

Estudo de técnicas de deposição e caracterização de materiais

Maria Cecília Queiroga Bazetto (CTI) maria.bazetto@cti.gov.br
Vinicius do Lago Pimentel (CTI) vinicius.pimentel@cti.gov.br
Viviane Nogueira Hamanaka (Poli/USP) vnhamanaka@usp.br

Resumo

A microscopia de força atômica (AFM) é amplamente utilizada em P&D e sua difusão se deve principalmente à capacidade de executar várias técnicas em um único instrumento, pouca ou nenhuma preparação de amostras, operação fácil, preço acessível de equipamentos, baixa manutenção dentre outras vantagens quando comparada a outras técnicas de microscopia. Este trabalho mostra o uso do AFM (modo não contato-NCM) como ferramenta de apoio à caracterização de dispositivos eletrônicos analisados morfolologicamente e eletricamente. Este estudo tem como objetivo expandir as capacidades do AFM como uma ferramenta para caracterização, de processos microeletrônicos e eventualmente análise de falhas.

Palavras-chave: AFM, PEDOT:PSS, OLED, Blade coating, Spin coating.

1. Introdução

Este trabalho tem como tema central o uso da técnica de microscopia AFM, no estudo de dois métodos de deposição, *spin* e *blade coating* onde foram depositadas e caracterizadas soluções de condutores orgânicos tipo PEDOT:PSS utilizadas como injetor de buracos, *holes*, em diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs). Embora a técnica de deposição por *spin coating* seja consolidada com parâmetros conhecidos e largamente utilizada em laboratórios de P&D para deposição de líquidos (resistes, filmes e polímeros), tem suas limitações quanto a áreas grandes e/ou formato não circular dos substratos, tendência esta da indústria de displays e células solares dentre outros, a deposição por *blade coating* vem se mostrando uma técnica promissora suprimindo tais limitações. Os resultados de caracterização dos filmes serviram de subsídio para o desenvolvimento e calibração de um sistema de deposição por *blade coating*. Esta técnica e o respectivo equipamento são tema de tese de doutorado na Poli/USP e objetos de colaboração científica junto ao Lab de Instrumentação/DICAQ.

2. Metodologia

A metodologia para realização dos experimentos iniciou-se pela limpeza de substratos e fabricação das amostras depositadas por *spin* e *blade coating*. As amostras foram produzidas e caracterizadas continuamente no CTI por AFM (rugosidade, uniformidade e porosidade), perfilometria (caracterização de uniformidade de espessura), espectroscopia de absorção/transmissão UV-Vis (aspectos de transparência e transmissão de luz), 4 Pontas Jandell (resistividade superficial). A fabricação, caracterização eletrônica e óptica dos dispositivos OLEDs foram realizados na Poli/USP e na Universidade de Waterloo no Canadá pela aluna de doutorado Viviane Nogueira Hamanaka.

- Preparação e limpeza de substratos

Para os estudos envolvendo deposição de PEDOT:PSS, foram utilizados substratos vítreos comerciais fabricados pela Corning® tipo *sodalime* com filmes finos de ITO (óxido de estanho e índio). Todos os substratos passaram por um processo de limpeza padrão sala limpa.

- Deposição dos filmes

As deposições dos filmes de PEDOT:PSS foram realizadas por *spin* e *blade coating* onde inicialmente utilizou-se uma metodologia exploratória para entender os limites do sistema de deposição pelo sistema de *blade coating* para ajustes nos parâmetros e refinamento do design. Lembrando que a participação no projeto se absteve aos aspectos de caracterização do sistema utilizando como referência a caracterização da rugosidade, espessura e uniformidade dos filmes.

- Caracterização dos filmes

A principal técnica de caracterização aplicada foi a Microscopia de Força Atômica utilizando o sistema de microscopia AFM modelo EasyScan2 (Nanosurf GmbH) (Fig. 1).

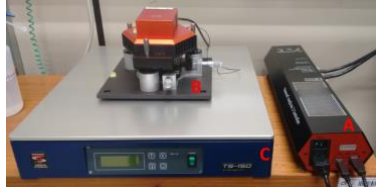


Figura 1 – Microscópio de Força Atômica (AFM), (A) controlador, (B) cabeça de varredura e (C) mesa estabilizadora

Inicialmente foram caracterizadas a topografia e fase, todas as imagens obtidas através das diferentes técnicas, foram tratadas e analisadas utilizando o software de análise de dados Gwyddion. Para verificação da espessura dos filmes, utilizou-se a técnica de perfilometria com os equipamentos Dektak XT – Bruker e posteriormente foi utilizado o perfilômetro NanoMap 500LS-AEP Technologies (Fig. 2).



Figura 2 – Perfilômetros (A) Dektak XT e (B) NanoMap 500LS

A análise complementar de espectrofotometria UV-Vis foi feita com o equipamento Lambda 900-Perkin Elmer (Fig. 3), as medidas de absorvância/transmitância foram realizadas em uma faixa entre 300 e 2000 nm.



Figura 3 – Espectrofotômetro Lambda 900

As medidas de resistividade superficial tanto do substrato quanto dos filmes depositados foram feitas pelo método de quatro pontas com o equipamento de modelo Jandel RM3000+ Bridge Technology (Fig. 4).



Figura 4 – Equipamento quatro pontas Jandel 3000+, (A) sonda de medida, (B) unidade de teste RM3000

3. Resultados

- Preparação e limpeza de substratos

Após os processos de corte e limpeza, os substratos vítreos comerciais (Corning®) tipo *sodalime* com filme fino de ITO (Fig. 5) estão prontos para o processo de deposição dos filmes de PEDOT:PSS.



Figura 5 – Substratos comerciais cortados e limpos

- Deposição dos filmes

Sobre os substratos de ITO soluções de PEDOT:PSS foram depositadas por três diferentes técnicas, *spin coating*, *blade coating* com lâmina formato cilíndrico e *blade coating* com lâmina formato faca (Fig. 6).

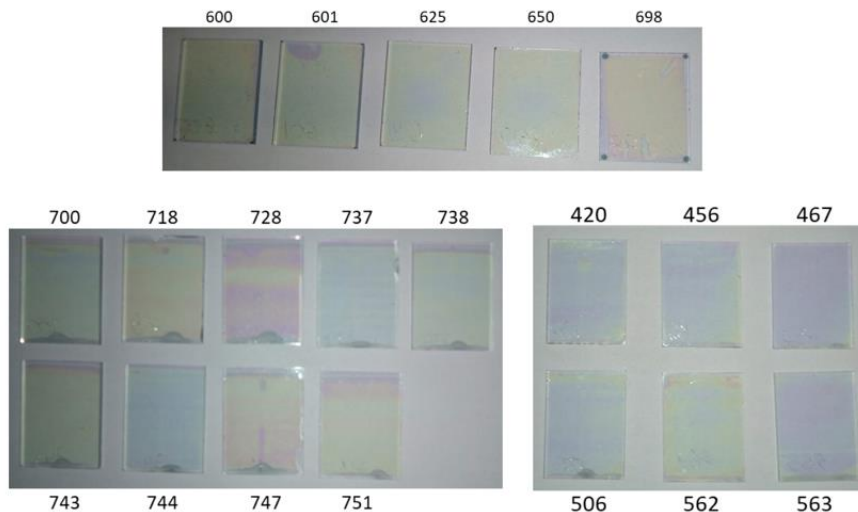


Figura 6 – Amostras de ITO/PEDOT:PSS depositadas por *spin coating* (sup.), *blade coating* com lâmina formato cilíndrico (inf. esq.) e *blade coating* com lâmina formato faca (inf. dir.)

- Caracterização dos filmes

MORFOLÓGICA

a.) AFM

Todos os tratamentos de dados e imagens relacionados às medidas de AFM foram realizados com o Gwyddion, um software de licença livre, *open source*. As medidas foram realizadas em três diferentes pontos de cada amostra, e em cada ponto foram realizadas três imagens com áreas de varredura de 2.5, 5.0 e 10.0 μm , totalizando 9 imagens por amostra. Abaixo segue a identificação (ID) das amostras e seus respectivos parâmetros de deposição para as técnicas de *spin coating*, *blade coating* com lâmina formato cilíndrico e formato faca (Tabela 1).

*Valor médio dos pontos 1, 2 e 3 para área de 10x10 μm .

<i>Spin coating</i>			<i>Blade coating (cilindrico)</i>			<i>Blade coating (faca)</i>				
ID Amostra	Velocidade de rotação (rpm)	Rugosidade R_{ms} (nm)*	ID Amostra	Velocidade de deposição (mm/s)	Distância Lâmina-Substrato (μm)	Rugosidade R_{ms} (nm)*	ID Amostra	Velocidade de deposição (mm/s)	Distância Lâmina-Substrato (μm)	Rugosidade R_{ms} (nm)*
698	2000	0,97	562	15	150	1,13	700	15	150	1,13
600	3000	1,00	563	15	400	1,22	743	15	200	1,15
601	4000	0,95	420	15	100	1,25	751	20	200	0,99
650	5000	0,90	467	15	50	1,78	718	15	250	0,96
625	6000	0,91	456	20	50	1,25	744	5	250	1,07
			506	20	100	1,22	738	10	250	0,92
							728	20	250	0,89
							747	15	300	1,13
							737	5	300	0,91

Fonte: Elaboradas pelos autores

Tabela1 – ID da amostra e parâmetros de deposição

b.) PERFILOMETRIA

A medida de espessura foi realizada em três diferentes pontos de cada amostra e o valor apresentado é a média simples dos três valores mensurados. Abaixo segue identificação (ID) das amostras, seus respectivos parâmetros de deposição e o valor médio da espessura dos filmes para as técnicas de *spin coating*, *blade coating* com lâmina formato cilíndrico e *blade coating* com lâmina formato faca (Tabela 2).

<i>Spin coating</i>			<i>Blade coating (cilindrico)</i>				<i>Blade coating (faca)</i>			
ID Amostra	Velocidade de rotação (rpm)	Espessura do filme (nm)*	ID Amostra	Velocidade de deposição (mm/s)	Distância Lâmina-Substrato (μm)	Espessura do filme (nm)*	ID Amostra	Velocidade de deposição (mm/s)	Distância Lâmina-Substrato (μm)	Espessura do filme (nm)*
653	2000	87,4	473	15	0	56,8	707	15	150	82,4
627	3000	76,1	505	20	0	37,2	685	15	200	92,6
639	4000	59,0	484	15	100	84,7	708	20	200	72,2
750	5000	67,8	523	15	50	58,2	722	15	250	49,7
621	6000	59,5	419	20	50	96,0	711	5	250	55,4
			410	20	100	42,6	687	10	250	63,5
							710	20	250	83,5

Fonte: Elaboradas pelos autores

Tabela 2 – ID da amostra, parâmetros de deposição e valor médio da espessura

ÓPTICA

a.) ESPECTROFOTOMETRIA

As medidas de espectroscopia óptica foram utilizadas para avaliar o grau de transparência e consequente absorção de luz pelos materiais utilizados no estudo. Foi utilizado o espectrômetro modelo Lambda 900 fabricado pela Perkin Elmer que opera em faixas de infravermelho até ultravioleta, as medidas foram realizadas entre 300 e 2000 nm. Os resultados de espectroscopia óptica estão a seguir (Fig. 7), onde foram comparadas amostras depositadas por *spin*, *blade coating* com lâmina cilíndrica e lâmina em formato de faca.

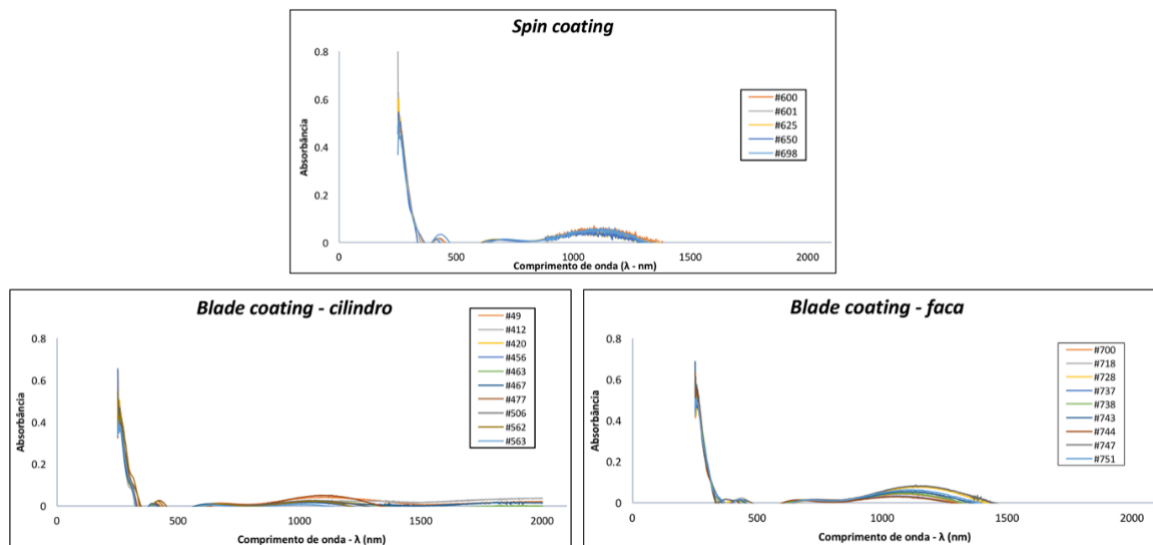


Figura 7 - Resultados de espectroscopia óptica das amostras depositadas

ELÉTRICA

a.) QUATRO PONTAS

A passagem da lâmina no processo de deposição por *blade coating* segue um sentido único, o que poderia influenciar na microestrutura do filme depositado após o processo de polimerização. Por esta razão, seria conveniente verificar se a direção de passagem da lâmina na deposição influenciaria a condução elétrica do filme de PEDOT:PSS. Esta verificação poderia ser realizada utilizando o método de 4 pontas para avaliar a variação da resistividade com a mudança do ângulo de medida da resistência superficial. Os filmes de PEDOT:PSS depositados por ambas as técnicas possuem espessura da ordem de dezenas de nanômetros e houve a preocupação em assegurar que as agulhas do *fixture* do medidor de 4 pontas não perfurassem os filmes. Com relação aos parâmetros de medidas o valor da corrente aplicada nestes casos foi de 10 nA e o ângulo de medida da amostra foi variado de 30° em 30°.

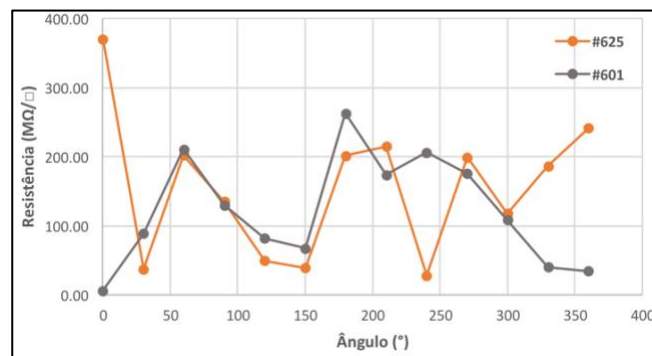


Figura 10 – Gráfico da resistividade superficial de acordo com o ângulo de medida das amostras 601 e 625

4. Análise dos resultados:

Os processos de deposição utilizaram parâmetros para filmes de PEDOT:PSS com cerca de 100 nm de espessura antes da cura em *hot plate*, porém todas as medidas foram realizadas após cura. Isto explica os resultados presentes na Tabela 3, espessuras menores que 100 nm.

Perfilometria	Espessura Média [nm]	Desvio Padrão [%]
<i>Spin coating</i>	69,96 ± 5%	12% ± 0,020%
<i>Blade (cilíndrico)</i>	62,58 ± 5%	23% ± 0,012%
<i>Blade (faca)</i>	71,33 ± 5%	16% ± 0,005%

Fonte: Elaborada pelos autores

Tabela 3 – Resultados de espessura dos filmes de PEDOT:PSS obtidos pela técnica de perfilometria

Os filmes depositados por *blade coating* utilizando lâminas tipo faca apresentaram espessuras próximas aos 100 nm pretendidos, com variações próximas da deposição por *spin coating*, técnica tradicionalmente utilizada. Os resultados obtidos por lâmina cilíndrica apresentaram variações consideravelmente altas, acima de 20% no desvio padrão. Estes resultados são consistentes com as medidas por AFM, Tabela 4, onde foi avaliada a rugosidade. Os filmes depositados por *blade coating* com lâmina tipo faca apresentaram resultados mais próximos a técnica de *spin coating*. A variância das lâminas tipo cilíndricas apresentaram rugosidade acima dos 20%.

AFM	Rugosidade Média [nm]	Desvio Padrão [%]
<i>Spin coating</i>	0,95 ± 5%	4% ± 0,020%
<i>Blade (cilíndrico)</i>	1,31 ± 5%	24% ± 0,012%
<i>Blade (faca)</i>	1,02 ± 5%	10% ± 0,005%

Fonte: Elaborada pelos autores

Tabela 4 – Resultados de rugosidade (RMS) dos filmes de PEDOT:PSS obtidos pela técnica de AFM

Os resultados obtidos da espectroscopia óptica não mostraram anormalidade ou grandes variações dos parâmetros transmissão/absorção. Observou-se que para as três diferentes técnicas de deposição houveram pequenas alterações nos valores das medidas de absorvância que pode ser explicado pela própria diferença de espessura entre os filmes estando dentro da barra de erro do sistema de caracterização. Portanto sob estes aspectos a técnica de *blade coating* é compatível com a de *spin coating*. Finalmente, os resultados dos testes de resistividade executados pelo método de 4 pontas Jandell, mostraram grandes variações nas medidas, até 400%, em um mesmo ponto. Concluímos que as agulhas do *fixture*, que embora possuam pontas arredondadas e molas de baixa pressão, danificaram os filmes de PEDOT:PSS perfurando-os durante as medidas, isto foi percebido pela grande variação no valor da resistividade. Portanto esta técnica não é adequada para caracterização da resistividade destes filmes de PEDOT:PSS utilizados nos experimentos. Devendo ser retornados até a conclusão dos trabalhos.

5. Conclusões

As rotinas de limpeza de preparação das amostras seguiram procedimento idêntico e a molhabilidade/adesão do filme do PEDOT:PSS não sofreram alterações, seja por bolhas formadas ou falhas de adesão. As medidas de AFM e perfilometria demonstraram que a técnica *blade coating* tem potencial para aplicação como alternativa ao *spin coating* para amostras de grandes áreas e ainda não circulares pois garante a uniformidade dos filmes, em especial nos cantos. As calibrações mostraram consistência entre *spin coating* e *blade coating* (lâmina tipo faca) tanto em espessura quanto em rugosidade. Os testes de espectroscopia óptica demonstraram não haver diferença perceptível na absorção/transmissão de luz entre as amostras. Os resultados de resistividade não foram conclusivos e a técnica se mostrou inadequada para os filmes de PEDOT:PSS pois constatou-se que as agulhas perfuraram os filmes. O equipamento construído para este fim apresentou boa repetibilidade nas calibrações, estando atualmente mais aprimorado com os dados oriundos deste trabalho de caracterização.

6. Referências

HAMANAKA, V. N., et al. *Blade Coating System for Organic Electronics*. IEEE, artigo aceito em 2019 para publicação.

MANSUR, H. S. “Microscopia de Força Atômica (AFM)”. Disponível em: <http://www.biomaterial.com.br/capitulo7part02.pdf>. Acesso em: 04 de Outubro de 2019.

<https://www.nanosurf.com/en/how-afm-works/history-and-background-of-afm>. Acesso em: 05 de Outubro de 2019.

<https://www.nanoscience.com/techniques/atomic-force-microscopy/>. Acesso em: 07 de Outubro de 2019.

Gwyddion. (s.d.). Fonte: Gwyddion – Free SPM data analysis software: <http://gwyddion.net/>. Acesso em: 07 de Outubro de 2019.

7. Agradecimentos

Este projeto de pesquisa é apoiado por uma bolsa PCI-DC (Nº do Processo Individual: 300482/2018-3 e 300044/2019-4).

Gostaria de agradecer a todos que contribuíram direta e indiretamente para este trabalho acontecer e a COLAB pelo uso das instalações abertas e insumos utilizados no desenvolvimento dos estudos.