



TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**INSTALAÇÃO E CALIBRAÇÃO DO SISTEMA
DE *SPIN COATING* DO LDCI**

Bruno Jorge de Oliveira e Sousa

Brasília, 27 de novembro de 2009

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

FACULDADE DE TECNOLOGIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA ELÉTRICA

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

Faculdade de Tecnologia

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**INSTALAÇÃO E CALIBRAÇÃO DO SISTEMA
DE *SPIN COATING* DO LDCI**

Bruno Jorge de Oliveira e Sousa

Relatório submetido como requisito parcial para obtenção
do grau de Engenheiro Eletricista

Banca Examinadora

Profa. Dra. Artemis Marti Ceschin, UnB/ ENE (Orientadora)

Profa. Dra. Janaína Gonçalves Guimarães, UnB/ ENE

Prof. Dr. Ricardo Zelenovsky, UnB/ ENE

Dedicatória

Dedico este trabalho principalmente àqueles que mais me apoiaram e me incentivaram na busca deste título: à minha mãe e ao meu pai, pelo incondicional apoio emocional e pela profunda compreensão nos momentos difíceis; à minha querida madrinha Rosa, pelas suas dicas fundamentais e por servir de modelo em quase todos os momentos neste caminho aqui concluído; à minha irmã, Laura Uacila, e ao meu irmão, Luís Felipe, por sempre estarem dispostos a ajudar nas mais diversas ocasiões e, por fim, aos colegas do LDCI (Laboratório de Dispositivos e Circuitos Integrados), João Paulo, Elizete, Jussara, Hélder e Nizamara, pelo apoio, dicas, tolerância, suporte e ajuda durante estes últimos 3 anos de partilha. Muitíssimo obrigado a todos por estarem sempre ao meu lado! Bruno Jorge de Oliveira e Sousa

Agradecimentos

Primeiramente, agradeço à professora Artemis por ter me acolhido como aluno de projeto final e ter me oferecido de forma tão generosa grandes oportunidades que jamais pensaria em obter durante este período na UnB. Também pela sua orientação neste trabalho e pela sua incondicional ajuda com textos, artigos, dicas e colaboração profissional. À professora Janaína, pela sua solicitude e valiosas dicas para a confecção deste trabalho. A todo o pessoal do LDCI, laboratório o qual freqüento desde agosto de 2006 como aluno de iniciação científica, por permitir o uso de toda sua infra-estrutura e de seus equipamentos fundamentais à parte experimental do trabalho. E, finalmente, a todos os professores (em especial os professores Adolfo, Demartonne e Zelenovsky) e funcionários (Anna, Bruna, Ciro e Vera) do Departamento de Engenharia Elétrica que se “cansaram” da minha cara nesses últimos semestres. *Bruno Jorge de Oliveira e Sousa*

RESUMO

O presente texto é o resultado e continuação da minha Pesquisa de Iniciação Científica, PIC. Com a finalidade de caracterizar e instalar o sistema de cobertura por rotação (*spin coating*) presente no LDCI (Laboratório de Dispositivos e Circuitos Integrados), filmes finos feitos a partir de soluções de PEDOT:PSS (poli(3,4-etilenodioxitiofeno):poli(4-estirenosulfonato)) e PS:OB 34% foram depositados em substratos flexíveis planares de poliéster testando os três parâmetros variáveis do equipamento: a aceleração angular, o tempo do processo e a velocidade angular. Um procedimento experimental detalhado foi realizado para a obtenção de filmes uniformes e reproduzíveis de espessura e resistência determinadas. Algumas outras técnicas de deposição de filmes finos poliméricos foram brevemente descritas e gráficos contendo os resultados experimentais foram traçados.

ABSTRACT

This project is the result and continuation of my scientific project (in the program entitled PIC). Aiming the characterization and installation of the spin coating system placed at LDCI (Laboratory of Devices and Integrated Circuits), thin films made of PEDOT:PSS (poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(4-styrenesulphonate)) and of PS:BO 34% (polystyrene:buriti oil) were deposited onto flexible planar polyester substrates testing the three variable parameters of this system: angular acceleration, process time and angular speed. A detailed experimental procedure was developed to obtain reproducible uniform films with thickness and resistance determined. Some other coating techniques of polymeric thin films were briefly described and graphics with the experimental data were plotted.

Abreviaturas e acrônimos

AFM	Microscopia de força atômica (<i>Atomic Force Microscopy</i>)
C_p	Capacidade térmica do solvente
CDA	Ar limpo seco (<i>Clean Dry Air</i>)
E	Taxa de evaporação média
E_g	Energia de <i>gap</i>
EDOT	3,4-etilenedioxitiofeno
FTO	Óxido de estanho dopado com flúor (<i>Fluorine doped Tin Oxide</i>)
h	Espessura do filme
HOMO	Mais alto orbital molecular ocupado (<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>)
HVOF	Cobertura por pulverização de alta velocidade do oxigênio e combustível
ITO	Óxido de estanho dopado com índio (<i>Indium doped Tin Oxide</i>)
k	Constante de proporção
LB	Técnica de Langmuir-Blodgett
LDCI	Laboratório de dispositivos e circuitos integrados
LUMO	Mais baixo orbital molecular ocupado (<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>)
n	Constante dependente da evaporação do solvente
OB	Óleo de buriti
OFET	Transistor de efeito de corpo orgânico (<i>Organic Field-Effect Transistor</i>)
OLED	Diodo emissor de luz orgânico (<i>Organic Light-Emitting Diode</i>)
OPV	Célula fotovoltaica orgânica (<i>Organic Photovoltaic Cell</i>)
OTFT	Transistor de filme fino orgânico (<i>Organic Thin-Film Transistor</i>)
PEDOT	Poli(3,4-etilenedioxitiofeno)

PLED	Diodo emissor de luz polimérico (<i>Polymer Light-Emitting Diode</i>)
PTHP	Politiofeno
PMMA	Poli(metacrilato de metila)
PS	Poliestireno
PSS	Poli(4-estirenosulfonato)
R	Resistência
Φ	Função trabalho
λ	Calor latente de evaporação
ω	Velocidade angular

Sumário

Capítulo I Apresentação do trabalho

1.	Introdução	16
1.1.	Motivação pessoal.....	19
1.2.	Objetivos	21

Capítulo II Técnicas de deposição de filmes finos

2.	Filmes finos.....	23
2.1.	Cobertura por rotação (<i>spin coating</i>).....	24
2.1.1.	Parâmetros do processo	27
2.1.1.1.	Parâmetros controláveis durante o processo	28
2.1.1.2.	Parâmetros não-controláveis durante o processo	29
2.1.1.3.	Etapas do processo de spin coating	34
2.1.2.	Alguns possíveis problemas causados durante o processo	36
2.1.3.	Vantagens e desvantagens.....	38
2.2.	Algumas técnicas usadas para deposição de filmes finos poliméricos	39
2.2.1.	Cobertura por mergulho (<i>dip coating</i>)	40
2.2.2.	Cobertura por fluxo (<i>flow coating</i>).....	40
2.2.3.	Cobertura por pulverização (<i>spray coating</i>)	40
2.2.4.	Cobertura por pulverização térmica (<i>thermal spray coating</i>).....	41
2.2.5.	Cobertura por implantação (<i>grafting</i>).....	43
2.2.6.	Cobertura por impressão (<i>printing coating</i>)	43
2.2.7.	Langmuir-Blodgett.....	45
2.2.7.1.	Deposição de filmes de Langmuir-Blodgett	46

Capítulo III Parte experimental

3.	Instalação e calibração do <i>spin coater</i>	49
3.1.	Materiais	49
3.1.1.	Óleo de buriti.....	49

3.1.2.	PMMA (Poli(metacrilato de metila)) e PS (Poliestireno).....	51
3.1.3.	PEDOT (Poli(3,4-etilenedioxítiofeno))	53
3.1.4.	Glicerol	54
3.1.5.	Material do contato e do substrato	54
3.2.	Instalação do <i>spin coater</i> presente do LDCI	55
3.2.1.	Partes do sistema de <i>spin coating</i>	56
3.2.1.1.	Bomba mecânica de vácuo.....	56
3.2.1.2.	Compressor de ar livre de óleo	57
3.2.1.3.	Regulador de pressão.....	57
3.2.1.4.	Equipamento de deposição por cobertura (<i>spin coater</i>)	58
3.3.	Usos do <i>spin coater</i> no LDCI	59
3.3.1.	Cuidados no uso do sistema.....	60
3.4.	Deposição dos filmes.....	60
3.4.1.	Filmes de PEDOT:PSS.....	61
3.4.2.	Filmes de PS:OB 34%.....	65

Capítulo IV Discussão de resultados

4.	Caracterização dos filmes finos	69
4.1.	Filmes de PEDOT:PSS e PEDOT:PSS com glicerol.....	70
4.1.1.	Teste de aceleração.....	71
4.1.2.	Teste de tempo	75
4.1.3.	Teste de velocidade.....	78
4.1.4.	Teste de viscosidade	82
4.2.	Filmes de PS:OB 34%.....	83
4.2.1.	Teste de aceleração.....	84
4.2.2.	Teste de tempo	86
4.2.3.	Teste de velocidade.....	87

Capítulo V Conclusões

5. Conclusões.....	90
5.1. Referências bibliográficas.....	91
6. Anexos	97

Lista de Figuras

Figura 1 Condutividade elétrica em materiais orgânicos e inorgânicos. ^[9]	17
Figura 2 <i>Spin coater</i> antigo.....	20
Figura 3 <i>Spin coater</i> novo sobre a bancada.	20
Figura 4 Esquemático do proceso de <i>spin coating</i> . ^[12]	25
Figura 5 Exemplo de amostras realizadas por meio da técnica descrita usando PEDOT.....	27
Figura 6 Curvas da espessura do filme resultante quanto: a) à velocidade de rotação; b) tempo de rotação; e d) volume ejetado do filme. Em c), a curva esquerda mostra a uniformidade do filme quanto ao seu volume ejetado. ^[21]	32
Figura 7 Esquemático de um campo de fluxo de ar ideal sobre um disco sob a ação de uma velocidade angular. ^[26]	33
Figura 8 Esquema das 4 etapas do processo de <i>spin coating</i> . ^[27]	36
Figura 9 Alguns problemas enfrentados no processo: a) áreas não cobertas, b) vórtices, c) bolhas de solvente, d) partículas precipitadas, e) marca do porta-substrato, f) <i>fingering</i> . ^[31] ...	37
Figura 10 Enrugamento causado pela tensão aplicada ao substrato durante a secagem da camada depositado. ^[39]	41
Figura 11 Comparação de diversos processos de cobertura térmica em termos de temperatura e velocidade da partícula. ^[41]	42
Figura 12 Jato de HVOF. ^[41]	42
Figura 13 Impressão em gravuras, b) impressão em telas e c) impressão a jato. ^[9]	45
Figura 14 À esquerda, ilustração de um componente anfifílico e, à direita, sua orientação a uma dada interface. ^[42]	46
Figura 15 Acima, esquemático da deposição do filme em substrato sólido e, abaixo, 3 diferentes tipos de filmes de LB. ^[42]	48
Figura 16 Frutos maduros de buriti. Apresentam cor alaranjada e são ricos em β -caroteno. ^[45]	50
Figura 17 Espectro de absorbância normalizada do óleo de buriti (BO) e alguns outros componentes entre 300 e 550 nm. BC = β -carenóide, CA = clorofila A, AT = α -tocoferol, PA = ácido palmítico e AO = ácido oléico. ^[46]	51
Figura 18 Monômeros do a) PS e b) PMMA.....	52

Figura 19 PEDOT e PSS. ^[50]	53
Figura 20 a) Bomba mecânica de vácuo, b) compressor, c) regulador de pressão e d) <i>spin coater</i>	56
Figura 21 Porta-substrato (mandril) dentro do compartimento principal do <i>spin coater</i>	58
Figura 22 Visor e teclas (<i>softkeys</i>) acopladas ao <i>spin coater</i>	59
Figura 23 Espessuras médias dos filmes de PEDOT:PSS no teste de aceleração.	73
Figura 24 Resistência por distância dos filmes de PEDOT:PSS no teste de aceleração.	74
Figura 25 Relação resistência por distância – espessura dos filmes de PEDOT:PSS no teste de aceleração.	74
Figura 26 Espessuras médias dos filmes de PEDOT:PSS no teste de tempo.	76
Figura 27 Resistência por distância dos filmes de PEDOT:PSS no teste de tempo.	77
Figura 28 Relação resistência por distância – espessura dos filmes de PEDOT:PSS no teste de tempo.	77
Figura 29 Espessuras médias dos filmes de PEDOT:PSS no teste de velocidade.	80
Figura 30 Resistências por distância dos filmes de PEDOT:PSS no teste de velocidade.	80
Figura 31 Relação resistência por distância – espessura dos filmes de PEDOT:PSS no teste de velocidade.	81
Figura 32 Espessuras médias dos filmes de PS:OB 34% no teste de aceleração.	85
Figura 33 Espessuras médias dos filmes de PS:OB 34% no teste de tempo.	87
Figura 34 Espessuras médias dos filmes de PS:OB 34% no teste de velocidade.	89

Lista de tabelas

Tabela 1 Expectativa do mercado global para Eletrônica Orgânica. ^[11]	18
Tabela 2 Algumas especificações químico-físicas do óleo de buriti. ^[45]	50
Tabela 3 Características elétricas do PS e PMMA usados como isolantes. ^[32]	52
Tabela 4 Função trabalho (Φ) de alguns metais/óxidos usados como eletrodos. ^[1]	54
Tabela 5 Teste de aceleração para filmes de PEDOT:PSS.	62
Tabela 6 Teste de tempo para filmes de PEDOT:PSS.	63
Tabela 7 Teste de velocidade para filmes de PEDOT:PSS.	64
Tabela 8 Teste de viscosidade para filmes de PEDOT:PSS com glicerol.....	65
Tabela 9 Teste de aceleração para filmes de PS:OB 34%.....	66
Tabela 10 Teste de tempo para filmes de PS:OB 34%.	67
Tabela 11 Teste de velocidade para filmes de PS:OB 34%.....	67
Tabela 12 Espessuras e resistências medidas para o teste de aceleração dos filmes de PEDOT:PSS.....	72
Tabela 13 Aproximação linear das curvas dependentes da aceleração angular.	73
Tabela 14 Espessuras e resistências medidas para o teste de tempo dos filmes de PEDOT:PSS.	75
Tabela 15 Aproximação quadrática das curvas dependentes do tempo de rotação.....	76
Tabela 16 Espessuras e resistências medidas para o teste de velocidade dos filmes de PEDOT:PSS.....	79
Tabela 17 Aproximação linear das curvas dependentes da velocidade angular.	79
Tabela 18 Espessuras e resistências medidas para o teste de viscosidade dos filmes de PEDOT:PSS.....	82
Tabela 19 Espessuras medidas para o teste de aceleração dos filmes de PS:OB 34%.	84
Tabela 20 Aproximação linear das curvas dependentes da aceleração angular.	85
Tabela 21 Espessuras medidas para o teste de tempo dos filmes de PS:OB 34%.	86
Tabela 22 Aproximação linear das curvas dependentes do tempo.	87

Tabela 23 Espessuras medidas para o teste de velocidade dos filmes de PS:OB 34%.	88
Tabela 24 Aproximação linear das curvas dependentes da velocidade angular.	88

Capítulo I: Apresentação do trabalho

1. Introdução

É impossível não reconhecer a importância da aplicação dos polímeros na vida cotidiana moderna. A sólida prova disso é a consolidação desse tipo de material em substituir de forma bastante satisfatória o papel, a madeira, o vidro, os metais e outros.^[1] Após a realização dos primeiros experimentos realizados em 1977 por Shirakawa *et al.*^[2] descrevendo condutividade eletrônica do poliacetileno dopado com halogênios, no campo da Eletrônica Orgânica, tais materiais vêm sendo alvo de muitas pesquisas nos últimos 30 anos, em especial, desde o início do século XXI. A abundância dos materiais orgânicos, como os polímeros plásticos, seu baixo custo de manipulação e seu baixo custo total de fabricação tornam os dispositivos confeccionados com essa tecnologia muito atraentes para o mercado. Os semicondutores baseados nos polímeros conjugados, como o poliacetileno, por exemplo, oferecem uma grande oportunidade para se produzir dispositivos com grandes áreas e baixo custo em substratos flexíveis.^[3-5] A sua principal vantagem é a possibilidade de processamento para se formar estruturas robustas com formatos e tamanhos desejáveis. Dentre esses dispositivos orgânicos, os de maior destaque são os diodos emissores de luz orgânicos (OLED), os transistores de efeito de campo orgânicos (OFET), *lasers* e diodos retificadores de corrente elétrica.^[2]

A condutividade elétrica em polímeros (*vide Figura 1*), em especial na classe de polímeros denominada polímeros conjugados, é objeto de interesse em pesquisa básica e aplicada.^[1] Após a descoberta deste tipo de condutividade, uma gama de artigos publicados explicando sistemas de polímeros conjugados surgiu de forma bastante completa e sistemática. Esses *papers* descreviam os aspectos químicos e físicos desses materiais tanto no estado neutro, *i.e.* não dopados, quanto no estado carregado, *i.e.* dopado. De acordo com a Scifinder, cerca de quase 40.000 artigos foram publicados neste campo da ciência desde 1977.^[6] Por muito tempo, esta família

de componentes macromoleculares foi deixada de lado e, atualmente, tanto do ponto de vista da pesquisa básica quanto de suas aplicações, tornou-se assunto de extrema importância. O reconhecimento disso foi a concessão do prêmio Nobel de Química, em 2000, a esses três grandes cientistas, Alan Heeger, Alan MacDiarmid e Hideki Shirakawa, fundadores da ciência dos polímeros condutores.^[7,8]

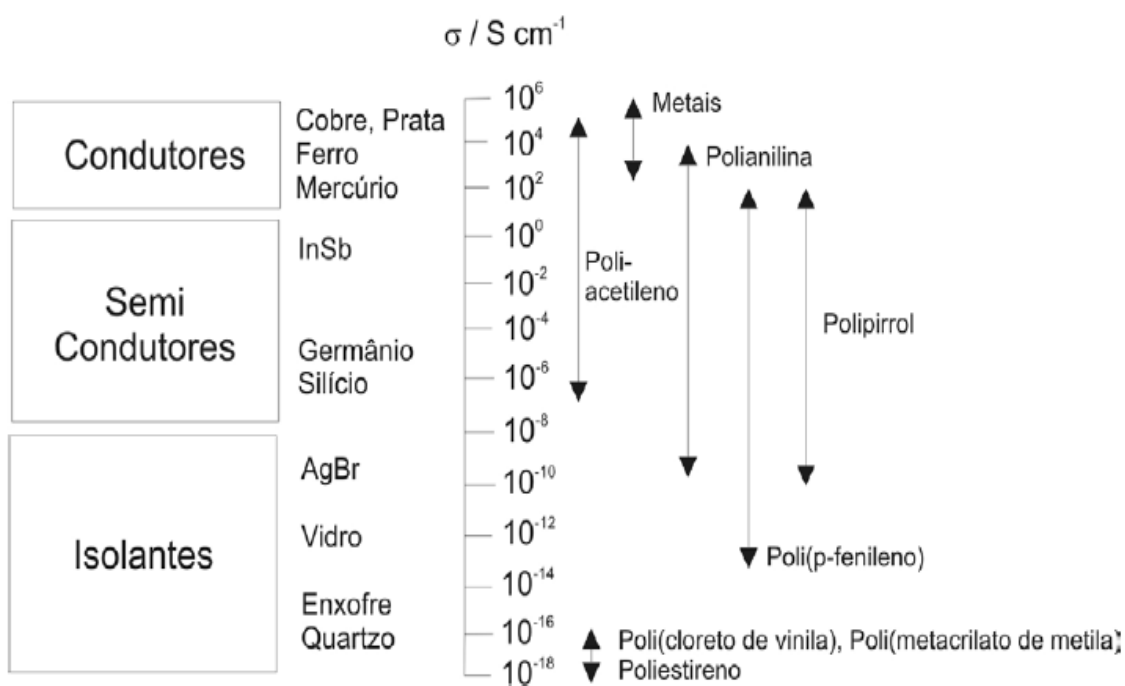
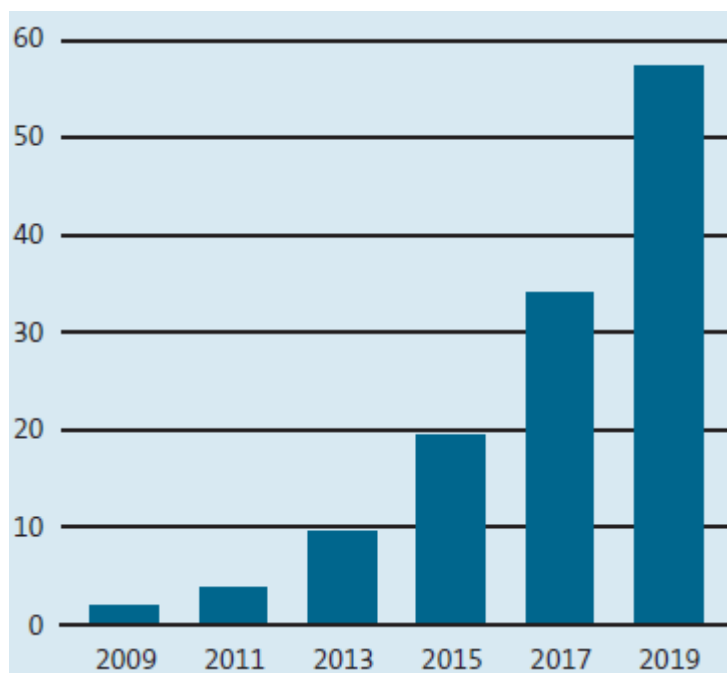


Figura 1 Condutividade elétrica em materiais orgânicos e inorgânicos.^[9]

Há uma tendência a se tentar aumentar em grandes cifras o emprego de dispositivos eletrônicos feitos com semicondutores orgânicos. Isso ocorre em especial pela disponibilidade e facilidade de se manipular semicondutores orgânicos. Também, uma grande vantagem dos materiais orgânicos frente aos inorgânicos é a questão da preservação ambiental. Dispositivos eletrônicos feitos por semicondutores convencionais envolvem processos dispendiosos em que há emprego de substâncias tóxicas e metais pesados. Para os orgânicos, há a possibilidade de reciclagem e uso de fontes renováveis, tais como óleos vegetais (óleo de buriti, de açaí,...).^[1,10] Espera-se

que o mercado para esses dispositivos cresça em mais de dez vezes durante a próxima década (*vide Tabela 1*).^[11]

Tabela 1 Expectativa do mercado global para Eletrônica Orgânica.^[11]



No processo de fabricação de dispositivos eletrônicos, tanto orgânicos como inorgânicos, uma técnica de deposição de soluções líquidas denominada *spin coating* (cobertura por rotação) é bastante utilizada. A aplicação mais conhecida dessa técnica ocorre em Microeletrônica.^[12] A camada de fotorresiste polimérico, por exemplo, é depositada por meio dessa técnica. Em Eletrônica Orgânica, o processo é usado para deposição de filmes finos.

O uso do sistema de *spin coating* no LDCI (Laboratório de Dispositivos e Circuitos Integrados) é bastante intenso, principalmente para deposição de filmes finos feitos a partir de polímeros como o PEDOT:PSS (poli(3,4-etilenedioxitiofeno):poli(4-estirenosulfonato)), PS (poliestireno) e PMMA (poli(metacrilato de metila)).^[13] Visando à confecção de dispositivos, *e.g.* células solares e OLED (diodo emissor de luz orgânico), várias arquiteturas de dispositivos e diversas formas de se utilizar o equipamento vêm sendo tentadas pelos usuários do laboratório. Por meio do controle dos parâmetros ajustáveis, como a aceleração rotacional, a velocidade rotacional e o tempo do

processo, e minimização dos efeitos indesejáveis no processo, tais quais filmes não homogêneas e muito espessas, tenta-se afixar um método preciso e completamente reprodutível para deposição dos diversos tipos de materiais ministrados pelos usuários do laboratório.

Dentro da gama de polímeros usados no LDCI, para a deposição dos filmes por meio do processo de *spin coating*, observa-se comportamento distinto levando a separar tais soluções em dois grupos: a dos polímeros solubilizados em água, *e.g.* PEDOT:PSS, e dos polímeros em solventes bastante voláteis (acetona e clorofórmio), *e.g.* PMMA:OB (poli(metacrilato de metila):óleo de buriti). Para cada um desses dois grupos, uma metodologia na realização do processo deve ser assegurada a fim de se adquirir filmes de qualidade, principalmente em relação à sua espessura e homogeneidade.

1.1. Motivação pessoal

Pesquisas com alguns materiais orgânicos para a confecção de dispositivos eletrônicos, tais como o óleo de buriti^[1], o PEDOT^[14,15] e a turfa, substituindo os semicondutores tradicionais, já ocorre no LDCI, sob a coordenação da Prof^a. Dr^a. Artemis Ceschin. Com isso, percebeu-se a necessidade de um sistema moderno que aperfeiçoasse a produção desses dispositivos por meio do processo bastante difundido chamado *spin coating*, que se tornou notoriamente um dos equipamentos mais usados no laboratório. Essa técnica consiste em depositar uma quantidade de substância líquida sobre um substrato e pô-la a girar, utilizando a velocidade de rotação e o tempo de duração como parâmetros de controle, e obter uma camada uniformemente distribuída sobre o substrato.^[12]

Existiu, no laboratório, um equipamento semelhante a um liquidificador (*vide Figura 2*) que realizava o processo de *spin coating*, mas sem nenhum tipo de controle sobre os parâmetros mencionados, apresentava apenas uma velocidade de rotação estimada em 1000 RPM. Nesse equipamento improvisado, não havia a possibilidade de sistematizar o processo para a montagem dos dispositivos montados.



Figura 2 *Spin coater* antigo.



Figura 3 *Spin coater* novo sobre a bancada.

Entretanto, depois de serem realizadas várias amostras de transistores de efeito de campo orgânicos (OFET), projeto de iniciação científica de outra aluna do

Departamento de Engenharia Elétrica,^[4] células solares orgânicas, diodos emissores de luz orgânicos e sensores piezoelétricos,^[5] verificaram-se deficiências no equipamento presente anteriormente no laboratório que alteravam a qualidade das amostras e prejudicavam bastante a reprodutibilidade das mesmas. Não só quanto à ausência de controle sobre a velocidade e a aceleração de rotação, mas também quanto ao surgimento de parâmetros indesejados, como o de forças verticais durante o processo que causavam instabilidade do equipamento. Para a continuação das pesquisas no campo da Eletrônica Orgânica no laboratório, foi necessária a aquisição de um equipamento de *spin coating* adequado e que atendesse às necessidades atuais dos usuários do laboratório.^[13] Para isso, com recursos do Edital Universal CNPq 2006, um equipamento *spin coater* da marca Laurell (*vide Figura 3*)^[16] foi adquirido e instalado no LDCI.

Uma vez que as pesquisas neste campo do conhecimento da tecnologia é a continuação do trabalho realizado por diversos alunos de PIC do Departamento de Engenharia Elétrica, de alunos de pós-graduação e de professores do laboratório, a idéia de se criar um meio preciso e reprodutível de deposição de filmes finos para a confecção de todos esses dispositivos orgânicos já pesquisados fomentou a realização deste trabalho. Tabelas variando os diversos parâmetros detalhando o processo de sistema de *spin coating*, a montagem e caracterização de um dispositivo orgânico foram obtidas e descritas ao longo do presente trabalho.

1.2. Objetivos

O presente trabalho teve como finalidade principal realizar a instalação e calibração, por meio de curvas de espessuras de filmes finos, do sistema de *spin coating*. Para tanto, os seguintes objetivos secundários foram delimitados:

- Apresentar os materiais usados na parte experimental;
- Técnicas alternativas de deposição de filmes finos poliméricos;

- Realizar a caracterização dos filmes depositados por meio da técnica de *spin coating*;
- Realizar a confecção e caracterização elétrica de dispositivos eletrônicos feitos por meio da técnica de *spin coating*.

Capítulo II: Técnicas de deposição de filmes finos

2. Filmes finos

Em Microeletrônica, um filme fino é formado por uma ou múltiplas camadas de algum material, como por exemplo, algum semiconductor dopado ou algum polímero, depositado sobre um substrato por meio de técnicas específicas. Essas técnicas, que podem ser tanto físicas como químicas, apresentam diferentes etapas levando a resultados diferentes, em especial quanto à homogeneidade, à espessura e à morfologia do filme gerado.

Devido ao grande interesse da indústria, surgido do fato de que os filmes finos se tornaram cada vez mais presentes nos processos de fabricação de dispositivos eletrônicos tanto em semicondutores convencionais como em orgânicos, a sua dinâmica é estudada em várias áreas do conhecimento. Com isso, modelagem matemática completa, às vezes envolvendo equações diferenciais de 4º grau,^[17] é necessária para melhor entender seu comportamento. O resultado do trabalho experimental e investigações teóricas quantitativas são pré-requisitos para o desenvolvimento de sistemas de filmes finos entendendo suas microestruturas e desempenho.^[18]

O termo “fino” é relativo, mas o que se tem na Literatura sobre a espessura do filme fino é a faixa de algumas centenas de nanômetros até a casa das dezenas de micrômetros.^[12] Para a obtenção de um valor preciso da espessura de um filme, diversos fatores controlados em um sistema de deposição de camadas de polímeros, como por exemplo no *spin coater* presente no LDCI, fatores adversos e não controlados devem ser levados em consideração. Também aspectos físico-químicos do material a ser depositado devem ser considerados. A porosidade, a viscosidade, a concentração da solução, o conteúdo de óxido, as forças de ligação e a robustez superficial do material são fatores determinantes na qualidade da camada.

Há uma grande variedade de técnicas de deposição de filmes finos. São tecnologias que envolvem processos físicos ou químicos.^[12,18] Alguns destes processos aplicados à deposição de filmes finos poliméricos serão descritos nas seções subseqüentes a fim de apresentar suas diferenças, características, vantagens e desvantagens em relação ao método de *spin coating*.

2.1. Cobertura por rotação (*spin coating*)

Técnica estudada desde o início do século XX, o *spin coating* é um método usado na confecção de filmes finos (chegando a níveis submicrométricos) altamente uniformes sobre áreas relativamente largas e de grande reprodutibilidade para suprir várias áreas do conhecimento. É usado principalmente na indústria para a fabricação de filmes de fotorresistes, vidros de sol-gel e filmes finos de polímeros semicondutores para a confecção de dispositivos eletrônicos orgânicos.^[19] Esse processo também é usado para fabricação de membranas para encapsulamento, em coberturas ópticas, *e.g.* coberturas de baixos índices de refração para transmissão de luz, e em camadas protetoras.^[12]

A técnica foi extensamente usada na década de 50 do século passado para deposição de fósforo sobre superfícies de vidro dos tubos catódicos das televisões da época.^[7] Na Microeletrônica Orgânica, o processo de *spin coating* tem sido estudado para desenvolver metodologias de deposição de filmes finos de polímeros, abordando ambos os aspectos químicos e físicos, para confecção de dispositivos eletrônicos.^[12,20]

Para o presente trabalho, apenas a parte relacionada à deposição de filmes finos por meio da técnica de *spin coating* será apresentada, uma vez que este é o uso exclusivo do equipamento presente no LDCI. Assim, é vital o entendimento completo desse processo para a confecção de um dispositivo eletrônico orgânico.

Este processo, realizado por meio do equipamento denominado *spin coater*, baseia-se na deposição de uma quantidade de fluido viscoso (polímeros solubilizados em meios líquidos, por exemplo) sobre um substrato alocado horizontalmente sobre o porta-substrato do equipamento e submetido a uma velocidade angular. A resultante

das forças adesivas entre o líquido e o substrato e da força centrífuga resultantes do processo causa o espalhamento horizontal do fluido sobre o substrato gerando assim um filme, que por sua dimensão de espessura, é considerado um filme fino (entre 0,2 e 20 μm) com não-uniformidades inferiores a 1%.^[7] Um fluxo de líquido radial, também resultante da velocidade gerada no processo, tal qual um fluxo de ar em volta do porta-substrato fazem com que parte do líquido depositado seja ejetada do substrato (vide **Figura 4**). Vários trabalhos descritos na literatura mostram que há correlação empírica entre a espessura do filme e certos parâmetros experimentais.^[1,7,12,15,19,20] Alguns desses são controlados durante o processo, como o tempo de cada passo do processo, a velocidade angular, a aceleração angular e número de etapas, e outros não são, tais como a temperatura, a viscosidade, evaporação do solvente e a concentração do fluido, que também alteram a espessura do filme.^[21]

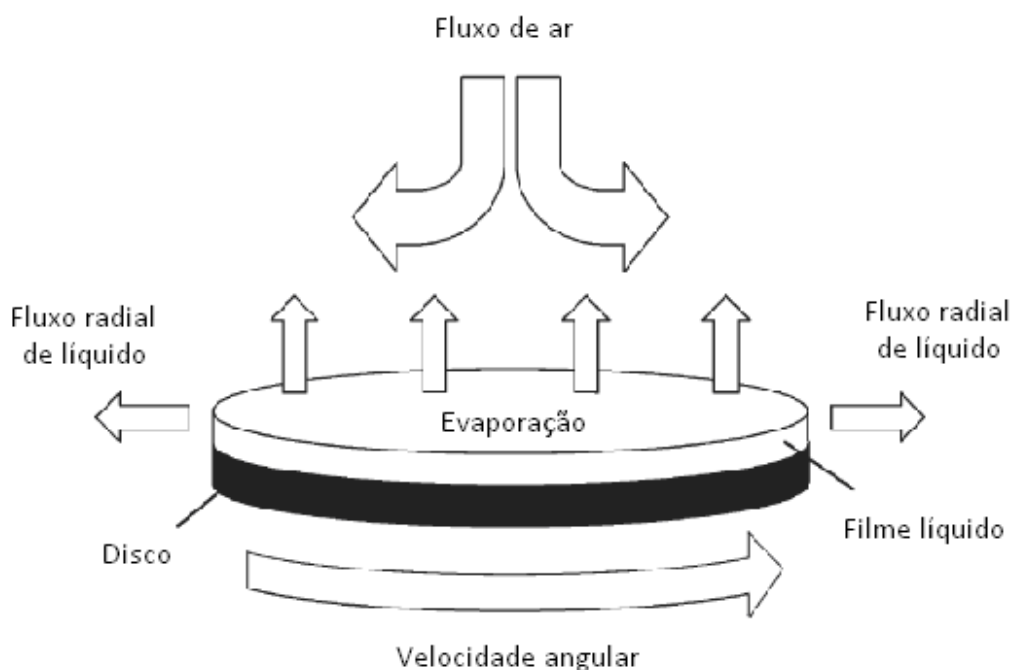


Figura 4 Esquemático do proceso de *spin coating*.^[12]

A modelagem do processo de *spin coating* é bastante complexa, em especial quando se leva em conta a natureza dos mecanismos envolvidos.^[12,53] A primeira análise teórica matemática detalhada realizada foi feita por Emslie (*vide* Emslie *et al.*).^[7,12,22] Em sua análise, os gradientes de evaporação do solvente, viscosidade e concentração foram desconsideradas. Nos anos seguintes, outros autores expandiram a análise levando em conta esses parâmetros resultando em um processo dividido em quatro etapas (a serem discutidas posteriormente neste mesmo capítulo). Uma modelagem matemática do comportamento de um fluido, assumindo este um fluido Newtoniano, foge a proposta do presente trabalho. Entretanto, utilizando o trabalho experimental, a proposta de se realizar análises empíricas sobre o processo e correlacioná-las com a espessura dos filmes obtidos, dado decisivo na confecção e bom funcionamento de dispositivos eletrônicos orgânicos, é de enorme importância para o bom uso do sistema instalado no LDCI.^[15]

Há duas formas principais observadas de deposição da camada desejada. Uma forma é feita após o equipamento ser ligado. Por meio de um pequeno procedimento de seleção de parâmetros de velocidade, aceleração, número de etapas e duração das etapas, o *spin coater* começa a girar. A solução líquida é depositada, geralmente usando uma pipeta milimetrada, logo após o início do funcionamento do equipamento. O líquido despejado é rapidamente espalhado devido à ação da força centrípeta sobre o substrato, resultando em uma camada fina e irregular sobre o substrato. A outra, e mais freqüentemente utilizada na confecção de dispositivos eletrônicos orgânicos no LDCI, é feita ao se depositar a camada desejada sobre o substrato imediatamente antes do ligamento do equipamento. Isso é feito para se espalhar a mistura líquida sobre uma região previamente determinada. Essa região se dá por meio do espalhamento do fluido desejado sobre o substrato marcando seu limite sobre o mesmo. Após o início do processo de *spin coating*, o líquido é espalhado e resulta em uma região circular aproximadamente igual à definida e bastante uniforme em comparação à forma mencionada anteriormente (*vide* **Figura 5**).

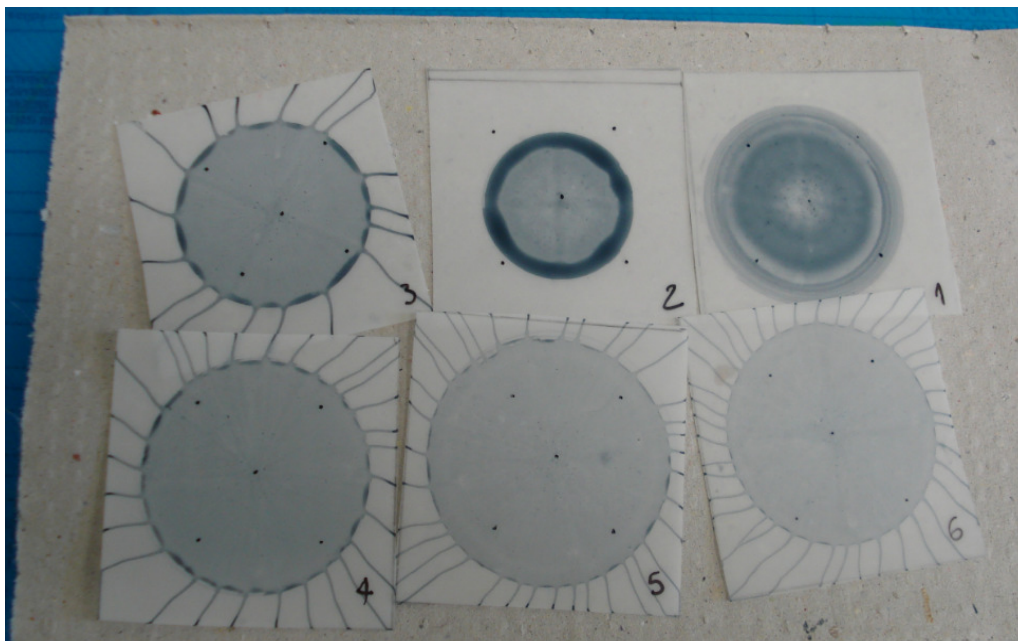


Figura 5 Exemplo de amostras realizadas por meio da técnica descrita usando PEDOT.

Ao se colocar um substrato com apenas um polímero para girar, geralmente se obtém uma camada bastante fina e suave. Ao se misturar dois polímeros e colocá-los em um substrato e passá-lo pelo processo de *spin coating*, poderá resultar, dependendo dos solventes, uma camada com duas fases distintas. Portanto, várias morfologias serão resultantes dessa separação de fases. Não é o caso da análise feita no presente trabalho, uma vez que foram utilizadas apenas misturas monofásicas. A morfologia de um filme fino depende altamente da natureza física e química do substrato. Considerando se o material do substrato é flexível ou rígido, a camada deposita por meio da técnica de *spin coating* pode ser bastante homogênea e regular ou pode ser bastante rugosa, como é o caso de filmes em substrato de poliéster.

2.1.1. Parâmetros do processo

Há diversos parâmetros que influenciam o resultado final do processo de *spin coating*. Por meio da sua análise, pode-se ter, de antemão, uma idéia de como o filme resultará, em especial, quanto às suas duas principais características geométricas, homogeneidade e espessura.

2.1.1.1. Parâmetros controláveis durante o processo

Os três parâmetros controláveis pelo equipamento de *spin coater* presente no laboratório:

A velocidade angular (em RPM)

O parâmetro principal, do qual se deve manter um controle bastante preciso, é a velocidade angular do porta-substrato dada em RPM. Essa velocidade tem influência direta sobre a força centrífuga aplicada ao fluido depositado sobre o substrato e também ao ar ao redor de si. Quanto maior for a velocidade de rotação do processo, mais fino será o filme resultante. A espessura do filme é uma função direta da velocidade do substrato. Entretanto, destaca-se o fato de que uma vez atingida as bordas limítrofes do substrato, parte do fluido pode ser acumulada nas bordas, enquanto que a outra parte é expelida radialmente, resultando em um filme mais espesso nas bordas. Isso pode ser explicado pela tensão superficial do líquido.

A aceleração (em RPM/s)

Outro parâmetro que também interfere na espessura final do filme é a aceleração do porta-substrato dada em RPM/s. Essa aceleração ocorre entre as mudanças de velocidade angular das etapas do processo de *spin coating*, sendo programada para cada etapa do processo. A aceleração afeta em maior grau as misturas em solventes de rápida evaporação, como por exemplo, em clorofórmio e acetona. Quando maior for a aceleração do substrato, mais rapidamente o solvente evaporará da mistura, logo mais rapidamente o espalhamento e a secagem da camada ocorrerão.

Etapas e tempo da etapa (em s)

O *spin coater* presente no LDCI apresenta vinte etapas contendo cinquenta e um passos cada. Na programação feita para o funcionamento do sistema, deve-se definir de antemão o número de etapas do processo. Em cada uma delas, a velocidade angular, a aceleração angular e a duração são escolhidas de forma a personalizar o sistema e aperfeiçoar as amostras realizadas.

Estes parâmetros, também, são escolhidos de acordo com o solvente de cada polímero utilizado nas soluções. Por exemplo, polímeros solubilizados em clorofórmio, cuja evaporação ocorre de forma bastante rápida, um programa de alta aceleração e alta velocidade deve ser utilizado. Já para polímeros solúveis em água, cuja evaporação é bem mais lenta à temperatura ambiente, um programa com velocidades bastante inferiores podem ser escolhidos.

2.1.1.2. Parâmetros não-controláveis durante o processo

Algumas variáveis que influenciam diretamente na espessura do filme resultante e não são controlados durante o processo de *spin coating*.

Viscosidade e concentração do fluido

Estes dois parâmetros são incluídos em um modelo completo da técnica de *spin coating*. As interações entre as moléculas da solução de polímero com o substrato estão diretamente correlacionadas com a espessura dos filmes produzidos. Quanto mais viscoso e mais concentrado o fluido for, mais espessa a camada será.^[12] Durante o processo, causado pela evaporação do solvente da solução ao longo do tempo, o fluido depositado torna-se mais viscoso e com isso a sua aderência ao substrato é intensificada.

Evaporação do solvente

Este parâmetro, primeiramente, não costumava ser incluído no cálculo da espessura da camada.^[12] Entretanto, para a aquisição de um modelo mais consistente, a introdução desta variável mostrou-se necessária. A evaporação do solvente interfere nas propriedades físicas da solução durante o processo de *spin coating*, levando ao comportamento não-Newtoniano do fluido.^[23]

Chen colaborou com a pesquisa do efeito da evaporação de solvente no processo de *spin coating* com soluções de polímeros.^[24] Ele percebeu que o efeito da transferência de temperatura em conjunto com o fluxo do fluido e a evaporação do solvente (transferência de massa) são quantitativamente correlacionados com a espessura do filme depositado.

Essa relação pode ser equacionada como:

$$h = k. (E.l/C_p)^\gamma . h_0^\beta . \omega^\alpha \quad \text{(Equação 1)}$$

Em que:

h = espessura do filme;

E = taxa de evaporação média;

l = calor latente de evaporação;

C_p = capacidade térmica do solvente;

k = constante de proporção.

E os parâmetros exponenciais obtidos experimentalmente são (valores obtidos com o polivinilbutiral, PVB, butanona, celulose em acetona e ciclohexanona):

$$\alpha = -0,5;$$

$$\beta = 0,36;$$

$$\gamma = 0,6.$$

cujos valores obtidos experimentalmente condizem com os valores na Literatura.^[12, 24]

Outra modelagem também utilizada é feita considerando que a espessura do filme é indiretamente proporcional à velocidade de rotação e pode ser aproximado pela expressão abaixo:^[25]

$$h \sim \omega^{-n} \quad \text{(Equação 2)}$$

Em que:

ω = velocidade angular;

n = constante dependente da evaporação do solvente (alguns sistemas de *spin coating* apresentam aquecimento para evaporação do solvente durante o processo, outros, tal qual o presente no LDCI, não apresentam. Logo, a evaporação ocorre exclusivamente devido à rotação do sistema).

Algumas aproximações podem ser feitas quando:

a) Não há evaporação:

$$h \sim \omega^{-1} \cdot t^{2/3} \quad \text{(Equação 3)}$$

b) Taxa de evaporação constante:

$$h \sim \omega^{-2/3} \quad \text{(Equação 4)}$$

c) E para a maior parte dos casos, a taxa de evaporação varia à raiz quadrada da velocidade de rotação:

$$h \sim \omega^{1/2} \quad \text{(Equação 5)}$$

Neste equacionamento, a espessura do filme pode ser afetada pela rugosidade do filme causada pelas propriedades do material na parte mais externa e mais interna da camada.

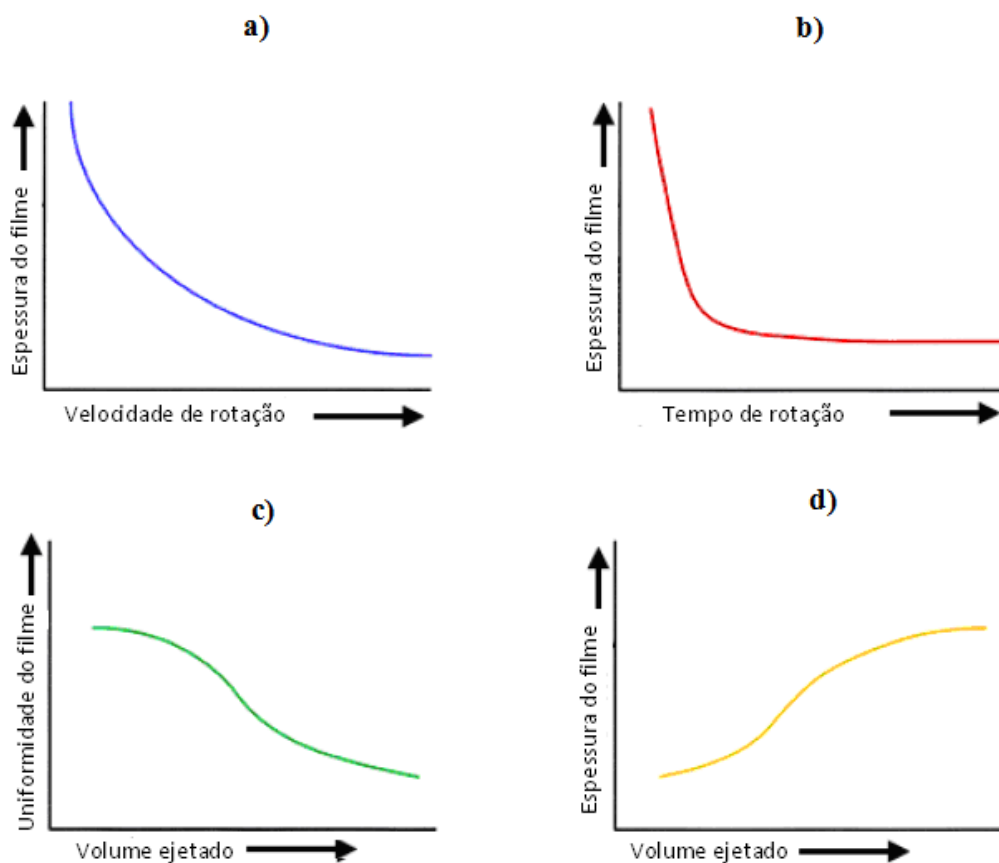


Figura 6 Curvas da espessura do filme resultante quanto: a) à velocidade de rotação; b) tempo de rotação; e d) volume ejetado do filme. Em c), a curva esquerda mostra a uniformidade do filme quanto ao seu volume ejetado.^[21]

Fluxo de ar no processo

Observando a **Figura 7**, sobre a superfície do disco, não há escorregamento do ar, *i.e.* o ar em contato gira conforme o substrato. Com isso, os vetores representados estão alinhados tangencialmente para qualquer ponto, dado um raio, e são proporcionais a este raio. A uma certa distância da superfície, uma aceleração centrípeta é fornecida pelos efeitos viscosos, esta condição só é mantida enquanto há fluxo radial de ar para fora do sistema. Essa é a configuração estável do sistema em que efeitos inerciais durante a aceleração e desaceleração do sistema não são considerados e admitindo que o fluxo do ar seja laminar.^[26]

Há uma camada limítrofe de espessura uniforme sobre todo o comprimento do porta-substrato durante o processo de *spin coating*. É dentro desse limite que o solvente evaporado se difunde.^[12] Assumindo essa consideração, pode-se afirmar que a taxa de evaporação do solvente é função da sua posição sobre o substrato e que deve ser constante.

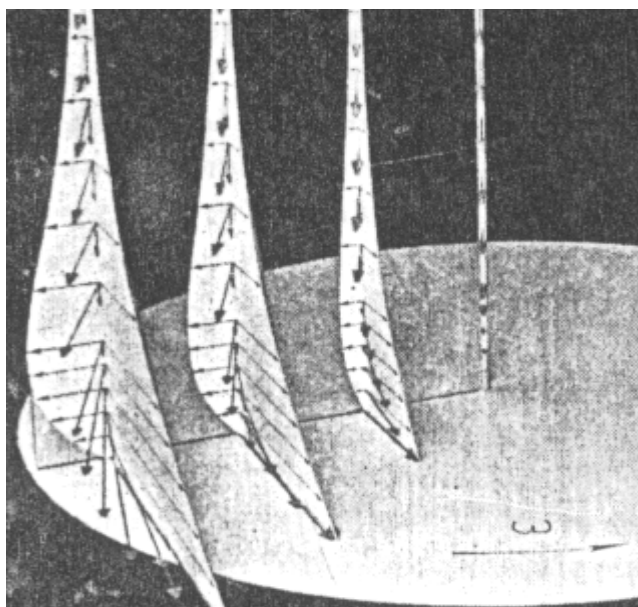


Figura 7 Esquemático de um campo de fluxo de ar ideal sobre um disco sob a ação de uma velocidade angular.^[26]

2.1.1.3. Etapas do processo de spin coating

Em várias referências^[12,26-28] o processo de *spin coating* é separado em quatro etapas. Considera-se uma aceleração até uma definida velocidade máxima de rotação durante um período de tempo. As quatro etapas caracterizam-se por (*vide Figura 8*):

Primeira etapa: deposição da solução.

Ocorre quando se usa um conta-gotas, uma pipeta milimetrada ou jato do líquido aplicado sobre a superfície. Parte do volume pode ser expelida radialmente para dentro do compartimento do equipamento, causando assim diferença entre o volume inicial e final do filme. Nesta etapa, deve-se tomar cuidado não apenas com o volume usado, mas também em tentar evitar depositar partes precipitadas do líquido (isso é prejudicial para a uniformidade do filme). Outro fato é a delimitação da área do substrato coberta pela camada depositada. Após o processo completo, a área coberta pelo polímero não expande muito (o máximo visto em camadas de PEDOT:PSS foi um aumento de cerca de 0,5 cm no diâmetro da camada. A camada delimitada apresentava anteriormente um raio de 3 cm. Para a camada de PS:OB 34%, essa expansão foi inferior a 0,1 cm).

Segunda etapa: aceleração do substrato.

Etapa caracterizada pela ejeção abrupta do fluido depositado pela ação da força centrífuga resultante agindo o sistema. Nesta fase é possível se observar a formação de breves vórtices que ocorrem devido ao fluido sobre o substrato. Isso é resultado do movimento giratório causado pela inércia sobre o topo do volume inicial da camada deposta. Esses vórtices geralmente somem quando parte do volume é impulsionada do porta-substrato afilando a espessura da camada, mas em alguns materiais ou a baixas velocidades de rotação, eles podem permanecer causando irregularidade no filme (bordas mais espessas que a região central). Atingida a

velocidade máxima desejada, o cisalhamento viscoso (*viscous shear drag*) compensa exatamente a aceleração rotacional de modo que a camada diminui de espessura.

Terceira etapa: aceleração constante.

Etapa caracterizada pela redução da espessura (*thinning behaviour*) do filme. Essa diminuição ocorre de forma bastante uniforme. Entretanto, para soluções com solventes muito voláteis, é possível que se observe alteração de cores (fenômeno chamado *spinning off*)^[29] que vai gradativamente diminuindo à medida em que a camada torna-se mais fina. Efeito sobre as bordas da camada são visíveis, pois o líquido sobre o substrato flui para fora de forma uniforme, podendo formar um aglomerado mais espesso na borda. Naturalmente, dependendo das propriedades físicas da solução depositada (viscosidade, concentração, volume,...), esse fenômeno observado na borda pode ser mais ou menos abrupto em relação ao centro do filme. Aplicando tratamento matemático à situação em que a solução exibe comportamento Newtoniano, *i.e.* viscosidade linear, o perfil da espessura de toda a camada tomado a qualquer tempo desta etapa é uniforme levando, conseqüentemente, a um filme idealmente uniforme.

Quarta etapa: evaporação do solvente.

A partir deste momento, a espessura do filme é muito pouco influenciada pelo efeito da viscosidade do fluido depositado. Nesta etapa, a evaporação de qualquer solvente volátil da solução torna-se dominante no processo. A camada comporta-se como um “gel”, uma vez que o solvente é removido, e a viscosidade da solução remanescente é então aumentada gradativamente até aderir-se à camada sobre o substrato. Há uma relação intrínseca bastante forte entre a velocidade de rotação do processo de *spin coating*, a viscosidade do fluido depositado e da sua taxa de evaporação.^[28]

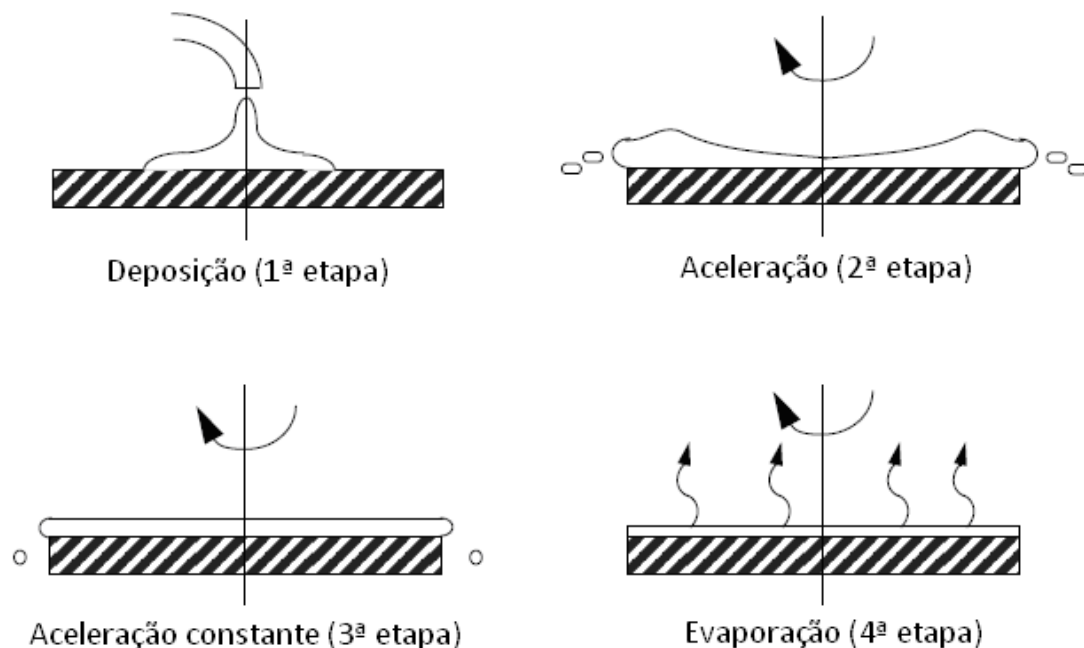


Figura 8 Esquema das 4 etapas do processo de *spin coating*.^[27]

2.1.2. Alguns possíveis problemas causados durante o processo

Como explicado anteriormente, alguns fatores afetam diretamente o método de *spin coating*, como a velocidade de rotação, aceleração e tempo de rotação das etapas. Entretanto, a influência de tais parâmetros difere bastante dependendo do tipo de material e do tipo de substrato a serem usados. Outro parâmetro fundamental que não pode ser controlado no processo é o fluxo de ar agindo no substrato durante o funcionamento do equipamento. Alguns prováveis problemas que podem ocorrer no processo e suas prováveis causas (*vide* ilustração em **Figura 9**):

- filme muito fino: velocidade muito alta (diminuir velocidade de rotação), tempo de rotação muito comprido (diminuir tempo durante etapas de altas velocidades) ou escolha inadequada de substrato/fluido (alguns substratos são bastante lisos, para estes, sugere-se que use velocidades menores);
- filme muito espesso: velocidade muito baixa (aumentar velocidade de rotação), tempo de rotação muito curto (aumentar tempo do processo) ou

escolha inapropriada de substrato/fluido (alguns substratos são bastante rugosos, para estes, sugere-se que use velocidades mais elevadas);

- bolhas de ar no filme: bolhas resultantes de solvente não-evaporado causam defeitos na amostra;

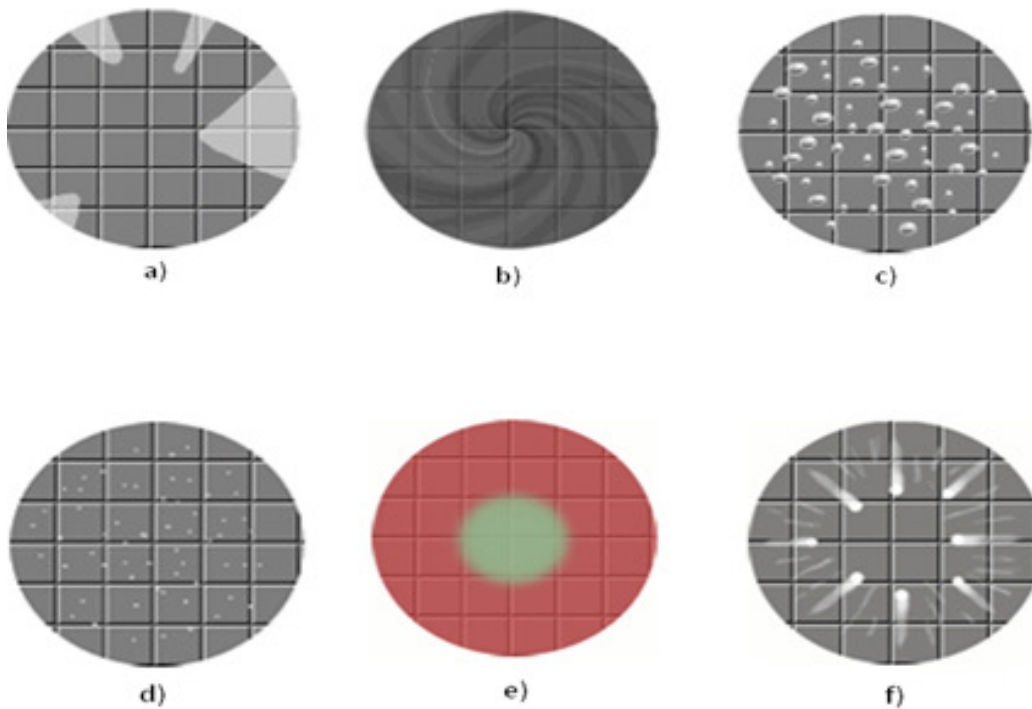


Figura 9 Alguns problemas enfrentados no processo: a) áreas não cobertas, b) vórtices, c) bolhas de solvente, d) partículas precipitadas, e) marca do porta-substrato, f) *fingering*.^[31]

- rastros no filme: também conhecido como *fingering*,^[30] são causados pelas altas velocidade e aceleração sobre o fluido, presença de partículas sobre a superfície do substrato, substrato alocado fora do centro do porta-substrato do equipamento ou fluido não está sendo depositado de forma simétrica ao centro do substrato;
- filmes em forma de redemoinho: substrato não está convenientemente preso ao porta-substrato ou tempo muito curto de duração do processo;

- círculo no centro do filme: isso é causado pelo buraco por onde o vácuo opera, em substratos flexíveis, como o poliéster, isso pode ser claramente visto. Usar porta-substrato do tipo Delrin;
- áreas não cobertas: isso ocorre pelo não espalhamento antes de iniciar o processo. Caso seja necessária a cobertura completa do substrato, sugere-se que se espalhe o fluido por todo o substrato antes de iniciar o processo;
- pontos aglomerados: isso advém de partículas presentes sobre o substrato ou fluido precipitado (problema bastante freqüente com o PEDOT, motivo pelo qual o polímero passa por um processo de agitação térmica de pelo menos duas horas antes de ser usado).

Esses fatores resultam em uma baixa qualidade do filme produzido e em baixa reprodutibilidade das amostras. Antes de se utilizar o equipamento para realizar amostras de filmes, deve-se ter em mente que o tipo de polímero (em qual solvente está solubilizado), viscosidade e concentração têm influência direta sobre a qualidade do filme. Deve-se ter conhecimento do comportamento do fluido, por inspeção empírica, sobre o substrato desejado antes de se realizar a confecção de amostras. A quantidade de volume do fluido depositado, a velocidade e aceleração do processo são fatores de maior importância no processo de deposição de camadas por *spin coating*.^[15]

2.1.3. Vantagens e desvantagens

As grandes vantagens deste processo em relação aos outros, e também o que levou a ele ser adotado no LDCI, é a simplicidade de uso e o fato de não haver necessidade de alta pureza do local e do equipamento. O uso apenas de luvas para manuseio do equipamento e das substâncias a serem ministradas é basicamente o cuidado mais relevante que se deve observar durante o processo. Essa simplicidade juntamente com a observação prévia da programação do *spin coater* (uma vez decididas a quantidade de etapas, velocidade e aceleração aplicadas), implica em reprodutibilidade e controlabilidade bastante aceitáveis do processo.^[32] O *spin coater*

é ideal em Microeletrônica, em especial na confecção de filmes finos de polímeros, como por exemplo, PEDOT:PSS.^[31,32]

Em contrapartida, há bastante desperdício de material durante o processo de *spin coating*. É observado durante o processo que durante a deposição do fluido, antes ou depois do equipamento em rotação, a força centrífuga e o fluxo de ar em torno do porta-substrato do equipamento fazem com que uma parte desse fluido seja expelida de forma radial. Esse desperdício, entretanto, pode ser minimizado ao se controlar o volume de líquido ministrado. Geralmente, utiliza-se uma quantidade menor que uma pequena gota por meio da pipeta milimetrada. Mesmo assim, há perda de fluido durante o processo.

Outra desvantagem desta técnica é a impossibilidade de se haver um arranjo ordenado das moléculas sobre o substrato.^[33] Por exemplo, a técnica Langmuir-Blodgett, proporciona a deposição de camadas com apenas uma molécula de espessura de acordo com a sua polaridade, dependendo da substância presente na superfície^[34-36]

Para a confecção de alguns dispositivos, deve haver um cuidado quanto à homogeneidade da camada depositada.^[37] Dependendo da espessura da camada desejada, os filmes feitos pelo processo de *spin coating* não são uniformes. A rugosidade e a não homogeneidade das camadas podem causar prejuízo no bom funcionamento do dispositivo confeccionado por filmes bastante finos.

2.2. Algumas técnicas usadas para deposição de filmes finos poliméricos

Diversas técnicas são empregadas para deposição de filmes finos de polímeros. São classificadas em dois grupos levando em conta a sua natureza, podem ser processo de deposição químico ou físico. A seguir, algumas das técnicas de deposição mais usadas.

2.2.1. Cobertura por mergulho (*dip coating*)

É uma das técnicas mais simples e antigas de deposição de camadas finas sobre algum substrato (em especial planares, como placas, uma vez que a homogeneidade da camada é mais fácil de ser obtida). Tem como fundamento a imersão e a retirada do substrato para dentro e fora de um compartimento onde o polímero solubilizado é armazenado.^[38] A espessura do filme é controlada pela velocidade em que se retira o substrato do compartimento e pela viscosidade e concentração da solução líquida. Quanto mais rápido se tira o substrato, devido ao fluxo do fluido sobre o substrato, mas grossa a camada fica.^[12]

2.2.2. Cobertura por fluxo (*flow coating*)

Esta técnica é bastante semelhante à técnica de *dip coating*. Entretanto, ao invés da imersão do substrato dentro de um compartimento com o polímero a ser depositado, a solução de polímero é despejada sobre o substrato. Nesse processo, a espessura do filme é controlada por meio da inclinação do substrato em relação ao fluido depositado e também por meio da viscosidade ou concentração do polímero usado.^[12] Alguns dos materiais utilizados nesse processo devem ser tais que permitam a cobertura de toda uma coluna do substrato.

2.2.3. Cobertura por pulverização (*spray coating*)

Técnica aplicada em escala industrial. A técnica de *spray coating* é interessante, pois o solvente da solução é evaporada durante e após o processo. Baseia-se na deposição, por meio de um jato de solução (*spray*) de polímero, sobre o substrato. A controlabilidade da espessura do filme, em relação aos outros métodos, é bastante baixa principalmente para substratos não-planares.^[12] Também, devido a uma energia de impacto fraca da solução sobre o substrato ou ao efeito de enrugamento da camada por meio de tensão (*vide Figura 1*), as partes da camada depositada podem apresentar características físicas e químicas bastantes diferentes.^[39] Isso leva à não homogeneidade da camada.

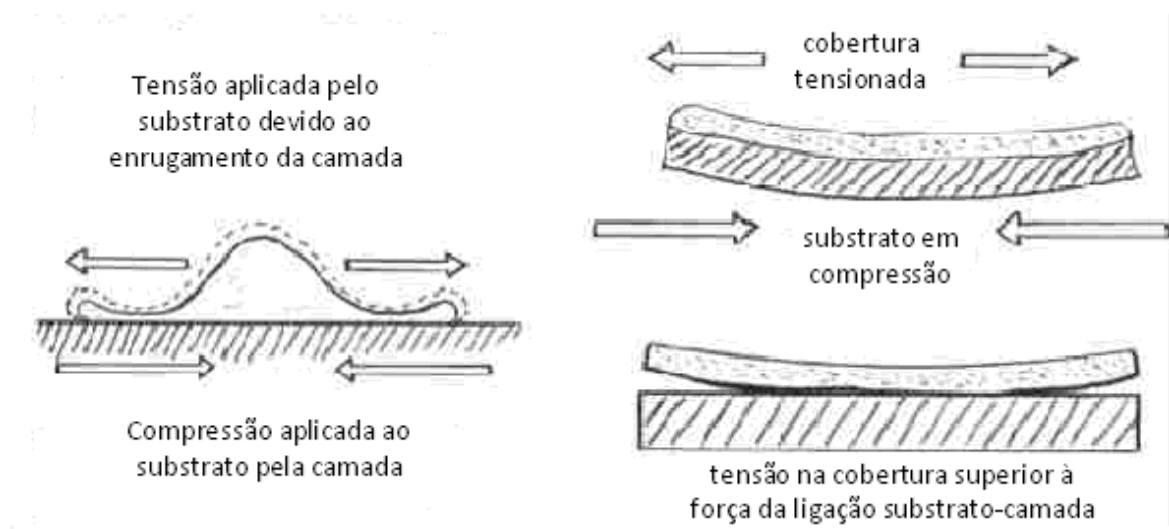


Figura 10 Enrugamento causado pela tensão aplicada ao substrato durante a secagem da camada depositado.^[39]

2.2.4. Cobertura por pulverização térmica (*thermal spray coating*)

Técnica em que o polímero é aquecido ou derretido e lançado por meio de um jato a um substrato. A espessura da camada é diretamente proporcional ao número de vezes em que se lança o jato sobre o substrato e a homogeneidade da camada é definida principalmente pelo tamanho das partículas do polímero usado.^[40] Essa técnica é caracterizada por não usar solvente durante o seu processo, o que torna uma vantagem sobre o processo de *spin coating*.

Há também variações deste processo. Há as técnicas de cobertura por cabo (*wire coating*), cobertura por chamas (*flame coating*), cobertura por pulverização aquecida (*warm spray coating*), cobertura por pulverização a frio (*cold spray coating*), dentre outras, que se diferem principalmente na forma e no grau de aquecimento do polímero usado. A **Figura 2.10** abaixo mostra a temperatura e velocidade das partículas quanto à classificação dos diversos processos de deposição de camadas térmicos.

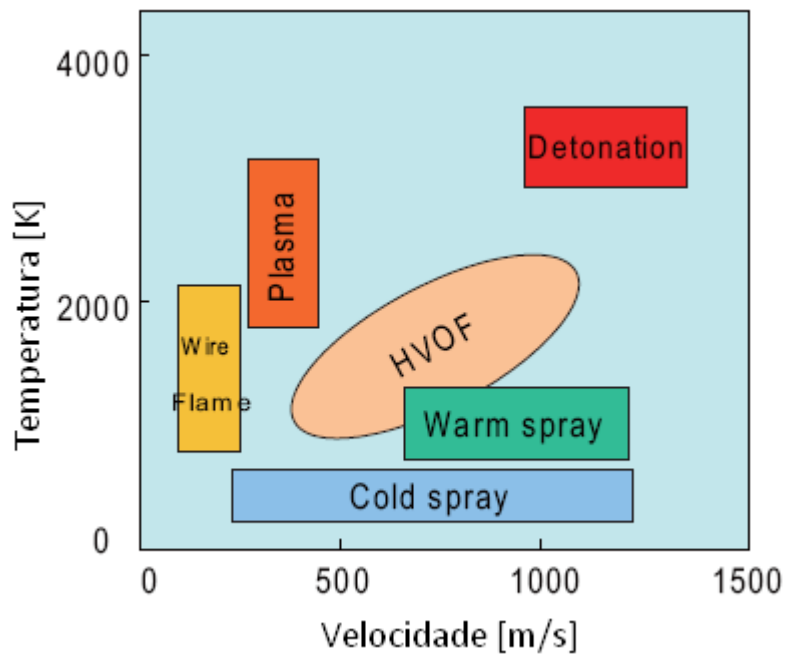


Figura 11 Comparação de diversos processos de cobertura térmica em termos de temperatura e velocidade da partícula.^[41]

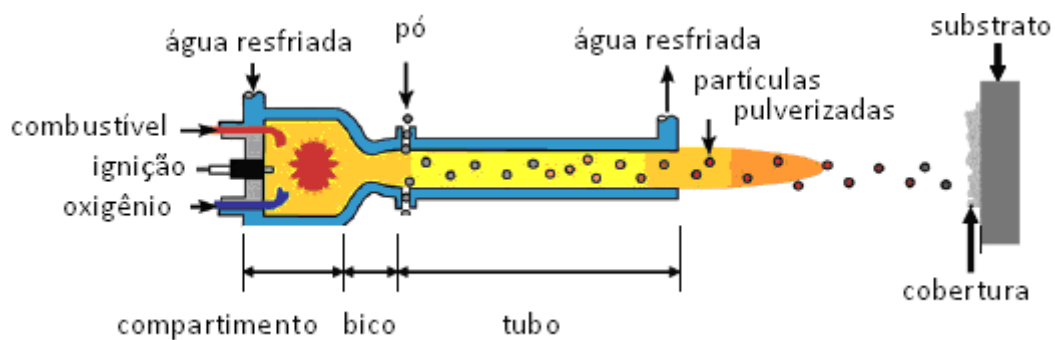


Figura 12 Jato de HVOF.^[41]

Um esquemático da técnica HVOF (*high-velocity oxy-fuel coating spraying*) é apresentado na **Figura 2.11** abaixo. Esse processo mais recente consiste em uma mistura de combustível com oxigênio injetado dentro da câmara de combustão a uma taxa contínua. O gás resultante a uma pressão de perto de 1 MPa é lançado pela agulheta (*nozzle*). Nesse, a camada da substância a ser depositada (*powder*) é inserida

e com a atuação do fluxo da mistura gasosa, as partículas são aceleradas até a uma velocidade de aproximadamente 800m/s e lançadas diretamente sobre o substrato. A camada resultante apresenta baixa porosidade e alta resistência adesiva.

2.2.5. Cobertura por implantação (*grafting*)

Ou cobertura por enxertia, é uma técnica usada para polímeros com grupos funcionais reativos (exemplo: carboxila) que são enxertados em um substrato que se fixa quimicamente ao polímero. Podem-se confeccionar camadas mais espessas em que são dimensionadas por meio do peso molecular e da densidade do polímero empregado.^[12] A grande vantagem dessa técnica é que o polímero depositado fica incrustado na superfície do substrato.

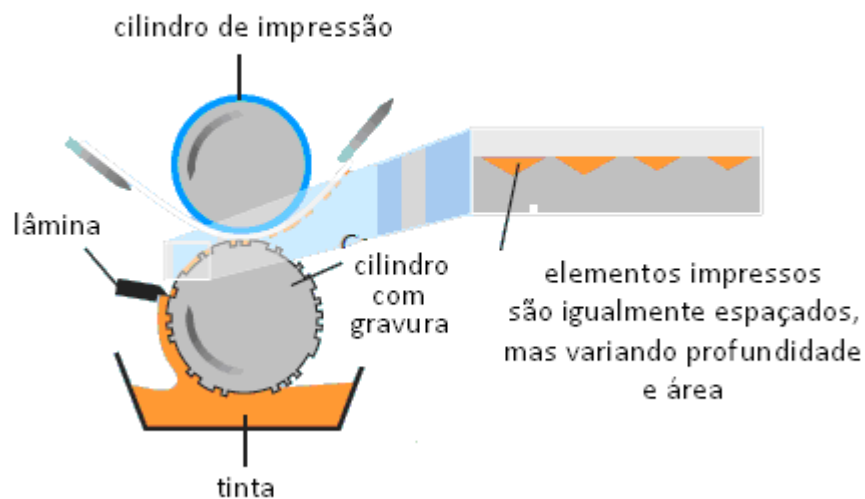
2.2.6. Cobertura por impressão (*printing coating*)

Técnicas largamente usadas na Eletrônica Orgânica para deposição em áreas bastante extensas vieram da indústria de arte gráfica e se adaptaram muito bem à deposição de filmes finos. Há diversas variações na forma de deposição na camada por meio de impressão, três delas, por exemplo, são a impressão por gravura, por tela e a jato (**Figuras 13.a), b) e c)**, respectivamente). Na primeira, um cilindro contendo sulcos recebe a tinta polimérica a ser depositada. Após, o substrato é pressionado contra dois cilindros (um para fornecer pressão e outro com os sulcos) e na medida em que passa entre os dois, a camada com a arquitetura desejada é gravada.

Na técnica da **Figura 2.12.b)**, uma tela com o formato da camada é posicionado sobre o substrato. Logo após, um injetor de tinta polimérica passa sobre essa tela deixando assim a arquitetura desejada. A impressão a jato, por sua vez, é a mais usada delas. Sendo um processo digital, permite que haja escolha da disposição da camada depositada, uma vez que não há bases fixas no processo. Funciona ejetando tinta polimérica ao substrato por meio de um jato, conforme esquemático da **Figura 2.12.c)**. A espessura do filme é por volta de algumas dezenas de micrômetros.

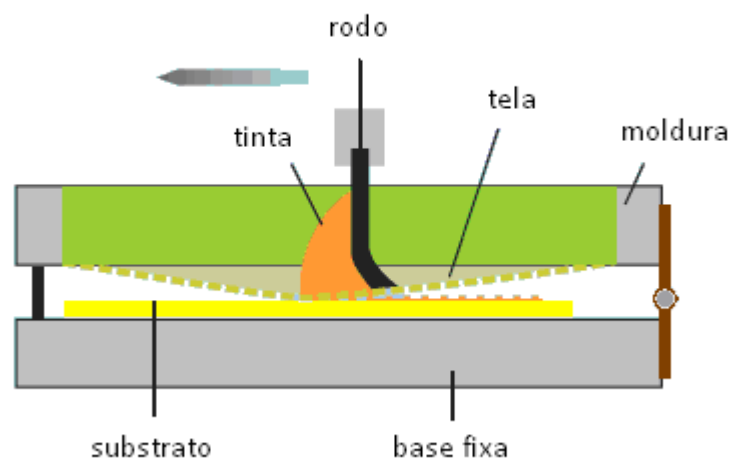
Estas técnicas são bastante usadas para depositar polímero condutor, como o PEDOT, com a resolução, *i.e.* a menor unidade a ser impressa, de 20 a 100 nm, gerando filmes de 0,1 a centenas de micrômetros.^[9] A resolução no caso das técnicas de impressão depende das propriedades da tinta e do substrato utilizados.

Impressão por gravura



a)

Impressão por tela



b)

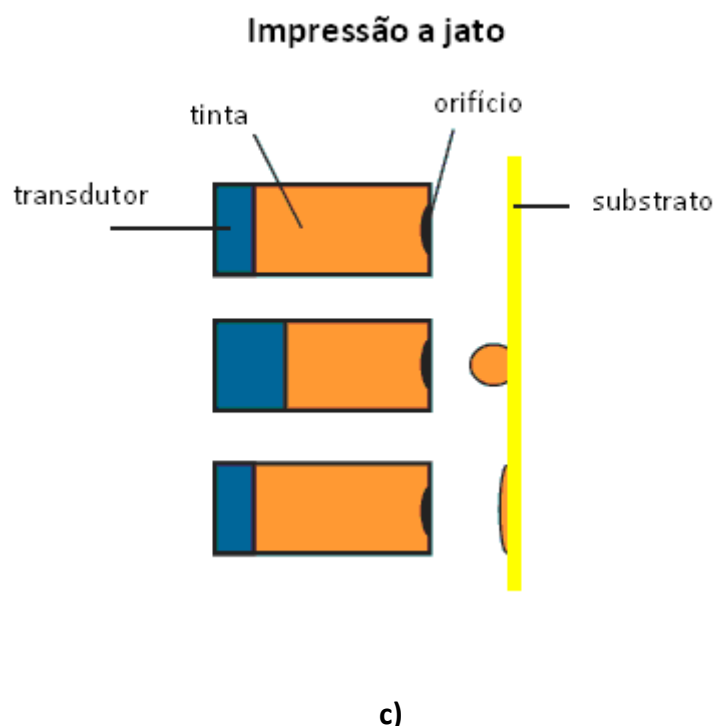


Figura 13 Impressão em gravuras, b) impressão em telas e c) impressão a jato.^[9]

2.2.7. Langmuir-Blodgett

Esta técnica será descrita com maior riqueza de detalhes devido às suas interessantes propriedades e também por ser um dos próximos sistemas de deposição de camadas a ser adquirido para o LDCI.

A técnica de Langmuir-Blodgett (LB) é atualmente uma das mais promissoras para a preparação de filmes finos,^[42-44] pois permite o controle preciso da monocamada, deposição homogênea sobre uma vasta área de substrato e possibilita a realização de estruturas em multicamadas variando a composição das camadas e de espessuras a nível molecular.^[42] Esse nome vem em homenagem a dois cientistas, Irwing Langmuir e Katherine Blodgett. Langmuir, que recebeu o prêmio Nobel por suas pesquisas, estudou a transferência de moléculas de ácidos oléicos para substratos sólidos sobre a água. Entretanto, a descrição detalhada foi realizada por Blodgett anos depois.^[42] Para esse tipo de configuração de monocamada o termo filme de Langmuir-Blodgett (filmes LB) é utilizado. Já o termo filme de Langmuir (filmes L) é geralmente usado para referir apenas a monocamadas flutuantes.

2.2.7.1. Deposição de filmes de Langmuir-Blodgett

O surfactante (*surfactant*, *surface active agent*), ou agente ativo de superfície, é um composto capaz de alterar as propriedades superficiais e interfaciais de um líquido. É também uma classe de moléculas que consistem geralmente em uma parte hidrofílica e uma hidrofóbica. Essa natureza anfifílica é responsável pelo seu comportamento de se aglutinar e acumular na interface (micelas), como no caso, ar/água ou óleo/água. A parte hidrofóbica da molécula consiste de cadeia de hidrocarbonetos enquanto que a parte hidrofílica, polar, consiste em um grupo polar do tipo álcool, ácido carboxílico, amina, etc...

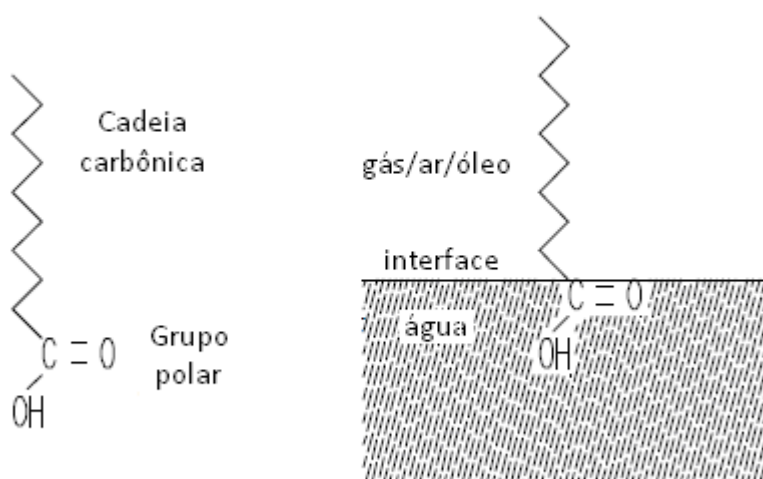


Figura 14 À esquerda, ilustração de um componente anfifílico e, à direita, sua orientação a uma dada interface.^[42]

A associação dos surfactantes em uma solução e a sua afinidade nas interfaces é determinada pelas propriedades físico-químicas das partes hidrofóbicas e hidrofílicas. O tamanho e forma da parte composta por hidrocarbonetos da molécula e o tamanho, carga e hidratação da parte hidrofílica são importantíssimos no comportamento do filme a ser criado.^[42] Ao entrar em contato com a água, o surfactante acumula-se na interface água/ar diminuindo a tensão da água.

Muitas destas substâncias de natureza anfifílica são insolúveis em água e juntamente a um solvente volátil e insolúvel em água podem facilmente ser espalhadas sobre uma superfície formando uma única camada insolúvel na interface água/ar. Esse filme (filme de L) tem a espessura de uma molécula. A orientação da molécula na interface (água/ar ou água/óleo) é de acordo com a sua polaridade, em que a parte polar está imersa na água e a parte hidrofóbica está sendo apontada para o ar ou óleo.

Com isto, esta técnica é usada para se produzir tanto filmes de Langmuir como multicamadas altamente organizadas. A deposição é feita pela imersão do substrato sólido por repetidas vezes para dentro e fora do poço com a monocamada. Isso é feito mantendo a pressão da superfície constante por meio do sistema controlado do equipamento de Langmuir-Blodgett para que a monocamada seja absorvida pelo substrato. O processamento pode ser repetido centenas de vezes para formar multicamadas altamente organizadas, *i.e.* filmes de LB (*vide* **Figura 15**).

A pressão superficial é alta o suficiente para assegurar coesão da molécula, *i.e.* a atração entre as moléculas da camada é alta o bastante para que não se rompam durante a deposição. Isso também assegura multicamadas homogêneas. O melhor valor de pressão depende, como previamente exposto, da natureza da monocamada.

Há diversos parâmetros que influenciam na produção do filme de LB. Por exemplo, a natureza do filme espalhado no poço, a composição da subfase, a temperatura, a tensão superficial de deposição, velocidade de deposição, tipo e natureza do substrato, *etc...* A quantidade e qualidade de monocamadas depositadas é medida pela taxa de transferência. Esta é a razão entre o decréscimo da camada durante o processo e a área do substrato cujo valor ideal é 1.^[42]

Analisando a **Figura 15**, há diversas formas em se confeccionar um filme de LB. O tipo mais comum é o tipo Y, que é produzido quando a deposição se dá tanto na direção para cima quanto para baixo. Quando a deposição se dá em apenas uma das direções, ou só para baixo ou só para cima, produzem-se estruturas do tipo X ou tipo Z.

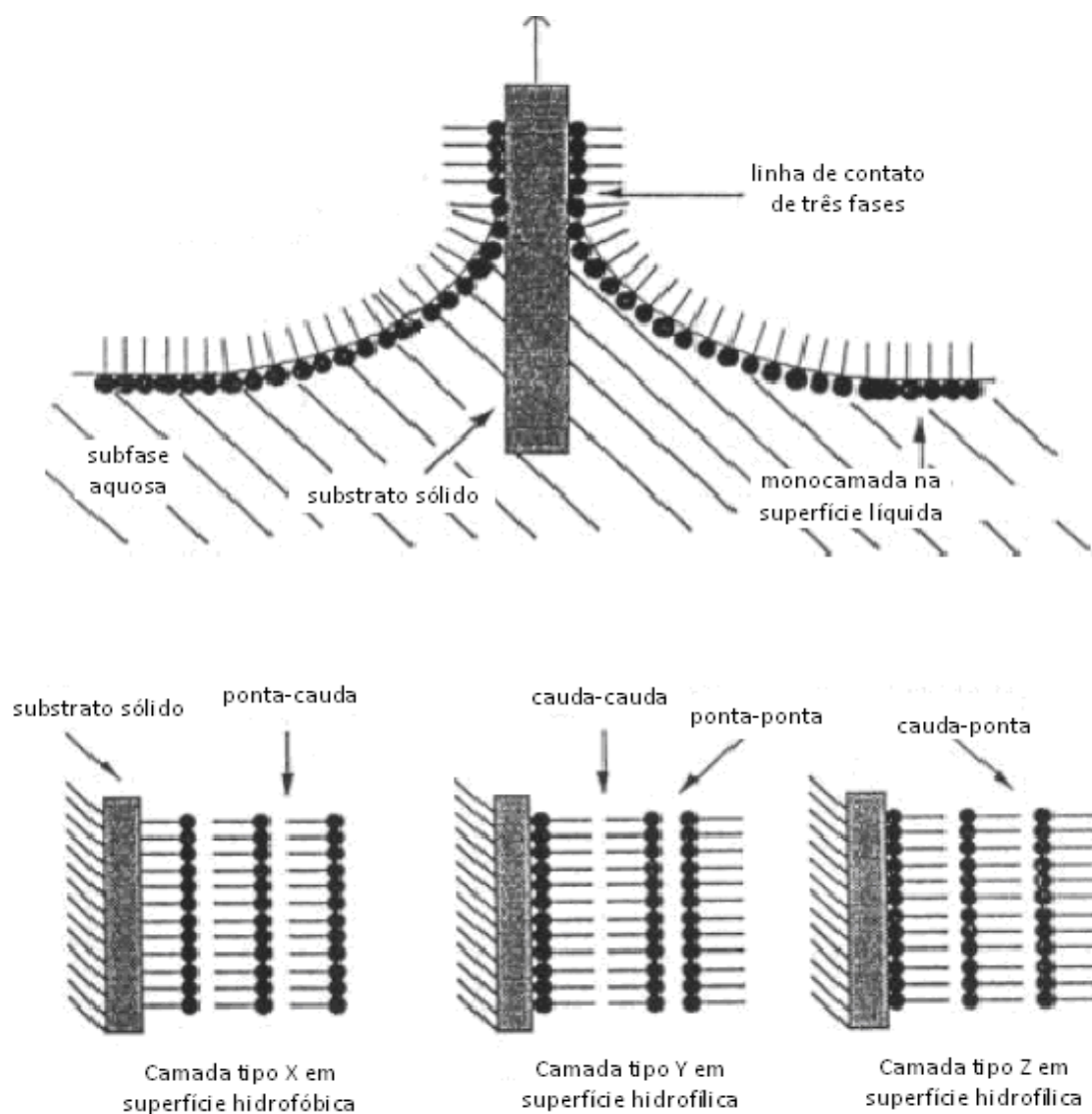


Figura 15 Acima, esquemático da deposição do filme em substrato sólido e, abaixo, 3 diferentes tipos de filmes de LB.^[42]

Capítulo III: Parte experimental

3. Instalação e calibração do *spin coater*

Neste capítulo, serão apresentadas as partes que compõem o sistema de *spin coating* e as quatro etapas do processo. Será descrito também a forma como cada um dos componentes do sistema funciona e quais precauções devem ser tomadas para o bom funcionamento do sistema. Por fim, a parte experimental em que a deposição dos filmes poliméricos de três soluções, PEDOT:PSS, PEDOT:PSS com glicerol e outra de PS:OB 34%, foi realizada.

3.1. Materiais

Nesta seção, descrever-se-ão os materiais empregados na confecção dos filmes finos. Todos os materiais estão disponíveis no LDCI e as soluções de PS:OB e PMMA:OB, PEDOT:PSS utilizadas foram gentilmente fornecidas por Nizamara Pereira, Jussara Durães e Maria José do Instituto de Química da Universidade de Brasília.

3.1.1. Óleo de buriti

O óleo de buriti, extraído da casca e do fruto do buritizeiro (*Mauritia flexuosa*), palmeira originária da região amazônica, apresenta propriedades bastante interessantes na aplicação em Optoeletrônica Orgânica.^[1,8] Ao investigar a constante dielétrica do óleo dessa planta, valores entre 1,85 e 2,35 (*vide Tabela 2*) foram achados às faixas de temperaturas observadas (-100 a 40°C). Os resultados também apontam que o óleo é líquido entre as temperaturas de 12 a 40°C, sólido entre -100 e 12°C, passando por um processo de mudança de fase entre -11,5 e 12°C.^[8]

Um fato interessante a respeito da composição do óleo de buriti é a presença de vitamina A e carenóides, em especial o β -carenóide.^[46] A cor intensa dos

carotenóides (de amarelo ao avermelhado) é devido à presença de um grande número de insaturações conjugadas presentes nas moléculas que interagem com a energia luminosa.



Figura 16 Frutos maduros de buriti. Apresentam cor alaranjada e são ricos em β -caroteno.^[45]

Tabela 2 Algumas especificações químico-físicas do óleo de buriti.^[45]

Teor em Ácidos Graxos Livres (como ácido oléico %)	0,32
Constante Dielétrica	1,85 a 2,35
Densidade a 25°C	0,9123 g/cm ³
Índice de Refração a 25°C	1,4553
Índice de Saponificação	190
Índice de Iodo (Wijs)	72,4
Insaponificáveis (%)	1,2
Índice de Peróxido	3,95
Ponto de solidificação	13,0 °C
Poder calorífico Superior	9256 Kcal /Kg
Peso Molecular médio (por cromatografia gasosa)	870
Viscosidade a 37,8°C (cSt)	35,0

A absorção de luz por suas moléculas dependem da presença de grupos cromóforos, que em moléculas orgânicas são associadas à delocalização dos elétrons- π nos sistemas conjugados.^[8] Propriedade o qual torna o OB excelente na aplicação de dispositivos optoeletrônicos, em especial a célula solar e o OLED. Na **Figura 3.2**, observa-se a faixa de espectro boa para absorção dentro os comprimentos de onda especificados para alguns componentes.^[46] Quando o OB é misturado ao PS ou ao PMMA, fica protegido da degradação externa e por isso as suas propriedades físicas, químicas e eletrônicas são preservadas.^[1] Também, nessa forma, é usado para realizar o papel de camada ativa em dispositivos optoeletrônicos.

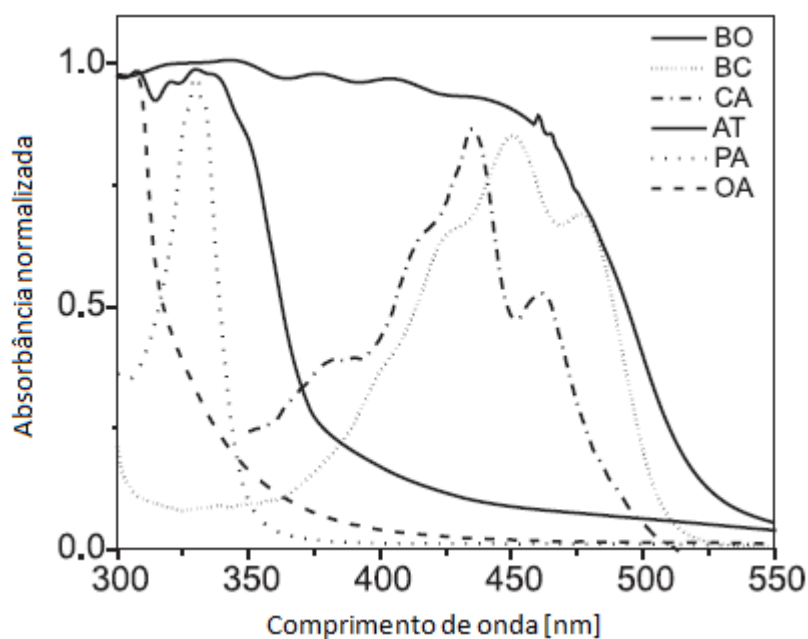


Figura 17 Espectro de absorbância normalizada do óleo de buriti (BO) e alguns outros componentes entre 300 e 550 nm. BC = β -carenóide, CA = clorofila A, AT = α -tocoferol, PA = ácido palmítico e AO = ácido oléico.^[46]

3.1.2. PMMA (Poli(metacrilato de metila)) e PS (Poliestireno)

O PS (poliestireno) e o PMMA (poli(metacrilato de metila)) são dois polímeros sintéticos de aspecto transparente usados como o mais comuns plásticos disponíveis

na indústria. São recicláveis, resistentes a impactos mecânicos e apresentam uma vasta área de uso,^[47] como por exemplo aplicações na indústria de brinquedos, têxtil e alimentícia (embalagens e garrafas). O PMMA é também empregado na fabricação de fibras ópticas. O PMMA apresenta algumas características ópticas interessantes, como a absorção de luz infravermelha e filtra luz ultravioleta.

Estes dois polímeros, por seus valores de resistência e constante dielétrica (*vide Tabela 3*), são usados largamente em filmes isolantes em vários dispositivos, como por exemplo nos OFETs (transistor de efeito de campo orgânico). Solúveis em clorofórmio e acetona, soluções com 1 g desses componentes em 20 mL são usados como base para a realização dos filmes isolantes. Quando dopados com óleo de buriti, suas propriedades ópticas são incrementadas.

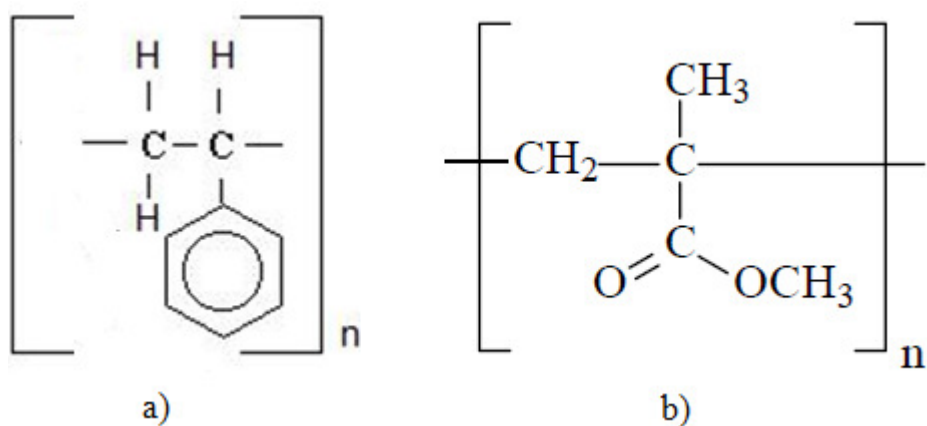


Figura 18 Monômeros do a) PS e b) PMMA.

Tabela 3 Características elétricas do PS e PMMA usados como isolantes. ^[32]

Propriedades	PS	PMMA
Cte. dielétrica	2,4	3,4
Resistividade	$> 10^{16}$	$>10^{14}$

3.1.3. PEDOT (Poli(3,4-etilenedioxitiofeno))

Dentro do grupo dos derivados do PTHP (polítiofeno), o PEDOT apresenta combinação interessante de propriedades em seu estado dopado: baixo potencial de oxidação, baixa energia de *gap* ($E_g = 1,5$ eV sem dopagem)^[31] e notável estabilidade mesmo em meio aquoso. Também apresenta boa solubilidade frente a alguns solventes como a água, alcoóis e cetonas.^[47] Essa característica torna bastante simples o preparo de filmes de PEDOT via processos de deposição de camadas, como o *spin coating*, o *dip coating* e o Langmuir-Blodgett. De acordo com a Literatura,^[1,47-50] o PEDOT mostrou ser a mais promissora classe de polímeros π -conjugados. Mesmo assim, há algumas limitações para alguns problemas práticos devido a propriedades físico-químicas (e.g. propriedade de adesiva, resistência ao calor, resistência química).

O PEDOT (*vide* **Figura 19**), feito do monômero 3,4-etilenedioxitiofeno ou EDOT, é freqüentemente usado no LDCI nos mais diversos dispositivos eletrônicos orgânicos. O exemplo comercial de maior sucesso são os sistemas de PEDOT:PSS que são amplamente usados em filmes finos como injetores de lacunas entre a camada ativa e o ITO (óxido de estanho dopado com índio). Tecnicamente, quando dopado, o compósito PEDOT:PSS é altamente condutivo (10 a 100S/cm)^[47-49] abre a possibilidade de substituir a camada de ITO como anodo em dispositivos optoeletrônicos orgânicos.^[48] O PEDOT:PSS é empregado na confecção de OLEDs e células solares devido à sua alta função trabalho ($\Phi = 5,2$ eV).

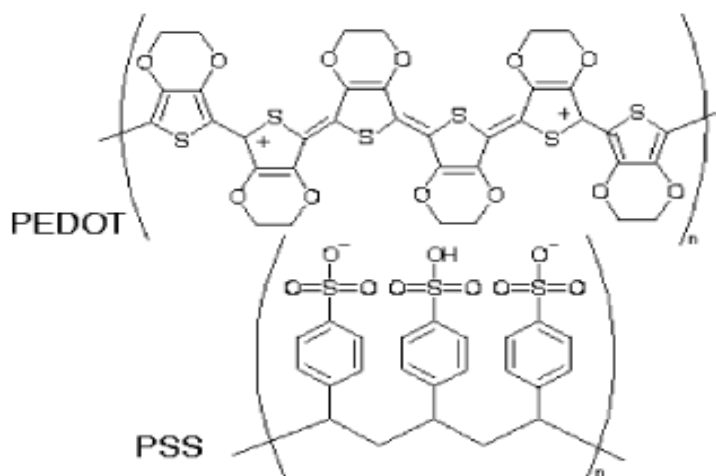


Figura 19 PEDOT e PSS.^[50]

3.1.4. Glicerol

Composto orgânico também conhecido como glicerina, é um líquido bastante viscoso, inodoro e incolor. É bastante usado na indústria alimentícia como umectante e adoçante. Quando misturado ao PEDOT:PSS, o glicerol melhora a propriedade de injeção de lacunas da solução, melhorando assim a condutividade do PEDOT:PSS. É usado na confecção dos PLEDs (diodo emissor de luz polimérico) e das OPVs (célula solar orgânica) justamente devido a essa propriedade, a eficiência de potência também é aumentada (no caso das células solares).

3.1.5. Material do contato e do substrato

Para a função de eletrodo (ou contato), é vital o uso de material com função trabalho adequada ao nível de energia do semicondutor orgânico para que a barreira de energia para injeção de carga seja baixa. Ouro, prata e óxido de estanho (ITO) são tipicamente usados como eletrodos de alta função trabalho na maioria dos dispositivos orgânicos (*vide Tabela 4*). No caso do dispositivo montado, como catodo metálico usado para injetar elétrons na sua camada ativa, foi escolhida a tinta condutiva de prata da marca *Ink Silver*, e como injetor de lacunas, o PEDOT:PSS.

Tabela 4 Função trabalho (Φ) de alguns metais/óxidos usados como eletrodos.^[1]

Φ [eV]	
Au	5,47
PEDOT:PSS	5,20
ITO	4,50 – 5,00
Ag	4,64
FTO	4,40
Al	4,20
Mg	3,66
Ca	2,87

3.2. Instalação do *spin coater* presente do LDCI

O sistema de *spin coating* (modelo Laurell WS-400E-6NPP-LITE) presente no Laboratório de Dispositivos e Circuitos Integrados, LDCI, apresenta bomba de vácuo, compressor, regulador de pressão e o equipamento *spin coater*, como mostrado na **Figura 20**. Primeiramente, para realizar a sua instalação, o laboratório recebeu uma adaptação na sua rede elétrica para acomodar esses 4 componentes juntos conforme **Figura 3**. Sobre uma bancada de pedra, o equipamento principal, o *spin coater*, foi acomodado, e abaixo, a bomba de vácuo e o compressor. O regulador de pressão com o filtro foi instalado para manter o nível de pressão dentro da faixa especificada pelo manual de instruções do equipamento. Devido ao nível bastante incômodo de ruído e o calor gerado pelo compressor, foi necessário afixá-lo horizontalmente a uma tábua de forma a mantê-lo no fundo inferior dessa bancada.



Figura 20 a) Bomba mecânica de vácuo, b) compressor, c) regulador de pressão e d) *spin coater*.

3.2.1. Partes do sistema de *spin coating*

Partes que compõem o sistema de *spin coating* instalado no LDCI são: bomba de vácuo, compressor de ar livre de óleo, *spin coater* e válvula de pressão.

3.2.1.1. Bomba mecânica de vácuo

Usado para realizar compressão do ar atmosférico,^[51] a bomba mecânica de vácuo (**Figura 20 a**), fornecida junto ao *spin coater*, é também uma parte importante do sistema uma vez que ele é responsável pela criação do vácuo que fixa o substrato ao porta-substrato (*vide Figura 21*). É ligado à rede elétrica e acoplado ao *spin coater* por meio de um tudo plástico por onde passa o ar comprimido. O *spin coater* entrará em funcionamento quando o vácuo atingir 15"Hg. Isso é fundamental para assegurar a adesão do substrato ao porta-substrato e evitar que ele se desprenda do mesmo

devido à ação da velocidade angular do *spin coater*. Um valor de pressão no visor do equipamento (medido em polegadas de Hg) aplicado ao substrato é sempre indicado. Sem vácuo apropriado, o processo não pode ser começado.

3.2.1.2. Compressor de ar livre de óleo

O compressor de ar livre de vácuo (**Figura 20 b**), comprado aparte de outro fabricante, é um motor de 1 hp (750 W) que tem 30 kg de massa. É necessário para o fornecimento de 60 a 70 lb/pol² (ou 4,1 a 5 bar) de CDA (*clean dry air*) usado para separar o fluido excedente do interior do compartimento cilíndrico do *spin coater*. Isso ocorre para evitar entupimento do tubo por onde o vácuo é aplicado. Se o valor for inferior ao nominal especificado pelo fabricante, o processador do sistema não operará. Essa pressão é monitorada por um sensor que bloqueia o funcionamento do equipamento. Um tubo plástico, saindo desse motor, é conectado ao regulador de pressão acoplado para que haja controle e proteção sobre a pressão aplicada ao *spin coater*. Essa válvula possui um medidor analógico que permite a visualização do valor de pressão aplicado. O consumo do CDA é muito baixo (~ 3 pés cúbicos por hora), e recomenda-se suprimento constante de CDA, mesmo quando o processador não está em uso, *i.e.* mantê-lo sempre acoplado ao sistema. O selo, por sua vez, tem como finalidade separar a câmara de processamento do motor a fim de assegurar uma operação longa e sem reparos. ^[16]

3.2.1.3. Regulador de pressão

Um regulador de pressão para o ar comprimido (**Figura 20 c**) para o ajuste da pressão fornecida pelo compressor foi instalado junto ao equipamento. Esse filtro serve como ajuste da pressão gerada, age também como uma proteção para o sistema e evitar que pressão muito elevada passe para o equipamento.

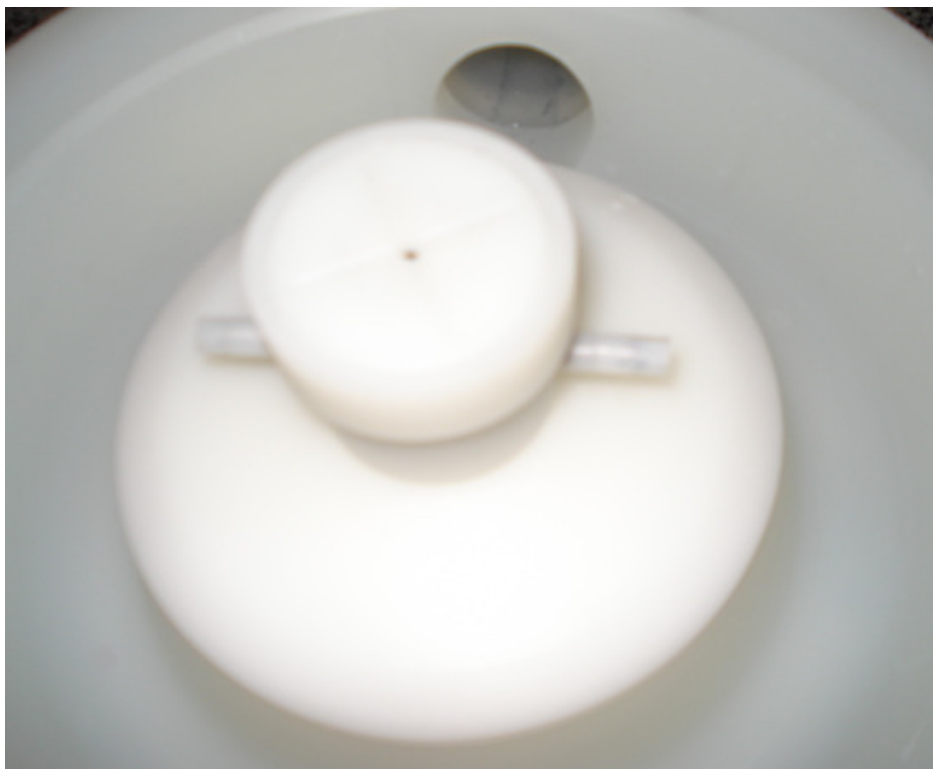


Figura 21 Porta-substrato (mandril) dentro do compartimento principal do *spin coater*.

3.2.1.4. Equipamento de deposição por cobertura (*spin coater*)

A **Figura 20 d** mostra a *spin coater*. O compartimento principal separado do meio exterior é feito de material anti-corrosivo em forma curva. Seu formato força o fluido excedente depositado a ser direcionado para o dreno em sua parte traseira. Esse compartimento é também o local onde o porta-substrato, ao qual o substrato é afixado, localiza-se. A sua tampa, feita do mesmo material, sela por completo o interior do compartimento, provendo segurança ao operador do equipamento funcionando apenas quando completamente fechada. Há, também, acoplado ao compartimento principal, um visor de LCD junto à parte eletrônica por onde toda a programação do sistema e os dados essenciais ao seu funcionamento são vistos e controlados (*vide Figura 22*).



Figura 22 Visor e teclas (*softkeys*) acopladas ao *spin coater*.

3.3. Usos do *spin coater* no LDCI

Atualmente, com o novo sistema de *spin coating* instalado, os usuários do LDCI continuam a realizar diversas pesquisas usando a técnica como principal forma de deposição de filmes finos poliméricos. Tanto alunos de iniciação científica da graduação, como eu fui, alunos da pós-graduação do Departamento de Engenharia Elétrica e do Instituto de Química estão desenvolvendo formas de confecção de sensores de pressão,^[3,4] transistores orgânicos (OTFTs, dentre eles os OFETs),^[16] células solares e OLED, todos feitos usando o sistema agora presente. Aliados a outros equipamentos de caracterização de filmes e dispositivos, como a AFM, a perfilômetro e a caracterização elétrica feita pelo sistema programável Keitley 2400, resultados positivos estão sendo alcançados pelos pesquisadores do LDCI.

Os materiais mais utilizados são exatamente os empregados na parte experimental do presente trabalho: o PEDOT:PSS, usado como polímero condutor e o

OB:PS/PMMA, usado como camada ativa nos dispositivos optoeletrônicos em pesquisa. Também, PS, PMMA, óleo de açaí e mais recentemente a turfa, são alguns dos materiais usados para montar os dispositivos mencionados.

3.3.1. Cuidados no uso do sistema

Por apresentar alguns riscos à sua própria integridade e à integridade do seu usuário, algumas medidas simples são adotadas para o uso deste equipamento no LDCI:

- **Evitar acidentes:** todos que queiram manusear o equipamento são fortemente recomendados a usar jaleco, par de luvas de silicone e óculos. Medida simples para evitar acidentes com a manipulação de solventes, soluções e ácidos corrosivos e tóxicos;

- **Evitar danos:** para que se evite o sobreaquecimento do compressor de ar e a poluição sonora no ambiente do LDCI, orienta-se que não se ultrapasse em 20 minutos o tempo de funcionamento do compressor;

- **Limpeza do equipamento:** após o uso do equipamento, é mandatória a limpeza do compartimento onde se localiza o porta-substrato do *spin coater*. Isso também é válido quando se usa diferentes soluções com diferentes solventes, uma vez que a mistura dessas soluções podem causar danos ao equipamento.

3.4. Deposição dos filmes

Após a instalação do sistema de *spin coating*, o passo seguinte foi a sua calibração por meio da confecção de filmes finos ajustando seus parâmetros controláveis. Foi necessário entender como se comporta o equipamento, principalmente quanto aos seus três principais parâmetros de ajuste: a aceleração angular, o tempo do processo e a velocidade angular. Para isso, foram escolhidos o PEDOT:PSS e o PS:OB 34%, pois estas soluções são atualmente as mais utilizadas no LDCI e por apresentarem dois solventes de volatilidade bastante diferentes. O primeiro

é solúvel em água e o segundo, solúvel em clorofórmio. O fato de apresentarem volatilidade diferente representa forma diferente em sua manipulação, em especial durante os primeiros passos do processo de *spin coating*.

A deposição dos filmes ocorreu dividindo-os em filmes de PS:OB 34% em clorofórmio e em filmes de PEDOT:PSS em água. Para cada um desses grupos, cada um dos três parâmetros foi testado seguindo a lógica de se manter dois deles fixos e variar apenas um. Sabendo disso, três testes para cada uma das soluções foram realizados: teste de aceleração, de tempo e de velocidade. No grupo de testes do PEDOT:PSS, para verificar a influência da viscosidade do polímero depositado na espessura dos filmes, amostras de PEDOT:PSS adicionadas de glicerol em três diferentes concentrações, 10%, 50% e 75%, foram confeccionadas. Antes de realizar os testes, uma inspeção meramente qualitativa dos filmes produzidos de forma aleatória foi realizada para se saber com quais valores de aceleração, tempo e velocidade iniciar cada um dos testes.

Os testes para as duas soluções foram realizadas apenas sobre substratos de poliéster. Por razões de escala, as medidas de espessura dos filmes não podem ser realizadas sobre os substratos de vidro devido ao fato de sua espessura ser superior a 1 mm, *i.e.* o limite máximo da escala do medidor instrumental da Instrutherm (*vide* seção 3.6.1). Portanto, expandindo para os substratos de vidro, admite-se o comportamento dos filmes sobre este tipo de substrato semelhante aos sobre substratos de poliéster para estimativa das espessuras dos filmes obtidos.

3.4.1. Filmes de PEDOT:PSS

No primeiro grupo de teste, utilizou-se para a realização dos testes de aceleração, tempo e velocidade PEDOT:PSS diluído em água. Em ambos os casos, o procedimento de deposição do fluido foi o mesmo:

- substrato flexível de poliéster de 4x4 cm² tratado com sabão e lavado com água deionizada;
- solução de PEDOT:PSS diluída em água fornecida por Jussara Durães;

- secagem à temperatura ambiente dentro da estufa por aproximadamente um dia antes da medida das espessuras.

Primeiramente, a solução foi pré-aquecida a 50°C por cerca de dois minutos e depois agitada, à temperatura ambiente, por pelo menos 2 horas antes de ser utilizada. Essa agitação térmica é fundamental para evitar precipitado dentro da solução, assim diminuindo o número de micro partículas nos filmes resultantes. Sobre um substrato flexível, uma gota depositada por meio de uma pipeta milimetrada de PEDOT:PSS com V = 0,02 mL foi espalhada em movimentos circulares concêntricos com um pincel fino em uma área de aproximadamente 2 cm de diâmetro. Em seguida, os três testes foram realizados, conforme **Tabelas 5, 6 e 7**.

Tabela 5 Teste de aceleração para filmes de PEDOT:PSS.

PEDOT:PSS (V = 0,02 mL, T = 25°C)				
Amostra	Etapas			
	Aceleração (RPM/s)	Tempo (s)	Velocidade (RPM)	Espessura média do filme [μm]
A#1	108	25	1500	14,62
A#2	324	25	1500	11,90
A#3	540	25	1500	11,32
A#4	1080	25	1500	11,52
A#5	5400	25	1500	11,16
A#6	10800	25	1500	10,94
A#7	108	25	5000	11,86
A#8	324	25	5000	9,84
A#9	540	25	5000	8,08
A#10	1080	25	5000	4,20
A#11	5400	25	5000	1,00
A#12	10800	25	5000	-1,02

Tabela 6 Teste de tempo para filmes de PEDOT:PSS.

PEDOT:PSS (V = 0,02 mL, T = 25°C)				
Amostra	Etapa			
	Aceleração (RPM/s)	Tempo (s)	Velocidade (RPM)	Espessura média do filme [μm]
T#1	1080	5	2000	11,20
T#2	1080	10	2000	11,46
T#3	1080	20	2000	11,80
T#4	1080	30	2000	11,44
T#5	1080	40	2000	10,82
T#6	1080	50	2000	11,06
T#7	1080	60	2000	10,90
T#8	1080	70	2000	10,50
T#9	1080	80	2000	8,84
T#10	1080	90	2000	8,70

Tabela 7 Teste de velocidade para filmes de PEDOT:PSS.

PEDOT:PSS (V = 0,02 mL, T = 25°C)				
Amostra	Etapa			Espessura média do filme [μm]
	Aceleração (RPM/s)	Tempo (s)	Velocidade (RPM)	
V#1	1080	25	100	17,82
V#2	1080	25	200	17,60
V#3	1080	25	300	15,78
V#4	1080	25	400	14,96
V#5	1080	25	500	14,38
V#6	1080	25	600	13,58
V#7	1080	25	700	13,56
V#8	1080	25	800	13,28
V#9	1080	25	900	13,46
V#10	1080	25	1000	13,34
V#11	1080	25	1100	13,22
V#12	1080	25	1200	13,08
V#13	1080	25	1500	13,16
V#14	1080	25	2000	13,16
V#15	1080	25	2500	12,60
V#16	1080	25	3000	12,60
V#17	1080	25	3500	11,80
V#18	1080	25	4000	11,30
V#19	1080	25	5000	11,94
V#20	1080	25	6000	11,10
V#21	1080	25	7000	10,76
V#22	1080	25	8000	10,72

Para o teste de viscosidade, foram adicionados à solução de PEDOT:PSS em água 3 concentrações diferentes de glicerol, 10%, 50% e 75% (*vide Tabela 8*). As amostras X#1 a X#3 são depositadas com solução de PEDOT:PSS com 10% de glicerol, de X#4 a X#6 com 50% de glicerol e as demais com 75% de glicerol. Para ver a

influência da velocidade e aceleração sobre a espessura e homogeneidade dos filmes em soluções mais e menos viscosas.

Tabela 8 Teste de viscosidade para filmes de PEDOT:PSS com glicerol.

PEDOT:PSS + glicerol (V = 0,02 mL, T = 25°C)					
Amostra	Etapa				
	Aceleração (RPM/s)	Tempo (s)	Velocidade (RPM)	Porcentagem de glicerol [%]	Espessura média do filme [μm]
X#1	1080	25	1000	10	14,48
X#2	1080	25	3000	10	13,54
X#3	1080	25	8000	10	12,24
X#4	1080	25	1000	50	15,82
X#5	1080	25	3000	50	13,42
X#6	1080	25	8000	50	12,28
X#7	1080	25	1000	75	15,56
X#8	1080	25	3000	75	13,68
X#9	1080	25	8000	75	12,50

Após a secagem dos filmes, o que ocorreu em um intervalo de aproximadamente 24 horas para o PEDOT:PSS, as medidas de espessura e resistência das camadas resultantes foram realizadas e tabeladas. No caso do PEDOT:PSS misturado com glicerol, por ter uma viscosidade muito alta, a secagem à temperatura ambiente durou 7 dias.

3.4.2. Filmes de PS:OB 34%

Analogamente, no segundo grupo de teste, o grupo em que filmes de óleo de buriti em PS são confeccionados, utilizou-se para a realização dos testes de aceleração, tempo e velocidade PS:OB 34% diluído em clorofórmio. Em todos os casos, o procedimento de deposição do fluido foi o mesmo:

- substrato flexível de poliéster de 4x4 cm² tratado com sabão e lavado com água deionizada;
- solução de PS:OB 34% diluída em clorofórmio fornecida por Jussara Durães;
- secagem à temperatura ambiente dentro da estufa por aproximadamente um dia antes da medição das espessuras.

A solução foi agitada à temperatura ambiente pelo menos 2 horas antes de ser utilizada. Sobre um substrato flexível, uma máscara feita de fita metálica com um diâmetro de aproximadamente 1,5 cm foi alocada sobre o substrato, já sobre o porta-substrato do *spin coater*, e uma gota foi rapidamente depositada por meio de uma conta-gotas da solução com $V = 0,02$ mL e espalhada com o próprio conta-gotas. Em seguida, os três testes foram realizados, conforme **Tabelas 9, 10 e 11**.

Tabela 9 Teste de aceleração para filmes de PS:OB 34%.

PS:OB 34% ($V = 0,02$ mL, $T = 25^{\circ}\text{C}$)				
Amostra	Etapas			
	Aceleração (RPM/s)	Tempo (s)	Velocidade (RPM)	Espessura média do filme [μm]
A#1	108	25	4000	11,70
A#2	1080	25	4000	10,70
A#3	2160	25	4000	7,30
A#4	4320	25	4000	7,18
A#5	6480	25	4000	6,68
A#6	8240	25	4000	6,80
A#7	10800	25	4000	7,22
A#8	12240	25	4000	7,20

Tabela 10 Teste de tempo para filmes de PS:OB 34%.

PS:OB 34% (V = 0,02 mL, T = 25°C)				
Amostra	Etapa			
	Aceleração (RPM/s)	Tempo (s)	Velocidade (RPM)	Espessura média do filme [μm]
T#1	2160	10	4000	11,10
T#2	2160	20	4000	8,88
T#3	2160	30	4000	8,76
T#4	2160	40	4000	8,76
T#5	2160	50	4000	7,14
T#6	2160	60	4000	7,22
T#7	2160	70	4000	7,94
T#8	2160	80	4000	8,62

Tabela 11 Teste de velocidade para filmes de PS:OB 34%.

PS:OB 34% (V = 0,02 mL, T = 25°C)				
Amostra	Etapa			
	Aceleração (RPM/s)	Tempo (s)	Velocidade (RPM)	Espessura média do filme [μm]
V#1	5400	25	1000	14,32
V#2	5400	25	2000	11,26
V#3	5400	25	3000	10,66
V#4	5400	25	4000	8,84
V#5	5400	25	5000	8,32
V#6	5400	25	6000	3,94
V#7	5400	25	7000	2,34
V#8	5400	25	8000	0,52

Após a secagem dos filmes que ocorreu poucos minutos após sua deposição, uma vez que o solvente, o clorofórmio, é bastante volátil à temperatura ambiente, foi esperado o período de 24 horas e assim a realização das medidas de espessura foram feitas.

Capítulo IV: Discussão dos resultados

4. Caracterização dos filmes finos

Tendo em vista a proposta inicial deste trabalho, ou seja, a caracterização de filmes finos poliméricos depositados pela técnica de *spin coating* após a instalação deste sistema, a obtenção das espessuras médias finais dos filmes e resistência das camadas de polímero condutor serão abordadas, e serão também apresentados os motivos relacionados às condições as quais levaram a tais resultados.

A primeira consideração a ser feita é que a medida de espessura das camadas, feitas por meio do medidor instrumental de espessura, é relativa ao filme e ao substrato. Ou seja, as espessuras medidas dos quadrantes das amostras e no centro são respectivas à soma das espessuras da camada polimérica e do substrato. O que foi feito foi a obtenção da média do valor de espessura de cada amostra e calculado um valor médio em que segue a relação:

$$h_t = \sum h_n / k \quad \text{(Equação 6)}$$

Em que k , neste caso é 5, representa o número de medidas de espessura feitas no 1º, 2º, 3º e 4º quadrantes e no centro de cada amostra, e n é o número de iterações. Assim, h_t representa o valor médio da espessura da camada e do substrato em micrômetros.

Para a obtenção da espessura apenas do filme polimérico, as medidas das espessuras de todos os substratos em diversos pontos antes de receber a deposição da camada foi realizada. O resultado médio da espessura dos substratos de poliéster foi

de aproximadamente $80 \mu\text{m}$. Entretanto, vale expressar que valores discrepantes na faixa de $76 \mu\text{m}$ a $91 \mu\text{m}$ foram verificados em alguns dos substratos das amostras.

Portanto a espessura média do filme depositado em cada amostra é dada por:

$$h_{\text{méd}} = h_t - h_{\text{sub}} \quad \text{(Equação 7)}$$

Em que h_{sub} é igual a $80 \mu\text{m}$, *i.e.* a espessura média do substrato de poliéster, e $h_{\text{méd}}$ é a espessura média do filme, em micrômetros, para uma dada amostra. A espessura é um parâmetro inversamente proporcional à aceleração angular, tempo e velocidade angular do processo de *spin coating*.

Analogamente, no segundo grupo de teste, o grupo em que os filmes de óleo de buriti em PS foram confeccionados, testes de aceleração angular, tempo e velocidade angular foram realizados.

4.1. Filmes de PEDOT:PSS e PEDOT:PSS com glicerol

Sendo PEDOT:PSS um polímero condutor, as medidas de resistência por unidade de distância, dadas em $\text{M}\Omega/\text{cm}$, das amostras confeccionadas com esta solução foram realizadas por meio do multímetro digital. Escolhendo-se dois pontos distantes $1,5 \text{ cm}$ um do outro para se alocar os contatos do multímetro dentro da parte homogênea da amostra, a medida de resistência R , em $\text{M}\Omega$, foi obtida. Os valores obtidos foram normalizados, *i.e.* divididos pela distância entre os contatos, para que se obtivesse a resistência por unidade de distância. No caso das amostras com glicerol adicionado, a resistência por distância foi menor que nas amostras sem o glicerol, pois este melhora as propriedades condutoras da solução PEDOT:PSS. A resistência por unidade de distância é diretamente proporcional à aceleração angular, tempo e velocidade angular do processo.

A homogeneidade das amostras foi um aspecto inspecionado apenas de forma subjetiva. As possíveis irregularidades em filmes depositados por esta técnica, descritos na no capítulo 2, puderam ser verificadas em algumas amostras. Por exemplo, para substratos flexíveis, como os usados, estão sujeitos à influência do vácuo necessário ao funcionamento do equipamento. Esse vácuo deforma o substrato flexível durante o processo sugando-o contra o porta-substrato. Esse fato é o que causa as marcas na camada realizada. No caso dessa solução, precipitado da solução ou micro partículas, como poeira, podem ter sido depositados juntos com a solução.

4.1.1. Teste de aceleração

No teste de aceleração para a solução de PEDOT:PSS, usando os dados da **Tabela 12**, observa-se da **Figura 23** que à medida que a aceleração angular aumenta, o valor de espessura decresce podendo observar dois trechos, um para acelerações até 1000 RPM/s e outro para acelerações superiores. Observa-se também que a mudança de velocidade angular de 1500 RPM para 5000 RPM diminuiu bastante a espessura dos filmes, entretanto manteve-se o perfil da curva obtida.

Na **Figura 24**, observa-se situação semelhante para o comportamento da resistência por unidade de distância, só que em formato inversamente proporcional. Resistência aumenta a uma taxa alta até aproximadamente 1000 RPM/s e aumenta em menor taxa para acelerações superiores a 1000 RPM/s.

Infere-se do comportamento das curvas das **Figuras 23 e 24** que a espessura e resistência dos filmes são mais sensíveis a baixas acelerações. Acima de 1000 RPM/s, essa sensibilidade é diminuída e os filmes depositados mantêm basicamente a mesma espessura e resistência.

Com isso, utilizando a ferramenta polyfit do *software* MatLAB 7.0, que interpola curvas de ordem n (neste caso, $n=1$) para realizar as aproximações exibidas nos **Anexos 1 e 2**. Separando os dados de espessura e resistência por unidade de distância em duas aproximações lineares, uma para acelerações entre 0 e 1000 RPM/s e outra para

valores entre 1000 e 10800 RPM/s, as equações das retas de interpolação obtidas estão presentes na **Tabela 13**.

Tabela 12 Espessuras e resistências medidas para o teste de aceleração dos filmes de PEDOT:PSS.

PEDOT:PSS (secagem à temperatura ambiente)										
Amostra	α [RPM/s]	v [RPM]	Espessura (filme + substrato) [μm]						Espessura (filme) [μm]	Resistência por unidade de distância [$\text{M}\Omega/\text{cm}$]
			1ºQ	2ºQ	3ºQ	4ºQ	C	média	média	
A#1	108	1500	94,2	94,9	94,9	94,2	94,9	94,62	14,62	1,17
A#2	324	1500	93,3	94,3	90,1	90,7	91,1	91,90	11,90	1,32
A#3	540	1500	92,0	91,4	93,0	90,1	90,1	91,32	11,32	2,87
A#4	1080	1500	92,7	93,4	92,7	89,4	89,4	91,52	11,52	3,07
A#5	5400	1500	92,6	92,6	90,2	90,2	90,2	91,16	11,16	3,2
A#6	10800	1500	91,4	90,1	93,0	90,1	90,1	90,94	10,94	4,07
A#7	108	5000	91,1	91,7	93,1	91,7	91,7	91,86	11,86	3,73
A#8	324	5000	89,5	90,2	89,5	90,2	89,8	89,84	9,84	6,87
A#9	540	5000	88,8	87,1	86,9	88,8	88,8	88,08	8,08	8,80
A#10	1080	5000	84,7	86,1	86,1	86,1	78,0	84,20	4,20	10,67
A#11	5400	5000	81,4	82,1	80,7	80,7	80,1	81,00	1,00	11,27
A#12	10800	5000	78,9	78,8	79,6	79,6	78,0	78,98	-1,02	13,40

Na **Figura 25**, foram traçadas as curvas que representam a relação resistência por distância e espessura no teste de aceleração. Pode-se perceber que essa relação não é linear nesses filmes. Isso vem do fato de que os filmes de PEDOT:PSS (polímeros em geral) não agem como resistências lineares, pois a solução não é cristalina e apresenta mecanismos de condução elétrica diferentes dos apresentados em materiais convencionais.

A variação entre a espessura dos filmes neste teste foi de $3,68 \mu\text{m}$, para $v = 1500 \text{ RPM}$, e de $12,88 \mu\text{m}$, para $v = 5000 \text{ RPM}$. Isso mostra que a escolha de uma velocidade alta é importante para a aquisição de um filme bastante fino e uniforme. O

valor de $-1,02 \mu\text{m}$ na amostra A#12 é fato atribuído a erros experimentais. Possivelmente, o substrato utilizado nesta amostra estava abaixo da espessura média calculada.

É importante lembrar que a ejeção de parte da solução depositada é uma combinação da escolha de uma alta aceleração angular para uma alta velocidade. Isso é verificado pelas espessuras obtidas neste teste à velocidade de 5000 RPM.

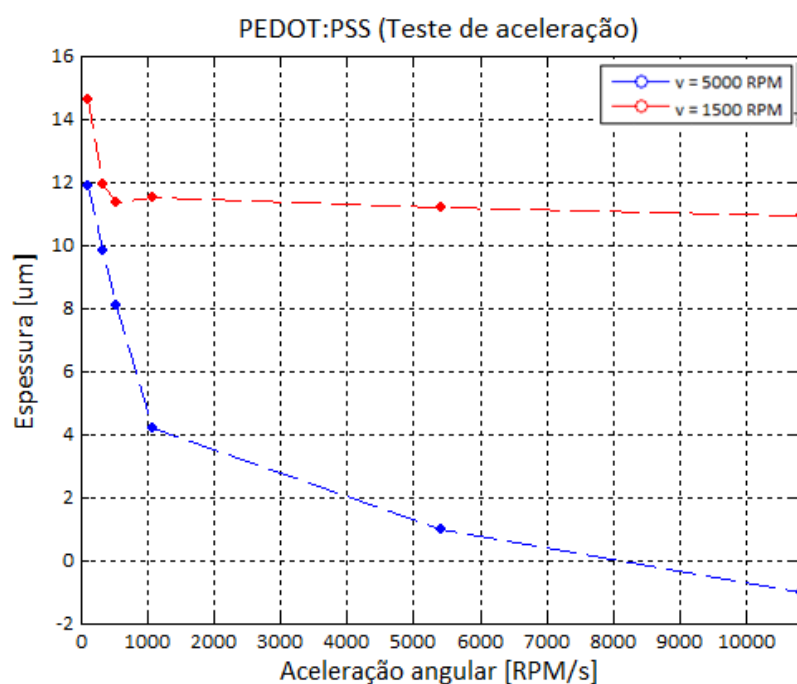


Figura 23 Espessuras médias dos filmes de PEDOT:PSS no teste de aceleração.

Tabela 13 Aproximação linear das curvas dependentes da aceleração angular.

Aceleração angular [RPM/s]	Espessura do filme [μm]	Resistência por unidade de distância [MΩ/cm]
$0 < \alpha_1 < 1080$ [$v = 1500$ RPM]	$h = -0,0076 \cdot \alpha_1 + 15,0883$	$\rho = 0,0067 \cdot \alpha_1 + 4,1004$
$1080 < \alpha_1 < 10800$ [$v = 1500$ RPM]	$h = -0,0001 \cdot \alpha_1 + 11,5459$	$\rho = 0,0003 \cdot \alpha_1 + 10,1308$
$0 < \alpha_2 < 1080$ [$v = 5000$ RPM]	$h = -0,0078 \cdot \alpha_2 + 12,4887$	$\rho = 0,0021 \cdot \alpha_2 + 1,0354$
$1080 < \alpha_2 < 10800$ [$v = 5000$ RPM]	$h = -0,0005 \cdot \alpha_2 + 4,4482$	$\rho = 0,0001 \cdot \alpha_2 + 2,8637$

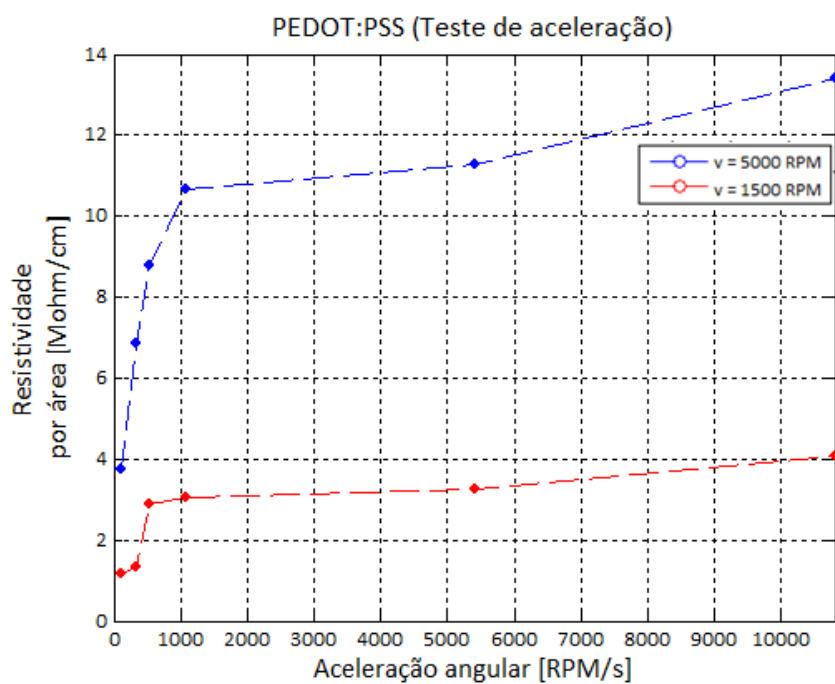


Figura 24 Resistência por distância dos filmes de PEDOT:PSS no teste de aceleração.

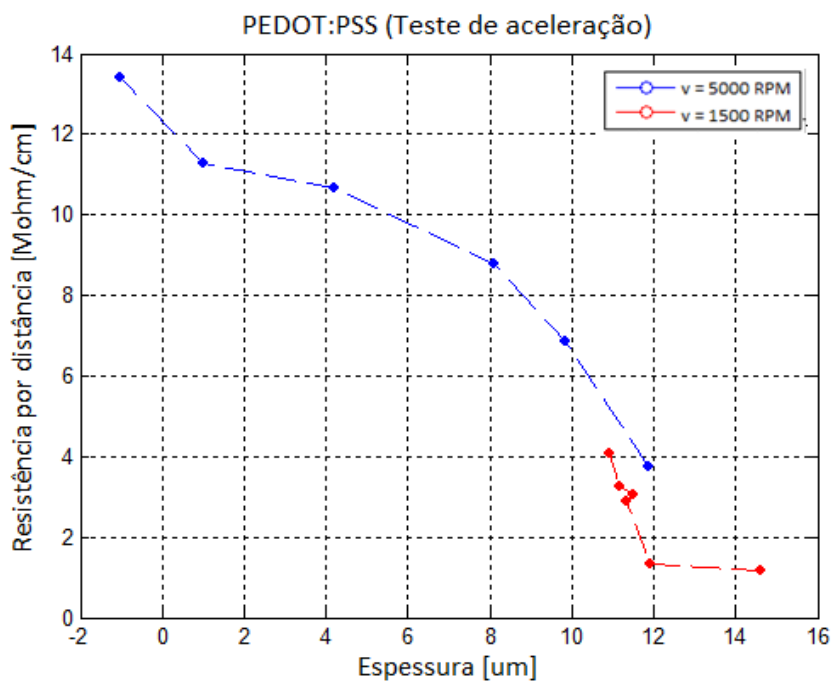


Figura 25 Relação resistência por distância – espessura dos filmes de PEDOT:PSS no teste de aceleração.

4.1.2. Teste de tempo

No teste de tempo, conforme especificado na **Tabela 14**, a variação da espessura ocorre de forma diferente em relação ao teste anterior. Percebe-se uma variação muito baixa na espessura dos filmes variando o tempo de rotação do processo (diferença entre o mais e o menos espesso filme é de $2,5 \mu\text{m}$), em relação, por exemplo, ao teste de aceleração em que houve uma variação de $12,88 \mu\text{m}$ entre a primeira amostra e a última (à 5000 RPM).

A escolha de um tempo de rotação entre 15 e 25 segundos é o suficiente para acelerar o porta-substrato a velocidades de rotação altas, uma vez que o tempo não é um parâmetro de grande influência na espessura, logo da resistência, de filmes de PEDOT:PSS.

Tabela 14 Espessuras e resistências medidas para o teste de tempo dos filmes de PEDOT:PSS.

PEDOT:PSS (secagem à temperatura ambiente)									
Amostra	Espessura (filme + substrato) [μm]							Espessura (filme) [μm] 	Resistência por unidade de distância [$\text{M}\Omega/\text{cm}$]
	t [s]	1ºQ	2ºQ	3ºQ	4ºQ	C	média	média	
T#1	5	91,1	91,8	89,8	92,0	91,3	91,20	11,20	2,67
T#2	10	91,3	92,6	92,6	89,5	91,3	91,46	11,46	4,07
T#3	20	91,7	92,0	92,0	92,0	91,3	91,80	11,80	5,13
T#4	30	92,0	91,3	91,3	91,3	91,3	91,44	11,44	5,13
T#5	40	90	90,7	92	90,7	90,7	90,82	10,82	5,47
T#6	50	91,3	91,3	91,3	90,7	90,7	91,06	11,06	5,73
T#7	60	91,3	92,0	90,1	91,1	90,0	90,90	10,90	5,56
T#8	70	90,0	90,7	90,7	91,1	90,0	90,50	10,50	5,60
T#9	80	89,4	87,4	87,4	90,0	90,0	88,84	8,84	5,87
T#10	90	86,7	89,4	90,0	88,7	88,7	88,70	8,70	6,26

As curvas das **Figuras 26 e 27** apresentam forma que podem ser aproximadas por equações do segundo grau. Entretanto, as aproximações obtidas para a curva de espessura e de resistência (vide **Anexos 3 e 4**) apresentam erro considerável. Erro também atribuído às medidas realizadas. Na **Tabela 15**, estão presentes equações das aproximações realizadas.

Pela análise dessas curvas e tabelas, infere-se que o tempo de rotação é inversamente proporcional à espessura do filme e diretamente proporcional à resistência por unidade de distância.

Tabela 15 Aproximação quadrática das curvas dependentes do tempo de rotação.

Tempo de rotação [s]	Espessura do filme [μm]	Resistência por unidade de distância [$\text{M}\Omega/\text{cm}$]
$0 < t < 90$	$h = -0,0007.t^2 + 0,0306.t + 11,1631$	$\rho = -0,0006.t^2 + 0,0823.t + 3,0205$

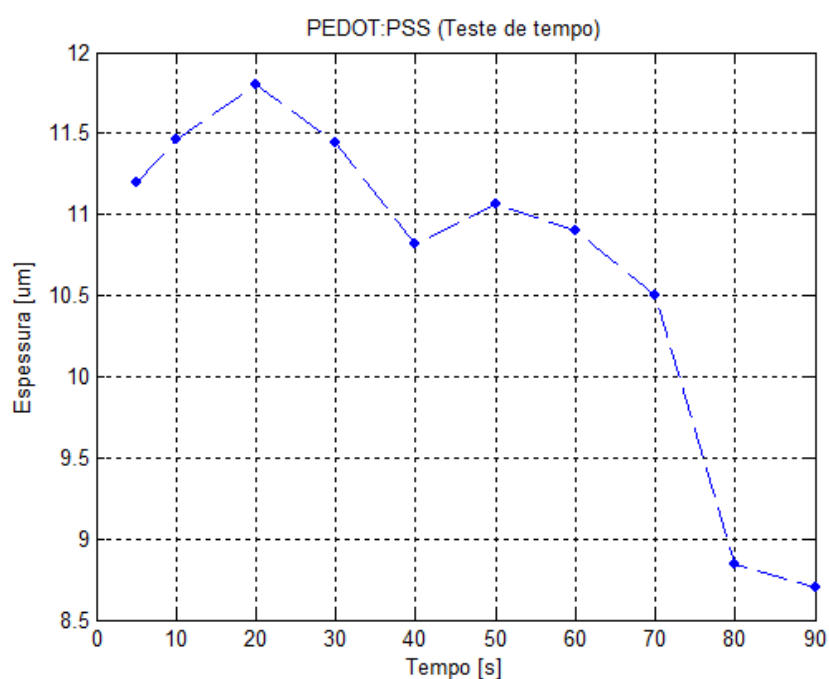


Figura 26 Espessuras médias dos filmes de PEDOT:PSS no teste de tempo.

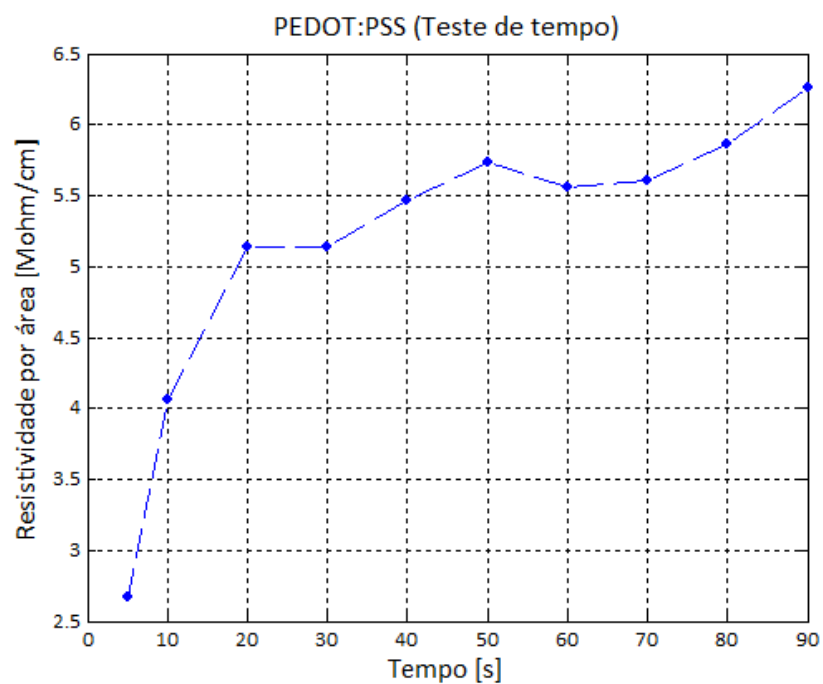


Figura 27 Resistência por distância dos filmes de PEDOT:PSS no teste de tempo.

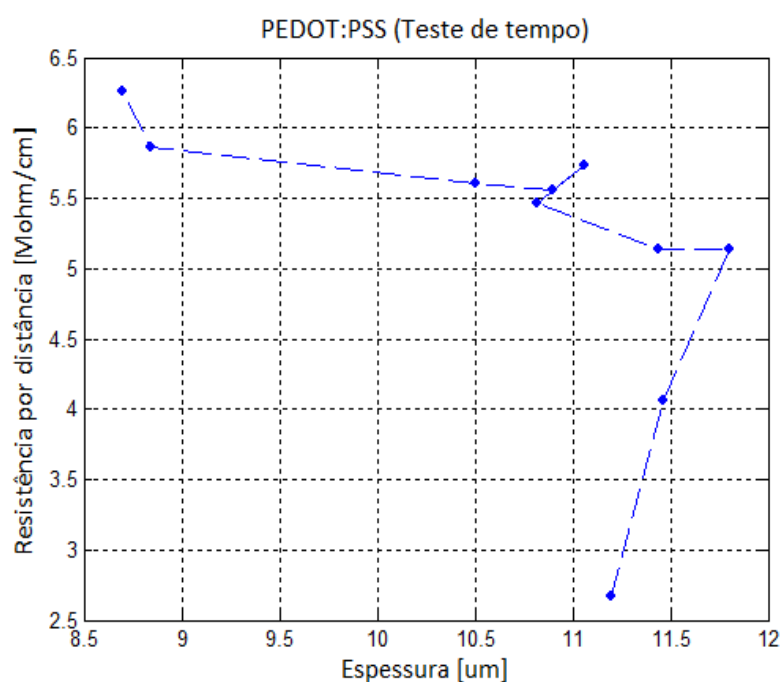


Figura 28 Relação resistência por distância – espessura dos filmes de PEDOT:PSS no teste de tempo.

Na **Figura 28**, em que a resistência por unidade de área é dada em função da espessura dos filmes obtidos. De fato, a curva não se comporta de forma linear e nem

quadrática. Há um erro atribuído na medida de resistência dos filmes, como previamente discutido. Em nem todas as amostras, a medida de resistência no multímetro digital foi realizada separando seus contatos pela distância de 1,5 cm. Se a medida foi feita, por exemplo entre uma distância de 1,2 cm, considerando que a razão entre distância e resistência seja linear, um erro de 20% será atribuído ao valor.

A não-uniformidade e a não-regularidade da área da seção transversal da camada resultante também são fatores a ser considerados na medida de resistência. Da inspeção visual das amostras, muitas delas apresentaram partículas de precipitado de solução. Essas partículas agem como barreiras para a corrente elétrica, aumentando assim a resistência por unidade de área do filme.

4.1.3. Teste de velocidade

Este é o parâmetro mais importante do sistema de *spin coating*. Escolhendo um valor de velocidade angular adequada, isto significa indiretamente adequar a aceleração e o tempo do processo ao programa desejado, filmes de PEDOT:PSS bastante homogêneos e finos são obtidos.

Para baixas velocidades de rotação, como observado na **Figura 29** e descrito na **Tabela 16**, os filmes apresentam diminuição acentuada nos valores de espessuras obtidos. A partir de 1000 RPM, o decréscimo da espessura do filme é menor. Para as amostras realizadas a velocidades inferiores a 1000 RPM, baixa homogeneidade, perceptível a olho nu, resistências bastante baixas, espessuras muito altas foram observados (*vide Figuras 29 e 30*). Como não houve ejeção de líquido durante o processo para essas amostras, o volume total (exceto a taxa de solvente evaporada) manteve-se sobre o substrato formando assim filmes bastante espessos. A resistência do filme foi reduzida drasticamente devido ao fato de que a camada de filme de polímero condutor age como resistores em paralelo, *i.e.* quanto maior o filme, menor será sua resistência equivalente.

A **Tabela 17** apresenta as curvas de aproximação obtidas (*vide Anexos 5 e 6*).

Tabela 16 Espessuras e resistências medidas para o teste de velocidade dos filmes de PEDOT:PSS.

PEDOT:PSS (secagem à temperatura ambiente)									
Amostra	ν [RPM]	Espessura (filme + substrato) [μm]						Espessura (filme) [μm]	Resistência por unidade de distância [$\text{M}\Omega/\text{cm}$]
		1ºQ	2ºQ	3ºQ	4ºQ	C	média	média	
V#1	100	99,4	98,7	95,7	98,0	97,3	97,82	17,82	0,011
V#2	200	98,8	96,6	96,6	98,0	98,0	97,60	17,60	0,012
V#3	300	95,1	95,2	96,0	96,6	96,0	95,78	15,78	0,022
V#4	400	94,3	93,7	93,7	95,1	98,0	94,96	14,96	0,020
V#5	500	95,7	93,7	94,4	93,7	94,4	94,38	14,38	0,049
V#6	600	94,4	94,4	95,1	92,3	91,7	93,58	13,58	0,054
V#7	700	93,7	93,7	93,7	93,7	93,0	93,56	13,56	0,061
V#8	800	92,3	93,7	93,7	93,0	93,7	93,28	13,28	0,172
V#9	900	95,8	97,3	91,4	91,4	91,4	93,46	13,46	0,436
V#10	1000	92,3	94,4	94,7	92,3	93,0	93,34	13,34	0,440
V#11	1100	93,0	93,0	94,4	94,0	91,7	93,22	13,22	0,487
V#12	1200	92,7	93,0	93,7	93,0	93,0	93,08	13,08	0,631
V#13	1500	91,7	93,0	94,4	93,7	93,0	93,16	13,16	1,02
V#14	2000	93,7	93,7	93,0	92,7	92,7	93,16	13,16	1,09
V#15	2500	91,7	92,3	92,3	93,0	93,7	92,60	12,60	1,20
V#16	3000	91,7	92,3	93,0	93,0	93,0	92,60	12,60	1,23
V#17	3500	91,7	91,7	91,0	92,3	92,3	91,80	11,80	3,13
V#18	4000	89,7	91,7	91,7	91,7	91,7	91,30	11,30	3,53
V#19	4500	91,7	92,3	93,0	91,7	91,0	91,94	11,94	4,13
V#20	5000	90,1	91,7	91,0	91,0	91,7	91,10	11,10	4,40
V#21	5500	91,0	91,0	90,4	91,0	90,4	90,76	10,76	5,13
V#22	6000	90,4	89,7	91,4	90,4	91,7	90,72	10,72	5,40

Tabela 17 Aproximação linear das curvas dependentes da velocidade angular.

Velocidade angular [RPM]	Espessura do filme [μm]	Resistência por unidade de distância [$\text{M}\Omega/\text{cm}$]
$0 < \nu_1 < 1000$	$h = -0,0061.\nu_1 + 17,9539$	$\rho = 0,0004.\nu_1 - 0,0980$
$1000 < \nu_2 < 8000$	$h = -0,0004.\nu_2 + 13,6316$	$\rho = 0,0008.\nu_2 - 0,2878$

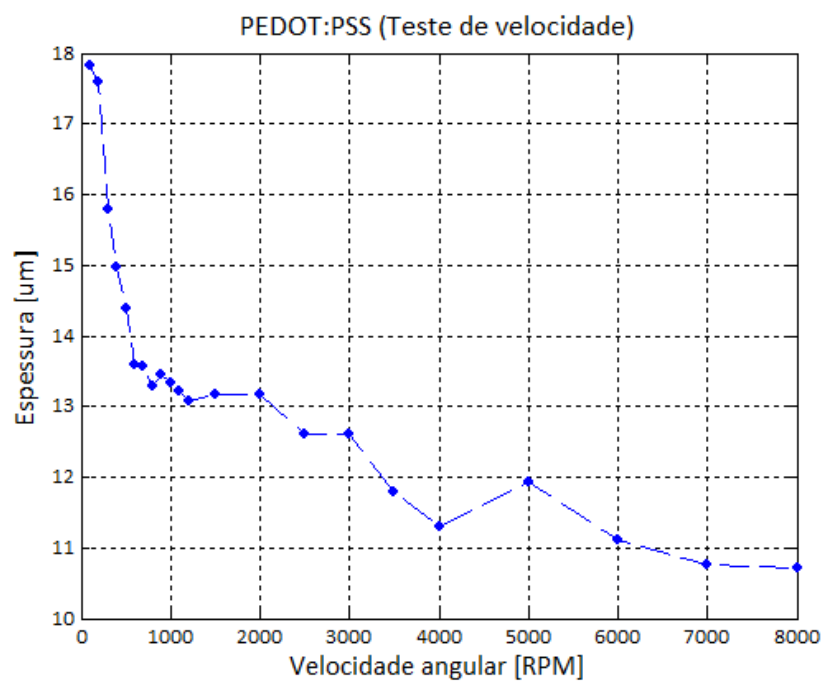


Figura 29 Espessuras médias dos filmes de PEDOT:PSS no teste de velocidade.

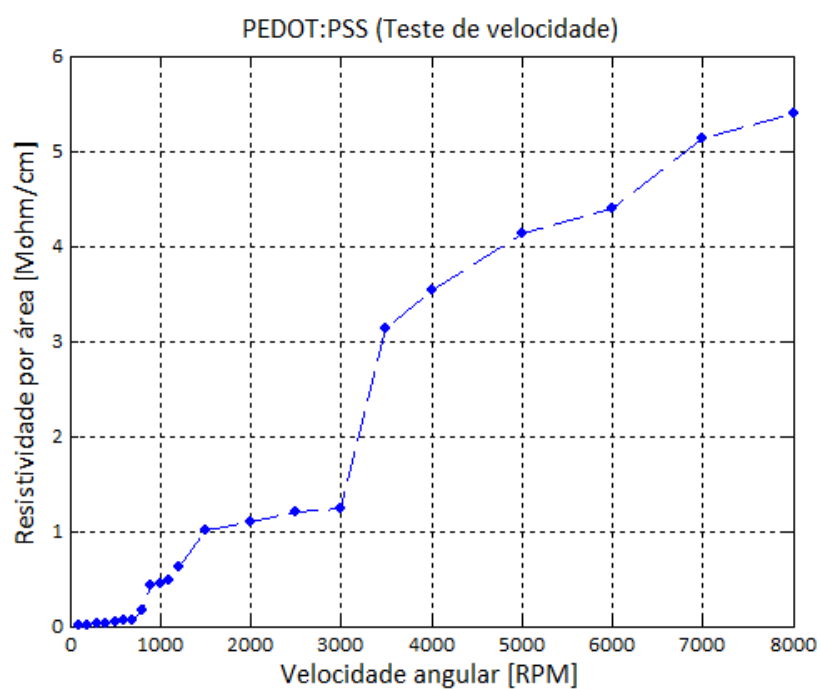


Figura 30 Resistências por distância dos filmes de PEDOT:PSS no teste de velocidade.

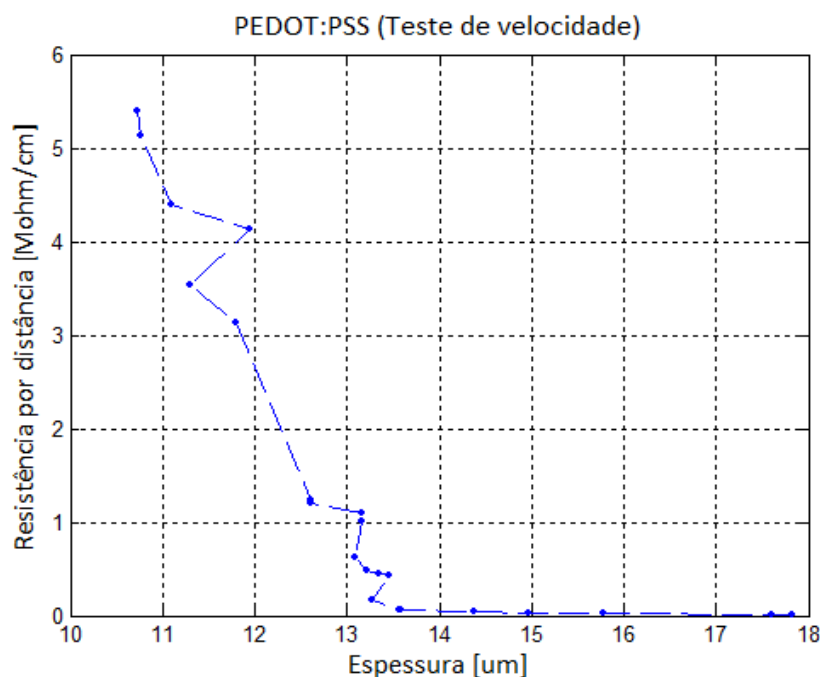


Figura 31 Relação resistência por distância – espessura dos filmes de PEDOT:PSS no teste de velocidade.

No caso da **Figura 31** acima, da curva resistência por distância – espessura dos filmes, observa-se que para filmes de espessura superior a $13 \mu\text{m}$, a curva comporta-se com uma reta de inclinação muito pequena. Isso não pode ser verificado no teste de tempo, pois os filmes alcançaram espessura máxima de $11 \mu\text{m}$. No teste de aceleração, percebe-se isso para os filmes mais espessos que $12,5 \mu\text{m}$. Para todos os testes, os filmes com menos de $12 \mu\text{m}$, o comportamento das curvas obtidas seguem uma relação não linear podendo ser aproximada por uma equação do 2º grau.

Nas **Figuras 25, 28 e 31**, que representam a espessura do filme em relação à resistência por distância medida, há um fator interessante. Os filmes de solução polimérica utilizada não se comportam como uma resistência linear, *i.e.* não agem de forma linear, em relação à espessura para filmes até $13 \mu\text{m}$.

4.1.4. Teste de viscosidade

No teste de viscosidade, adicionou-se glicerol à solução PEDOT:PSS, obtendo três concentrações diferentes de glicerol: 10%, 50% e 75%. Esse triglicerídio aumenta a viscosidade da solução provendo maior aderência do filme ao substrato.

Os resultados obtidos, conforme a **Tabela 18**, mostraram que mesmo para variação muito grande na concentração de glicerol na solução não houve muita diferença nos filmes depositados sob mesmas condições. As amostras X#7 a X#9, solução com 75% de glicerol, apresentaram espessuras levemente superiores às amostras X#1 a X#3, 50% de glicerol, e às amostras X#4 a X#6.

Tabela 18 Espessuras e resistências medidas para o teste de viscosidade dos filmes de PEDOT:PSS.

PEDOT:PSS + glicerol (secagem à temperatura ambiente)									
Amostra	Glicerol [%]	Espessura (filme + substrato) [μm]						Espessura (filme) [μm]	Resistência por unidade de distância [$\text{M}\Omega/\text{cm}$]
		1ºQ	2ºQ	3ºQ	4ºQ	C	média	média	
X#1	10	93,1	93,8	95,8	95,0	94,7	94,48	14,48	0,109
X#2	10	93,3	93,2	95,0	92,5	93,7	93,54	13,54	0,250
X#3	10	93,7	92,0	92,1	92,1	91,3	92,24	12,24	1,67
X#4	50	95,4	95,3	96,6	96,6	95,2	95,82	15,82	0,099
X#5	50	92,2	93,7	92,9	93,3	95,0	93,42	13,42	0,222
X#6	50	92,1	92,1	92,3	91,7	93,2	92,28	12,28	1,48
X#7	75	96,3	96,0	94,1	95,1	96,3	95,56	15,56	0,099
X#8	75	93,7	93,7	92,3	93,7	95,0	93,68	13,68	0,250
X#9	75	92,1	93,1	91,9	92,3	93,1	92,50	12,50	1,39

Neste teste, a ejeção de parte do volume depositado foi menor que para as amostras com solução apenas de PEDOT:PSS. Entretanto, a área superficial do filme aumentou mais que nas amostras sem o glicerol. Isso prova que o aumento da

viscosidade causa maior aderência do fluido ao substrato e diminui seu desperdício (ejeção).

O glicerol em PEDOT:PSS, por ser muito viscoso, aumenta significativamente o tempo de secagem dos filmes. O tempo de secagem dos filmes de PEDOT:PSS é de aproximadamente 24 horas à temperatura ambiente. Para as amostras com glicerol, o tempo de secagem passou para 7 dias à mesma temperatura.

4.2. Filmes de PS:OB 34%

Para a caracterização dos filmes de PS:OB 34%, a mesma técnica de medição de espessura empregada nos filmes de PEDOT:PSS foram utilizadas. Entretanto, por ser um isolante e ter uma resistência muito alta (infinita), não se realizou a medição elétrica em nenhum aspecto destas amostras.

Os filmes de PS:OB 34% por serem solubilizados em clorofórmio apresenta uma característica marcante e mais intensa que nos filmes de PEDOT:PSS. A evaporação do solvente ocorre de forma extremamente rápida. Boa parte do solvente é evaporada enquanto dentro do *spin coater*, *i.e.* enquanto a amostra está sendo submetida ao processo. Sendo assim, a medida das espessuras dos filmes foi feita imediatamente após o serem depositados.

Outro fato marcante na deposição deste tipo de filme é o uso de máscara. No caso, foi usada máscara feita de fita metálica. A máscara serve para delimitar o formato geométrico do filme. Os filmes de PS:OB 34% apresentaram uma quantidade imensa de rastros após a sua deposição sem o uso de máscara. Isso provavelmente ocorre devido à rápida evaporação do clorofórmio. Com a máscara, não há necessidade de se delimitar manualmente as fronteiras da camada, mesmo porque não há como realizar isto sem um pincel (o material do qual o pincel é feito é dissolvido em clorofórmio deformando-o), basta rapidamente depositar a solução sobre a área descoberta pela máscara e imediatamente após iniciar o processo de *spin coating*.

Três testes, variando os três parâmetros controláveis do sistema, foram realizados para a deposição destes filmes. Entretanto, as curvas obtidas de espessura foram diferentes das obtidas para os filmes de PEDOT:PSS.

4.2.1. Teste de aceleração

No primeiro teste realizado com solução de PS:OB 34%, como visto na **Tabela 19**, a curva resultante apresentou curva com característica quadrática (*vide Figura 32 e Tabela 20*). O teste de aceleração dos filmes de PS:OB 34% comportou-se da mesma forma que nos filmes de PEDOT:PSS (*vide Figura 23*).

Tabela 19 Espessuras medidas para o teste de aceleração dos filmes de PS:OB 34%.

PS:OB 34% (secagem à temperatura ambiente)								
Amostra	α (RPM/s)	Espessura (filme + substrato) [μm]						Espessura (filme) [μm]
		1ºQ	2ºQ	3ºQ	4ºQ	C	média	média
A#1	108	92,5	91,8	91,2	91,2	91,8	91,70	11,70
A#2	1080	91,2	90,5	90,5	91,2	90,1	90,70	10,70
A#3	2160	86,7	86,7	85,3	91,2	86,7	87,30	7,30
A#4	4320	86,7	88,0	86,7	87,8	86,7	87,18	7,18
A#5	6480	86,0	86,7	86,7	87,3	86,7	86,68	6,68
A#6	8240	84,7	88,0	86,7	87,3	87,3	86,80	6,80
A#7	10800	88,0	88,0	86,7	86,7	86,7	87,22	7,22
A#8	12240	87,3	88,0	86,7	87,3	86,7	87,20	7,20

Uma comparação pode ser feita entre os testes de aceleração das duas soluções. À velocidade de 1500 RPM, os filmes de PEDOT:PSS apresentaram espessura semelhante aos filmes de PS:OB 34% para velocidade de 4000 RPM. Ou seja, os filmes em clorofórmio devem experimentar velocidades quase três vezes mais altas à uma

mesma aceleração angular para que apresentem espessuras semelhantes aos filmes em água.

Isto é explicado pelo fenômeno ocorrido na terceira etapa do processo de *spin coating*, em que o solvente evapora (no caso do clorofórmio, a uma taxa maior que a da água), o que aumenta a viscosidade da solução paulatinamente estagnando assim a variação da espessura da camada. Empiricamente, pode-se dizer que a viscosidade da solução de PEDOT:PSS é três vezes menos viscosa que a de PS:OB 34% durante o processo de *spin coating*.

Tabela 20 Aproximação linear das curvas dependentes da aceleração angular.

Aceleração angular [RPM/s]	Espessura do filme [μm]
$0 < \alpha < 12240$	$h = 10^{-7} \cdot \alpha - 0,0014 \cdot \alpha + 11,3672$

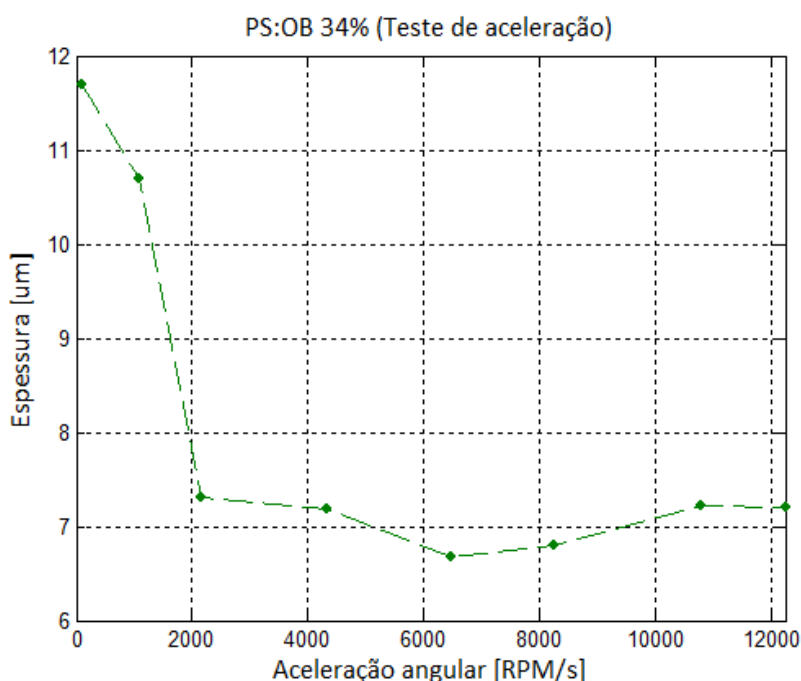


Figura 32 Espessuras médias dos filmes de PS:OB 34% no teste de aceleração.

4.2.2. Teste de tempo

O teste seguinte realizado foi o teste de tempo, cujos resultados obtidos estão na **Tabela 21** e em forma de gráfico na **Figura 33**. Também, tal como para o mesmo teste realizado para os filmes de PEDOT:PSS, os filmes de PS:OB apresentam característica quadrática (aproximações feitas presentes na **Tabela 22**). Entretanto, a concavidade da curva deste teste é positiva (virada “para cima”) enquanto que para o teste de tempo do PEDOT:PSS é negativa (“para baixo”).

Observa-se que as amostras T#6 a T#8 apresentam tendência de espessura crescente em relação às outras amostras. Isso provavelmente se deve ao fato de que o substrato dessas amostras sejam mais espessos que a média calculada. A tendência da curva da **Figura 4.33** seria convergir para um valor fixo para $t \rightarrow \infty$.

Tabela 21 Espessuras medidas para o teste de tempo dos filmes de PS:OB 34%.

PS:OB 34% (secagem à temperatura ambiente)								
Amostra	t [s]	Espessura (filme + substrato) [μm]						Espessura (filme) [μm]
		1ºQ	2ºQ	3ºQ	4ºQ	C	média	média
T#1	10	91,2	91,2	91,7	90,2	91,2	91,10	11,10
T#2	20	88,9	89,1	88,9	88,9	88,6	88,88	8,88
T#3	30	88,6	88,6	88,9	89,1	88,6	88,76	8,76
T#4	40	88,6	88,9	88,6	89,1	88,6	88,76	8,76
T#5	50	87,3	87,9	86,6	86,6	87,3	87,14	7,14
T#6	60	87,9	86,6	87,1	86,6	87,9	87,22	7,22
T#7	70	87,3	87,9	89,1	87,3	88,1	87,94	7,94
T#8	80	87,9	89,1	87,9	89,1	89,1	88,62	8,62

Tabela 22 Aproximação linear das curvas dependentes do tempo.

Tempo [s]	Espessura do filme [μm]
$0 < t < 90$	$h = 0,0016.t^2 - 0,1806.t + 12,5168$

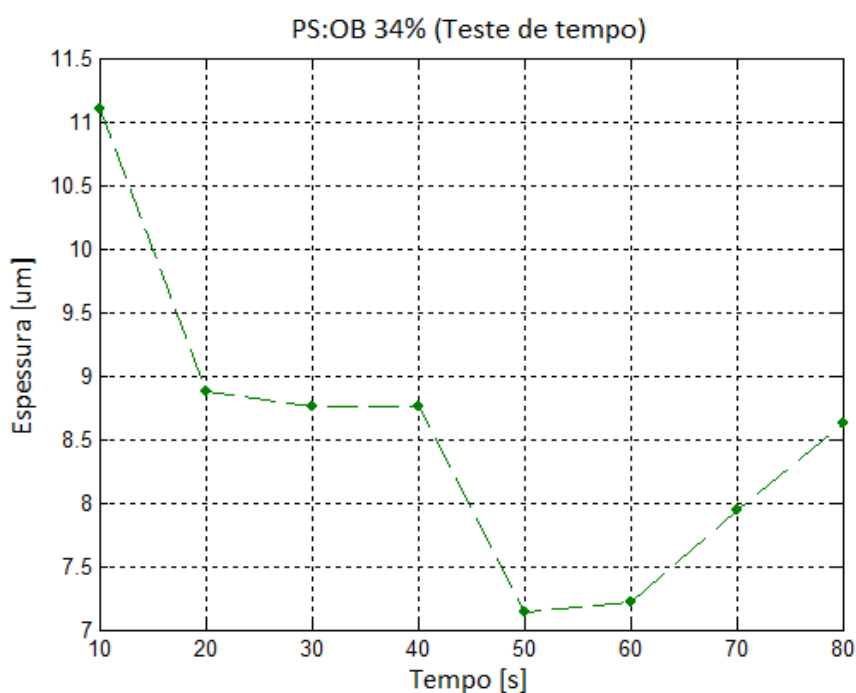


Figura 33 Espessuras médias dos filmes de PS:OB 34% no teste de tempo.

4.2.3. Teste de velocidade

E por fim, o teste de velocidade para os filmes de PS:OB 34%. Como é possível visualizar na **Figura 34**, a curva resultante é aproximadamente uma reta. Em relação aos filmes de PEDOT:PSS, a espessura dos filmes de PS:OB 34% se comporta de forma linear quanto à velocidade. Como a evaporação do clorofórmio neste é muito rápida, é possível que este parâmetro seja a causa desta linearidade.

A equação de reta da aproximação linear da espessura dos filmes de PS:OB 34% está presente na **Tabela 24**.

O parâmetro velocidade angular teve influência muito maior para o teste da solução de PS:OB 34% que no teste do PEDOT:PSS. Percebe-se que para o mesmo

intervalo de velocidade testado, os filmes do primeiro material apresentaram espessuras entre 0,52 e 14,32 μm (vide **Tabela 23**). Já para a outra solução (vide **Tabela 16**), esta variação foi menor, filmes entre 10,72 e 17,82 μm . Isso também se atribui à influência da viscosidade do fluido depositado (parâmetro dependente da taxa de evaporação do solvente).

Tabela 23 Espessuras medidas para o teste de velocidade dos filmes de PS:OB 34%.

PS:OB 34% (secagem à temperatura ambiente)								
Amostra	v [RPM]	Espessura (filme + substrato) [μm]						Espessura (filme) [μm]
		1ºQ	2ºQ	3ºQ	4ºQ	C	média	média
V#1	1000	95,2	93,5	93,9	95,1	93,9	94,32	14,32
V#2	2000	91,2	91,2	91,2	91,5	91,2	91,26	11,26
V#3	3000	90,5	91,2	91,8	89,9	89,9	90,66	10,66
V#4	4000	89,2	88,6	88,6	88,6	89,2	88,84	8,84
V#5	5000	87,3	89,2	87,3	88,6	89,2	88,32	8,32
V#6	6000	82,3	85,3	81,2	81,7	89,2	83,94	3,94
V#7	7000	81,7	82,4	81,7	82,7	83,2	82,34	2,34
V#8	8000	81,0	81,7	79,9	79,9	80,1	80,52	0,52

Tabela 24 Aproximação linear das curvas dependentes da velocidade angular.

Velocidade angular [RPM]	Espessura do filme [μm]
$0 < v < 8000$	$h = -0,0019.v + 16,1971$

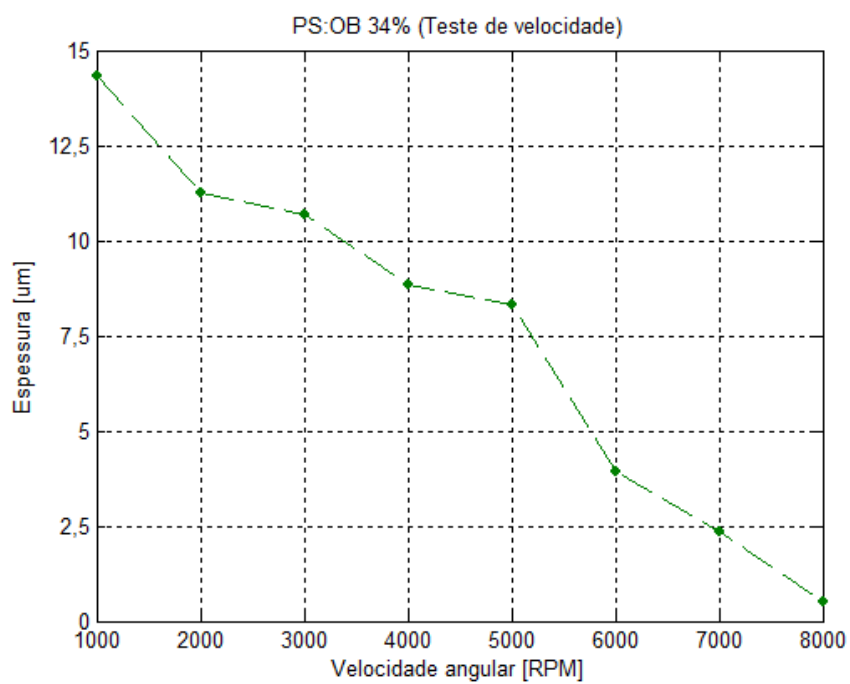


Figura 34 Espessuras médias dos filmes de PS:OB 34% no teste de velocidade.

As curvas de aproximação (curvas de calibração) dos testes feitos para os filmes de PEDOT:PSS e PS:OB 34% estão representadas no Anexo ao final do presente texto.

Capítulo V: Conclusão

5. Conclusões

Em suma, os experimentos desenvolvidos e os dados obtidos neste trabalho servem como orientação para o uso correto do novo sistema de *spin coating* instalado no LDCI. Os cuidados que devem ser levados em consideração para o bom funcionamento do sistema, a forma de manusear o equipamento e os valores de parametrização necessários para a obtenção de filmes suficientemente finos e uniformes são fatores decisivos para a integridade do sistema e do usuário.

Por meio da análise dos dados coletados em laboratórios e manipulados matematicamente para a obtenção das diversas curvas apresentadas no capítulo 4 e nos anexos, foi possível notar relação não linear da espessura em relação à resistência por unidade de distância dos filmes de PEDOT:PSS e PS:OB 34%. Foi possível também entender a importância da viscosidade do fluido e evaporação do solvente durante o processo, parâmetros não controlados no sistema, que levaram a resultados distintos para as soluções dissolvidas em água e em clorofórmio aplicando um mesmo teste.

Os testes realizados apontaram que o aumento da aceleração e da velocidade implicam na diminuição da espessura dos filmes. O aumento da viscosidade leva ao aumento da espessura das camadas e o tempo do processo não influencia o valor de espessura.

Uma pasta com as amostras confeccionadas ao longo do trabalho foi disponibilizada para que por inspeção qualitativa tenha-se idéia de como filmes de PEDOT:PSS e PS:OB 34% , utilizando os parâmetros tabelados, resultarão.

5.1. Referências bibliográficas

- [1] Durães, J.A.. "*Dispositivos Eletrônicos Orgânicos baseados no óleo de buriti*", Dissertação de Doutorado, UnB, Brasília-DF, 2008, 135p;
- [2] Fernandes, M.. "*Síntese e caracterização eletroscópica de materiais orgânicos para eletrônica molecular*", Tese de Doutorado, USP, São Paulo-SP, 2002, pg.136;
- [3] Silva, F.A.R., Silva, L.M., Cheschin, A.M., Sales, M.J.A., Moreira, S.G.C., Viana, C.E.. "*KPD/PEDOT:PSS Mixture as a New Alternative in the Fabrication of Pressure Sensing Devices*", In: Applied Surface Science, Brasília-DF, 2008, pg.734;
- [4] Silva, L.M.. "*Caracterização elétrica de dispositivos eletrônicos orgânicos*", VII Semana de Extensão, UnB, Brasília-DF, 2007;
- [5] Silva, F.A.R.. "*Estudo da mistura KDP/PEDOT:PSS para o desenvolvimento de sensor de pressão flexível*", Dissertação de Mestrado, UnB, Brasília-DF, 2009, 103p;
- [6] Harun, M.H., Saion, E., Kassim, A., Yahya, N., Mahmud, E.. "*Conjugated Conducting Polymers: A Brief Overview*", In: Review Papers, Malaysia, 2007, pg.63-68;
- [7] Gong, Y.Y.. "*Organic Electronics*", URL: <http://www.yyg.stanford.edu/research/organics/pdf> , capturada a 30 de outubro de 2009;
- [8] Palavra-chave: "prêmio Nobel de Química de 2000", URL: <http://www.wikipedia.org> , acessado a 31 de outubro de 2009;
- [9] Hoggan, E.N.. "*Spin Coating and Photolithography Using Liquid and Supercritical Carbon Dioxide*", Thesis in Doctor of Philosophy, North Carolina State University, Raleigh-USA, 2002, 183p;
- [10] Durães, J.A.. "*Compósitos fotoprotetores – síntese e caracterização de poliestireno e poli(metacrilato de metila) dopados com óleo de buriti*", Dissertação de Mestrado, UnB, Brasília-DF, 2004, 118p;
- [11] Catálogo da OE-A, 3rd edition, URL: <http://www.oea.com/> , acessada a 2 de setembro de 2009;

- [12] Norrman, K., Ghanbari-Siahkali, A., Larsen, N.B.. "*Studies of spin-coated polymer films*", In: Annual Reports, Section "C", pg.174;
- [13] Sousa, B.J.O.. "*Instalação de um sistema para spin coating no LDCI*", VIII Semana de Extensão, UnB, Brasília, 2008;
- [14] Sousa, B.J.O., Santos, J.P.S., Guimarães, H.H., Guimarães, J. G., Ceschin, A. M.. "*Asymmetry and Rectification in Tunnel Current of All Polymer Diode*". In: SBMICRO, Gramado-RS, 2008;
- [15] Alemán, C., Armelin, E., Iribarren, J.I., Liesa, F., Laso, M., Casanovas, J.. "*Structural and electronic properties of 3,4-ethylenedioxythiophene, 3,4-ethylenedisulfanylfurane and thiophene oligomers: A theoretical investigation*". In: Synthetic Metals, Madrid-Spain, 2004, pg.151-156;
- [16] Manual de instruções do *spin coater* Laurell [modelo: *single wafer spin processor* WS-400E-6NPP-LITE];
- [17] Ulusoy, S.. "*The Mathematical Theory of Thin Film Evolution*", Thesis of Doctor of Philosophy, Georgia Institute of Technology, USA, 2007, 115p;
- [18] Wagner, T.. "*Thin Film Science*", Stüttgard-Germany, pg.196;
- [19] Heriot, S.Y., Jones, R.A.D.. "*An interfacial instability in a transient wetting layer leads to lateral phase separation in thin spin-cast polymer-blend films*", In: Natura Materials, Sheffield-England, 2005, pg.782;
- [20] Kazim, S., Zulfequar, M., Haq, M.M., Bhatnagar, P.K., Husain, M.. "*Electrical and Optical Properties of Thin Films Based on poly [2-methoxy-5 (20-ethyl hexyloxy)-1,4-phenylene vinylene] Doped with Acridine Orange Dye with Possible Photovoltaic Applications*" , In: Solar Energy Materials and Solar Cells, New Delhi-India, 2007, pg.1462;
- [21] Palavra-chave: "*spin coating theory*", URL: <http://www.brewerscience.com/research/processing-theory/spin-coater-theory/> , acessada a 6 de setembro de 2009;

- [22] Emslie, A. G., Bonner, F. T., Peck, L. G.. *Journal of Applied Physics*, 1958, 29, pg.858;
- [23] O'Brien, S.B.C., Schwartz, L.W.. *"Theory and Modelling of Thin Film Flows"*, Encyclopaedia of Surface and Colloid Science, 2002, pg.5293;
- [24] Chen, B. T.. *Polymer Engineering Science*, 1983, pg.399;
- [25] Palavra-chave: *"spin coating theory"*, URL:
http://www.cpmt.org/mm/pkglab/theory/spin_theory.html , acessada a 3 de setembro de 2009;
- [26] Palavra-chave: *"thin films"*, URL:
<http://www.apexicindia.com/SpinCoatingTheory.htm> , acessado a 22 de outubro de 2009;
- [27] Luurstema, G.A.. *"Spin Coating for Rectangular Substrates"*, Thesis of Master of Science, University of California, Berkeley-USA, 1997, pg.39;
- [28] Palavra-chave: *"spin coating stages"*, URL:
<http://privatewww.essex.ac.uk/~bolat/keyspincoatstages.html> , acessada a 17 de outubro de 2009;
- [29] Meyerhofer, L.. *Journal of Applied Physics*, 49, 1978, pg.3993;
- [30] Holloway, K.E., Habdas, P., Semsarillar, N., Burfitt, K., Bruyn, J.R.. *"Spreading and fingering in spin coating"*, In: *Physics Review*, St. John-Canada, 2007, pg.046308-2;
- [31] Choi, J.S., Jeon, J.K., Ko, Y.S., Park, Y.K., Kim, S.G., Yim, J.H.. *"Electrical and physicochemical properties of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-based organic-inorganic hybrid conductive thin films"*, In: *Thin Solid Films*, Chugnam-South Korea, 2009, pg.3645-3639;
- [32] Chiacchio, R.S.. *"Montagem e caracterização de um dispositivo eletrônico usando polímero condutor"*, Dissertação de mestrado, Instituto de Química - Unicamp, Campinas-SP, pg.27;

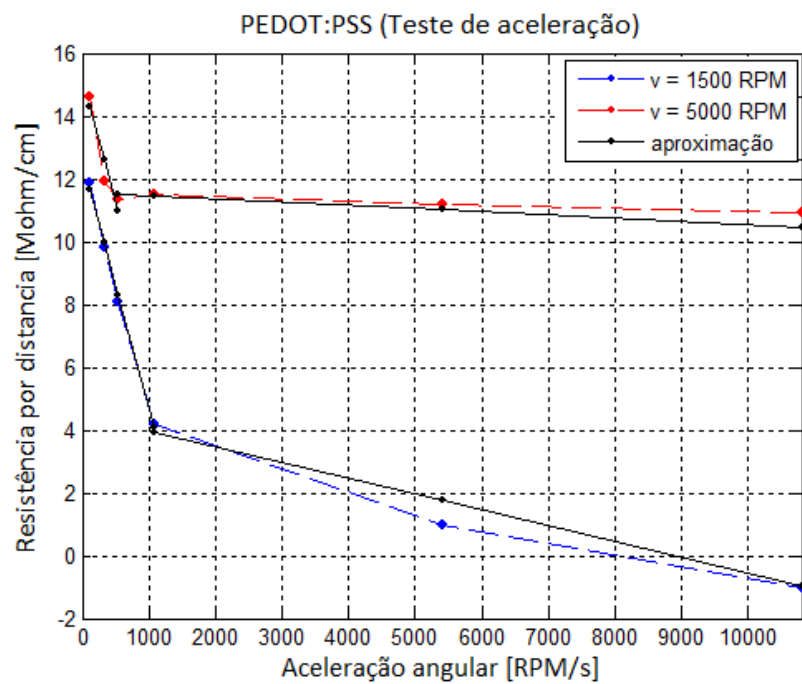
- [33] Xu, J., Yang, Y., Yu, J., Jiang, Y.. *“Ordered conducting polymer multilayer films and its application for hole injection layers in organic light-emitting devices”*, In: Applied Surface Science, Chengdu-China, 2008, pg.4329-4333;
- [34] Basu, J. K., Hazra, S., Sanyal, M. K.. *“Growth Mechanism of Langmuir-Blodgett Films”*, In:Physical Review Letters, Calcutta-India, 1999, pg.4675-4678;
- [35] Worsfold, O., Hill, J., Heriot, S.Y., Fox, A.M., Bradley, D. D. C., Richardson, T. H.. *“Langmuir and Langmuir–Blodgett (LB) film properties of poly(9,9-dioctylfluorene)”*, In: Science Direct, Sheffield, England, 2003, pg.541;
- [36] Hsiao, F. W., Lee, Y. L., Chang, C. H.. *“On the characteristics of mixed Langmuir monolayer templates containing dipalmitoyl phosphatidylcholine for gold nanoparticle formation”*, In: Colloids and Surfaces B, Tainan-Taiwan, 2009, pg.110-115;
- [37] Todorovsky, D., Todorovska, R., Petrova, N., Uzunova-Bujnova, M., Milanova, M., Anastasova, S., Kashchieva, E., Groudeva-Zotova, S.. *“Spray-Pyrolysis, deep- and spin-coating deposition of thin films and their characterization”*, Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy, Sofia-Bulgaria, 2006, pg.93-96;
- [38] Scriven, L.E.. *“Physics and applications of dip coating and spin coating”*, In: Better Ceramics Through Chemistry III Symposium, Reno-USA, 1988, pg.717-729;
- [39] Palavra-chave; *“spray coating”*, URL: <http://www.gordonengland.co.uk/tsc.htm#Contents> , capturada a 18 de setembro de 2009;
- [40] Clyne, T. W., Gill, S. C.. *“Residual Stresses in Thermal Spray Coatings and Their Effect on Interfacial Adhesion: A Review of Recent Work”*, Journal of Thermal Spray Technology, 2007, pg.401-418;
- [41] Kuroda, S., Kawakita, J., Watanabe, M., Katanoda, H.. *“Warm spraying - a novel coating process based on high-velocity impact of solid particles”*, In: Science and Technology of Advanced Materials, Tokyo-Japan, 2008, pg.1-17;
- [42] *“Langmuir and Langmuir-Blodgett films, what and how?”*, URL: <http://www.ksvlttd.fi> , capturada a 19 de outubro de 2009;

- [43] Hsiao, F.W., Lee, Y.L., Chang, C.H.. *"On the characteristics of mixed Langmuir monolayer templates containing dipalmitoyl phosphatidylcholine for gold nanoparticle formation"*, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, Tainan-Taiwan, 2009, pg.110-115;
- [44] Semaltianos, N.G., Araújo, H., Wilson, E.G.. *"Polymerization of Langmuir–Blodgett films of diacetylenes"*, Surface Science, London-UK, 2000, pg.182-189;
- [45] Bicalho, F.S.. *"Propriedades físicas do poliestireno e poli(metacrilato de metila) modificados com óleo de buriti (Mauritia flexuosa)"*, Dissertação de Mestrado, UFPA, Belém-PA, 2006, 121p;
- [46] Albuquerque M.L.S., Guedes, I., Alcântara Jr., P., Moreira, S.G.C., Neto, N.M.B., Correa, D.S., Zilio, S.C.. *"Characterization of Buriti (Mauritia flexuosa L.) Oil by Absorption and Emission Spectroscopies"*, In: J. Braz. Chem. Soc., Fortaleza-CE, 2005, pg.1113;
- [47] Choi, J.S., Jeon, J.K., Ko, Y.S., Park, Y.K., Kim, S.G., Yim, J.H.. *"Electrical and physicochemical properties of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-based organic–inorganic hybrid conductive thin films"*, In: Thin Solid Films, Chugnam-South Korea, 2009, pg.3645-3639;
- [48] Girtan, M., Mallet, R., Caillou, D., Rusu, G.G., Rusu, M.. *"Thermal stability of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-polystyrenesulfonic acid films electrical properties"*, In: Superlattices and Microstructures, Rennes-France, 2008, pg.44-51;
- [49] Mulford, K.L., Ryu, J., Zhou, Q.. *"Preparation of surface initiated polystyrenesulfonate films and PEDOT doped by the films"* In: Polymer, Chelmsford-USA, 2003,pg.3185-3192;
- [50] Snaith, H.J., Kenrick, H., Chiesa, M., Friend, R.H.. *"Morphological and electronic consequences of modifications to the polymer anode 'PEDOT:PSS'"* In: Polymer, Cambridge-UK, 2005, pg.2573-2578;
- [51] Manual de instruções do compressor a vácuo da Schulz (modelo: MSV 6/AD);

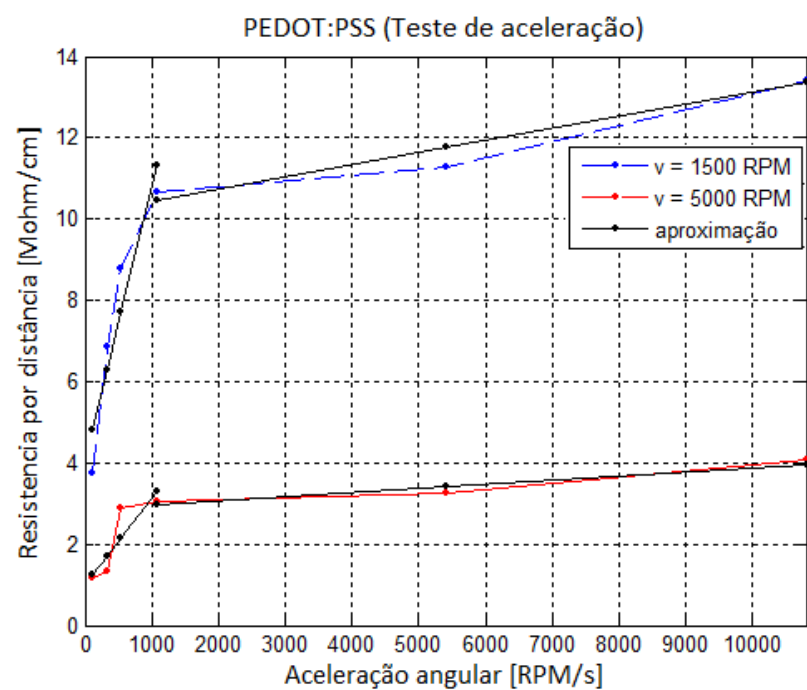
[52] Manual de instruções do medidor de espessura disponível junto ao equipamento da Instrutherm (modelo: ME240).

6. Anexos

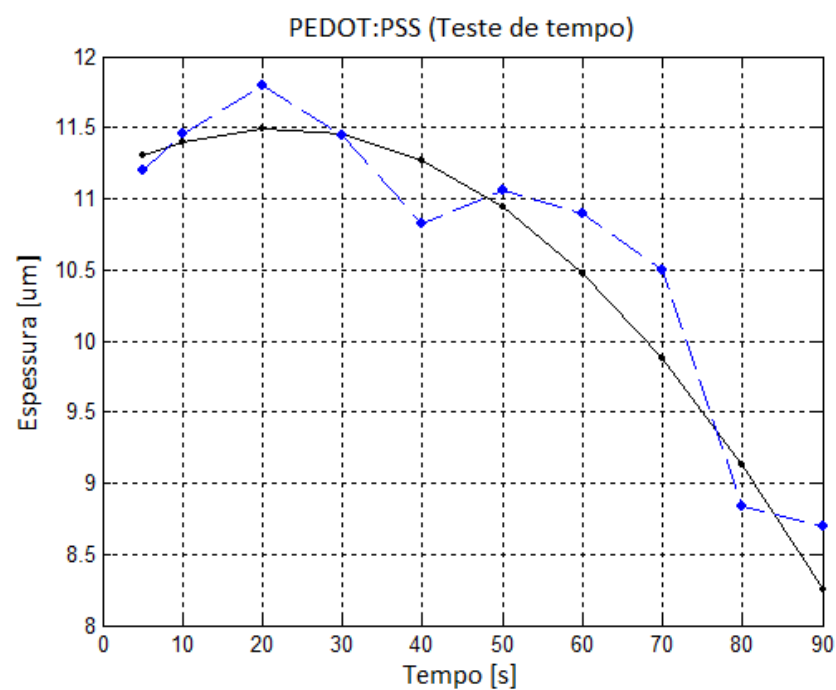
Curvas de calibração dos filmes de PEDOT:PSS e de PS:OB 34% retiradas das tabelas do Capítulo 4. As curvas são o resultado das espessuras obtidas nos testes de aceleração, tempo e velocidade para todos os filmes e as curvas de resistência por unidade de distância dos filmes de PEDOT:PSS.



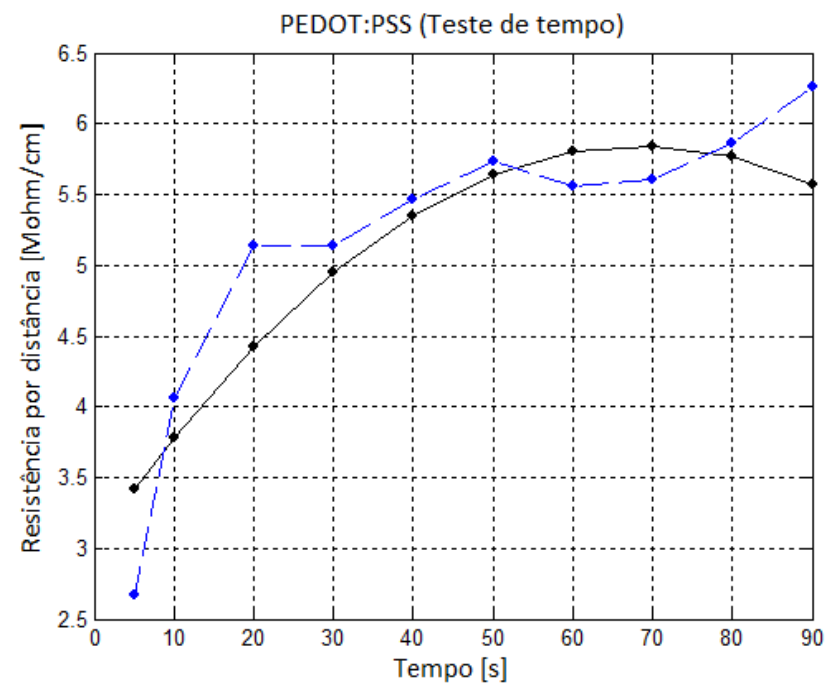
Anexo 1 Espessuras médias dos filmes de PEDOT:PSS e retas de aproximação no teste de aceleração.



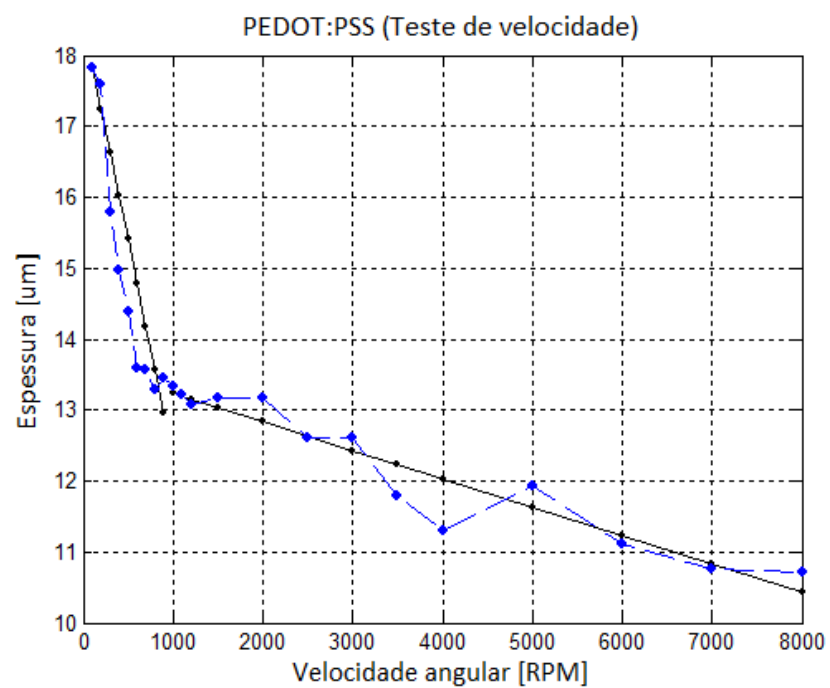
Anexo 2 Resistências por distância dos filmes de PEDOT:PSS e retas de aproximação no teste de aceleração.



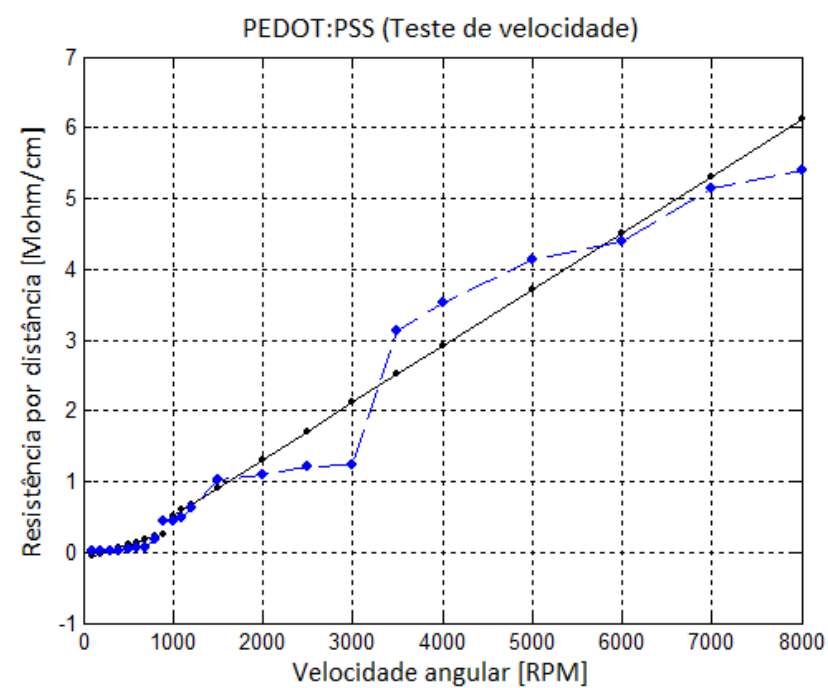
Anexo 3 Espessuras médias dos filmes de PEDOT:PSS e curva de aproximação no teste de tempo.



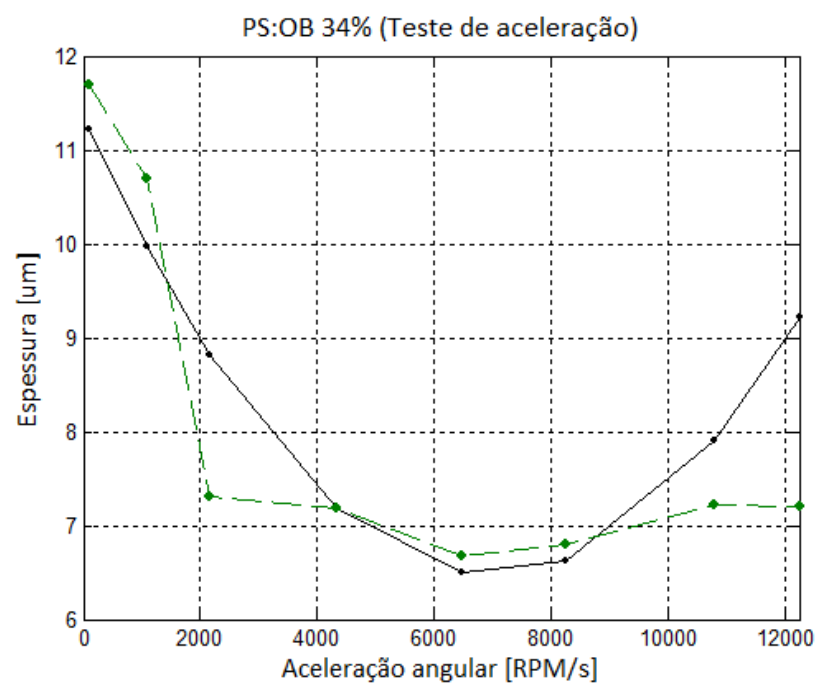
Anexo 4 Resistências por distância dos filmes de PEDOT:PSS e curva de aproximação no teste de tempo.



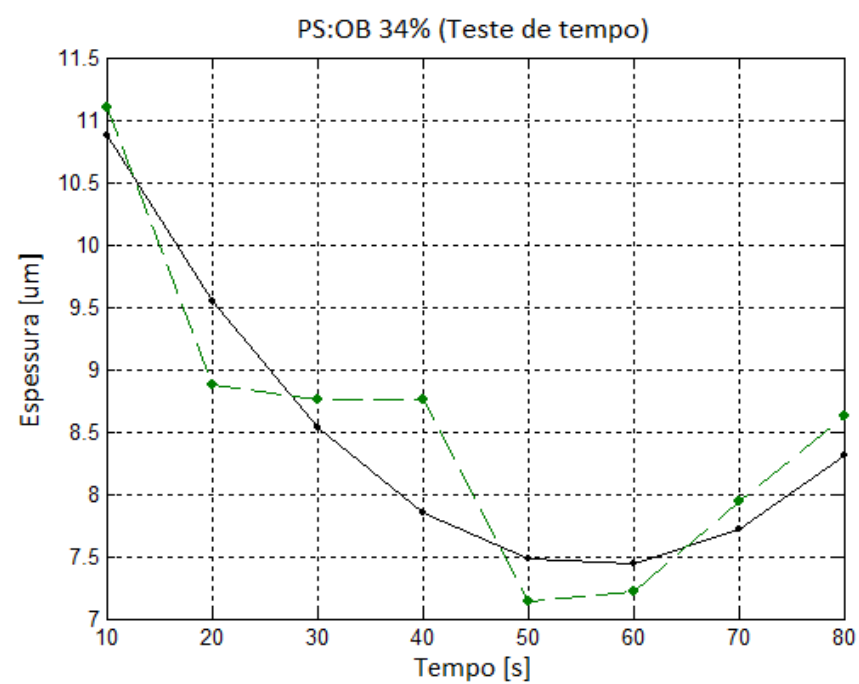
Anexo 5 Espessuras médias dos filmes de PEDOT:PSS no teste de velocidade.



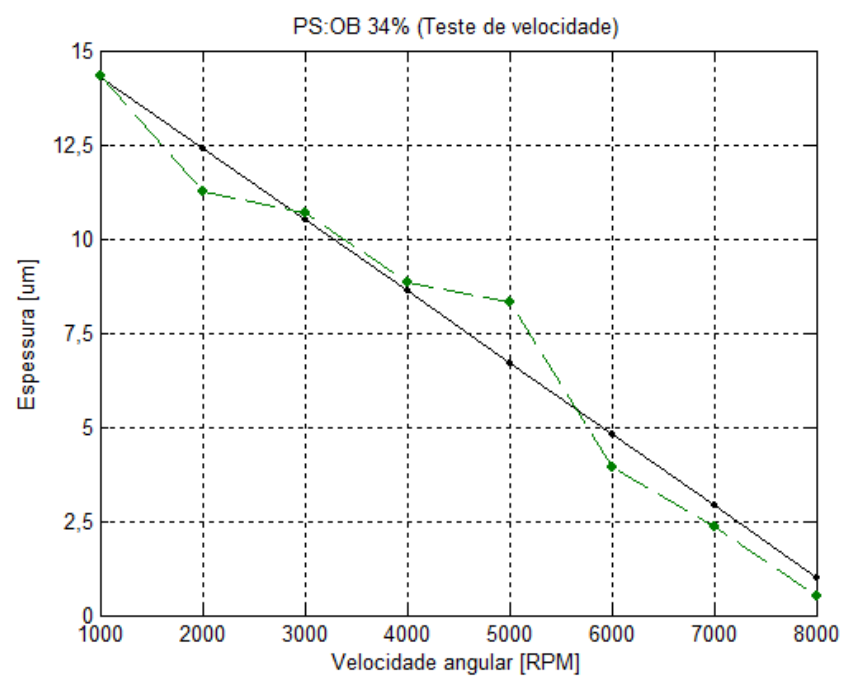
Anexo 6 Resistências por distância dos filmes de PEDOT:PSS no teste de velocidade.



Anexo 7 Espessuras médias dos filmes de PS:OB 34% no teste de aceleração.



Anexo 8 Espessuras médias dos filmes de PS:OB 34% no teste de tempo.



Anexo 9 Espessuras médias dos filmes de PS:OB 34% no teste de velocidade.