

Bulbo utilizado como método de encapsulamento para dispositivos OLEDs

Bulb used as encapsulation method for OLED devices

Emerson Roberto Santos^{1,2}, Ana Neilde Rodrigues da Silva^{1,4}, Eric Tsuneki Yoshiura Ono¹, Satoru Yoshida¹, Mariane Yuka Tsubaki Oide¹, Elvo Calixto Burini Junior³, Roberto Koji Onmori⁴, Wang Shu Hui¹

RESUMO

Dispositivos OLEDs (diodos orgânicos emissores de luz) foram montados com copolímeros PFTB (emissão vermelha) e PFPF (emissão azul). Esses copolímeros foram sintetizados em laboratório por reação de acoplamento de Suzuki. Para avaliar o desempenho de cada copolímero, dispositivos OLEDs com arquitetura: vidro/ITO/PEDOT:PSS/COPOLÍMERO (de emissão vermelha ou azul)/AZO/Al foram testados fora e dentro de um bulbo em atmosfera de nitrogênio. Esse bulbo foi montado a partir de um frasco e na tampa foram encaixadas e coladas uma placa de circuito impresso com contatos elétricos e duas válvulas para entrada e saída de gás nitrogênio (utilizado para purgar do ar atmosférico). Os resultados revelaram que o bulbo utilizado como encapsulamento apresentou diferença no comportamento dos dispositivos OLEDs levando a aumento significativo nos desempenhos, como maior tempo de vida e menor nível de degradação.

Palavras-chave: OLED, PFTB, PFPF, Degradação, Bulbo.

ABSTRACT

OLED (organic light emitting diode) devices were mounted with copolymers PFTB (red emission) and PFPF (blue emission). These copolymers were prepared at laboratory by reaction of Suzuki coupling. To evaluate the performance of each copolymer, OLED devices with architecture: glass/ITO/PEDOT:PSS/COPOLYMER (of red and blue emissions/AZO/Al) were tested outside and inside of a bulb with nitrogen atmosphere. This bulb was mounted from a bottle of soda-lime glass. A printed circuit board with electrical contacts and two valves to input and output of nitrogen gas (used to purge the atmospheric air) were connected to lid sealing the interfaces. The results revealed that the bulb used as encapsulation presented difference in the behavior of OLED devices leading to significant performance improvement, as increase of the lifetime and lowest level of degradation.

Keywords: OLED, PFTB, PFPF, Degradation, Bulb.

¹Universidade de São Paulo – Escola Politécnica – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – São Paulo/SP – Brasil.

²Faculdade de Tecnologia de São Paulo – iCenter – Departamento de Sistemas Eletrônicos – São Paulo/SP – Brasil.

³Universidade de São Paulo – Instituto de Energia e Ambiente – São Paulo/SP – Brasil.

⁴Universidade de São Paulo – Escola Politécnica – Departamento de Engenharia Elétrica – São Paulo/SP – Brasil.

Autor correspondente: Emerson Roberto Santos | Universidade de São Paulo – Escola Politécnica – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais | Cidade Universitária | CEP 05.508-900 | São Paulo/SP – Brasil | E-mail: emmowalker@yahoo.com.br

Recebido: 21 Jul. 2017 | **Aprovado:** 12 Abr. 2018

INTRODUÇÃO

Atualmente, na tecnologia de OLEDs (diodos orgânicos emissores de luz) existe algumas desvantagens devido a esses dispositivos apresentarem tempo de vida reduzido e baixa luminosidade, principalmente, quando montados em laboratório¹⁻³. Por esse motivo, é necessário realizar algum tipo de encapsulamento para evitar que as camadas orgânicas, principalmente as emisoras de luz, não sejam degradadas com influências externas como umidade, oxigênio e raios ultravioletas⁴⁻⁷.

Este trabalho tem como proposta tentar minimizar essas barreiras apresentando uma metodologia para encapsulamento de dispositivos OLEDs utilizando um bulbo de vidro (baseado na mesma ideia da montagem de uma lâmpada incandescente)⁸⁻¹⁰.

Esse aparato pode proporcionar uma melhora significativa no desempenho do OLED que, conseqüentemente, corrobora também para melhor avaliação dos materiais orgânicos utilizados como emissores de luz, principalmente quando sintetizados em laboratório^{11,12}. Uma vez que há elementos externos influenciando o desempenho dos OLEDs, torna-se difícil avaliar o real potencial dos materiais emissores de luz envolvidos nas arquiteturas dos dispositivos e, nesse ponto, a aplicação do bulbo como método de conter a degradação nesses materiais possui um papel crucial no tempo de vida dos dispositivos, quando polarizados¹³.

O encapsulamento é definido como uma tecnologia de interconexão de componentes eletrônicos considerando a relação custo/benefício e a sua confiabilidade está diretamente relacionada a alguns fatores como:

1. Mecânicos, que podem ser tensões ou compressões de origem mecânica;
2. Térmicos, para manter a temperatura dentro de um limite seguro evitando, assim, estresses mecânicos no interior do material, tais como contrações e dilatações repetitivas ao longo do tempo;
3. Elétricos, que estão relacionados às frequências elevadas de funcionamento dos dispositivos causando ruídos internos e externos, tais como, interferências eletromagnéticas, picos de tensão e tensões mecânicas, devido à quantidade de vezes em que o dispositivo é ligado ou desligado; e

4. Ambientais, levando em consideração a necessidade de isolamento contra ambientes externos, evitando sujeiras, poeiras, umidades, radiações, raios ultravioleta e infravermelho, contaminantes iônicos e interferências eletromagnéticas⁸.

MATERIAIS E MÉTODOS

Montagem do Bulbo

É proposto o desenvolvimento de um bulbo utilizando um frasco de vidro obtido de produtos alimentícios em conserva⁸. Na tampa do frasco foi adaptada e selada (com epóxi, modelo Araldite com secagem em 15 min, da empresa Brascola) uma placa de circuito impresso contendo trilhas de cobre, onde o dispositivo é conectado eletricamente no interior do frasco. Na parte externa à tampa, situam os contatos elétricos para a polarização em uma fonte de energia. Na tampa também foram adaptadas e coladas duas válvulas de entrada e saída, para expulsar o ar atmosférico interno utilizando gás de nitrogênio, criando uma atmosfera inerte interna. Essas válvulas são as mesmas utilizadas em aquarismo e que são conectadas à bomba de oxigênio através de tubulações.

Alguns cliques de papel (presos sob pressão) foram utilizados nas polarizações dos anodos e catodos dos dispositivos. Os cliques foram soldados com fios de cobre à placa de circuito impresso que se situa, parcialmente, na parte interna do bulbo. A Fig. 1 mostra a montagem completa desse bulbo.

Montagem de Dispositivos OLEDs

Os dispositivos foram montados com filmes de ITO (óxido de índio e estanho) depositado sobre vidro, com $\approx 15 \Omega/\square$ e espessura de ≈ 750 nm (da empresa Diamond Coatings Limited Company) e foram repartidos em geometria de $2,5 \times 2,5$ cm^{14,15}.

Quatro trilhas nos filmes de ITO foram realizadas, cobrindo-as parcialmente com fita mágica (da empresa 3M) para o mascaramento (proteção). Utilizando ácido clorídrico (grau PA da empresa Synth), zinco em pó (da empresa Caal) e algodão (cotonete), parte do filme de ITO desprotegido pela fita adesiva foi removida.

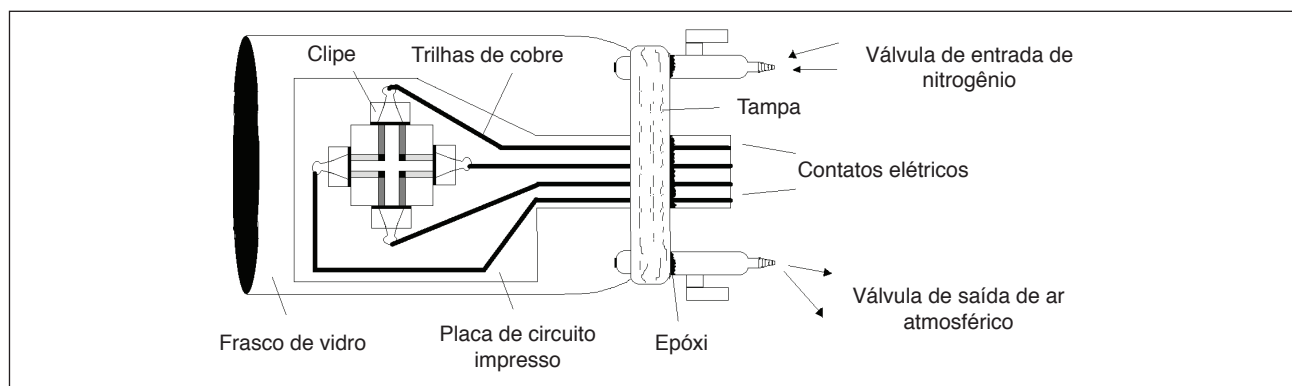


Figura 1: Bulbo de vidro com atmosfera de nitrogênio para inserção dos dispositivos OLEDs.

Na sequência, as amostras foram submersas em água corrente para remoção de resíduos do ácido misturado com o zinco em pó. Nessa etapa, as trilhas dos filmes de ITO foram limpas com produto comercial conhecido como Aqua Brilho Restaurador de Superfícies (da empresa Adespec) e algodão (cotonete) friccionando as superfícies dos filmes.

Então, foi depositado o polímero comercial PEDOT:PSS [poli(3,4-etilenodioxifenil):poliestirenosulfonado] (disperso em água com 1,3% em massa, referência: 483095-250G, da empresa Sigma-Aldrich) como camada transportadora de elétrons (HTL)¹⁶. Na formação desse filme, foi utilizada a técnica de spin-coating com 3.000 RPM por 60 s e, então, os substratos foram aquecidos a $\approx 55^\circ\text{C}$ por 5 min para evaporação do solvente.

Dois copolímeros utilizados como camadas emissoras de luz foram utilizados formando arquiteturas distintas: (a) o PFTB (ou poli[9,9-dioctilfluoreno-alt-bis-tienileno(benzotiadiazol)]) e (b) o PFPF (ou poli[1,4-fenileno-2-fluór]-alt-2,7-(9,9-dioctilfluoreno))^{11,12}.

Na sequência, foi depositada uma camada de AZO (óxido de zinco dopado com nanopartículas de alumínio, referência 793388 – 5 mL, da empresa Sigma-Aldrich) como camada transportadora de elétrons (ETL).

Tanto nas deposições quanto na metodologia de evaporação dos solventes utilizados nesses materiais foi empregado o mesmo procedimento de deposição dos filmes de PEDOT:PSS.

Previamente, os copolímeros foram diluídos em solvente orgânico clorofórmio (grau espectrométrico da empresa Tedia) em concentração de 10 mg/mL.

Todo o processo de deposição dos filmes finos por spin-coating foi realizado em câmara glove box em temperatura ambiente, umidade relativa do ar abaixo de 20% e atmosfera de nitrogênio.

Em seguida, as amostras foram levadas para a formação dos eletrodos catodos, onde alumínio foi evaporado termicamente.

Para a formação dos filmes finos de alumínio, foram utilizadas máscaras mecânicas de cobre sobre as lâminas. Sobre cada lâmina foi montado um dispositivo com área ativa de $3,0 \times 3,0 \text{ mm}^2$.

Durante os testes, cada lâmina foi inserida no interior do bulbo e conectada eletricamente à placa de circuito impresso. Nitrogênio com grau de pureza de $\approx 99,9\%$ foi inserido expulsando o ar atmosférico durante ≈ 10 min. Terminado esse procedimento, as duas válvulas (entrada de nitrogênio e saída do ar atmosférico) foram fechadas.

Para averiguar a transmitância do vidro do bulbo, foi utilizado um espectrofotômetro da marca Varian, modelo Carry Conc 50.

Na polarização dos dispositivos, foi utilizada uma fonte de energia da marca Keithley, modelo 2400, conectado ao software LabTracer versão 2,0.

Para obter os valores de luminância nos dispositivos, foi utilizado um colorímetro da marca Konica-Minolta, modelo CS-200.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O resultado de transmitância do vidro revelou um pequeno bloqueio na faixa de comprimento de onda da luz visível (de 400

a 700 nm). Essa pequena variação encontrada de 95 até 100% é típica do vidro contendo sódio-cálcio, que apresenta impurezas como o ferro em sua composição, que reduzem sua qualidade óptica. A Tabela 1 mostra os valores de comprimento de onda relacionados com os valores de transmitância analisados no vidro utilizado como bulbo.

Tabela 1: Comprimento de onda \times transmitância do vidro utilizado como bulbo.

Comprimento de onda (nm)	Transmitância (%)
400	95
450	96
500	99
550	100
600	100
650	100
700	100

Podemos dizer que para OLEDs com emissões nas cores: verde, amarela e vermelha, o vidro utilizado no bulbo não bloqueia a passagem da luz (apresentando valores de transmitâncias em 100%), enquanto que para a emissão azul, por exemplo, há um bloqueio de pelo menos $\approx 5\%$.

O gráfico contendo as grandezas como corrente, tempo e luminância para o dispositivo OLED montado com camada emissora de luz na cor vermelha para o dispositivo polarizado fora do bulbo, Fig. 2a, revelou valores de luminância de ≈ 5 até $\approx 9 \text{ cd/m}^2$ para o intervalo de corrente de $\approx 12,5$ até $\approx 17,5 \text{ mA}$, analisado com o tempo total de 180 min. Após 150 min é verificada uma tendência na diminuição nos valores de luminância, diminuindo assim o desempenho dos dispositivos. Essa diminuição pode ser causada pela degradação por oxigênio e umidade, principalmente, devido ao fato do bulbo não apresentar completa vedação ao longo do tempo de forma mais extensa¹⁷.

O gráfico contendo as mesmas grandezas para o dispositivo OLED polarizado no interior do bulbo em atmosfera de nitrogênio, Fig. 2b, revelou valor de luminância inicial e de corrente inicial mais elevados, acima de 35 cd/m^2 para o primeiro e $\approx 80 \text{ mA}$ para o segundo. Com o passar do tempo, verificamos uma diminuição em ambas as grandezas, mantendo corrente de $\approx 46 \text{ mA}$ e luminância de $\approx 5 \text{ cd/m}^2$ para o tempo total de 180 min.

O fato do dispositivo OLED polarizado no interior do bulbo apresentar declínio acentuado nos valores de corrente e luminância durante os primeiros 40 min de polarização pode ser atribuído à degradação, devido à possibilidade de ocorrer vazamento do nitrogênio e entrada do ar atmosférico no interior do bulbo. No lado interno à tampa do frasco há um anel de borracha; se ele não permanecer completamente preso ao gargalo do frasco, isso pode acarretar algum tipo de vazamento do nitrogênio e que refletirá diretamente no desempenho do dispositivo.

O gráfico para o dispositivo OLED montado com camada emissora de luz na cor azul polarizado fora do bulbo, Fig. 3a, revelou valores de luminância de ≈ 34 até ≈ 2 cd/m^2 , para o intervalo de corrente de ≈ 37 até ≈ 2 mA, analisado com o tempo total de 30 min. Nesse intervalo completo, é verificada também uma tendência na diminuição nos valores de luminância, que possivelmente deve ser atribuída ao processo de degradação.

O gráfico para o dispositivo OLED polarizado no interior do bulbo em atmosfera de nitrogênio da Fig. 2b revelou valor de luminância inicial mais elevado, acima de 40 cd/m^2 , apresentando corrente inicial de ≈ 15 mA. Ao longo do tempo, verificamos uma diminuição menos acentuada, atingindo valor de luminância de ≈ 7 cd/m^2 , analisado para o tempo total de 30 min.

Verificamos, também, no comportamento do dispositivo OLED testado fora do bulbo um drástico declínio nos valores de corrente e luminância entre a primeira e a segunda polarização, quando existe uma influência mais acentuada da degradação. Esse efeito da degradação foi menor no dispositivo polarizado no interior do bulbo.

A elevação nos valores de corrente elétrica dos dispositivos com emissão na cor vermelha e polarizados fora do bulbo (Fig. 2a), primeiramente, pode ser interpretada pelo fato da degradação influenciar mais ou menos, de acordo com o material emissor de luz utilizado. Por exemplo, materiais que emitem luz na cor vermelha são menos suscetíveis ao processo de degradação (fato observado nos experimentos para dispositivos polarizados fora do bulbo). Geralmente, esses materiais exigem consumo menor de energia gerado pela fonte de alimentação do OLED, com isso, sua resistência interna é menor, o que faz disparar maior quantidade de corrente ao longo do tempo aumentando também os valores de luminância. Para esses dispositivos polarizados fora do bulbo ao longo do tempo, o aumento do desempenho ocorre até o momento em que o efeito da degradação começa a interferir de maneira mais acentuada e, então, sua resistência elétrica aumenta. Ou seja, à medida em que o dispositivo vai adquirindo maior quantidade de corrente, a sua estrutura torna-se mais reativa e atrai elementos químicos que não participam

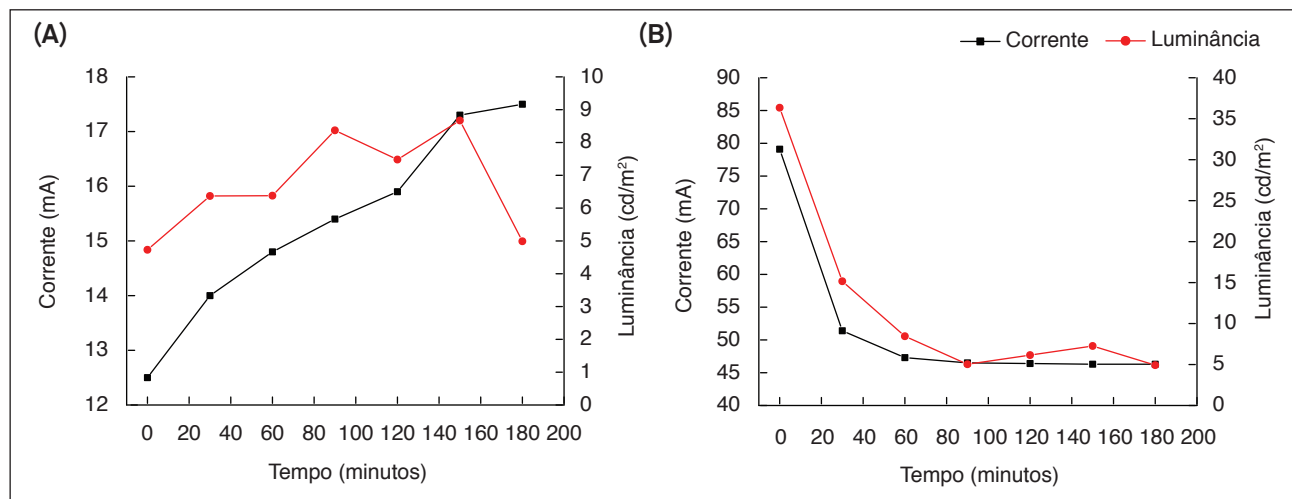


Figura 2: Dispositivos OLEDs montados com camada emissora de luz na cor vermelha: (a) polarizado fora do bulbo e (b) polarizado no interior do bulbo em atmosfera de nitrogênio.

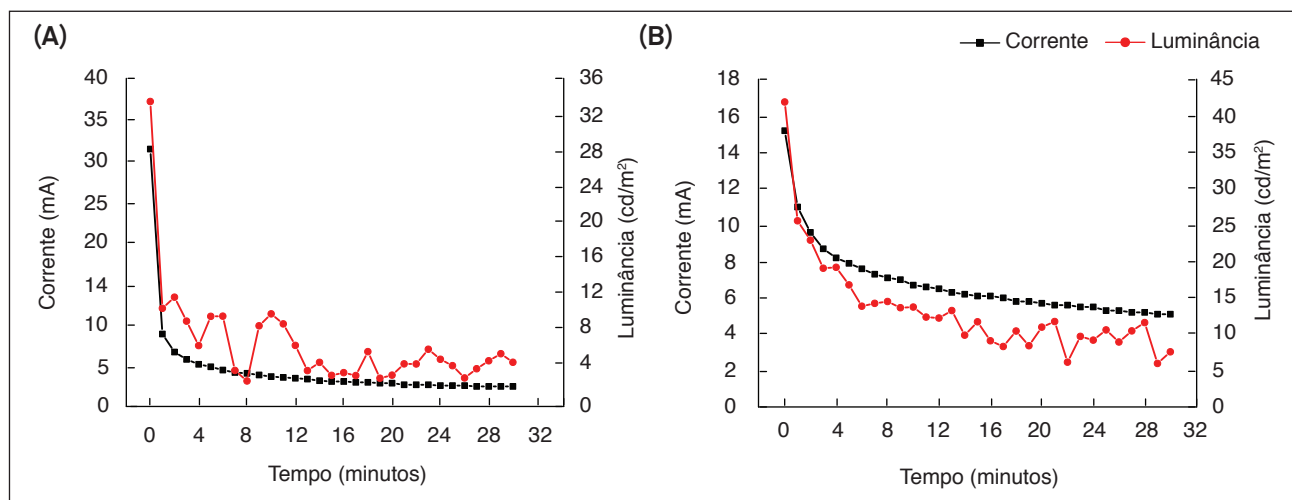


Figura 3: Dispositivos OLEDs montados com camada emissora de luz na cor azul: (a) polarizado fora do bulbo e (b) polarizado no interior do bulbo em atmosfera de nitrogênio.

diretamente no processo de geração de cargas, ocorrendo um aumento na sua resistência elétrica. Esse processo vai acelerando, até o momento em que o efeito da degradação é maior que a formação de cargas que participam efetivamente no processo de luminosidade ou no fluxo de corrente elétrica.

Quando o processo de degradação começa a ficar maior que o processo de geração de cargas, o desempenho do dispositivo começa a degradar-se acentuadamente até parar de funcionar completamente.

CONCLUSÕES

Dispositivos OLEDs com duas arquiteturas distintas, uma com camada emissora de luz na cor vermelha, e outra azul, foram polarizados fora e no interior de um bulbo de vidro com atmosfera de nitrogênio. No dispositivo com emissão na cor vermelha utilizando o bulbo, foi verificada maior elevação na corrente elétrica inicial, possibilitando ao OLED atingir valor de luminância acima de 35 cd/m², enquanto fora do bulbo apresentou ≈5 cd/m². No dispositivo com emissão na cor azul, utilizando o bulbo, foi verificada menor elevação na corrente elétrica, porém maior nível de luminância com ≈43 cd/m² fora do bulbo, por sua vez, apresentou ≈34 cd/m² e maior elevação no nível de corrente.

Um possível vazamento do gás nitrogênio do interior do bulbo pode ter ocorrido, o que impossibilita alcançar desempenhos superiores. Esse problema tem sido solucionado, melhorando a vedação da tampa junto ao gargalo do frasco de vidro e, com isso, propiciado um aumento significativo no tempo de vida dos OLEDs montados e testados em laboratório. Além disso, esse bulbo tem contribuído para comparar melhor os desempenhos atingidos pelos dispositivos utilizando diferentes polímeros e copolímeros emissores de luz em diferentes arquiteturas. Em testes futuros, será realizado com vácuo no interior do bulbo e um novo estudo no comportamento dos dispositivos OLEDs.

AGRADECIMENTOS

Agradecimentos à CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pelo fornecimento da bolsa de pós-doutoramento. À FATEC – SP pela elaboração da placa de circuito impresso. À EPUSP (Escola Politécnica, Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade de São Paulo) pela infraestrutura, materiais e equipamentos utilizados.

REFERÊNCIAS

- Bao R, Wang C, Peng Z, Ma C, Dong L, Pan C. Light-emission enhancement in a flexible and size-controllable ZnO nanowire/organic light-emitting diode array by the piezotronic effect. *ACS Photonics*. 2017;4(6):1344-1349. Disponível em: <http://doi.org/10.1021/acsphotonics.7b00386>
- Lee JS. Lifetime and Efficiency of Blue Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes [Tese de Doutorado]. Ann Arbor: University of Michigan; 2017.
- Yuki EY. Estudo de encapsulamento de dispositivos poliméricos-orgânicos eletroluminescentes [Trabalho de Conclusão de Curso]. São Paulo: Escola Politécnica de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade de São Paulo; 2013.
- Lin C-Y, Wang L-W, Liao K-H, Lo C-Y. Structure compensation and illumination uniformity improvement through inkjet printing in organic light-emitting diode subpixels. *J Vac Sci Technol B*. 2017;35(2):020601. Disponível em: <https://doi.org/10.1116/1.4974932>
- Hewidy D, Gadallah A-S, Fattah GA. Electroluminescence enhancement of glass/ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al OLED by thermal annealing. *J Mol Struct*. 2017;1130:327-332. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.10.040>
- Rowe D, Lyons C, Jones S, Schleusner S, Johnson J, Roehrig M. Barrier film manufacturing for OLED solid state lighting. In: DOE SSL Workshop; Long Beach; 2017.
- Hamer JW, Doetter W. OLED lighting production on thin glass: the perspective of an OLED lighting manufacturer. In: VISON, Flexible Glass; Fraunhofer; 2017.
- Almeida A. Estudo de encapsulamento em dispositivos OLEDs [Trabalho de Conclusão de Curso]. São Paulo: Faculdade de Tecnologia de São Paulo; 2016.
- MacIsaac D, Kanner G, Anderson G. Basic physics of the incandescent lamp (lightbulb). *The Phys Teach*. 1999;37(9):520-525. Disponível em: <https://doi.org/10.1119/1.880392>
- Miller NJ, Leon FA. Lighting Products: Capabilities, Challenges, Potential. Oak Ridge: U.S. Department of Energy, Pacific Northwest National Laboratory; 2016. Relatório n. PNNL-SA-25479.
- Ono ETY. Síntese e caracterização de polímero PFTB e sua aplicação em dispositivos OLED e PSC [Trabalho de Conclusão de Curso]. São Paulo: Escola Politécnica de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade de São Paulo; 2016.
- Takimoto HG. Estudo de polifluorenos como camada emissora de dispositivos eletroluminescentes eficientes [Dissertação de Mestrado]. São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo; 2013.
- Almeida A, Sonnenberg V, Silva ANR, Zambom LS, Burini EC, Takimoto HG, et al. Estudo da Degradação de Dispositivos OLEDs. In: Resumos do 18º Simpósio de Iniciação Científica e Tecnológica; São Paulo: FATEC; 2016.
- Takahashi CM. Montagem de um spinner compacto e de baixo custo para a fabricação de dispositivos P-OLED [Trabalho de Conclusão de Curso]. São Paulo: Faculdade de Tecnologia de São Paulo; 2015.
- Silva DJ. Estudo de copolímeros a base de fluoreno e benzotidiazol em diodos emissores de luz e células fotovoltaicas poliméricas [Dissertação de Mestrado]. São Paulo: Escola Politécnica de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade de São Paulo; 2013.
- Burns S, MacLeod J, Do TT, Sonar P, Yambem SD. Effect of thermal annealing super yellow emissive layer on efficiency of OLEDs. *Scientific Reports*. 2017;7:40805. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/srep40805>
- Savvate'ev VN, Yakimov AV, Davidov D, Pogreb RM, Neumann R, Avny Y. Degradation of nonencapsulated polymer-based light-emitting diodes: noise and morphology. *Appl Phys Lett*. 1997;71(23):3344. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.120332>