante a etapa final, notou-se que as amostras com 10 deposições da solução de polímero para um mesmo substrato apresentaram um valor menor de resistência.

Essa redução deve-se, provavelmente, ao aumento da camada de polímero, possibilitando um filme mais contínuo, uniforme e uma redução das imperfeições na superfície. O aumento dessa camada de polímero deve também promover um aumento dos possíveis caminhos de “*hopping*¹⁵” (Apêndice B) para os portadores de carga movimentarem-se ao longo do filme.

Assim, espera-se que quanto maior o número de deposições, menores serão as irregularidades que podem estar presentes ao longo da superfície dos filmes. Para verificar tal afirmação, realizaram-se medidas da rugosidade média dos filmes depositados sobre os substratos de poliéster e PET. O equipamento utilizado para essa tarefa foi um perfilômetro *Dektak III* da Veeco Instruments.

O instrumento realiza as medidas de rugosidade R_a através de uma ponta de diamante que percorre a superfície da amostra, medindo o perfil das imperfeições ao longo da superfície baseada na seguinte equação [46]:

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |z| dx \quad (2)$$

Onde L é a distância percorrida pela ponta de diamante e z é a distância da ponta de diamante à linha média da superfície.

¹⁵ *Hopping*: processo de transporte de carga a nível microscópico no qual os portadores de carga “saltam” entre os estados energéticos localizados no interior do polímero (sítios).

A medida da rugosidade para cada amostra foi realizada com $L = 1500 \mu\text{m}$ em cinco posições diferentes para se ter uma idéia da variação morfológica do filme em cinco regiões distintas.

A Tabela 6 mostra os resultados obtidos para filmes de PEDOT/PSS e G-PEDOT/PSS com 5 e 10 deposições sobre o substrato de poliéster. A rugosidade média medida no substrato virgem foi em torno de $(967.6 \pm 13.5) \text{ nm}$.

Tabela 6 – Valores da rugosidade média em filmes de PEDOT/PSS e G-PEDOT/PSS depositados sobre o substrato de poliéster

MEDIDA	POLÍMERO CONDUTOR			
	PEDOT/PSS		G-PEDOT:PSS	
	<i>5 deposições</i>	<i>10 deposições</i>	<i>5 deposições</i>	<i>10 deposições</i>
1	970.0 nm	830.0 nm	822.2 nm	713.0 nm
2	979.6 nm	897.6 nm	835.7 nm	735.1 nm
3	949.5 nm	843.3 nm	765.6 nm	712.9 nm
4	921.2 nm	864.5 nm	820.4 nm	753.6 nm
5	961.0 nm	908.6 nm	757.5 nm	745.3 nm
Média ± DM	(956.2 ± 16.7) nm	(868.8 ± 27.4) nm	(800.3 ± 31.0) nm	(732.0 ± 15.2) nm

Nota-se a alta rugosidade em filmes depositados nesse tipo de substrato, porém observa-se a sua gradativa diminuição quando o número de deposições aumenta. Essa redução de rugosidade foi ainda mais significativa em filmes de G-PEDOT/PSS.

Tabela 7 – Valores da rugosidade média em filmes de PEDOT/PSS e G-PEDOT/PSS depositados sobre o substrato de PET

MEDIDA	POLÍMERO CONDUTOR			
	PEDOT/PSS		G-PEDOT:PSS	
	<i>5 deposições</i>	<i>10 deposições</i>	<i>5 deposições</i>	<i>10 deposições</i>
1	287.4 nm	233.7 nm	279.0 nm	206.3 nm
2	294.1 nm	206.4 nm	263.4 nm	213.6 nm
3	307.4 nm	245.7 nm	280.7 nm	215.2 nm
4	286.5 nm	224.2 nm	268.9 nm	222.9 nm
5	281.8 nm	228.5 nm	256.7 nm	189.2 nm
Média ± DM	(291.5 ± 7.5) nm	(227.7 ± 9.9) nm	(269.7 ± 8.1) nm	(209.4 ± 9.3) nm

A Tabela 7 acima mostra os resultados obtidos para filmes de PEDOT/PSS e G-PEDOT/PSS com 5 e 10 deposições sobre o substrato de PET. A rugosidade média medida no substrato virgem foi em torno de (383.3 ± 18.5) nm, uma superfície muito menos irregular do que o poliéster.

Apesar da grande diferença de rugosidade entre os substratos de poliéster e PET, pode-se observar também para esse substrato a redução de rugosidade dos filmes de PEDOT/PSS e G-PEDOT/PSS (menos rugoso) com o aumento do número de deposições.

Estas medidas comprovam que à medida que o número de deposições aumenta sobre um substrato plástico, a rugosidade do filme resultante tende a diminuir. Tal efeito foi mais significativo em filmes de G-PEDOT/PSS nos substratos de poliéster e PET, indicando uma superfície morfológica menos irregular nesses filmes.

4.3 IMAGENS POR MICROSCÓPIO DE FORÇA ATÔMICA (AFM)

Para verificar se filmes de G-PEDOT/PSS são menos rugosos do que aqueles depositados com PEDOT/PSS sobre os substratos de poliéster e PET, fez-se uso de um microscópio de força atômica (AFM) *Shimadzu SPM 9500-J3*. O AFM é uma ferramenta de análise topográfica de superfície fundamentado na microscopia de força por varredura.

4.3.1 MICROSCOPIA DE FORÇA POR VARREDURA

A microscopia de força por varredura é uma parte integrante das técnicas de microscopia por varredura. Todas estas técnicas compartilham de características estruturais similares e podem fornecer ao usuário informações eletrônicas ou topográficas numa escala nanométrica. O que há de comum entre as técnicas é a presença de uma pequena sonda (*probe*) que é “varrida” próxima a uma superfície como mostrado na Figura 23, e o que as diferenciam é o tipo de interação entre a superfície e a pequena ponta (*tip*) que é usada.

A distância da ponta à amostra é ajustada por um sistema de realimentação. Dependendo da interação, diferentes tipos de informações serão obtidos. Alguns exemplos de interação agulha-superfície que podem ser usadas neste tipo de microscopia são: atração de van der Waals, repulsão de Born, repulsão de Coulomb, repulsão por forças magnéticas e corrente de tunelamento [47].

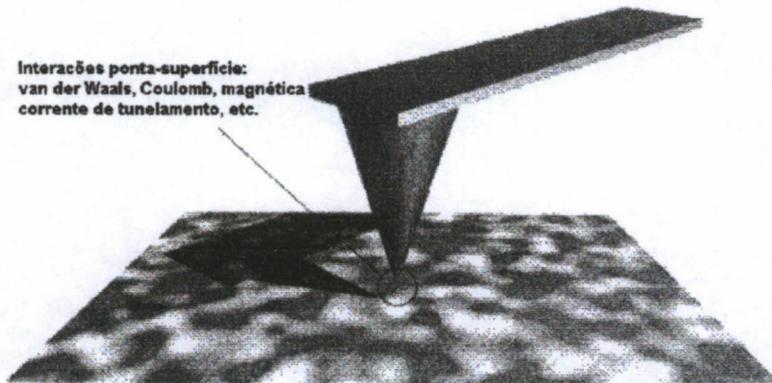


Figura 23 – Princípio da microscopia por varredura [47]

4.3.1.1 Microscópio de Tunelamento por Varredura (STM)

O microscópio de tunelamento por varredura (STM) é baseado no fenômeno mecânico quântico do tunelamento de elétrons através das barreiras de potencial. Esse tipo de microscópio foi um dos primeiros a utilizar a microscopia por varredura.

Neste instrumento, a agulha é mantida a poucos *angstroms*¹⁶ sobre a superfície da amostra. Quando a amostra é “varrida” nas direções X e Y por um *scanner* piezoelétrico, a posição Z da agulha é continuamente ajustada para fornecer uma corrente constante, e os movimentos verticais necessários para atender tal requisito são usados para formar o perfil tridimensional da superfície (Figura 24) [47-48].

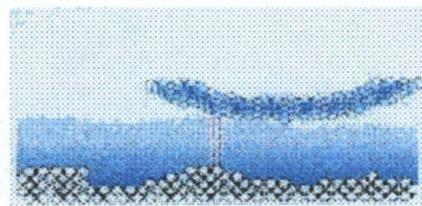


Figura 24 – No STM a corrente de tunelamento flui entre a agulha e a amostra, sendo este sinal detectado durante a varredura. Somente amostras com características condutoras podem ser observadas [48]

¹⁶ Angstrom (Å): unidade métrica ($1 \text{ \AA} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$).

Uma das desvantagens do STM é a necessidade da amostra ser condutora ou pelo menos semicondutora, para permitir que a corrente de tunelamento seja medida.

4.3.1.2 Microscópio de Força Atômica (AFM)

Uma das soluções para o problema é a utilização de um microscópio de força atômica (AFM), também conhecido como microscópio de força por varredura (SFM). Este instrumento é fundamentado na existência de forças interatômicas entre objetos pontuais ou átomos. Tal força é descrita pelo potencial de Lennard-Jones:

$$U(z) = U_0 \left[\left(\frac{r_0}{z} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{z} \right)^6 \right] \quad (3)$$

Onde:

- U_0 : energia entre os átomos no equilíbrio;
- r_0 : distância no equilíbrio;
- z : distância entre os átomos.

Os átomos envolvidos nesse cenário serão o átomo mais externo à ponta e o mais próximo à superfície. Quando a distância se torna menor do que r_0 , a força se altera de atrativa para repulsiva (Figura 25), levando a dois modos diferentes de operação do microscópio: contato (força de repulsão) e não-contato (força de atração).

Uma longa faixa das forças de van der Waals são geralmente responsáveis pelo termo atrativo no potencial de Lennard-Jones e as forças repulsivas ocorrem quando a ponta se encontra próximo o suficiente da superfície para causar uma sobreposição das nuvens de elétron.

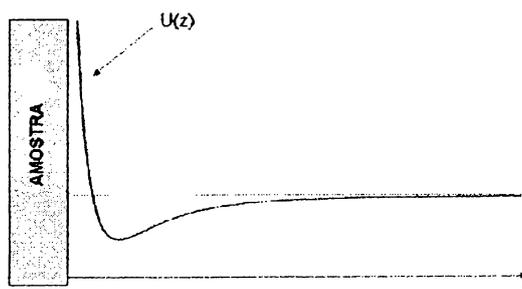


Figura 25 – Força de interação entre a ponta e a amostra descrito pelo potencial de Lennard-Jones [47]

4.3.1.2.1 *Modo de Contato*

No modo de contato (Figura 26), a ponta deve estar bem próximo da superfície da amostra, em torno de um nanometro, para estar dentro da região repulsiva. Cantilévers triangulares com constante de elasticidade relativamente baixa (0,01-10 N/m) são usados, e a deflexão do cantiléver é mantida num valor constante através de um circuito de realimentação que controla o *scanner* piezoelétrico [47-48].

O sinal também é enviado a um programa de geração de imagens que traça o movimento vertical em oposição a posição lateral do *scanner*, resultando numa imagem topográfica tridimensional da superfície da amostra.

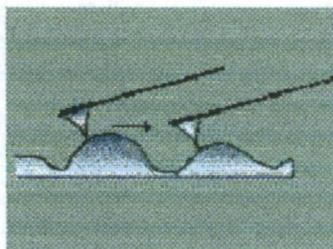


Figura 26 – Modo de contato do AFM: configuração onde a força de repulsão entre a agulha e a amostra durante a varredura se mantém constante. Aqui a varredura é realizada com a ponta mantida a uma altura constante da superfície da amostra [48]

A principal vantagem do AFM com modo de contato é sua alta resolução lateral, melhor do que 10 Å. No entanto, por causa da forte interação entre a agulha e a amostra, torna-se difícil usar tal método quando as medidas são realizadas em amostras de material macio, tais como, polímeros ou biomoléculas. Nesses materiais, a ponta tende a “fisgar” a amostra e fazer um contato com a superfície, danificando a amostra localmente.

4.3.1.2.2 *Modo de Não-Contato*

Um modo de solucionar tal problema é fazer uso do modo de não-contato (Figura 27) que atua no regime de atração do potencial de Lennard-Jones. Normalmente, um cantiléver com uma alta constante de elasticidade é usado, e a distância entre a agulha e a amostra está entre 5 a 100 nanômetros [47].

Como as forças de interação são mais fracas comparadas aos do modo de contato, um método de detecção dinâmico é usado. Nessa configuração, o cantiléver é oscilado por um piezocondutor próximo a sua frequência de ressonância usando uma amplitude pequena (menor do que 5 Å).

A interação entre a agulha e a amostra influencia a constante de elasticidade em alterar a frequência de ressonância. Contudo, o sistema de realimentação mantém essa mudança de frequência pré-fixada, correspondendo a uma força secundária constante. Desse modo, é possível realizar medidas sem ocasionar danos à superfície topográfica de amostras macias ou moles.

A desvantagem do modo de não-contato diz respeito a sua baixa resolução quando há uma grande distância entre a ponta e a superfície.

4.3.1.2.3 *Modo Tapping*

Um terceiro método é uma combinação dos modos de contato e não-contato, chamado de modo *tapping* (Figura 27). Este modo de operação também faz uso de um cantiléver oscilante, mas nesse caso, com uma amplitude maior do que no modo de não-contato [47-48].

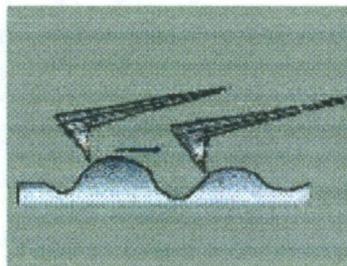


Figura 27 – Modo não-contato (se a amplitude for menor) e modo *tapping* do AFM: a ponta vibra próximo à sua frequência de ressonância, nesta configuração, a amplitude varia quando a agulha se aproxima da amostra. Este modo utiliza este fenômeno para operar a uma amplitude constante, obtendo o deslocamento da direção Z da amostra [48]

Usando um cantiléver de silício com uma alta constante de elasticidade (30-70 N/m), e submetido a uma oscilação próximo a sua frequência de ressonância com uma amplitude de 10 a 100 nanômetros, a aproximação da agulha em direção a amostra é

iniciado na região de atração. A agulha vagarosamente se aproxima da amostra até que numa certa distância, a agulha irá tocar a sua superfície uma vez a cada período.

O toque causará um amortecimento na oscilação do cantiléver, por causa da perda de energia. Um mecanismo de realimentação mantém a amplitude constante pelo ajuste da coordenada Z da amostra. Este sinal é usado para criar a informação topográfica a respeito da amostra.

De uma maneira geral, o modo “tapping” é um modo de contato uma vez que a agulha toca a amostra. Porém, esse método é muito mais moderado do que o modo de contato padrão de medida (forças de contato menores e ausência de forças laterais) e com uma resolução quase comparável a do modo de contato (em torno de 10 Å). Estas propriedades fazem do AFM de modo *tapping* o método mais aconselhável para amostras de polímeros e biomoléculas.

4.3.2 CUIDADOS DURANTE O PROCESSO DE MEDIDAS POR AFM

Quando se discute, analisa e compara as medidas por AFM obtidas, todo cuidado deve se tomado na interpretação da informação topográfica da superfície da amostra. Há um número de irregularidades, causado por diferentes partes do microscópio, que são relevantes, tais como, vibrações, imperfeições na varredura, efeitos térmicos e distorções induzidas pela geometria da agulha.

O AFM, como todo microscópio de alta resolução, é sensível as vibrações. Estes podem ser causados por um fluxo de ar, pela movimentação de pessoas e vibrações estruturais. Existem maneiras diferentes para contornar o problema, uma delas é construir uma base rígida juntamente com um sistema de suspensão.

As razões para as imperfeições na varredura são por causa do elemento piezométrico que não se comporta idealmente, apresentando algumas não linearidades e histereses. Alguns dos problemas podem ser solucionados por um controle computacional do *scanner* ou um pós-processamento dos dados medidos.

O efeito térmico é geralmente visto como um estiramento da imagem numa direção e pode ser reduzido mantendo o SPM estabilizado por alguns instantes, para

permitir que todas as partes atinjam a mesma temperatura. É também recomendado o uso de um laboratório com controle de temperatura ambiente para que o AFM fique numa temperatura o mais constante possível.

A influência da geometria da ponta nas imagens por AFM ocorre por causa do princípio na qual o microscópio é fundamentado: a superfície da imagem é a imagem da ponta na superfície. Se a ponta é próxima do ideal, ou seja, simétrica e perfeitamente pontiaguda, não haverá nenhum problema, mas à medida que a ponta vai perdendo sua agudez ou torna-se uma ponta dupla, todo cuidado deve ser tomado.

Uma agulha de ponta grossa alargará detalhes sobre a superfície e agulhas com ponta dupla ou múltipla causarão irregularidades na imagem e as características na amostra serão duplicadas. Isto é esboçado na Figura 28. Um modo de reduzir os erros é medir uma amostra com diferentes pontas e comparar os resultados [47].

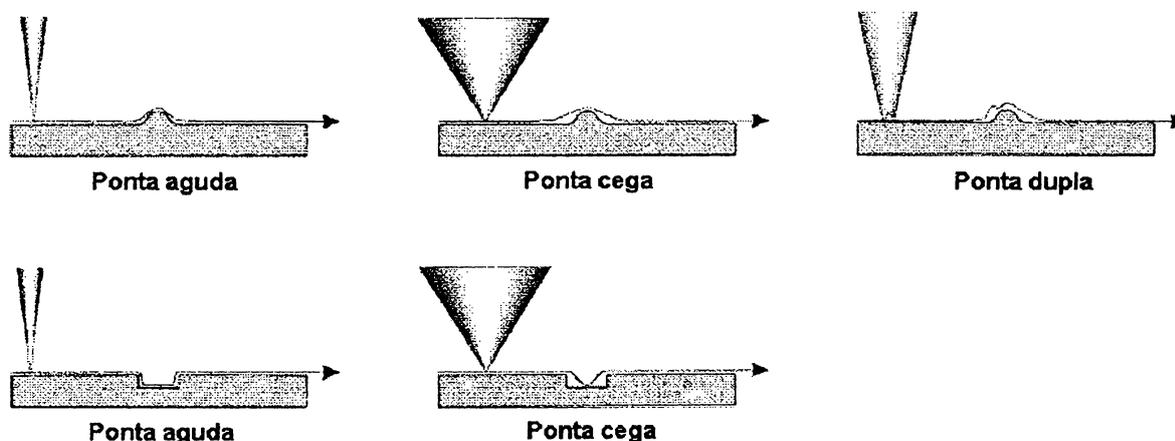


Figura 28 – Diferentes tipos de irregularidades induzidos pela ponta [47]

É também possível usar uma estrutura com uma forma e dimensões conhecidas como uma referência e então reconstruir a imagem medida digitalmente para diminuir a influência das irregularidades. Neste caso, como em todos os tipos de processamento de imagem, cuidados devem ser tomados para não alterar ou provocar a perda de informações.

4.3.3 IMAGENS POR AFM DOS FILMES DE POLÍMERO DEPOSITADOS

A Figura 29 mostra uma imagem por AFM ($5.0 \times 5.0 \mu\text{m}$ e $\Delta Z^{17} = 70.0 \text{ nm}$) de um filamento de PEDOT/PSS depositado por um dos bicos da cabeça de impressão da impressora sobre um substrato de poliacetileno na etapa inicial. Pode-se observar pela Figura 29 regiões com PEDOT/PSS (região interna mais espessa) e sem PEDOT/PSS (as duas regiões externas) sobre o substrato.

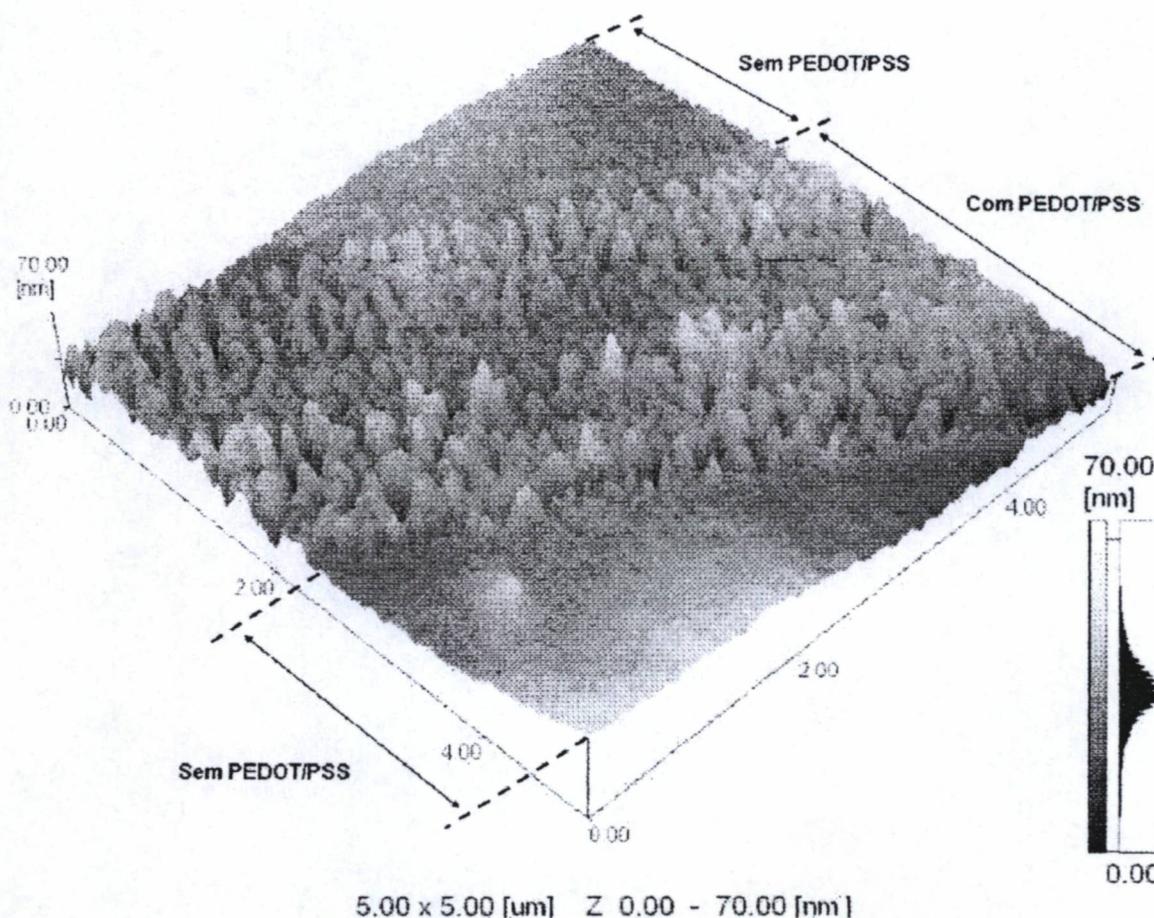


Figura 29 – Imagem por AFM de um filamento de PEDOT/PSS (região interna mais espessa) depositado pela impressora EPSON Stylus Color 640 sobre o poliacetileno

Como comentado no item 3.5, o substrato de poliacetileno teve que ser retirado das pesquisas na etapa final, devido a sua baixa aderência para as soluções otimizadas de PEDOT/PSS e G-PEDOT/PSS.

¹⁷ ΔZ : O microscópio de AFM, além de fornecer as dimensões da imagem nos eixos X e Y, fornece também uma idéia da variação das imperfeições superficiais (ΔZ) presentes na amostra em teste a partir de um referencial $Z=0$, até o ponto mais alto encontrado durante a varredura da amostra, Z_{max} .

A Figura 30 mostra uma imagem por AFM ($5.0 \times 5.0 \mu\text{m}$ e $\Delta Z = 542.61 \text{ nm}$) de um filme de PEDOT/PSS com 10 camadas depositadas sobre o substrato de poliéster.

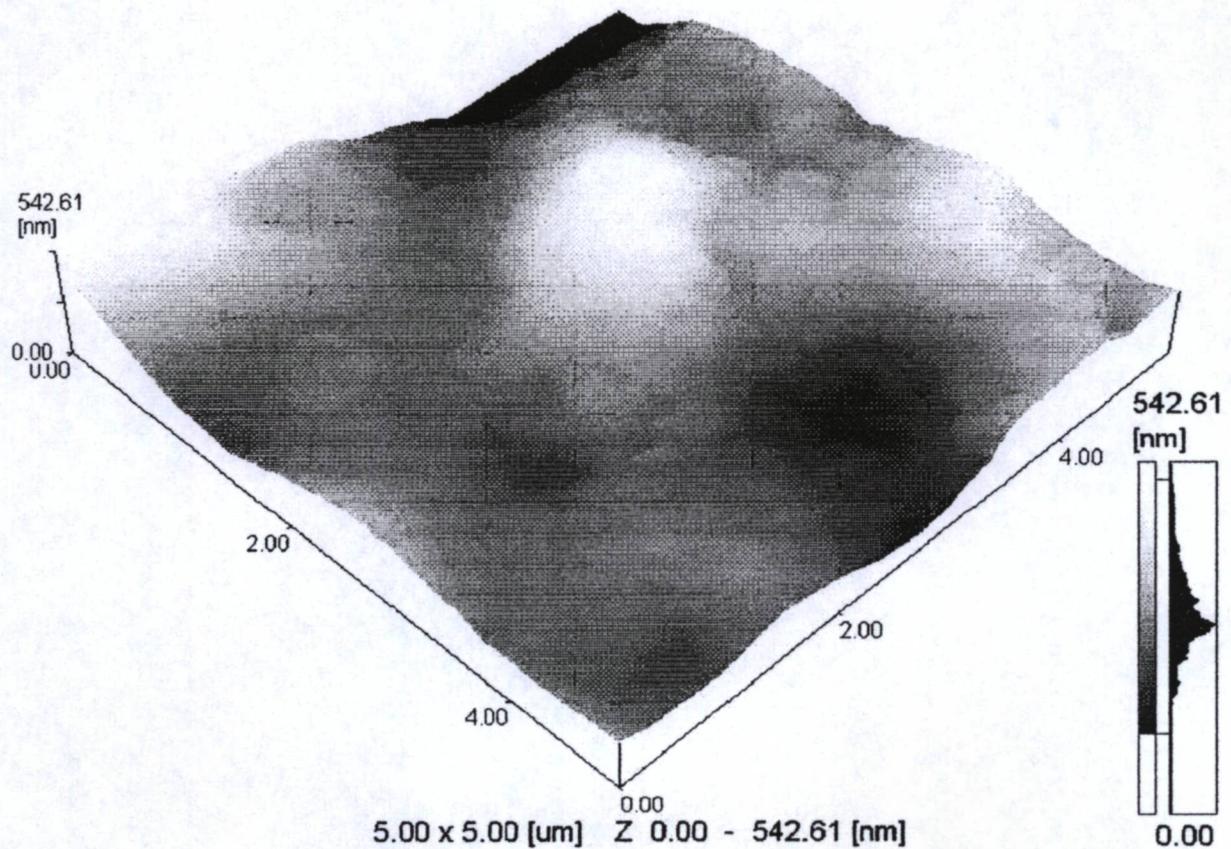


Figura 30 – Imagem por AFM de um filme de PEDOT/PSS depositado pela impressora EPSON Stylus C20SX sobre o poliéster

A Figura 31 mostra uma imagem por AFM ($5.0 \times 5.0 \mu\text{m}$ e $\Delta Z = 875.36 \text{ nm}$) de um filme de G-PEDOT/PSS com 10 camadas depositadas sobre o substrato de poliéster.

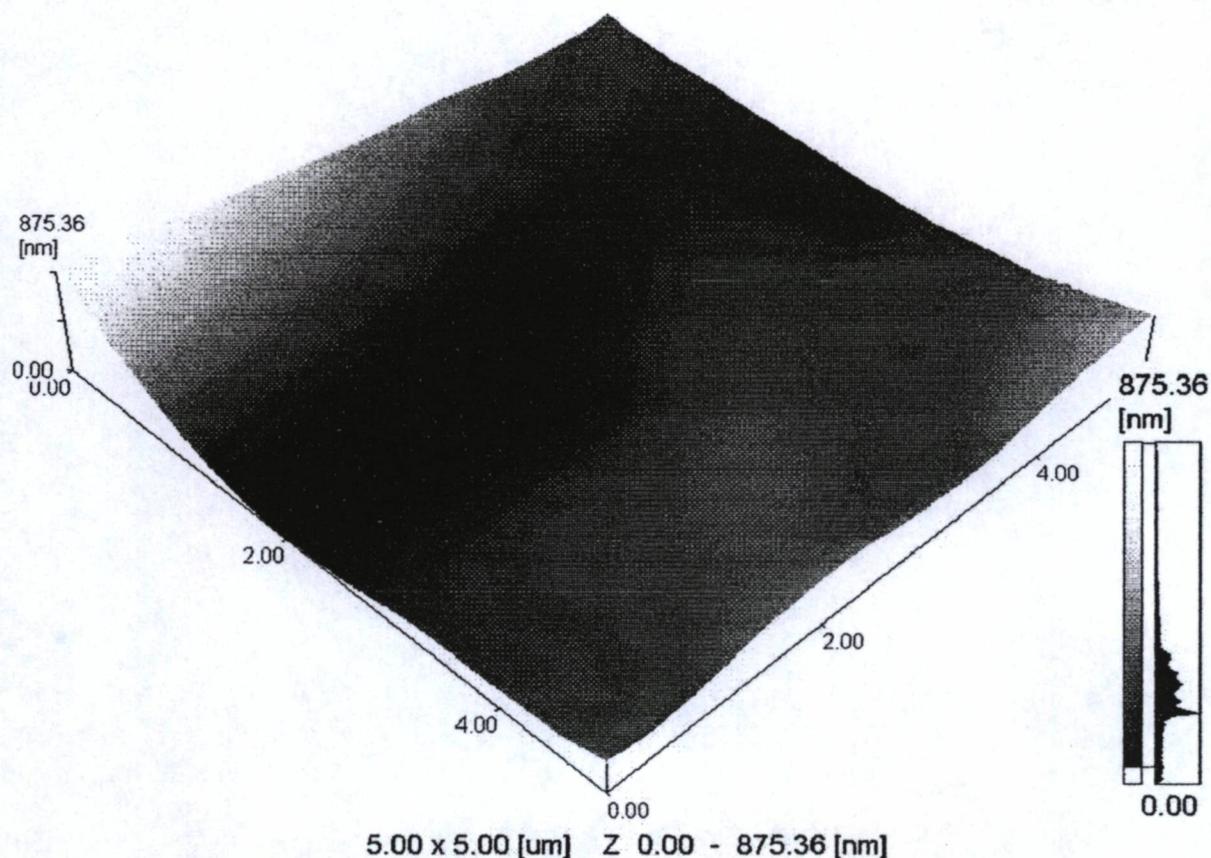


Figura 31 – Imagem por AFM de um filme de G-PEDOT/PSS depositado pela impressora EPSON Stylus C20SX sobre o substrato de poliéster

Devido a alta rugosidade dos filmes de polímero depositado no substrato de poliéster não é possível obter imagens por AFM de alta qualidade e nitidez, o que também dificulta a análise morfológica da solução de PEDOT/PSS com e sem glicerol utilizada para a deposição desses filmes. Porém, as Figuras 30 e 31 deixam evidentes a superfície morfológica altamente irregular dos filmes de polímero depositados, decorrentes das imperfeições desse tipo de substrato.

A Figura 32 mostra uma imagem por AFM ($2.0 \times 2.0 \mu\text{m}$ e $\Delta Z = 12.35 \text{ nm}$) de um filme de PEDOT/PSS com 10 camadas depositadas sobre o substrato de PET.

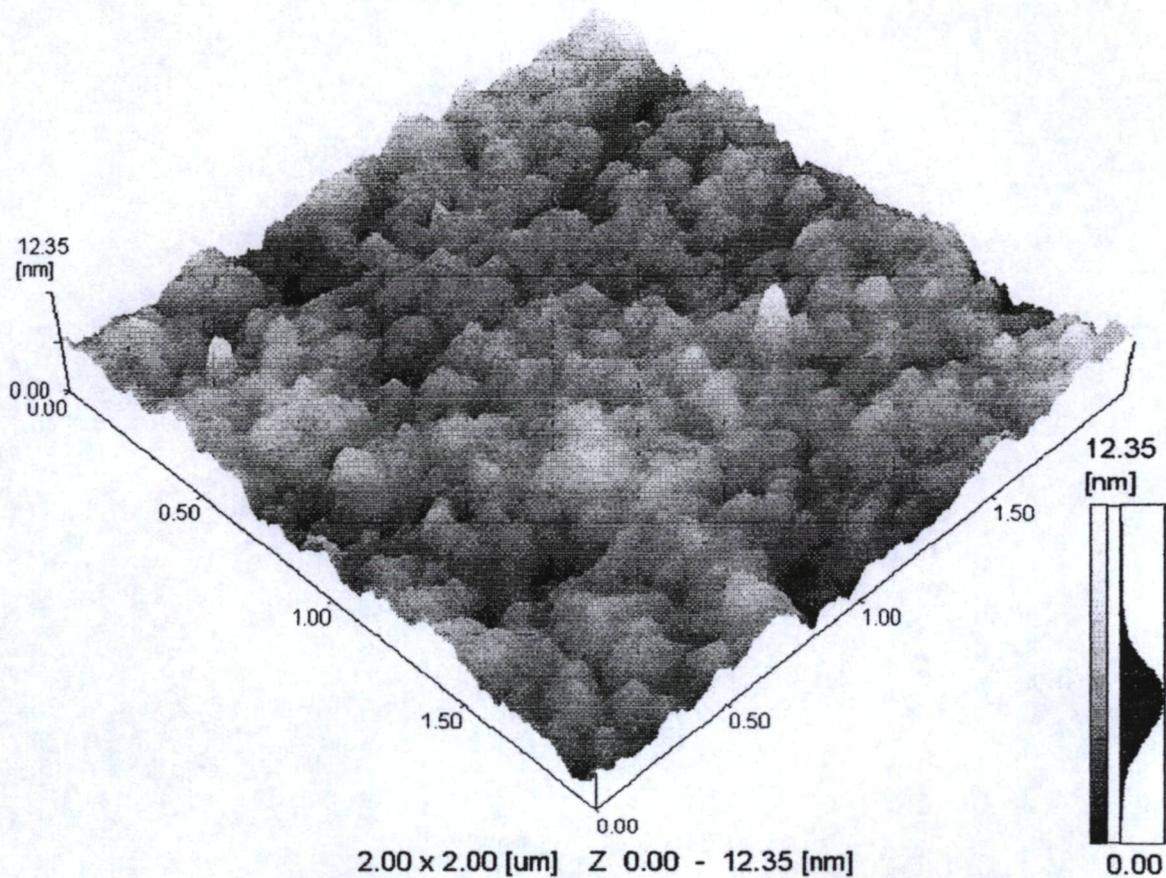


Figura 32 – Imagem por AFM de um filme de PEDOT/PSS depositado pela impressora EPSON Stylus C20SX sobre o PET

A Figura 33 mostra uma imagem por AFM ($2.43 \times 2.43 \mu\text{m}$ e $\Delta Z = 19.69 \text{ nm}$) de um filme de G-PEDOT/PSS com 10 camadas depositadas sobre o substrato de PET.

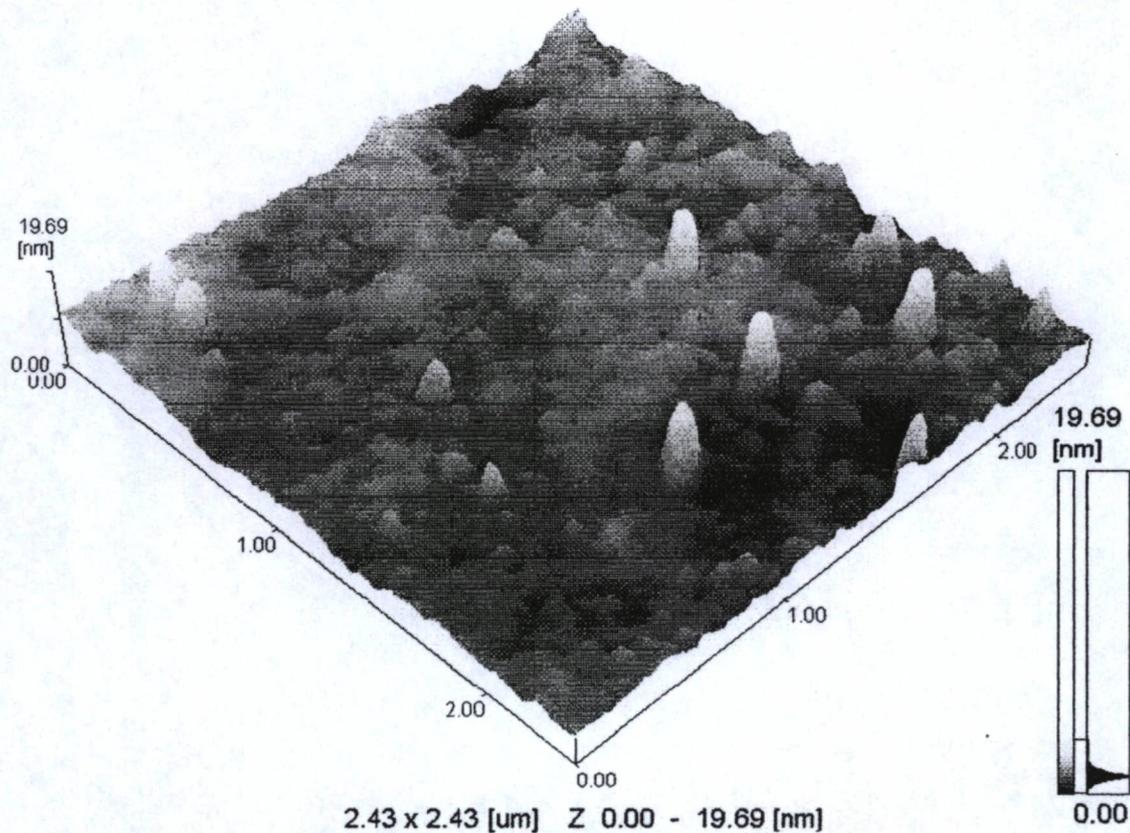


Figura 33 – Imagem por AFM de um filme de G-PEDOT/PSS depositado pela impressora EPSON Stylus C20SX sobre o PET

Comparando-se as imagens por AFM das Figuras 32 e 33, nota-se que a superfície morfológica em filmes de G-PEDOT/PSS é mais plana, com a exceção de algumas saliências na superfície, do que em filmes de PEDOT/PSS. Essas saliências dão a falsa impressão de que filmes de G-PEDOT/PSS são mais rugosos por ter um ΔZ maior que filmes de PEDOT/PSS. Entretanto, observa-se na Figura 33 um domínio muito maior de regiões de baixa rugosidade. Esse resultado demonstra que a partir do uso do G-PEDOT/PSS pode-se obter filmes de polímero menos rugosos.

4.3.4 ANÁLISE COMPARATIVA DOS FILMES EM RELAÇÃO AO SUBSTRATO

A presença de “vales” e “picos” devido a alta rugosidade, nos filmes de polímero depositados ao longo do substrato de poliéster (Figura 30 e 31), impede a obtenção de imagens nítidas por AFM sobre uma área superficial maior. Tal inconveniente não ocorre nos filmes de polímero depositados sobre o substrato de PET, por ser menos rugoso do que o poliéster (item 4.2). Contudo, imagens por AFM de uma grande área superficial tende a ocultar importantes informações a respeito da microestrutura do filme de polímero depositado.

No caso de imagens por AFM de pequenas dimensões, ou se obtém um “vale” ou um “pico” em filmes de polímero depositados sobre o substrato de poliéster, o que impossibilita uma análise mais detalhada da morfologia. Novamente, pelo fato do substrato de PET ser menos rugoso, imagens por AFM de pequenas dimensões também podem ser obtidas (Figuras 32 e 33).

Portanto, devido a essa grande diferença na rugosidade, não é possível realizar análises comparativas entre os filmes de polímero depositados no poliéster com aqueles depositados no PET.

4.4 MEDIDAS DA TENSÃO SUPERFICIAL DAS SOLUÇÕES

A força que existe na superfície de líquidos em repouso é denominada tensão superficial. Essa força é devida às fortes ligações intermoleculares e pode ser definida como a força por unidade de comprimento que duas camadas superficiais exercem uma sobre a outra.

Este efeito pode ser percebido com a ajuda do fenômeno de capilaridade, quando um líquido é colocado em um tubo capilar (tubo muito fino). Nesse cenário, as forças de atração entre as moléculas do líquido e do material do tubo podem ser maiores ou menores do que as forças de coesão interna do líquido. Como resultado desse efeito, ocorre a formação de uma concavidade ou uma convexidade na superfície do líquido, um fenômeno que apenas pode ser obtido devido ao efeito da tensão superficial nos líquidos [49].

A tensão superficial pode ser notada também na forma quase esférica de gotas de água que gotejam de uma torneira ou lançadas sobre uma parede. Essa tensão é ainda mais intensamente percebida em gotas de mercúrio colocadas sobre uma superfície. No caso de gotas de mercúrio, percebe-se que a tendência é a formação de pequenas esferas. Em outras palavras, quanto maior a tensão superficial do líquido, menor a sua molhabilidade¹⁸.

Por meio dessas observações, realizaram-se medidas da tensão superficial das amostras de água deionizada, glicerol, PEDOT/PSS sem diluição e de duas soluções diluídas de PEDOT/PSS e G-PEDOT/PSS. As duas soluções diluídas de polímero constituem as soluções otimizadas utilizadas na etapa final (item 3.3).

O equipamento utilizado para a realização das medidas foi um *KRÜSS Processor Tensiometer K12*. Este equipamento realiza automaticamente medidas de tensão superficial a partir do método de Du Noüy-ring (utilizado) ou pelo método de Wilhelmy-plate [50]. Para cada amostra de solução foram coletadas cinco medidas, a uma temperatura ambiente de 20.5 °C e retirado a média juntamente com o desvio médio, como mostrado na Tabela 8 abaixo:

Tabela 8 – Valores experimentais da tensão superficial das soluções em teste

ME DI DA	SOLUÇÕES				
	Água (mN/m)	Glicerol (mN/m)	PEDOT/PSS (mN/m)	PEDOT/PSS diluído (mN/m)	G-PEDOT/PSS diluído (mN/m)
1	65.8	53.3	71.1	71.0	66.8
2	66.0	52.0	71.0	71.3	66.8
3	67.0	51.9	71.0	70.0	66.8
4	66.3	52.0	71.0	70.1	66.7
5	66.7	52.1	71.1	70.1	66.7
Média ± DM	66.4 ± 0.4	52.3 ± 0.4	71.0 ± 0.1	70.5 ± 0.5	66.8 ± 0.1

¹⁸ **Molhabilidade:** ângulo de contato de uma pequena gota de um líquido sobre o plano horizontal da superfície de um substrato (capacidade de espalhamento sobre o substrato).

Os valores experimentais da tensão superficial da água e do glicerol foram respectivamente 8 e 16 % menores em comparação aos valores teóricos que constam na literatura [49]. Contudo foram compatíveis com outros resultados experimentais já realizados [51-52].

Nota-se pela Tabela 8 que a solução diluída de G-PEDOT/PSS apresenta uma tensão superficial menor em comparação a solução diluída de PEDOT/PSS, indicando que o glicerol atua como um composto surfactante¹⁹ na solução.

A redução na tensão superficial permite um espalhamento muito mais efetivo da solução de polímero ao longo do substrato, promovendo filmes mais contínuos, uniformes e a diminuição da rugosidade com o aumento do número de deposições. Um comportamento que foi verificado nas Tabelas 6 e 7 e nas Figuras 32 e 33.

4.5 ANÁLISES FINAIS

Durante a fase de medidas de resistência de filme foram observados, além do efeito do número de camadas depositadas, os valores muito próximos na resistência de filme entre as amostras de PEDOT/PSS depositados em substratos de poliéster e PET. No entanto, após o uso da solução de G-PEDOT/PSS, foi notada uma redução muito mais significativa na resistência de filme em amostras depositadas no substrato de poliéster. A Tabela 9 mostra um resumo desses resultados que também são apresentados de forma gráfica na Figura 34.

Tabela 9 – Resumo dos resultados das medidas de resistência de filme das soluções de polímero depositados sobre os substratos de poliéster e PET

SUBSTRATO	Solução de PEDOT/PSS		Solução de G-PEDOT/PSS	
	5 deposições	10 deposições	5 deposições	10 deposições
POLIÉSTER	(4.1 ± 0.1) MΩ/□	(1.8 ± 0.1) MΩ/□	(1.1 ± 0.1) MΩ/□	(13.4 ± 0.7) & (16.2 ± 0.7) kΩ/□
PET	(4.4 ± 0.1) MΩ/□	(1.8 ± 0.1) MΩ/□	(4.3 ± 0.2) MΩ/□	(618.5 ± 22.9) kΩ/□

¹⁹ **Composto surfactante:** substância capaz de reduzir a tensão superficial de um líquido na qual o composto é dissolvido.

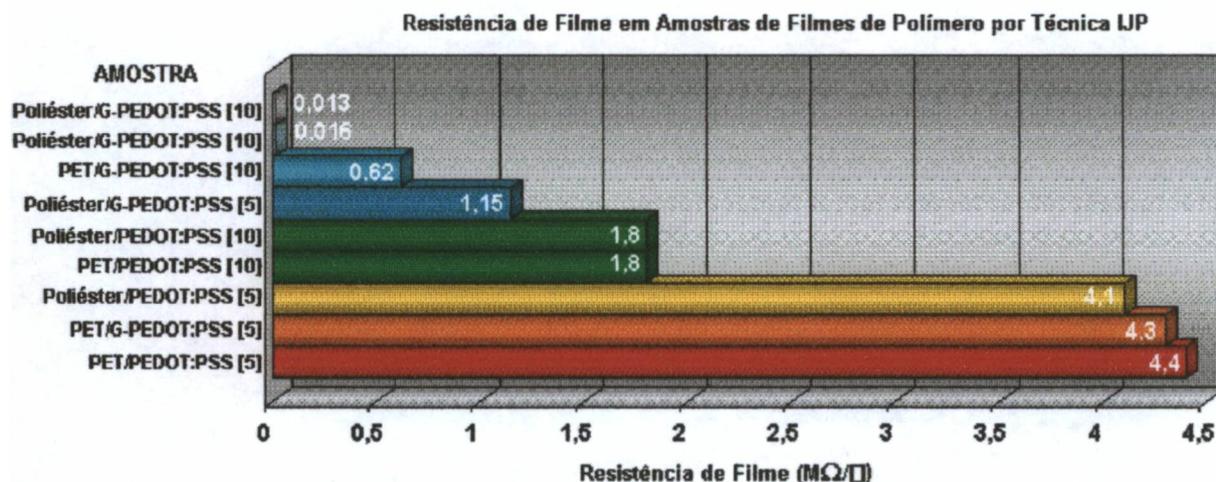


Figura 34 – Comparativo gráfico da resistência média de filme em amostras de filmes de PEDOT/PSS e G-PEDOT/PSS depositados nos substratos de poliéster e PET

Na concepção desses filmes de polímero (item 3.4), apenas com exceção do G-PEDOT/PSS depositado sobre substrato de poliéster, os demais passaram por um mesmo processo de tratamento térmico antes de serem submetidos à fase de caracterização. Os filmes de G-PEDOT/PSS sobre o poliéster foram submetidos a um tratamento térmico diferenciado por causa da presença de glicerol na superfície após a secagem camada por camada.

Segundo a literatura [53-55], os resultados obtidos por XPS²⁰ em filmes de PEDOT/PSS constata que esses filmes, quando submetidos a tratamento térmico, passam por uma forte redução de PSS em sua superfície. Isso ocorre provavelmente, devido a uma fragmentação do PSS, resultando numa perda dos grupos sulfonatos, presumidamente na forma de SO₃. Como resultado, há uma fração maior de PEDOT do que PSS na superfície do filme, conduzindo a um aumento na condutividade / redução da resistência de filme. Um comportamento esperado, uma vez que o PEDOT é um polímero transportador de cargas.

A diluição do PEDOT com PSS tem a função de tornar o polímero solúvel em água (item 2.4). Contudo, como mostra a Figura 35, uma quantidade maior de PSS

²⁰ XPS (Espectroscopia de fotoelétrons por raio X): técnica analítica na qual as informações a respeito da superfície de um material são obtidas pelo estudo do espectro dos fotoelétrons emitidos da superfície quanto o mesmo é bombardeado por fótons de raio X.

(material isolante) adicionado ao PEDOT, implica em uma menor condutividade do composto final PEDOT/PSS [24].

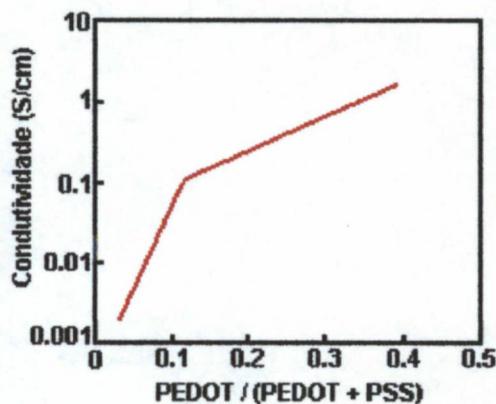


Figura 35 – Dependência da condutividade do (PEDOT + PSS) como função da fração de PEDOT [24].

Com a adição de um poli-álcool (glicerol ou sorbitol) na solução de PEDOT/PSS, a solução resultante promove uma melhor redistribuição da blenda²¹ de PEDOT/PSS, atuando como solvente para o PSS. O poli-álcool e parte do PSS diluído são retirados da superfície do filme no processo de tratamento térmico [53]. Portanto, há um aumento na fração de PEDOT em relação ao PSS na superfície do filme.

Como os filmes de PEDOT/PSS sobre os substratos de poliéster e PET passaram por um mesmo processo de tratamento térmico, ambos provavelmente obtiveram uma mesma taxa de evaporação de PSS na superfície. Acredita-se que isso possa ser um dos fatores que contribui para a resistência de filme em amostras de PEDOT/PSS seja indiferente em ambos os substratos.

Quando adiciona-se glicerol ao PEDOT/PSS [G-PEDOT/PSS], o filme resultante é menos rugoso como analisado nos itens 4.2 e 4.3, devido ao melhor espalhamento da solução de G-PEDOT/PSS. Isso também possibilita uma redução mais efetiva da resistência de filme para um mesmo substrato. Com respeito a baixa resistência de filmes das amostras de G-PEDOT/PSS no substrato de poliéster em comparação ao PET, tal efeito pode ocorrer devido ao processo de tratamento térmico.

²¹ **Blenda:** termo usado em química para descrever uma mistura de materiais de diferentes origens e que juntos compõe uma nova substância.

Inicialmente, os filmes de G-PEDOT/PSS no substrato de poliéster foram submetidos ao mesmo processo de secagem dos filmes de PEDOT/PSS, contudo notou-se ainda a presença de glicerol na superfície dos filmes. Os filmes tiveram que ser colocados novamente na estufa a 50 °C até a sua secagem completa. Acredita-se que esse procedimento favoreceu uma eliminação mais efetiva do glicerol, levando consigo uma grande parte do PSS diluído sobre a superfície do filme. Esse é um dos fatores que pode justificar a menor resistência de filme nas amostras de G-PEDOT/PSS depositadas sobre o poliéster em relação ao PET.

Outro fator provável pode ser a presença da película gelatinosa sobre a superfície do PET para a retenção da tinta no processo de impressão. Talvez haja uma reação química entre a película gelatinosa e o G-PEDOT/PSS, provocando uma redução da eficiência da solução de polímero sobre o substrato de PET.

CAPÍTULO 5

CONSIDERAÇÕES FINAIS & CONCLUSÕES

No capítulo 4, toda uma análise dos filmes de polímeros depositados por técnica IJP foi realizada por meio dos resultados obtidos por diferentes recursos (resistência de filme, rugosidade, imagens por AFM e tensão superficial). Após o término do capítulo 4, em conjunto com a finalização das análises dos resultados, o trabalho encaminha-se para o seu desfecho.

Considerações finais, conclusões, trabalhos futuros e uma listagem dos trabalhos apresentados à comunidade científica, todos frutos desse trabalho, serão apresentados neste último capítulo.

5.1 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Desde sua descoberta acidental na década de 70 e graças ao trabalho multidisciplinar entre engenheiros, físicos e químicos, a eletrônica orgânica vem passando por um rápido desenvolvimento. Essa tecnologia está deixando de ser meramente um tema de estudo científico e migrando dos centros de pesquisa em direção ao mercado como um produto potencial. Quando se observa essa rápida evolução, há uma motivação maior na realização de pesquisas nessa área.

A simples idéia de realizar a troca dos cartuchos de tinta comum por cartuchos com o polímero condutor PEDOT/PSS, para a deposição de filmes por técnica IJP, foi um tema a ser questionado devido aos entupimentos constantes da cabeça de impressão da impressora EPSON Stylus Color 640, que estava sendo utilizada na etapa inicial. A cada nova tentativa de reduzir a viscosidade da solução de PEDOT/PSS, a impressora era submetida a um excessivo processo de limpeza manual, como forma de desobstruir os minúsculos bicos. Conseqüentemente, a impressora teve um tempo de

vida muito curto e com poucos resultados expressivos, colocando em dúvida a viabilidade da técnica IJP com impressoras comerciais.

No entanto, a impressora EPSON Stylus Color 640 foi uma ferramenta fundamental na elaboração de uma grande parcela da metodologia experimental apresentada no Capítulo 3. Além disso, a mesma mostrou a importância da viscosidade da tinta condutora na vida útil de uma impressora e na deposição dos filmes condutores de polímero.

A ausência de uma solução otimizada de PEDOT/PSS que não causasse danos à cabeça de impressão foi a questão principal que impedia a continuidade do trabalho em direção a etapa final. O reinício das pesquisas apenas foi possível com a cooperação de um grupo de pesquisa, autores de dois artigos recentes a respeito da técnica IJP [28-29]. Apesar de todo o sigilo e a preservação do capital intelectual, os autores se propuseram a ajudar nas questões a respeito da solução otimizada de PEDOT/PSS e a limpeza manual da cabeça de impressão.

Os problemas de entupimento não ocorreram na etapa final, uma vez que foi utilizada a solução otimizada de PEDOT/PSS. Os filmes condutores foram depositados sem nenhuma dificuldade sobre os substratos plásticos. A possibilidade de obter filmes condutores com uma maior condutividade conduziu a elaboração de uma solução modificada de PEDOT/PSS com glicerol [G-PEDOT/PSS].

Com o fim dos problemas de entupimento, o processo de remoção e limpeza manual da cabeça foi estabelecido como obrigatória no final de cada experimento, última etapa do procedimento experimental presente no Capítulo 3.

No decorrer do Capítulo 4, resultados preliminares mostraram o poliéster como o substrato que proporciona um filme de PEDOT/PSS com uma menor resistência de filme em relação a outros substratos plásticos utilizados. Porém, naquele momento não se poderia afirmar se realmente o substrato de poliéster seria o ideal para a deposição de filmes condutores de polímero, em vista de que, numa primeira etapa, os filmes foram impressos sem nenhuma metodologia de concepção das mesmas.

Na etapa final, o substrato de poliacetileno foi retirado das pesquisas devido a sua baixa aderência para a solução mais diluída de PEDOT/PSS em comparação aos

de poliéster e de PET. Foi verificado que filmes de PEDOT/PSS depositados em ambos os substratos apresentaram uma diferença pouco significativa na resistência de filme. Por outro lado, os filmes de G-PEDOT/PSS apresentaram uma resistência de filme menor do que filmes de PEDOT/PSS como constatado na literatura [12,39-40]. Contudo, esse efeito foi mais pronunciado no substrato de poliéster do que no PET. Tais resultados indicavam o substrato de poliéster como um forte candidato para ser utilizado no desenvolvimento de dispositivos eletrônicos orgânicos.

Como forma de compreender quais as razões que estavam levando o substrato de poliéster a ser tão superior ao PET para a deposição de filmes condutores orgânicos, foram realizadas análises auxiliares. A primeira foi à realização de medidas da rugosidade média dos filmes depositados sobre ambos os substratos. Os resultados mostraram uma redução das imperfeições superficiais dos filmes com o aumento no número de deposições e um espalhamento mais efetivo com a solução de G-PEDOT/PSS. As medidas também revelaram a alta rugosidade do substrato de poliéster em comparação ao PET.

A alta rugosidade do substrato de poliéster dificultou a obtenção de imagens nítidas por AFM para análise morfológica dos filmes de PEDOT/PSS e G-PEDOT/PSS. Mas foi verificado por essas imagens, uma superfície muito irregular do substrato de poliéster. No caso das imagens por AFM dos filmes depositados sobre o substrato de PET, foi observado que a solução de G-PEDOT/PSS promove um filme mais liso do que o PEDOT/PSS. Porém, análises comparativas entre filmes de polímero depositados no poliéster com aqueles no PET não puderam ser realizadas por causa da grande diferença na rugosidade.

A formação de filmes com uma rugosidade menor quando se utiliza à solução de G-PEDOT/PSS foi comprovada após a análise da tensão superficial das soluções diluídas de PEDOT/PSS e G-PEDOT/PSS. Os resultados revelaram uma tensão superficial menor na solução de G-PEDOT/PSS, indicando que o glicerol age como um composto redutor da tensão superficial do PEDOT/PSS. Essa redução na tensão superficial se traduz num espalhamento mais efetivo da solução ao longo do substrato para a formação de filmes mais contínuos, uniformes e uma redução da rugosidade.

A pouca diferença na resistência de filme em amostras de PEDOT/PSS nos substratos de PET e poliéster pode ser entre outros fatores, devido possivelmente à mesma taxa de evaporação de PSS durante o processo de tratamento térmico. Foi constatada na literatura [53-55] que a perda de PSS por aquecimento promove uma maior fração de PEDOT na superfície, aumentando a condutividade de filme.

Efeito semelhante pode ocorrer em filmes de G-PEDOT/PSS para ambos os substratos, entretanto, para as amostras depositadas sobre o poliéster, o procedimento de tratamento térmico é mais prolongado para se obter uma completa evaporação do glicerol. Acredita-se que esse tempo maior de secagem por aquecimento proporciona uma remoção mais efetiva de PSS na superfície. Esse processo térmico diferenciado pode ser um dos fatores que conduz a filmes de G-PEDOT/PSS com resistências de filme muito inferiores no substrato de poliéster do que no PET. Outro fator pode ser a presença da película gelatinosa sobre o PET. Essa película pode provocar uma reação química com a solução de G-PEDOT/PSS, reduzindo a sua eficiência.

Portanto, há três variáveis que atuam juntas para a modificação das propriedades elétricas de filmes depositados pela tecnologia de impressão a jato de tinta:

- **Número de camadas de polímero depositadas;**
- **Solução de polímero condutor;**
- **Substrato plástico.**

5.2 CONCLUSÕES

O grande mérito desse trabalho talvez não esteja relacionado à caracterização dos filmes condutores orgânicos depositados por tecnologia de impressão a jato de tinta, mas na demonstração prática da possibilidade de utilização de uma impressora comercial para a deposição desses filmes.

A escassez de informações da técnica IJP voltada para uma impressora comercial utilizada na eletrônica orgânica foi um fator que dificultou as pesquisas e a prova de sua viabilidade. Vários problemas ocorreram durante os trabalhos que se seguiam. Mas a dedicação e a persistência foram pontos chaves para que progressivamente cada problema fosse resolvido da melhor maneira possível para que se atingisse o objetivo.

A fase de caracterização surge apenas como consequência da etapa principal, onde se concentra a grande contribuição desse trabalho: demonstrar a viabilidade da elaboração de filmes condutores orgânicos por técnica IJP utilizando uma impressora comercial em conjunto com uma metodologia experimental que objetiva evitar danos à impressora.

5.2 CONCLUSÕES

O grande mérito desse trabalho talvez não esteja relacionado à caracterização dos filmes condutores orgânicos depositados por tecnologia de impressão a jato de tinta, mas na demonstração prática da possibilidade de utilização de uma impressora comercial para a deposição desses filmes.

A escassez de informações da técnica IJP voltada para uma impressora comercial utilizada na eletrônica orgânica foi um fator que dificultou as pesquisas e a prova de sua viabilidade. Vários problemas ocorreram durante os trabalhos que se seguiam. Mas a dedicação e a persistência foram pontos chaves para que progressivamente cada problema fosse resolvido da melhor maneira possível para que se atingisse o objetivo.

A fase de caracterização surge apenas como consequência da etapa principal, onde se concentra a grande contribuição desse trabalho: demonstrar a viabilidade da elaboração de filmes condutores orgânicos por técnica IJP utilizando uma impressora comercial em conjunto com uma metodologia experimental que objetiva evitar danos à impressora.

5.3 TRABALHOS FUTUROS

Uma vez que se tem o conhecimento e o domínio da técnica IJP na deposição de filmes condutores orgânicos, tais filmes sobre substratos flexíveis poderão ser utilizados no desenvolvimento de diversos dispositivos eletrônicos orgânicos. Por exemplo:

- Camada injetora de buracos em OLEDs para aumento da eficiência luminosa desses dispositivos [27];
- Eletrodo orgânico para terminais de fonte, dreno e porta em OTFTs [22-24];
- Concepção de resistores e capacitores para que juntos constituam um filtro RC orgânico [28-29];
- Filamentos de alta e média resistência de filme para serem possivelmente aplicados em pequenas ponteiras de campo elétrico [56-57].

Contudo, alguns trabalhos na área de filmes condutores por técnica IJP são ainda importantes, principalmente no que diz respeito o efeito do substrato plástico utilizado para a deposição dos filmes:

- Verificar outros fatores que poderiam ter conduzido a valores de resistência de filme praticamente idênticas nos substratos de poliéster e PET para a solução de PEDOT/PSS, além do efeito tratamento térmico;
- Estudo mais detalhado das possíveis causas da superioridade do substrato de poliéster em relação ao PET para a solução de G-PEDOT/PSS, além do efeito do tratamento térmico;
- Observar o comportamento da resistência de filme em ambos os substratos com o aumento gradativo do número de deposições da solução de polímero para a elaboração de uma curva resistência de filme x número de deposições;
- Realizar medidas da espessura do filme depositado, durante a elaboração da curva resistência de filme x número de deposição, para observar a resistividade do PEDOT/PSS com e sem glicerol.

5.4 TRABALHOS SUBMETIDOS A EVENTOS E CONGRESSOS

- [1] A.Y. NATORI, C.D. CANESTRARO, L.S. ROMAN AND A.M. CESCHIN **“Modification of Electrical Resistance of Ink Jet Printed Organic Conducting Films by Changing of the Plastic Substrate”**, submitted to Materials Science and Engineering B.
- [2] A.Y. NATORI, C.D. CANESTRARO, L.S. ROMAN AND A.M. CESCHIN **“Effect of Plastic Substrate on the Sheet Resistance and Morphology in Ink Jet Printed Polymer Conducting Films”**, II Encontro da SBPMat Brazilian MRS meeting, 2003 (October), Rio de Janeiro - RJ / Brazil.
- [3] A.Y. NATORI, A.M.F. FRASSON AND A.M. CESCHIN, **“Organic Conducting Films Fabricated with Ink Jet Printing Technology and Possible Application in Electric-Field Probes”**, International Microwave and Optoelectronic Congress (IMOC), 2003 (September), Foz do Iguaçu - PR / Brazil.
- [4] A.Y. NATORI, L.S. ROMAN AND A.M. CESCHIN, **“Influence of Plastic Substrate on Polymer Conducting Films Fabricated by Ink Jet Printing Technology”**, International Technical Symposium on Packaging Assembling and Testing IMAPS Brazil, 2003 (August) - Campinas - SP / Brazil.
- [5] A.Y. NATORI AND A.M. CESCHIN, **“Trilhas Poliméricas Condutoras Depositadas Sobre Substratos Plásticos pela Técnica de Impressão a Jato de Tinta”**, XXVI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2003 (Maio) - Caxambu - MG / Brasil.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] C.K. Chiang, C.R. Fincher, Y.W. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E.J. Louis and A.G. MacDiarmid “*Electrical conductivity in doped polyacetylene*”, Physical Review Letters, 1977, Vol. 39 (October), pp. 1098-1101.
- [2] P. Yam, “*Plastics get wired*” Scientific American: Special Issue Solid-State, 1997, Vol. 08, pp. 90-96.
- [3] J.M. Shaw and P.F. Seider, “*Organic electronics: Introduction*”, IBM Journal of Research and Development, 2001, Vol. 45, N° 01, pp. 03-09.
- [4] D. Sweatman, “*Organic devices: A review*”, Microelectronic Engineering Research Conference 2001.
- [5] “*O Plástico que conduz eletricidade*”, Informativo CRQ-IV, Novembro-Dezembro 2001, pp. 08.
- [6] C.W Tang and S.A. VanSlyke, “*Organic electroluminescent diodes*”, Applied Physics Letters, Vol. 51, N° 12, 1987, pp. 913-915.
- [7] H. Koezuka, A. Tsumura and T. Ando, “*Field-effect transistor with polythiophene thin film*”, Synthetic Metals 18, 1987, pp. 699-704.
- [8] C.D. Dimitrakopoulos and D.J. Mascaró, “*Organic thin film transistor: A review of recent advances*”, IBM Journal of Research and Development, Vol. 45, N° 1, 2001, pp. 11-26.
- [9] Y.Lin, D.J. Gundlach, S.F. Nelson and T.N. Jackson, “*Pentacene-based organic thin-film transistors*”, IEEE Transactions on Electron Devices, Vol. 44, N° 8, 1997, pp. 1325-1331.
- [10] Ch. Pannemann, T. Dikmann and U. Hilleringmann, “*Nanometer scale organic thin film transistor with Pentacene*”, Microelectronic Engineering 67-68, 2003, pp. 845-852.
- [11] J. Wang, G.Yu, G. Srdanov and A.J. Heeger, “*Color characterization of large area polymer image sensors*”, Organic Electronics 1, 2000, pp. 33-40.
- [12] F. Zhang, M. Johansson, M.R. Anderson, J.C. Hummelen and O. Inganäs, “*Polymer photovoltaic cells with conducting polymer anodes*”, Advanced Materials, 2002, Vol. 14, N° 9, pp. 662-665.

- [13] M. Leadbeater, "*Polymers shine the light*", Spie's oe magazine, 2002 (June), pp. 14-17.
- [14] S.K. Moore, "*Just one word – Plastics*", IEEE Spectrum, 2002 (September), pp. 55-59.
- [15] S. Forrest, P. Burrows and M. Thompson, "*The dawn of organic electronics*", IEEE Spectrum, 2000 (August), pp. 29-34.
- [16] G.L.T. Chiu and J.M. Shaw, "*Optical lithography: Introduction*", IBM Journal of Research and Development, Vol. 41, 1997, pp. 3-6.
- [17] T.C. Jones, "*Dip coating*" Metal Finishing, Vol. 98, 2000, pp. 172-174.
- [18] G. Liang, T. Cui and K. Varahramyan, "*Electrical characteristics of diodes fabricated with organic semiconductors*", Microelectronic Engineering 65, 2003, pp. 279-284.
- [19] S. Roy and A.J. Pal, "*Sequentially adsorbed layer-by-layer self assembled films: light emitting devices based on evans blue*", Materials Science & Engineering C 18, 2001, pp. 65-70.
- [20] Z. Bao, Y. Feng, A. Dodabalapur, V.R. Raju and A.J. Lovinger, "*High-performance plastic transistor fabricated by printing techniques*", Chemical Materials, Vol. 9, 1997, pp. 1299-1301.
- [21] S.K. Park, Y.H. Kim, J.I. Han, D.G. Moon and W.K. Kim, "*High-performance polymer TFTs on a plastic substrate*", IEEE Transactions on Electron Devices, Vol. 49, N° 11, 2002, pp.2008-2015.
- [22] T. Kawase, H. Sirringhaus, R.H. Friend and T. Shimoda, "*All-polymer thin film transistor fabricated by high-resolution ink jet printing*", IEEE International Electron Devices Meeting, 10-13 December, 2000.
- [23] H. Sirringhaus, T. Kawase, R.H. Friend, T. Shimoda, M. Inbasekaran, W.Wu and E.P. Woo, "*High-resolution inkjet printing of all-polymer transistor circuits*", Science, 2000 (December), pp. 2123-2126.
- [24] T. Kawase, H. Sirringhaus, R.H. Friend and T. Shimoda, "*Inkjet printed via-hole interconnections and resistors for all-polymer transistor circuits*", Advanced Materials, 2001, Vol. 13, N° 21, pp. 1601-1605.

- [25] D.J. Hayes, M.E. Grove and W.R. Cox, “*Development and application by ink-jet printing of advanced packaging materials*”, International Symposium on Advance Packaging Materials, 1999, pp. 88-93.
- [26] S.P. Speakman, G.G. Rozenberg, K.J. Clay, W.I. Milne, A. Ille, I.A. Gardner, E. Bresler and J.H.G. Steinke, “*High performance organic semiconducting thin films: Ink jet printed polythiophene [rr-P3HT]*”, Organic Electronics 2, 2001, pp. 65-73.
- [27] T.R. Hebner, C.C. Wu, D. Marcy, M.H. Lu and J.C. Sturm, “*Ink-jet printing of doped polymers for organic light emitting devices*”, Applied Physics Letters, 1998, Vol. 72, N° 05, pp. 519-521.
- [28] B. Chen, T. Cui, Y. Liu and K. Varahramyan, “*All-polymer RC filter circuits fabricated with inkjet technology*”, Solid-State Electronics 47, 2003, pp. 841-847.
- [29] Y. Liu, T. Cui and K. Varahramyan, “*All-polymer capacitor fabricated with inkjet printing technique*”, Solid-State Electronics 47, 2003, pp.1543-1548.
- [30] R.H. Friend, J. Burroughes and T. Shimoda, “*Polymer diodes*”, Physics World 12, N° 06, 1999, 35-40.
- [31] “*Inkjet printer – Technical brief*”, EPSON Corporation, 2001.
- [32] J.P.Baker, D.A. Johnson, V.Joshi and S.J. Nigro, “*Design and development of color thermal inkjet printer cartridge*”, Hewlett Packard Journal, Vol. 39, N° 04, 1988, pp. 6-15.
- [33] S. Kamisuki, T. Hagata, C. Tezuka, Y. Nose, M. Fujii and M. Atobe, “*A low power, small, electrostatically driven commercial inkjet head*”, 11th Annual International Conference on MEMS, 1998, pp. 63-68.
- [34] “*The PC guide technology*”, <<http://www.pctechguide.com/13inkjets.htm>>, acesso: 30-05-2003.
- [35] “*EPSON Stylus Color 640 – Setup & daily use*”, EPSON Corporation, 1998.
- [36] “*EPSON Stylus C40UX/C20UX/C20SX – User’s Guide*”, EPSON Corporation, 2001.
- [37] F. Louweruki, L. Groenendaal, J. Dhaen, J. Manca, J.V. Luppen, E. Verdonck and L. Leenders, “*PEDOT/PSS: synthesis, characterization, properties and applications*”, Synthetic Metals 135, 2003, pp. 115-117.

- [38] J.Y. Kim, J.H. Jung, D.E. Lee and J. Joo, “*Enhancement of electrical conductivity of poly(3,4-ethylene dioxithiophene)/poly(4-styrene sulfonate) by changing of solvents*”, *Synthetic Metals* 126, 2002, pp. 311-316.
- [39] W.H. Kim, A.J. Mäkinen, N. Nikolov, R. Shashidhar, H. Kim and Z.H. Kafafi, “*Molecular organic light-emitting diodes using highly conducting polymers as anode*”, *Applied Physics Letters*, Vol. 80, N° 20, 2002, pp. 3844-3846.
- [40] M.K. Fung, S.L. Lai, S.W. Tong, M.Y. Chan, C.S. Lee, W.W. Wu, M. Inbasekaran and J.J. O’Brien, “*Anode modification of polyfluorene-based polymer light-emitting devices*”, *Applied Physics Letters*, Vol. 81, N° 08, 2002, pp. 1497-1499.
- [41] M.E. Leyva, G.M.O. Barra e B.G. Soares, “*Obtenção “in situ” de misturas condutoras da eletricidade a base de polianilina*”, *Revista Matéria*, Vol. 06, N° 02, 2002.
- [42] “*EPSON product information sheet – T007201 Black*”, EPSON Corporation, 2001.
- [43] “*EPSON product information sheet – T008201 Color*”, EPSON Corporation, 2001.
- [44] “*EPSON Stylus Color 400/640 Service Manual*”, EPSON Corporation, 1998, pp.01-27.
- [45] K.F. Teng and R.W. Vest, “*A microprocessor-controlled ink jet printing system for electronic circuits*”, *IEEE Transactions on Industrial Electronic*, Vol. 35, N° 3, 1998, pp. 407-412.
- [46] D.T. Whitehouse, “*Handbook of Surface Metrology*”, Institute of Physics Publishing, 1994.
- [47] M. Granström, “*Macromolecular Microstructures – Electronic and Optical Properties from Chains to Blends*”, Linköping University, Sweden, 1996, pp. 39-47.
- [48] K. Takeuchi, “*Development of Shimadzu Nanotechnology*”, SHIMADZU Corporation, 2001, pp. 11-14.
- [49] Fox & MacDonal, “*Introdução à mecânica dos fluidos*”, 5° Edição, LTC, Rio de Janeiro, 2001, pp. 10-25, 455.

- [50] “*Processor Tensiometer K12 / User manual*”, KRÜSS, Hamburg, 1994, pp. 66-73.
- [51] “*Surface tension by the pull-out method with PC interface*”, Laboratory Experiments, PHYWE SYSTEME GMBH, Göttingen, Germany, pp.1-3.
- [52] “*Surface tension by the ring method*”, Laboratory Experiments, PHYWE SYSTEME GMBH, Göttingen, Germany, pp.1-3.
- [53] G. Greczynski, Th. Kugler and W.R. Salaneck, “*Characterization of the PEDOT/PSS system by means of X-ray and ultraviolet photoelectron spectroscopy*” *Thin Solid Films* 354, 1999, pp. 129-135.
- [54] G. Greczynski , Th. Kugler , M. Keil , W. Osikowicz , M. Fahlman and W.R. Salaneck, “*Photoelectron spectroscopy of thin films of PEDOT–PSS conjugated polymer blend: a mini-review and some new results*”, *Journal Electron Spectroscopy* 121, 2001, pp.1-17.
- [55] S.K.M. Jönsson, J. Birgerson, X. Crispin, G. Greczynki, W. Osikowicz, A.W. Denier Van der Gon, W.R. Salaneck and M. Fahlman, “*The effects of solvents on the morphology and sheet resistance in PEDOT/PSS films*”, *Synthetic Metals* 139, 2003, pp. 1-10.
- [56] A.Y.Natori, L.S.Roman and A.M.Ceschin, “*Influence of Plastic Substrate on Polymer Conducting Films Fabricated by Ink Jet Printing Technology*”, *International Technical Symposium on Packaging Assembling and Testing IMAPS Brazil 2003*, pp. 55-58.
- [57] A.Y.Natori, A.M.F. Frasson and A.M.Ceschin, “*Organic Conducting Films Fabricated with Ink Jet Printing Technology and Possible Application in Electric-Field Probes*”, *International Microwave and Optoelectronic Congress (IMOC) 2003*, pp. 345-347.

APÊNDICES

APÊNDICE A:

CÁLCULO DA RESISTÊNCIA DE FILME POR MÉTODO QUATRO PONTAS

No método de quatro pontas para medida de resistência de filme, a amostra em teste é submetida a quatro eletrodos como ilustrado na Figura 1:

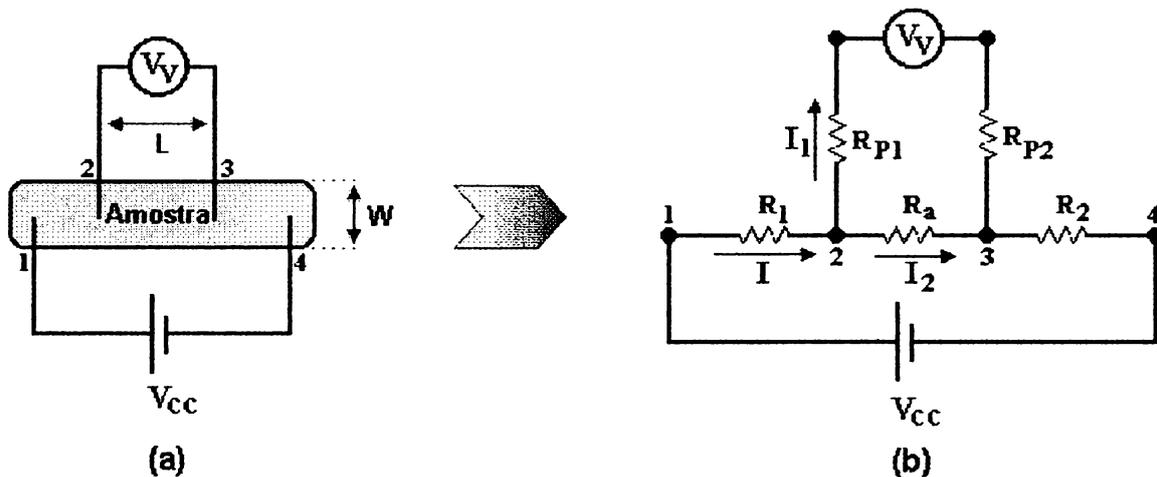


Figura 1 – (a) Esquema elétrico para medida de resistência de filme por quatro pontas, (b) variáveis presentes no processo de medida de resistência de filme por quatro pontas

Onde:

- V_{CC} : fonte de alimentação;
- V_V : tensão registrada no voltímetro;
- I : corrente fornecida pela fonte;
- I_1 : corrente através do voltímetro;
- I_2 : corrente através de R_a ;
- R_a : resistência da amostra;
- R_1 : resistência de contato para a ponta 1;
- R_2 : resistência de contato para a ponta 4;
- R_{P1} : resistência de contato para a ponta 2;
- R_{P2} : resistência de contato para a ponta 3.

Resistência da amostra:

A queda de tensão entre os eletrodos 2 e 3 é dado por:

$$V_2 - V_3 = R_a(I - I_1) = R_{p1}I_1 + V_v + R_{p2}I_1 \quad (1)$$

Sabe-se que a resistência de um voltímetro: $R_v \approx \infty \Leftrightarrow I_1 \approx 0$.

Portanto:

$$V_2 - V_3 = V_v = R_a I \quad (2)$$

$$R_a = \frac{V_v}{I} \quad (3)$$

Observa-se a partir da equação 3 que a resistência da amostra aproximadamente depende apenas da tensão registrada no voltímetro e da corrente fornecida pela fonte, sem sofrer qualquer influência dos eletrodos de contato para a inserção do voltímetro.

Resistência de Filme:

Por definição a resistividade é dada pela seguinte equação:

$$\rho = R \frac{A}{L} \rightarrow \rho = \frac{V}{I} \frac{W \cdot e}{L} \quad (4)$$

Onde:

- e : espessura do filme;
- L : comprimento do filme;
- W : largura do filme.

Quando não se conhece a espessura do filme, define-se a resistência de filme ou resistência superficial:

$$R_{sq} = \frac{\rho}{e} \rightarrow R_{sq} = R \frac{W}{L} \rightarrow R_{sq} = \frac{W}{L} \frac{V}{I} \quad (5)$$

A unidade para a resistência de filme ou resistência superficial é “ohm por quadrado” simbolicamente representado por Ω/\square . Isto pode ser afirmado devido a razão inversa entre a largura W e o comprimento L do filme depositado na Equação 5 é equivalente a dividir a área do filme em quadrados de lado W ao longo do comprimento L .

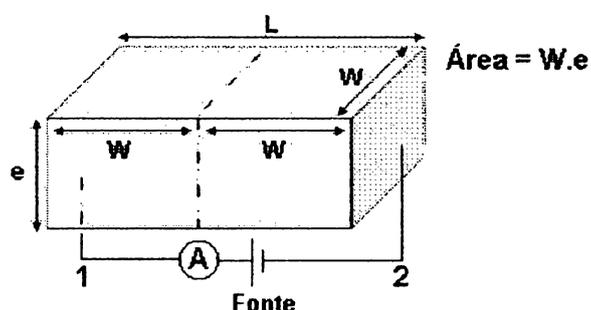


Figura 2 – Esquema de um filme condutor de comprimento L , largura W e espessura e

Por exemplo, na Figura 2 onde $L = 2W$, a área superficial do filme é 2 quadrados. Assim, se a resistência entre os pontos 1 e 2 for igual a 100Ω , pode-se dizer que a resistência de filme equivale a $100 \Omega/2\square$ ou $50 \Omega/\square$.

BIBLIOGRAFIA CONSULTADA:

G.M. Girotto & I.A. Santos, “*Medidas de Resistividade Elétrica DC em Sólidos*”, Química Nova, Vol. 25, N° 4, 2002, pp. 639-647.

APÊNDICE B:

HOPPING – TUNELAMENTO TERMIMICAMENTE ASSISTIDO POR FÔNONS

Em metais e semicondutores inorgânicos, o transporte de portadores de carga ocorre em estados deslocalizados. Este é limitado pelo espalhamento dos portadores, principalmente em fônons que termicamente induzem deformações na rede cristalina. Tal modelo não é válido para matérias de baixa condutividade e estrutura desordenada como, por exemplo, polímeros e semicondutores orgânicos. Nesses materiais, o transporte ocorre pelo processo de “*hopping*” de portadores de carga entre estados localizados.

O “*hopping*” é o processo de transporte de cargas a nível microscópico no qual os portadores de carga “saltam” entre estados energéticos localizados no interior do polímero (sítios). Os portadores de carga “saltam” de um sítio para outro devido a interação com fônons da cadeia e pela superposição das funções de onda do sítio onde o portador está localizado e para onde o mesmo transitará. A Figura 1 mostra o processo de “*hopping*” entre estados localizados.

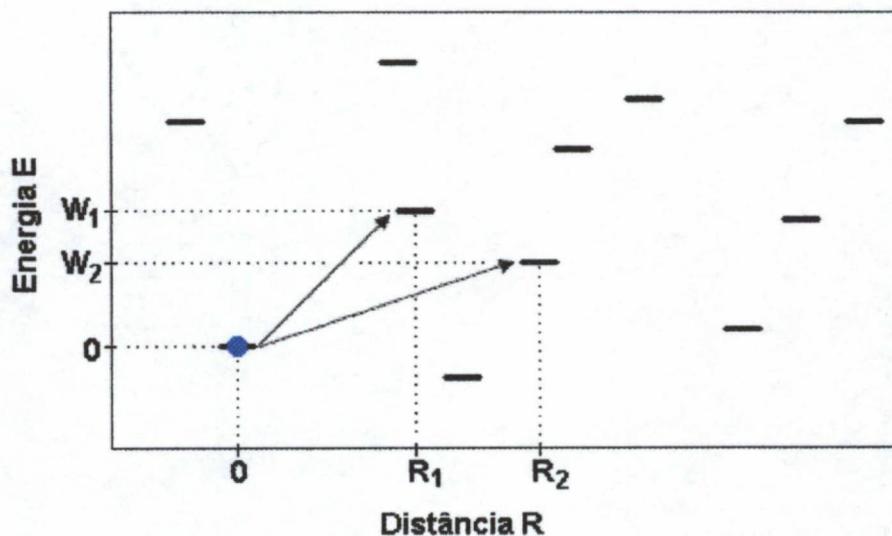


Figura 1 – As setas indicam o processo de “*hopping*” entre estados localizados, observa-se que o portador pode transitar ou para um nível energético maior ou para uma distância maior devido a superposição da função de onda dos dois sítios

A probabilidade de transição sem a aplicação de campo elétrico é dada pela Taxa de Miller-Abrahams:

$$\omega_{ij} = \omega_o \exp\left(-\frac{2R}{\lambda} - \frac{W}{k_B T}\right) \text{ para } W > 0 \quad (1)$$

Onde:

- R : distância entre os sítios inicial e final;
- λ : comprimento de localização da função de onda;
- W : diferença de energia entre os sítios final e inicial;
- ω_o : pré-fator da taxa de transição relacionado com a frequência de tentativas;
- ω_{ij} : taxa de transição entre os sítios i e j .

Quando $W < 0$, a transição dependerá da distância entre os sítios e da superposição das funções de onda. Neste caso, o portador de carga cederá energia para a cadeia polimérica para transitar para um estado de menor energia.

Quando há aplicação de um campo elétrico F , os portadores se movem de pontos de maior energia para pontos de menor energia dentro do polímero. Isto ocorre devido ao rebaixamento dos níveis de energia pela queda de potencial entre os níveis, gerado pelo campo elétrico ($-e.F.R_{ij}$) e do deslocamento dos níveis de Fermi dos sítios no interior do polímero ($-\delta_v$). Logo, a taxa de transição é dada por:

$$\omega_{ij} - \omega_{ji} = \omega_{ij}^0 \exp\left(\frac{\delta_{vi} - \delta_{vj} + eF.R_{ij}}{2k_B T}\right) \quad (2)$$

Com ω_{ij}^0 dado por:

$$\omega_{ij}^0 = \omega_o \exp\left[-\frac{2R}{\lambda} - \left(\frac{|E_i - E_f| + |E_j - E_f| + |E_i - E_j|}{2k_B T}\right)\right] \quad (3)$$

Onde:

- E_f : energia de Fermi;
- δ_{vi} : deslocamento do nível de Fermi do estado inicial;
- δ_{vj} : deslocamento do nível de Fermi do estado final.

O tempo que o portador de carga transita entre os sítios é o fator que limita, a nível macroscópico, a mobilidade de portadores de carga num dispositivo eletrônico orgânico.

BIBLIOGRAFIA CONSULTADA:

G. Horowitz, “*Organic Field-Effect Transistors*”, *Advanced Material*, Vol. 10, N° 5, 1998, pp. 365-377.

I. P. Zvyagin, S.D. Baranovskii, K. Kohary, H. Cordes, and P. Thomas, “*Hopping in Quasi-One-Dimensional Disordered Solids: Beyond the Nearest-Neighbor Approximation*”, *Physics of the Solid State* 230, 2001, pp. 227-231.

Z.G. Yu, D.L. Smith, A. Saxena, R.L. Martin and A.R. Bishop, “*Molecular geometry fluctuations and field-dependent mobility in conjugated polymers*”, *Physical Review B*, Vol. 63, 2001, pp. 085202/1-085202/9