

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**DEPOSIÇÃO DE CONTATOS ELÉTRICOS  
A PARTIR DA TÉCNICA DE IMPRESSÃO  
POR JATO DE TINTA  
EM SUBSTRATOS FLEXÍVEIS**

Camila Monteiro de Barros

Brasília, Dezembro de 2014

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**

FACULDADE DE TECNOLOGIA



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
Faculdade de Tecnologia

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO  
**DEPOSIÇÃO DE CONTATOS ELÉTRICOS  
A PARTIR DA TÉCNICA DE IMPRESSÃO  
POR JATO DE TINTA  
EM SUBSTRATOS FLEXÍVEIS**

Camila Monteiro de Barros

*Relatório submetido ao Departamento de Engenharia  
Elétrica como requisito parcial para obtenção  
do grau de Engenheiro de Redes de Telecomunicação*

Banca Examinadora

Prof. Dr. Stefan Michael Blawid, ENE/UnB \_\_\_\_\_  
*Orientador*

Prof. Dra. Artemis Marti Ceschin, ENE/UnB \_\_\_\_\_  
*Examinador interno*

Prof. Dr. Ricardo Zelenovsky, ENE/UnB \_\_\_\_\_  
*Examinador interno*

---

## RESUMO

O texto apresentado a seguir trata do estudo da deposição de um condutor orgânico, Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT), para contatos em substratos flexíveis. A deposição foi realizada utilizando a impressora a jato de tinta FUJIFILM Dimatix DMP-2800 em três tipos de substratos plásticos diferentes com três tipos de tintas a base de PEDOT diferentes. Uma investigação é feita para determinar os parâmetros para se obter uma boa impressão. Um desses parâmetros é a forma de onda da tensão aplicada no piezoelétrico cerâmico, a qual controla a formação das gotas, para que o filme depositado tenha as características necessárias para ser utilizado como um contato ou trilha condutora eficiente.

---

## ABSTRACT

The following text presents the study of the deposition of an organic conductor, Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT), to be used as contact material on flexible substrates. The deposition is made using the FUJIFILM Dimatix DMP-2800 ink-jet printer on three different plastic substrates, employing three different inks based on PEDOT. An investigation is carried out to determine the necessary parameters of the printer that results in a good printing. One of these parameters is the waveform of the jetting voltage applied to the printer's piezoelectric ceramics that controls the drop formation, so that the deposited film has the necessary characteristics to be used as an efficient contact or circuit line.

# SUMÁRIO

0.0.1	PROPRIEDADES FÍSICAS .....	vii
<b>1</b>	<b>Introdução .....</b>	<b>1</b>
1.1	CONTEXTUALIZAÇÃO.....	1
1.2	OBJETIVOS DO PROJETO .....	2
1.3	APRESENTAÇÃO DO MANUSCRITO.....	2
<b>2</b>	<b>Fundamentos Teóricos e Práticos .....</b>	<b>3</b>
2.1	SEMICONdutoRES E CONDUTORES ORGÂNICOS .....	3
2.2	MÉTODOS DE IMPRESSÃO .....	5
2.2.1	IMPRESSÃO A JATO DE TINTA .....	6
2.3	MEDIÇÃO COM QUATRO PONTAS .....	7
2.4	<i>Sputtering</i> OU BOMBARDEAMENTO DE ÍONS .....	9
<b>3</b>	<b>Materiais e Métodos .....</b>	<b>11</b>
3.1	PEDOT:PSS.....	11
3.2	TINTA.....	13
3.2.1	PREPARAÇÃO DO CARTUCHO.....	14
3.3	SUBSTRATO.....	16
3.4	IMPRESSORA .....	17
3.4.1	PARÂMETROS DE IMPRESSÃO.....	17
3.4.2	CRIAÇÃO DOS PADRÕES DE IMPRESSÃO .....	20
3.4.3	<i>Drop Watcher</i> .....	23
3.4.4	FIDUCIAL CAMERA.....	24
<b>4</b>	<b>Resultados .....</b>	<b>27</b>
4.1	TINTA.....	27
4.2	ESCOLHA DO SUBSTRATO .....	28
4.3	IMPRESSÃO DOS CONTATOS.....	29
4.4	LIMPEZA DO SUBSTRATO.....	31
4.5	PARÂMETROS DE IMPRESSÃO.....	34
4.6	RESISTÊNCIA DE CAMADA COMO FUNÇÃO DO TEMPO.....	39
4.7	OUTRAS AMOSTRAS .....	40
<b>5</b>	<b>Conclusões .....</b>	<b>44</b>

<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>46</b>
<b>Anexos.....</b>	<b>48</b>
<b>I Melhores Formas de Onda.....</b>	<b>49</b>
I.1    PEDOT:PSS PH1000.....	49
I.2    PEDOT:PSS PJET.....	50
<b>II Parâmetro dos Cartuchos .....</b>	<b>51</b>
II.1    DIMATIX MODEL FLUID.....	51
II.2    PEDOT PURO 10PL.....	52
II.3    PEDOT PURO 10PL 5PL.....	52
II.4    PEDOT PJET 10PL.....	53
<b>III Diagramas Esquemáticos .....</b>	<b>55</b>
<b>IV Descrição do conteúdo do CD .....</b>	<b>56</b>

# LISTA DE FIGURAS

2.1	Semicondutor e condutor orgânico .....	4
2.2	Transporte de cargas entre cadeias.....	5
2.3	Diagrama para impressão a jato de tinta.....	6
2.4	Formação de gota na impressão a jato de tinta.....	7
2.5	Circuitos equivalentes para medição de dois e quatro pontos .....	8
2.6	Sonda de quatro pontos.....	8
2.7	Equipamento para realização do sputtering.....	10
2.8	Gráfico ângulo de contato vs tempo de exposição.....	10
3.1	Estrutura molecular do PEDOT:PSS .....	12
3.2	Rugosidade da superfície do PEDOT:PSS .....	13
3.3	Preparo do cartucho .....	15
3.4	Equipamento para preparo do cartucho .....	16
3.5	Tela de ajustes da forma de onda da tensão.....	18
3.6	Tela de parâmetros do cartucho .....	19
3.7	Diagrama do ângulo da cabeça de impressão.....	20
3.8	Conversor de imagens bitmap .....	22
3.9	Sistema de coordenadas.....	23
3.10	Editor de padrões de impressão.....	24
3.11	Planejamento de dedos interdigitados.....	24
3.12	Padrão dos dedos interdigitados .....	25
3.13	Tela do Drop Watcher.....	25
3.14	Tela da Fiducial Camera.....	26
4.1	Referência para impressões.....	30
4.2	Trilhas com origem deslocada .....	30
4.3	Trilhas com defeitos de impressão .....	31
4.4	Substrato limpo com acetona, álcool e nitrogênio.....	32
4.5	Substrato em acetona por 10 minutos.....	32
4.6	Substrato sem limpeza .....	33
4.7	Impressão feita no substrato limpo em álcool e nitrogênio.....	33
4.8	Impressão no substrato limpo em álcool e nitrogênio no dia anterior.....	34
4.9	Impressão no substrato limpo em álcool e argônio.....	35
4.10	Impressão no substrato limpo em álcool e argônio no dia anterior .....	35
4.11	Amostras de impressão de PEDOT:PSS PH1000 puro .....	35

4.12 Amostras Q1 e Q2.....	36
4.13 Amostra A1 .....	36
4.14 Formas de ondas .....	37
4.15 Amostra N1 .....	38
4.16 Amostra N2 .....	39
4.17 Amostra N3 .....	40
4.18 Medidas de resistência por quadrado da amostra N3 com 5 camadas .....	41
4.19 Medida de tensão na amostra N3 com 5 camadas.....	41
4.20 Amostra contato X.....	42
4.21 Amostra de trilhas .....	42
4.22 Amostra de dedos interdigitados impressos .....	43
I.1 Melhores parâmetros PEDOT:PSS PH1000 .....	49
I.2 Forma de Onda Low-Viscosity2.....	49
I.3 Melhores parâmetros PEDOT:PSS PJet .....	50
II.1 Parâmetros Dimatix Model Fluid .....	51
II.2 Parâmetros Pedot Puro 10pL.....	52
II.3 Parâmetros Pedot Puro 10pL 5pL.....	53
II.4 Parâmetros Pedot Pjet 10pL .....	54

# LISTA DE TABELAS

3.1	Soluções de PEDOT:PSS no mercado.....	12
3.2	Propriedades do PEDOT:PSS PJet e do PEDOT:PSS PH1000.....	14
3.3	Relação entre resolução, ângulo da cabeça de impressão e <i>drop spacing</i> .....	21
3.4	Coordenadas de exemplo de dedos interdigitados .....	22
4.1	Parâmetros para solução de PEDOT:PSS.....	28
4.2	Medições de resistência de amostras de PEDOT:PSS puro.....	34
4.3	Parâmetros variados na amostra N1 .....	37
4.4	Medidas de resistência por camada da amostra N3.....	39

# LISTA DE SÍMBOLOS

## Siglas

EDOT	3,4-ethylenedioxythiophene
PEDOT	Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)
PSS	Polystyrene sulfonate
PVC	Poly(vinyl chloride)
PET	poly(ethylene terephthalate)
OLED	Organic Light-Emitting Diode
TFT	Thin Film Transistor
RFID	Radio Frequency Identification

## 0.0.1 Propriedades Físicas

$n$	Densidade de cargas [ $\text{cm}^{-3}$ ]
$v$	Velocidade de drift [m/s]
$\mu$	Mobilidade elétrica [ $\text{m}^{-2}/\text{V}/\text{s}$ ]
$F$	Campo elétrico [V/m]
$R_{sh}$	Resistência da camada = $\rho/d$ [ $\Omega/\square^{-3}$ ]
$\rho$	resistividade [ $\Omega\text{m}$ ]
$d$	espessura da camada [m]

# Capítulo 1

## Introdução

### 1.1 Contextualização

Atualmente se busca produzir circuitos cada vez mais baratos e que possam ser fabricados em larga escala para novas aplicações. Os polímeros semicondutores mostraram-se candidatos para novas aplicações [1], pois é possível realizar suas deposições a partir de soluções, facilitando o processo de fabricação de dispositivos eletrônicos, como transistores de filme-fino orgânicos (OTFTs). Esses transistores permitem a fabricação com baixo custo de diversos dispositivos para diferentes aplicações como RFID tags [2][3][4]. Os materiais orgânicos podem ser depositados em substratos flexíveis e podem ser biodegradáveis, características que não estão presentes na eletrônica à base de Si. Isso permite, por exemplo, a utilização desses circuitos orgânicos na internet das coisas, pois será necessário que vários objetos tenham seus próprios circuitos e antenas para se comunicarem entre si. Muitos desses circuitos posteriormente seriam jogados no lixo ou no ambiente, o que causaria grande desperdício caso fosse utilizado Si, ao contrário dos materiais orgânicos.

Para a fabricação desses dispositivos orgânicos, um método que vem se destacando é o uso de impressão a jato de tinta. Isso ocorre porque, além de ser de baixo custo, o método permite realizar uma deposição apenas onde é requerida, sem desperdício de material, ao contrário de outras técnicas como o *spincoating*. O fato de se depositar apenas onde é necessário também elimina a necessidade de máscaras. Ambos os fatores contribuem ainda mais para uma diminuição no custo, facilidade no processo de fabricação e também diminuem o impacto ao meio ambiente.

A partir dessas observações foi escolhido realizar a impressão a jato de tinta para deposição de contatos com um polímero orgânico, PEDOT:PSS. Esses contatos podem posteriormente ser adaptados para fazerem parte de um transistor de filme-fino orgânico formando a porta, fonte e dreno, ou então pode-se utilizar o PEDOT:PSS para impressão de antenas para RFID tags, por exemplo.

## 1.2 Objetivos do projeto

Para a deposição do PEDOT:PSS para os contatos é necessário realizar o ajuste de vários parâmetros da impressora a jato de tinta. Esses parâmetros são essenciais para uma boa qualidade da impressão, para que o filme depositado seja o mais homogêneo possível e conseqüentemente tenha uma melhor condutividade. Além disso, o substrato deve ser preparado de forma específica com o intuito de otimizar o resultado da fabricação. O objetivo principal deste projeto é a implementação de um processo para imprimir trilhas condutoras em substratos flexíveis.

## 1.3 Apresentação do manuscrito

O capítulo 2 apresentará os fundamentos teóricos necessários para o entendimento do trabalho, como os princípios teóricos de semicondutores e condutores orgânicos e o funcionamento da impressão a jato de tinta. Uma melhor descrição dos materiais utilizados e também os métodos empregados serão descritos do capítulo 3, seguido dos resultados experimentais obtidos no capítulo 4. Para finalizar, as conclusões serão apresentadas no capítulo 5, assim como perspectivas e sugestões para trabalhos futuros.

## Capítulo 2

# Fundamentos Teóricos e Práticos

### 2.1 Semicondutores e Condutores Orgânicos

Existem dois tipos principais de semicondutores orgânicos: os de baixo peso molecular e os polímeros. Ambos têm em seu sistema base para condução de cargas ligações  $\pi$ . Essas ligações do tipo  $\pi$  são muito mais fracas que as ligações  $\sigma$ , que são as principais ligações entre os átomos. O *gap* de energia das ligações  $\pi$ - $\pi^*$  está entre 1,5 e 3 eV, dependendo da conjugação em uma molécula. Essa dependência torna possível controlar de certa forma as propriedades optoeletrônicas dos semicondutores orgânicos.

Uma importante diferença entre esses dois tipos de semicondutores orgânicos é que os métodos utilizados para fabricação de filmes finos são bem diferentes para cada tipo. As moléculas normalmente são depositadas a partir da forma gasosa, por evaporação ou sublimação. Já os polímeros são depositados somente por soluções, utilizando *spincoating* ou técnicas de impressão, por exemplo.

As ligações entre cristais moleculares orgânicos são ligações de van der Waals, ao contrário das ligações entre os semicondutores tradicionais. Si ou GaAs possuem ligações iônicas entre seus núcleos atômicos. Essas ligações são bem mais resistentes do que ligações de van der Waals, resultando em diferenças nas propriedades físicas e térmicas desses materiais. Esses semicondutores orgânicos possuem uma dureza bem menor, menor ponto de fusão, além de uma deslocalização de elétrons muito mais fracas entre moléculas vizinhas, influenciando nas características ópticas e no transporte de cargas. Os polímeros, por outro lado, por serem formados por cadeias, podem apresentar melhorias nas características mecânicas. Apesar disso, as interações entre as cadeias ainda são muito fracas. O que pode ser feito para melhorar essas interações entre as cadeias é um ordenamento das mesmas [5].

Outra diferença que deve ser observada entre os semicondutores inorgânicos e os orgânicos é o mecanismo de transporte de cargas. Nos semicondutores inorgânicos o transporte de cargas é feito pelas cargas livres. Nos semicondutores orgânicos o transporte de elétrons ou buracos envolve estados iônicos nas moléculas. Os polímeros podem ficar em estados carregados positivamente ou negativamente. Dependendo da ordem, o transporte de cargas pode ser feito por banda ou *hopping*.

Cargas espaciais e efeitos de armadilhas têm que ser levados em consideração para se descrever os mecanismos de transmissão de carga em semicondutores orgânicos [6]. A corrente através de um material é dada pela densidade de cargas  $n$  e a velocidade de *drift*  $v$ . A velocidade  $v$  pode ser expressa em função da mobilidade  $\mu$  e do campo elétrico  $E$ . Temos então a seguinte fórmula:  $j = env = en\mu E$ , lembrando que, ao contrário do que ocorre em metais, a relação entre  $j$  e  $E$  não é linear, porque tanto a densidade de cargas  $n$  quanto a mobilidade podem depender de  $E$ .

Um fator importante a ser destacado é a diferenciação entre um semicondutor e um condutor orgânico. No caso de polímeros essa diferença pode ser simplificada pela quantidade de dopagem em uma cadeia conjugada. A figura 2.1 retrata a diferença de dopagem no transporte de cargas em uma cadeia de um polímero conjugado. Nos semicondutores as dopagens irão roubar os elétrons das ligações  $\pi$ , porém, como são poucas, as lacunas tendem a ficar próximas das cargas negativas das dopagens, devido às forças de atração. Quando aplicada corrente ao polímero, as cargas irão mudar de posição através da movimentação das ligações conjugadas, no entanto, os contatos precisam injetar lacunas adicionais na cadeia para gerar um número suficiente das lacunas móveis. O semicondutor orgânico é basicamente intrínscico. Já para os condutores a quantidade de dopagem na cadeia do polímero é bem maior. Com isso, as forças de atração que as lacunas sofrem já não é mais significativa, pois vem de todas as direções, dando a impressão de que essas cargas positivas são cargas livre. Portanto, quando aplicada corrente sobre os polímeros condutores, as cargas majoritárias, que nesse caso serão as lacunas, irão se mover livremente pela cadeia.

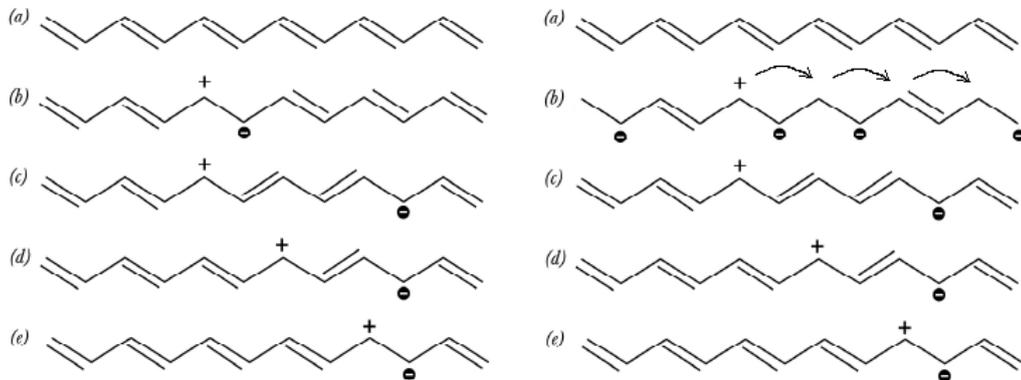


Figura 2.1: Comparação do transporte de cargas e estrutura de um semicondutor a esquerda e um condutor orgânico a direita. No semicondutor, de (a) para (b) temos o processo de dopagem e de (c) a (e) é a tentativa da lacuna de se separar do íon, difícil devido as forças de atração. Imagem adaptada de [6]

Na figura 2.2 pode ser observada o transporte de cargas entre as cadeias de polímeros. Quando se tem um filme de um polímero condutor as cadeias não são longas o suficiente para cobrir toda a extensão do filme. É necessário que essas cargas sejam capazes de fazer a transição entre duas cadeias diferentes. Essa transição entre cadeias é vista pela carga como uma barreira de Schottky. A carga faz então um tunelamento de uma cadeia a outra.

Quando a carga se move na cadeia conjugada as forças de atração de toda a cadeia se modificam. A distância entre dois átomos que estão ligados por uma ligação dupla é menor que

a distância entre átomos com uma única ligação. Como a carga nos semicondutores orgânicos se move mudando as ligações de posição há uma constante movimentação na cadeia. Essa movimentação e a carga associada é chamada de polaron [7].

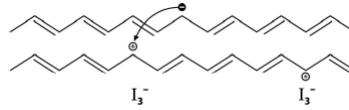


Figura 2.2: Transporte de cargas entre cadeias de polímeros. [6]

## 2.2 Métodos de Impressão

O interesse em impressão de circuitos para a eletrônica tem crescido cada vez mais, pois permite a produção de sistemas de baixo custo e flexíveis, permite a deposição em substratos diferentes, como plásticos [8] ou tecidos e também com a produção em grande escala.

Existem diversas técnicas diferentes de impressão que podem ser utilizadas para a deposição de condutores orgânicos, mas será utilizada apenas a jato de tinta. O processo de impressão deve ser preciso, no sentido de onde será realizada a deposição, pois em muitos casos, diminuir as dimensões do padrão impresso é um método de se aumentar a eficiência do circuito. Além disso, não pode haver a destruição das camadas inferiores, caso existam. Outro ponto a ser observado é que o desempenho de um dispositivo pode variar dependendo do método utilizado para criá-lo, mesmo que os materiais utilizados sejam idênticos, por exemplo, a estrutura dos filmes orgânicos depositados pode variar influenciando a mobilidade. Um artigo que fez uma revisão bibliográfica e cobre as metodologias de impressão disponíveis pode ser visto na referência [9], caso haja interesse.

Os diferentes métodos de impressão podem ser classificados, basicamente, em dois tipos: com impacto ou sem impacto. Os com impacto utilizam a transferência para impressão, como por exemplo impressão por micro contato e impressão por *offset*. O contato entre o substrato e a mídia de transferência é que influencia a qualidade da impressão. A impressão sem impacto é a impressão gravada diretamente no substrato, como por exemplo, a impressão a jato de tinta e a impressão por vapor.

Nas impressões sem impacto os equipamentos são especializados para ejetar o material a ser impresso. Esses métodos são eficientes para o uso em processos consecutivos de deposição de padrões, pois não há contato com o substrato, o que reduz o risco de contaminações. Por outro lado, pode haver uma perda em precisão no padrão devido a espalhamentos indesejados, espirros ou a secagem da tinta. Os processos utilizados atualmente, porém, são desenvolvidos com o intuito de reduzir as desvantagens iniciais desses métodos. Um exemplo é a impressão a jato de tinta que atualmente é apresentado em vários artigos para a produção de dispositivos orgânicos. Essa técnica será descrita mais adiante neste capítulo, pois é a que será utilizada neste trabalho.

As impressões com impacto, ou impressões por transferência, são outra alternativa para

a produção de circuitos orgânicos. A mídia de transferência com o material desejado entra em contato direto com o substrato, depositando esse material. Deve-se tomar um cuidado especial para que as camadas inferiores não sofram danos quando realizadas novas impressões por transferência. O processo de impressão pode ocorrer pela transferência de massa entre dois substratos intrinsecamente diferentes ou por rolos gravados para transferir a tinta. Esses processos são muito apropriados para a produção em massa de circuitos orgânicos [9].

### 2.2.1 Impressão a Jato de Tinta

As primeiras técnicas de impressão a jato de tinta utilizavam um jato contínuo, onde as gotas eram carregadas eletricamente e então, com a utilização de um campo eletromagnético, direcionadas para o substrato. Foi utilizada para a impressão em escala de cinza, onde o tom do cinza era definido pela quantidade de gotas na superfície do papel. Posteriormente vieram as impressoras com o controle *drop-on-demand*, onde as gotas eram produzidas apenas quando necessárias e na posição correta sobre o substrato, eliminando a necessidade de campo magnético para o controle das gotas. O princípio básico das impressoras a jato de tinta por *drop-on-demand* é a presença de uma pequena câmara onde a tinta é ejetada pelo orifício de saída das gotas pela força exercida pela movimentação controlada de algum outro material. Esse controle pode ser feito termicamente, com uso de acústica, eletrostática ou por materiais piezoelétricos.

As técnicas de jato contínuo ainda são utilizadas para grandes aplicações, porém a maioria das impressoras atualmente são as por *drop-on-demand*, particularmente com as tecnologias térmicas e a piezoelétricas.

As impressoras que utilizam piezoelétricos podem se diferenciar dependendo do formato e do posicionamento do piezoelétrico em relação ao orifício ejetor, podendo ser de quatro tipos métodos básicos de como tinta ser ejetada: aperto, dobra, empurro ou cisalhamento. Na figura 2.3 pode ser observada a estrutura básica de uma impressora a jato de tinta piezoelétrica que funciona por dobra do piezoelétrico. Essa tecnologia que é a utilizada pela impressora FUJIFILM Dimatix-DMP-2800, impressora que foi usada nessa pesquisa.

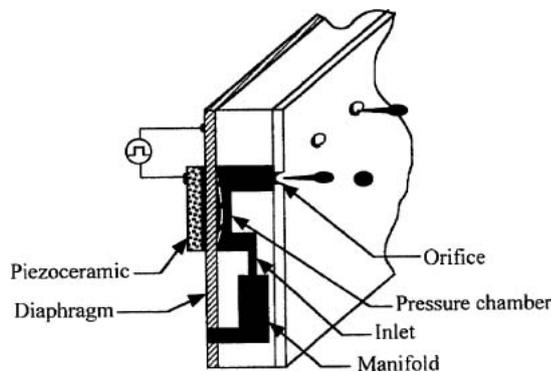


Figura 2.3: Diagrama da estrutura de uma impressora a jato de tinta com piezoelétrico de dobramento para a formação das gotas. [10]

A deformação do piezoelétrico faz com que a pressão na câmara de tinta aumente e crie uma onda que se propaga até o orifício de saída. Essa onda de pressão deve ser maior que a pressão

da viscosidade, e então a tensão superficial força a tinta no meniscus para que haja a formação da gota. Quando a gota é formada, a pressão deve ser suficiente para expeli-la em direção ao substrato. A figura 2.4 mostra como ocorre a formação da gota [10].

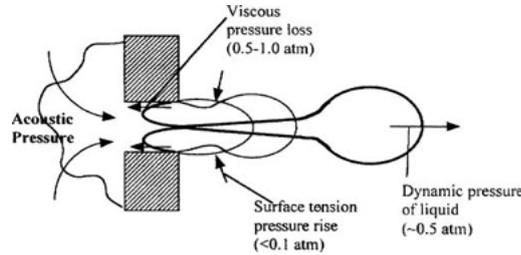


Figura 2.4: Formação de gotas na impressão a jato de tinta utilizando piezoelétrico. [10]

Tanto a impressora piezoelétrica como a térmica têm como componente crítico os orifícios de impressão. A geometria desses orifícios, como diâmetro e espessura, influenciará o volume, velocidade e ângulo da trajetória das gotas. A resolução está diretamente relacionada ao volume das gotas, e conseqüentemente ao tamanho dos orifícios onde são formadas as gotas. Os cartuchos da Dimatix podem possuir orifícios de  $9 \mu\text{m}$  para a formação de gotas de 1 pl ou de  $21 \mu\text{m}$  para a formação de gotas de 10 pl.

A impressão a jato de tinta tem recebido atenção especial nas pesquisas de eletrônica orgânica, pois seu baixo custo permite a realização de muitos testes sem um alto gasto. Além disso não há contato com o substrato e não há o uso de máscaras, o que permite mudar o padrão a ser impresso com facilidade. Isso torna a técnica muito versátil e com pouco desperdício de material. Outro ponto é que ela pode ser escalonável para manufatura em grandes áreas [11].

## 2.3 Medição Com Quatro Pontas

Uma das dificuldades de se fazer a caracterização dos filmes que serão depositados no decorrer do trabalho é a presença dos contatos na hora de realizar medidas. Esses contatos podem acabar influenciando nas medições realizadas devido à resistência dos próprios contatos. Uma forma de contornar esses desafios de caracterização é a utilização de medidas de quatro pontos. Nessa técnica a corrente e a tensão são separadas na hora de fazer as medidas, isto é, a corrente é injetada por duas sondas e a tensão é medida por outras duas sondas diferentes. O circuito equivalente para medições de quatro pontos pode ser visto na figura 2.5 em comparação a medição feita com somente dois pontos. A configuração do posicionamento das pontas pode ser variada, mas para esse trabalho será utilizada apenas uma sonda de 4 pontas colineares.

Com a tensão medida pela sonda de quatro pontas e conhecendo a corrente aplicada é possível então calcular qual é a resistência de filme da amostra, em ohms por quadrado, utilizando a equação a seguir:

$$R_{sh} = 4.532 \times V_{23}/I_{14} \quad (2.1)$$

Onde  $V_{23}$  é a tensão entre as sondas do centro e  $I_{14}$  é a corrente entre as sondas das extre-

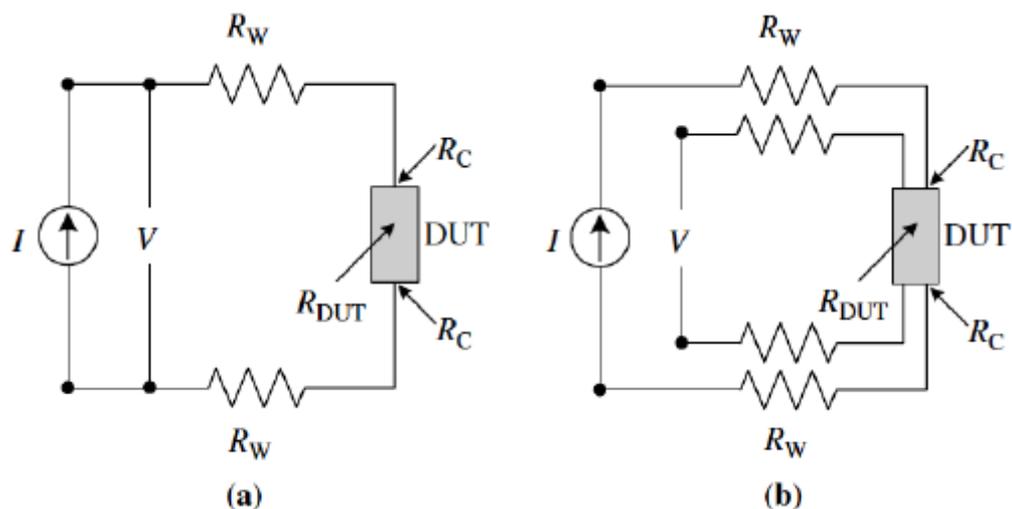


Figura 2.5: Comparação entre o circuito equivalente de medição com dois pontos (a) e quatro pontos (b). [12]

midades. A resistência de filme é a medida da resistência média da amostra.

O equipamento utilizado para realizar as medidas de quatro pontas é o Jandel Multiheight Probe, visto na figura 2.6. Ele é composto de uma base de alumínio com uma haste onde a cabeça com a sonda fica posicionada, de forma a poder controlar sua altura em relação à placa onde é posicionada a amostra, que fica no centro da base de alumínio. Uma chave faz o controle para que a corrente passe somente quando houver contato nas sondas. Além disso, o controle das medidas é feita com o equipamento RM3000 Test Unit, também da Jandel, que é uma fonte de corrente e um voltímetro digital combinados. Esse equipamento permite medir diretamente a resistência de filme e utiliza a equação apresentada anteriormente para fazer esse cálculo.

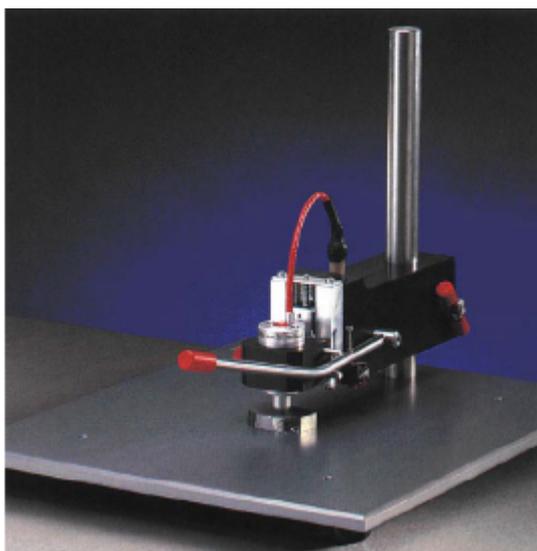


Figura 2.6: Sonda de quatro pontos. [13]

Antes de começar a medir é necessário fazer o ajuste da altura da cabeça de medida. Após feito o ajuste de altura e colocada a cabeça de medida correta, com os quatro pontos colineares,

pode-se dar início a medida. A cabeça é abaixada até fazer contato com a amostra. Com as quatro sondas em contato deve-se definir qual será o valor e a grandeza da corrente que será utilizada, através do teclado numérico e dos botões de nA, uA ou mA.

Os resultados da medida podem ser exibidos em mV ou diretamente em resistência por quadrado ( $\Omega/\square$ ). A corrente pode ser aplicada de forma direta ou reversa e será indicado no mostrador qual o sentido da corrente, resultando em medidas positivas ou negativas de tensão. Além desses parâmetros, as medidas podem ser feitas em alta ou baixa resolução. Em alta resolução a tensão medida pode variar entre 0 mV e 150mV. Em baixa resolução, que possui uma menor acuracidade das medidas, a tensão medida pode variar entre 150 mV e 1.2 V, valor máximo que pode ser medido pelo equipamento.

## 2.4 *Sputtering* ou bombardeamento de íons

*Sputtering* é o bombardeamento de íons energéticos e partículas muito rápidas, formando um plasma. Essa técnica é utilizada para a limpeza de superfícies. Ela causa um desarranjo e ejeção de átomos da superfície da amostra que está sendo bombardeada, devido aos íons energéticos e partículas aceleradas por um campo elétrico, que causam uma troca de *momentum* [14]. O bombardeamento da superfície pode ser utilizado para modificar algumas características de polímeros que são usados como substratos, como PVC ou PET [15].

O bombardeamento utilizado no trabalho foi feito utilizando o equipamento da figura 2.7. Para a criação do plasma, a câmara onde está a amostra é evacuada até ficar com a pressão entre  $10^{-7}$  e  $10^{-8}$  Torr. O argônio é então introduzido até que fique com uma pressão próxima de  $10^{-3}$  Torr e o plasma é formado aplicando-se uma tensão de aproximadamente 0.5 mV. O tempo de exposição é definido em um cronômetro que faz parte do equipamento.

Esse procedimento mostrou ser capaz de contribuir para uma hidrofilição de filmes PVC [15]. A figura 2.8 mostra a relação entre o ângulo de contato de gotas de água em uma superfície de PVC em função do tempo de exposição ao plasma de argônio, mostrando que uma exposição de 1000 s já é suficiente para modificar completamente o comportamento da água na superfície do PVC. É esperado que esse comportamento seja similar na superfície de outros filmes de polímeros como PET.

A hidrofilição é, portanto, essencial para a deposição de soluções a base de água, pois permite um espalhamento homogêneo da solução pela superfície. Na deposição por impressão a jato de tinta, caso a superfície seja hidrofóbica, as gotas depositadas não irão se espalhar pelo substrato e o filme depositado não será contínuo, prejudicando, por exemplo, o transpote de carga em um condutor depositado. Mas isto por outro lado, pode permitir a deposição de pontos muito pequenos (*nm*).



Figura 2.7: Equipamento para realização do *Sputtering*

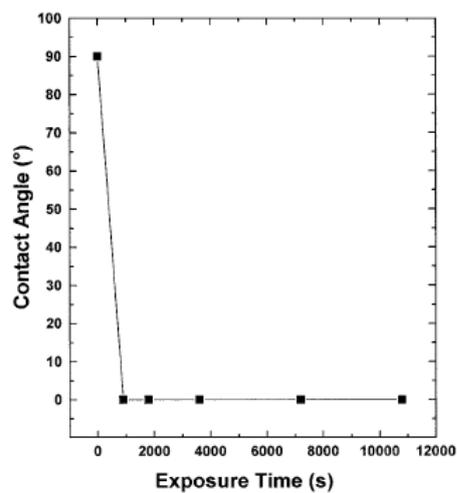


Figura 2.8: Gráfico entre o ângulo de contato da água em graus versus o tempo de exposição ao argônio em segundos. [15]

## Capítulo 3

# Materiais e Métodos

Os materiais utilizados para a fabricação de circuitos orgânicos têm grande influência no desempenho final dos dispositivos fabricados. Além disso, antes de começar a realização da impressão dos contatos para caracterização, foi necessário fazer um estudo para compreender o funcionamento da impressora a jato de tinta a ser utilizada, a Dimatix DMT-2800 Series. No capítulo 2 já foi discutido como a impressão a jato de tinta funciona, porém o estudo agora se refere à operação da impressora. Além de compreender essa operação era também importante fazer a preparação correta da tinta a ser utilizada como também do substrato. Caso um dos dois não seja preparado corretamente, o resultado da impressão não sairá como desejado. Outro fator de influência para a qualidade da impressão são os parâmetros que podem ser modificados na Dimatix, como temperatura e *drop-spacing*. Esses fatores influenciam diretamente na qualidade do filme impresso.

A pesquisa então foi estruturada em três tópicos de estudo: o substrato, a tinta e os parâmetros. Cada um desses tópicos foi estudado separadamente, sendo variados isoladamente para poderem ser otimizados. Apesar da tentativa de se isolar as variáveis, esse processo nem sempre pode ser seguido, pois em alguns casos não foi possível identificar com facilidade a origem do problema. Nessa seção iremos apresentar os principais materiais utilizados para esse trabalho e os métodos utilizados para os estudos desses materiais.

### 3.1 PEDOT:PSS

No capítulo 2 explicou-se sucintamente o funcionamento dos condutores orgânicos. Aqui apresentaremos especificamente o PEDOT:PSS. O PEDOT é um polímero altamente condutivo baseado no EDOT (3,4-ethylenedioxythiophene). O PEDOT dopado é estável no ar e suporta altas temperaturas, inclusive com elevada umidade. Possui uma ordem cristalina pequena, e no caso de filmes de PEDOT:PSS, não há uma estrutura cristalina observada em análises de raios-x. Há, porém, a existência de um pequeno grau de ordem, não detectado pela análise de raio-x, mas que tem grande influência no transporte de cargas. O PEDOT:PSS pode então ser descrito por um modelo de polímero conjugado com desordem heterogênea. Essa grande desordem faz com que haja uma grande diferença entre os outros polímeros condutores. Algumas aplicações para

o PEDOT são: capacitores contendo PEDOT, que foi uma das grandes aplicações do PEDOT, inicialmente; material antiestático em filmes fotográficos; fabricação de contatos para OLEDs, TFT, células solares, entre outros.

Como o objetivo é fazer deposições utilizando soluções, o PEDOT sozinho não seria uma opção, pois o mesmo não é solúvel. Portanto, utilizamos uma solução aquosa de PEDOT e PSS, o que o torna solúvel em água. A síntese do PEDOT a partir do EDOT é feita diretamente na presença do PSS utilizando a água como solvente. Como o objetivo desse trabalho não é analisar a fabricação do PEDOT:PSS e como utilizamos apenas soluções prontas, um maior detalhamento desse processo não é apresentado. Na figura 3.1 temos a estrutura do PEDOT e do PSS.

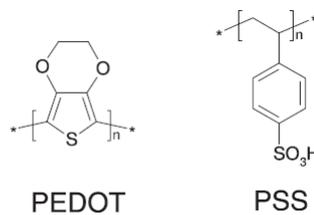


Figura 3.1: Representação da estrutura do PEDOT e do PSS. [16]

Há diferentes tipos de dispersões aquosas de PEDOT:PSS disponíveis comercialmente. A tabela 3.1 mostra as diferentes propriedades encontradas nessas dispersões.

Nome da Marca	Quantidade sólidos em água(w/w)	Proporção PEDOT:PSS (w/w)	Viscosidade a 20°C (mPas)	Tamanho partículas (nm)	Condutividade (S/cm)
Clevios P	1,3%	1:2,5	80	80	<10
Clevios PH	1,3%	1:2,5	20	30	<10
Clevios P VP	1,5%	1:6	10	40	10 <sup>-3</sup>
AI 4083					
Clevios P VP	2,8%	1:20	15	25	10 <sup>-5</sup>
CH 8000					
Clevios PH 500	1,1%	1:2,5	25	30	500 <sup>b</sup>
Clevios PH 750	1,1%	1:2,5	25	30	700 <sup>b</sup>
Clevios PH 1000	1,1%	1:2,5	30	30	1000 <sup>b</sup>

Tabela 3.1: Comparação entre diferentes tipos de soluções de PEDOT:PSS encontradas no mercado e algumas de suas propriedades. [16]

A condução de corrente no PEDOT se dá na estrutura conjugada, que é o principal responsável por ele ser um condutor, como foi explicado no capítulo 2. A cadeia conjugada  $\pi$  está presente nos anéis e é fortemente p-dopada. Devido à oxidação que ocorre na reação quando as cadeias do polímero são formadas, há também a formação de uma carga positiva livre para cada três ou quatro anéis. O PSS ajuda a manter o PEDOT em um estado disperso que contribui para a formação de filmes, porém não contribui diretamente no transporte de cargas [17].

Os filmes de PEDOT:PSS possuem algumas características singulares. Esses filmes não mostram evidências de formação de regimes cristalinos [18] e são homogêneos em muitos casos. Para a formação de filmes finos a superfície é muito importante, portanto, diversos estudos foram feitos sobre essa característica. A rugosidade do filme depende da proporção do peso entre PEDOT e PSS. A figura 3.2 mostra a superfície de diferentes soluções de PEDOT:PSS com variáveis proporções de peso observadas por um microscópio de força atômica, depositadas por *spincoating*.

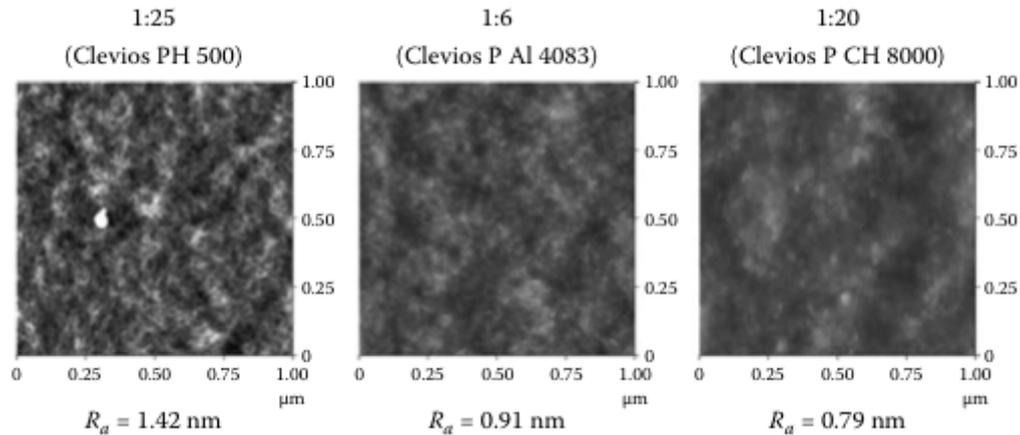


Figura 3.2: Superfície de soluções de PEDOT:PSS com diferentes proporções de peso entre PEDOT e PSS obtidas por microscopia de força atômica. As camadas foram depositadas por *spincoating* em um substrato de vidro.  $R_a$  é a medida da irregularidade da superfície. [16]

Foi observado que pequenas placas de PEDOT e PSS se formam nos filmes. Essas placas de PEDOT se mostraram condutivas, enquanto que as de PSS são eletricamente isolantes. Um modelo para essa estrutura foi proposto por Nardes, que sugere uma estrutura que lembra panquecas empilhadas [19]. De acordo com esse modelo, as cargas irão se mover mais facilmente no sentido dos eixos dos discos, na horizontal, e com mais dificuldade perpendicular a esses eixos, pois na vertical há uma formação de áreas com maior concentração de PSS, que formam barreiras de energia para essas cargas. Portanto, a condutividade no filme de PEDOT:PSS depende da direção da corrente.

## 3.2 Tinta

A tinta para a impressora, como dito anteriormente, é composta de PEDOT:PSS, para que se possa imprimir contatos. Ao decorrer do trabalho foi utilizado basicamente dois tipos diferentes de tintas. Como foi mostrado anteriormente na tabela 3.1, diferentes tipos de tinta podem ter diferentes propriedades, porém devem ter algumas características dentro do padrão aceitado. A viscosidade deve estar entre 10 a 12 *mPas* quando estiver na temperatura de operação. A cabeça de impressão pode chegar até 70°C permitindo diminuir a viscosidade do fluido, caso suporte essas temperaturas, no momento da impressão se for necessário. Viscosidades de até 30 *cPas*, quando operando, podem ser impressas, porém a velocidade de queda pode ser muito

lenta para algumas aplicações. Flúidos com baixa viscosidade também podem ser impressos, o desempenho é normalmente limitado. Outra especificação é quanto à tensão superficial, que deve estar entre 28 e 33 dinas/cm (0,028 a 0,033 N/m). Normalmente um surfactante é adicionado quando utilizados flúidos à base de água para que a tensão superficial fique dentro do aceitável. Flúidos com altas tensões superficiais (acima de 70 dynes/cm) podem ser impressos com limite no desempenho. Finalmente, a remoção de gás que pode estar dissolvido na tinta é outro fator da tinta que pode melhorar os resultados das impressões da maioria dos flúidos, principalmente para flúidos à base de água. Esse procedimento deve ser realizado antes de carregar o flúido no cartucho.

A primeira tinta utilizada foi realizada no próprio laboratório utilizando PEDOT:PSS-PH1000 da marca Ossila. Com esses PEDOT foi feita uma solução de PEDOT:PSS, glicerol e água na proporção de 0,5:2:1. Posteriormente foi utilizada a M123 PEDOT:PSS PJet, também da marca Ossila, que é específica para uso com impressoras. As características de ambas se encontram na tabela 3.2.

PEDOT:PSS	P Jet	PH1000
Resistividade	500-5000 $\Omega$ cm	<0.0012 $\Omega$ cm (com 5% dimethylsulfoxide)
Conteúdo sólido	1.6 to 2.1	1.0 to 1.3%
PH	4.0-7.0 at 20°C	1.5 to 2.5 at 20°C
Viscosidade	4-20 mPas	< 50 mPas
PEDOT:PSS ratio	1:6	1:2.5
Quantidade de Cátion	max 5 ppm	-
Quantidade de Sulfato	max 5 ppm na produção	-
Função de Trabalho	5.2 eV	-

Tabela 3.2: Propriedades do PEDOT:PSS PJet e do PEDOT:PSS PH1000, que são as soluções comerciais de PEDOT:PSS utilizadas

Os experimentos para a utilização das tintas estão diretamente ligados aos ajustes dos parâmetros de impressão da impressora, que serão discutidos mais adiante neste capítulo, na seção 3.4.1. Contudo, ainda é necessário um entendimento da preparação dos cartuchos para a impressão e algumas de suas características.

### 3.2.1 Preparação do Cartucho

No laboratório temos disponíveis dois modelos diferentes de cartuchos para a impressora Dimatix: o de 1 pL, DMC-11601 e o de 10 pL, DMC-11610. Ambos são muito similares: possuem 16 canais que podem ter a amplitude variada individualmente entre 0 and 40V; cavidade para formação de gotas de 254  $\mu$ m; compartimento para tinta de até 1,5 mL e aquecedores que podem chegar a 70°C. A principal diferença entre os modelos é que o de 1 pL tem um orifício para saída das gotas de 9  $\mu$ m, enquanto que o cartucho de 10 pL tem um orifício de 21  $\mu$ m. Além disso, a câmara para bombeamento é um pouco menor no de 1 pL em comparação com o de 10 pL. Outra diferença que pode ser encontrada nos cartuchos, que é independente do volume das

gotas, é o tipo do revestimento do recipiente da tinta, que pode ser transparente ou que bloqueie completamente a luz e ser mais resistente a alguns solventes. Para o uso com o PEDOT:PSS não há diferença em qual cartucho será utilizado.

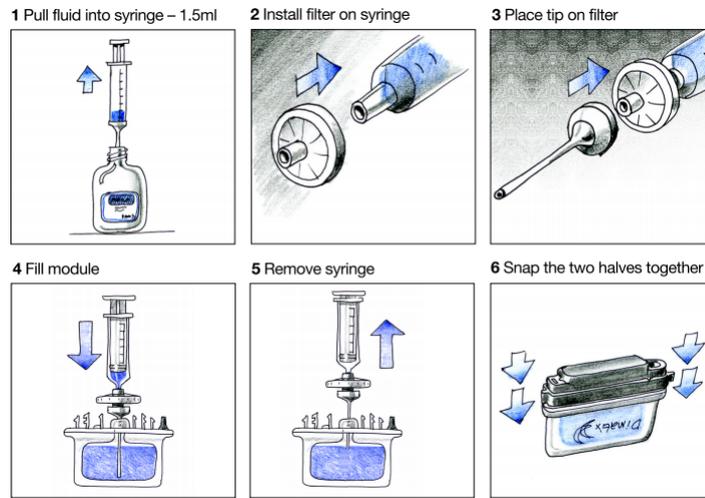


Figura 3.3: Passos simplificados para a preparação do cartucho para a impressão na Dimatix.[20]

É recomendado o método descrito abaixo e na figura 3.3 para a preparação dos cartuchos para melhores resultados nas impressões e também para evitar entupimentos nas saídas das gotas. Esse procedimento foi implementado no início de cada impressão, com alguns poucos passos adicionados, quando necessários. Os passos podem ser observados na figura 3.3, além de estarem descritos a seguir, com alguns passos adicionais:

- Retirar o PEDOT:PSS da geladeira e colocar apenas a quantidade que será utilizada em um novo recipiente seco previamente limpo com água e sabão;
- Colocar esse recipiente no ultrassom por aproximadamente 45 minutos, para quebrar os possíveis agregados contidos no PEDOT:PSS;
- Realizar a filtragem do PEDOT:PSS com um filtro de seringa de  $2 \mu\text{m}$ ;
- Após filtrado, abrir e, com o auxílio da seringa já sem o filtro, encher o cartucho;
- Remover a seringa e prender as duas partes do cartucho juntas;
- Trocar o guia de contenção de borrões;
- Colocar o cartucho na impressora.

O tempo no ultrassom não faz parte do procedimento recomendado padrão pelo fabricante, porém era necessário, dependendo da tinta utilizada, para que a filtragem pudesse ser realizada com mais facilidade. Mais detalhe sobre esse passo será dado posteriormente quando voltarmos a falar das tintas especificamente. Outro detalhe é que, após esse procedimento recomenda-se esperar 30 minutos antes de iniciar a impressão. Na figura 3.4 pode-se observar todo o equipamento utilizado para a preparação do cartucho.



Figura 3.4: Equipamento básico necessário para a preparação do cartucho. [21]

### 3.3 Substrato

Para a escolha do substrato foram consideradas algumas propriedades desejadas, e a partir daí, foram feitos testes nos substratos disponíveis para verificar a melhor adaptação da deposição do PEDOT.

Era desejado fazer a impressão em um substrato flexível e transparente. Os substratos disponíveis eram um PVC flexível, com  $420\ \mu\text{m}$  de espessura, filme transparente para impressões a jato de tinta, com  $120\ \mu\text{m}$ , e um outro papel plástico, com espessura de  $80\ \mu\text{m}$ . O PVC, mesmo sem aplicar calor, não ficava com uma superfície plana. O que se fez foi aderir esse substrato a uma lâmina de vidro, para então realizar as impressões. Os outros substratos não necessitaram de ajustes para a realização das impressões.

Para fazer uma escolha do substrato foi realizada uma impressão utilizando primeiramente a tinta Dimatix Model Fluid e posteriormente o PEDOT:PSS. Mais de uma camada foi impressa, se necessário. Após a impressão foi observada a qualidade da impressão, com relação a aderência do PEDOT:PSS, tempo de secagem e o comportamento do substrato. Vale ressaltar alguns parâmetros desses testes: a temperatura do prato de impressão, que é onde o substrato é posicionado dentro da impressora, se mantém em uma temperatura elevada, normalmente em  $40^\circ\text{C}$ . Caso o PEDOT:PSS demorasse para secar, ele era colocado na estufa a  $50^\circ\text{C}$ . Portanto, pode-se observar que o substrato deveria suportar altas temperaturas sem se deformar. Esse procedimento foi repetido para os substratos disponíveis, até encontrar os que atendessem os requisitos desejados e mostrassem ser compatíveis com o processo de impressão.

## 3.4 Impressora

Um dos principais desafios desse trabalho foi aprender a utilizar corretamente a impressora FUJIFILM Dimatix Material Printer DMP-2800, para obter bons resultados com as impressões. Para realizar uma impressão é necessário basicamente preparar o cartucho, procedimento já explicado anteriormente, selecionar os parâmetros correspondentes ao cartucho na impressora e então escolher ou criar um novo padrão a ser impresso. Esse padrão de impressão também tem seus próprios parâmetros a serem definidos, que também têm grande influência na qualidade do filme depositado. Parte importante do trabalho foi ajustar esses diversos parâmetros para que o filme de PEDOT:PSS tivesse uma boa condutividade e pudesse formar bons contatos.

A seguir serão mostrados alguns procedimentos que devem ser seguidos para preparar e realizar a impressão utilizando a Dimatix DMP-2800 e também o método utilizado para otimizar os parâmetros para deposição do PEDOT:PSS no substrato escolhido.

### 3.4.1 Parâmetros de Impressão

Os parâmetros podem ser divididos em duas partes: os do cartucho e os do padrão a ser impresso. Na figura 3.5 pode ser observada a tela principal de parâmetros do cartucho. É nessa tela que se ajusta como a tensão que será aplicada ao material piezoelétrico para a formação das gotas. Os parâmetros que podem ser modificados nessa tela encontram-se a seguir:

- *Jetting Waveform*: aqui é feito o controle do sinal que ativa a formação das gotas. O sinal consiste de diferentes partes, cada um com uma função específica. A primeira parte da forma de onda, que é negativa, tem a funcionalidade de levantar o piezo para que haja a entrada da tinta. A segunda parte possui uma brusca variação positiva de tensão para que a tinta seja expulsa e forme a gota. A terceira parte, que pode haver mais de um segmento, tem o objetivo de fazer o piezo retornar ao seu formato inicial, mas fazer isso impossibilitando a entrada de ar na câmara de tinta.
- *Individual Segments Control*: nesta seção pode-se fazer ajustes no *Level*, que é a porcentagem da amplitude relativa ao valor especificado na tela *Cartridge Settings Waveform*. O *Slew Rate* é o declive da transição entre as diferentes partes na forma de onda da tensão e na duração, que é o tempo em  $\mu\text{s}$  do segmento selecionado.
- *Overall Waveform Controls*: Nesta seção pode-se definir características gerais da forma de onda da tensão. O *Duration Scales* permite ao usuário escalonar toda a forma de onda com relação ao valor definido. Um multiplicador de 1.1, por exemplo, aumenta a duração da onda em 10%. Em *Width* define-se qual será a duração total do pulso. A *Maximum Jetting Frequency* é definida quando se caracteriza o fluido a ser utilizado como tinta. Essa frequência é ajustada para 80 kHz, que é o valor máximo que pode ser utilizado quando está sendo feita a caracterização no *Drop Watcher*. Durante a caracterização se define qual é o máximo da frequência que ainda é utilizável para a impressão. Esse valor é então passado para o parâmetro, para não permitir que frequências acima das definidas sejam utilizadas, prejudicando a impressão.

- *Non-jetting Waveform*: Esta forma de onda pode ser ajustada similarmente à *jetting waveform*. Ela será utilizada para o controle de *tickle* e também será aplicada nos orifícios que não estão sendo utilizados durante uma impressão.

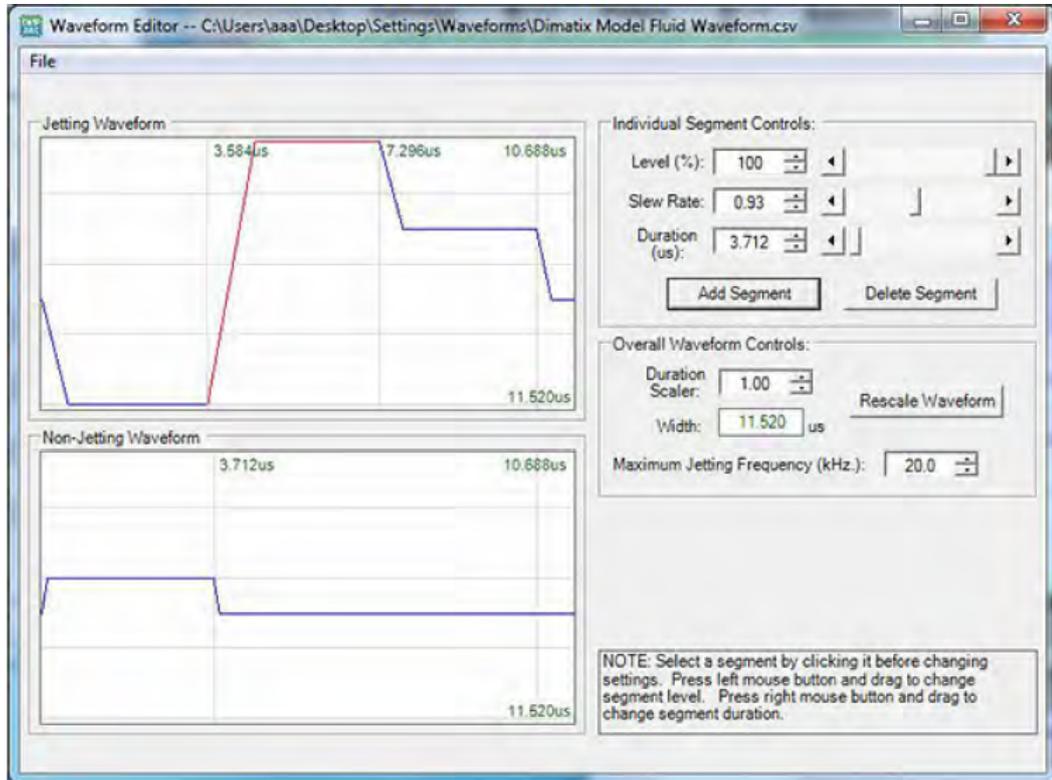


Figura 3.5: Tela onde pode-se fazer os ajustes da forma de onda que ativa o piezoelétrico para a formação das gotas na cabeça de impressão. [20]

Na figura 3.6 é mostrada a outra janela com suas abas que contém mais parâmetros que podem ser modificados. Esses parâmetros são descritos a seguir:

- *Select Waveform*: define qual será a forma de onda a ser utilizada com esse cartucho.
- *Jetting Voltage*: tensão que será aplicada nos orifícios de impressão. É possível ajustar essa tensão individualmente para cada um dos 16 orifícios. A variação da tensão influencia na velocidade de queda das gotas.
- *Tickel Control*: permite o controle da frequência do pulso que é dado periodicamente aos orifícios para mover o meniscus minimamente, sem ejetar uma gota. Essa movimentação pode prevenir a formação de capas secas de material que previnem a saída de gotas em alguns fluídos. Se marcado como ativo, essa frequência estará sempre ativa, exceto quando o cartucho está imprimindo, quando a frequência da forma de *tickel* têm a mesma da frequência de impressão. Enquanto em processo de impressão, a impressora varia repetidamente entre as duas formas de ondas.
- *Cartridge Temperature*: varia a temperatura do cartucho. O aumento da temperatura resulta em uma diminuição na viscosidade do fluído no cartucho, permitindo o ajuste do

desempenho desejada para a impressão.

- *Meniscus Vacuum*: A impressão a jato de tinta opera com uma pressão negativa para manter o menisco no limiar do orifício de impressão. Dependendo da viscosidade e da tensão de superfície do fluido pode ser necessário um ajuste nesse parâmetro, pois caso esteja desajustado, pode afetar o desempenho em altas frequências do fluido sendo impresso.
- *Jets to Use*: Permite selecionar o intervalo de orifícios de impressão que se deseja utilizar, caso não queira utilizar todos os 16. Os *nozzles* devem ser adjacentes e a impressora compensa automaticamente a quantidade selecionada.
- *Cleaning Cycles tab*: controla a limpeza do cartucho antes, durante e depois da impressão, assim como a limpeza quando a impressora está ligada e com cartucho instalado, porém sem imprimir. A limpeza constante pode ser necessária para alguns fluidos para manter os *nozzles* limpos e funcionando propriamente. Durante a impressão é possível indicar o intervalo de limpeza em relação as bandas de impressão, em segundos, ou o que for mais frequente. As bandas de impressã são o ir e voltar da cabeça de impressora.

Há três diferentes tipos de limpeza que podem ser realizados: *spit*, *purge* e *blot*. *Spit* ativa os *nozzles* a uma certa frequência por um intervalo de tempo definido. *Purge* faz com que o cartucho empurre tinta pelos orifícios apenas por pressão e normalmente é utilizado para retirar o ar do cartucho. *Blot* simplesmente faz o cartucho encostar na *pad* de limpeza por um tempo designado.

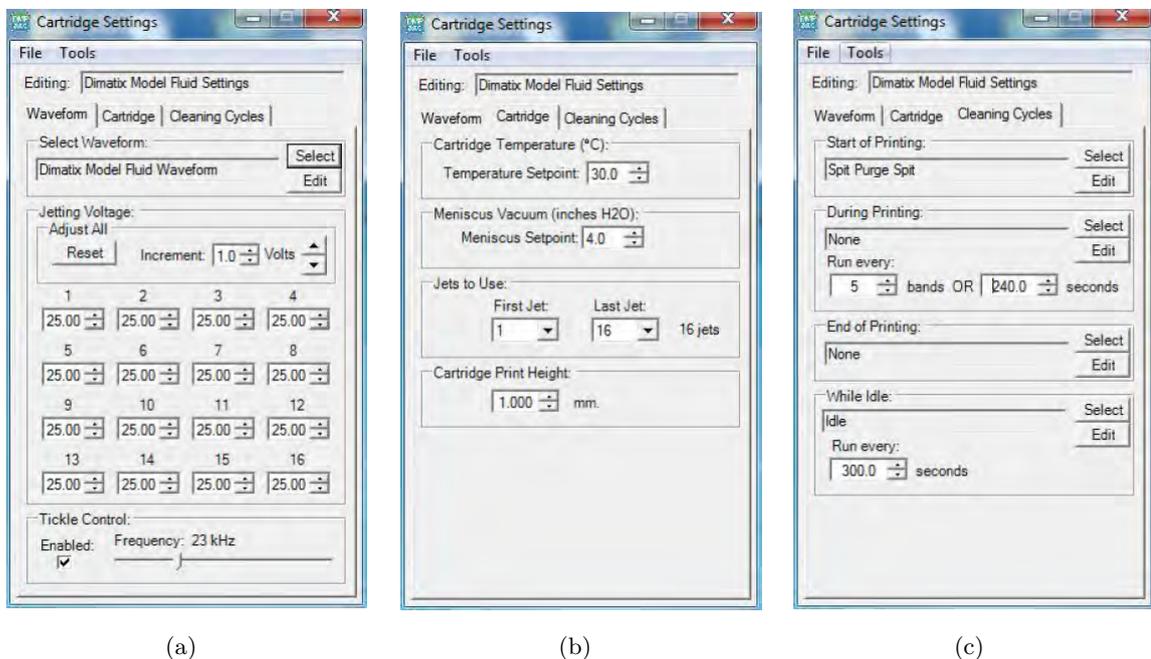


Figura 3.6: Tela de ajuste dos parâmetros do cartucho. Na aba (a) são feitos os ajustes na forma de onda de formação das gotas, em (b) são os ajustes gerais do cartucho, como temperatura e em (c) são os ajustes relativos ao ciclo de limpeza. [20]

Outros parâmetros importantes para a impressão, mas que não são relacionados ao cartucho, são os parâmetros referente aos padrões de impressão. O mais importante deles é o *Drop Spacing*,

que define qual será a distância entre o centro de duas gotas adjacentes. O parâmetro mudará somente essa distância no eixo X, pois no eixo Y essa distância deve ser ajustada pelo ângulo da cabeça de impressão, como pode ser visto na figura 3.7. Esse parâmetro deve ser ajustado manualmente, junto à cabeça de impressão. A relação entre o *drop spacing*, resolução e ângulo da cabeça de impressão estão descritos na tabela 3.3.

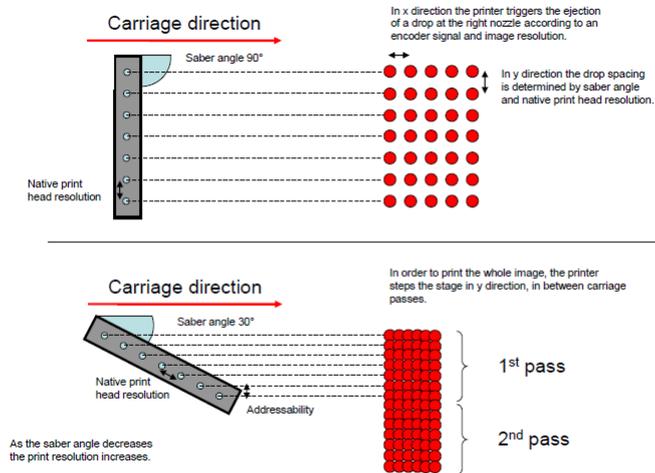


Figura 3.7: Diagrama do ângulo da cabeça de impressão, que influencia a distância entre as gotas no eixo Y e consequentemente a resolução. [21]

Além do *Drop Spacing* e do ângulo da cabeça de impressão é possível ajustar a temperatura do prato onde fica o substrato. A temperatura do prato pode chegar até a 60°C. Essa temperatura influencia na evaporação do solvente quando depositado sobre a placa. Quando aquecido, a evaporação ocorre mais rapidamente, influenciando no espalhamento do fluido sobre o substrato. Os parâmetros do padrão impresso são modificados no momento da criação do mesmo, exceto a temperatura do prato, que é modificada na tela principal da impressora, logo antes da impressão. Além do *drop spacing*, é possível variar qual deve ser o tamanho mínimo do substrato para que todo o padrão definido possa ser impresso sobre ele. Como o padrão é definido será explicado com mais detalhes na seção 3.4.2.

Para o estudo dos parâmetros foi necessário observar todos os outros componentes desse trabalho simultaneamente, dado que alguns dos defeitos obtidos poderiam ser causados por mais de uma fonte. Dessa forma, a estratégia a ser seguida foi se basear em artigos que já haviam realizado impressões parecidas e tentar reproduzir os experimentos. Como os artigos nem sempre possuíam todos os dados necessários, o ajuste dos parâmetros foi realizado baseando-se em guias da própria Dimatix e modificados de acordo com a necessidade.

### 3.4.2 Criação dos Padrões de Impressão

A impressora possui dois métodos diferentes para a criação de padrões a serem impressos. Eles podem ser criados diretamente no software que vem com a impressora ou serem importados de imagens no formato *bitmap*. Ambos os métodos foram utilizados e serão descritos a seguir.

Resolution [dpi]	Sabre angle [°]	<i>Drop spacing</i> [ $\mu\text{m}$ ]	Resolution [dpi]	Sabre angle [°]	<i>Drop spacing</i> [ $\mu\text{m}$ ]
5080.00	1.1	5	188.15	32.1	135
2540.00	2.3	10	181.43	33.4	140
1693.33	3.4	15	175.17	34.8	145
1270.00	4.5	20	169.33	36.2	150
1016.00	5.6	25	163.87	37.6	155
846.67	6.8	30	158.75	39.0	160
725.71	7.9	35	153.94	40.5	165
635.00	9.1	40	149.41	42.0	170
564.44	10.27	45	145.14	43.5	175
508.00	11.47	50	141.11	45.1	180
461.82	12.5	55	137.30	46.7	185
423.33	13.7	60	133.68	48.4	190
390.77	14.8	65	130.26	50.1	195
362.86	16.0	70	127.00	51.9	200
338.67	17.2	75	123.90	53.8	205
317.50	18.4	80	120.95	55.8	210
298.82	19.6	85	118.14	57.8	215
282.22	20.8	90	115.45	60.0	220
267.37	22.0	95	112.89	62.4	225
254.00	23.2	100	110.43	64.9	230
241.90	24.4	105	108.09	67.7	235
230.91	25.7	110	105.83	70.9	240
220.87	26.9	115	103.67	74.7	245
211.67	28.2	120	101.60	79.8	250
203.20	29.5	125	100.00	90	254
195.38	30.8	130			

Tabela 3.3: Relação entre resolução, ângulo da cabeça de impressão e *drop spacing*. [20]

Primeiramente foi utilizado a importação de arquivos no formato *bitmap*. Esses arquivos foram criados em editores de imagens simples, como o Paint, para depois serem importados para o software da impressora. Na figura 3.8 pode ser visualizada a tela para conversão de arquivos. Antes de importar o arquivo é importante ajustar qual será o *drop spacing* desejado. Esse *drop spacing* deve ser compatível com as dimensões da imagem a ser convertida, caso contrário ocorrerá deformações nas dimensões no padrão resultante em comparação com a imagem original. Além disso, é necessário definir qual será o ponto de referência a ser utilizado pela impressora.

O outro método é criar os padrões diretamente no software da impressora. O princípio básico desse método é criar diversos retângulos informando sua posição no sistema de coordenadas, assim como sua largura e altura. Esse sistema de coordenadas pode ser melhor entendido observando a figura 3.9. O conjunto de diversos retângulos define o padrão final. A janela para a criação dos padrões pode ser vista na figura 3.10.

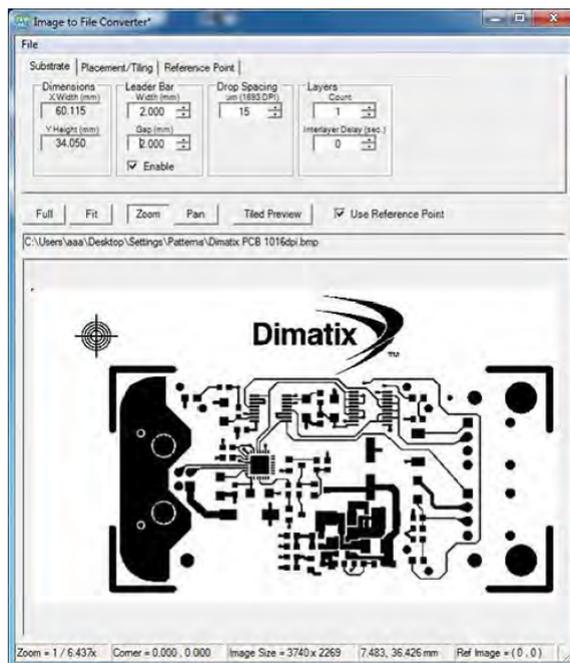


Figura 3.8: Tela do conversor de imagens bitmaps da impressora para criar padrões de impressão. [20]

Para uma melhor compreensão, tomemos como exemplo a criação de dedos interdigitados como na figura 3.11. As trilhas dos dedos devem ter 7 mm de comprimento e 0,14 mm de largura, além disso a distância entre os dedos é também de 0,14 mm. Os valores para esse padrão são mostrados na tabela 3.4.

	X Start	Ystart	X Width	Y Height
Trilha 1	5	0	7	0.14
Trilha 2	5.14	0.28	7	0.14
Trilha 3	5	0.42	7	0.14
Trilha 4	5.14	0.56	7	0.14
Trilha 5	5	0.70	7	0.14
Trilha 6	5.14	0.84	7	0.14
Trilha X	⋮	⋮	⋮	⋮
Contato E	0	0	5	3
Contado D	0	12.14	5	3

Tabela 3.4: Exemplificação de coordenadas a serem colocadas no software de edição de padrões de impressão

Os parâmetros *X Width* será de 7 mm e *Y Height* de 0,14 mm para os retângulos dos dedos. Os contatos que ligarão essas trilhas terão *X Width* de 5 mm e *Y Height* de 3 mm. Além disso ambos os contatos terão *Y Start* em 0, sendo que o *X Start* do contato da esquerda será em 0 e o da direita em 12,14 mm, que equivale ao somatório da largura do primeiro contato com o comprimento das trilhas e o espaço entre as trilhas e o segundo contato. Metade das trilhas

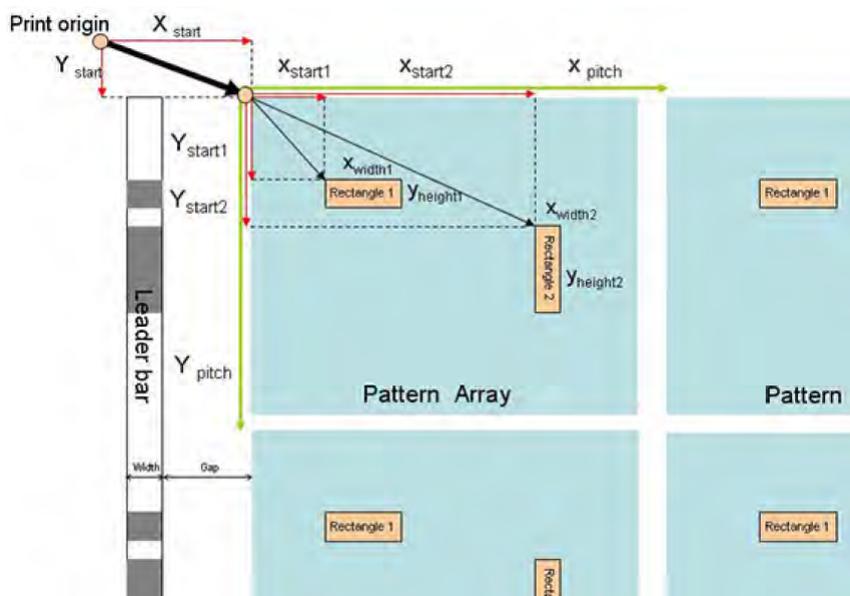


Figura 3.9: Sistema de coordenadas para a criação de padrões de impressão. [21]

terá um  $X\ Start$  de 5 mm, largura dos contatos, e a outra metade terá um  $X\ Start$  de 5,14 mm, largura do contato mais espaço entre contato e trilha. Essas trilhas devem ser intercaladas e o  $Y\ Start$  deve crescer para cada trilha em um intervalo de 0,28 mm, que é a largura da trilha mais o espaço entre elas, com o primeiro  $Y\ Start$  em 0. Juntando todos esses retângulos, trilhas e contatos, formamos o padrão como na figura 3.12 que pode ser observado ao clicar no botão Preview Drops na tela mostrada na figura 3.10.

### 3.4.3 Drop Watcher

O *Drop Watcher* é uma funcionalidade presente na impressora que permite observar e gravar vídeos das gotas ao saírem diretamente dos orifícios dos cartuchos. Isso permite analisar com maior precisão a formação das gotas. Com o *Drop Watcher* pode-se, entre outras coisas, verificar se os defeitos presentes na impressão são decorrentes do formato e tamanho das gotas ou não. É possível também, a partir de imagens obtidas pela câmera do *Drop Watcher*, calcular o volume das gotas e verificar se todos os 16 meniscos estão funcionando corretamente e verificar a velocidade das gotas, que precisa estar entre 6 m/s a 10 m/s.

Na figura 3.13 pode ser vista a tela de controle do *Drop Watcher*. Nesta tela é possível escolher quais meniscos serão observados e também ativá-los individualmente, além de realizar as funções mencionadas anteriormente.

Quando se abre a tela do *Drop Watcher* também é aberta a tela de configuração do cartucho. Portanto é possível observar a formação das gotas ao mesmo tempo em que se faz modificações na função de formação dessas gotas. Com isso é possível ajustar com facilidade os parâmetros do cartucho para que as gotas saiam sem caudas, como as caudas da figura 3.13, e sem respingos ou jatos. Essa funcionalidade foi muito utilizada durante o decorrer do trabalho.

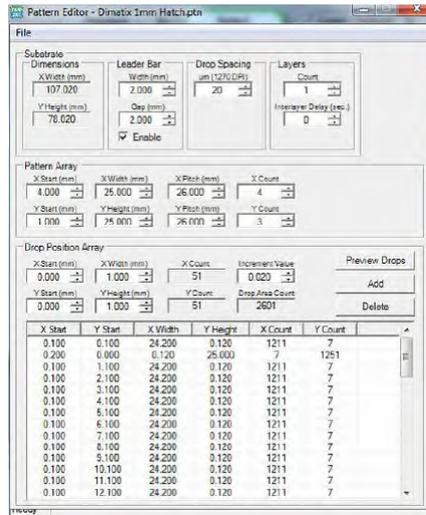


Figura 3.10: Tela do editor de padrões do software da Impressora. [20]

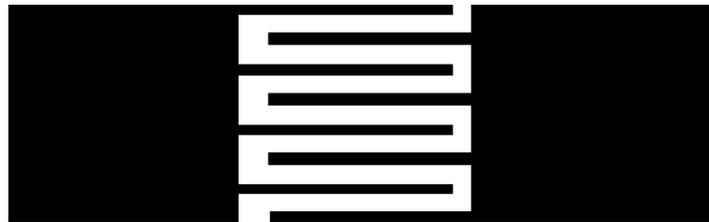


Figura 3.11: Imagem de dedos interdigitados que pretende-se recriar, como exemplo, no software de criação de padrões de impressão.

### 3.4.4 Fiducial Camera

Outra funcionalidade que auxiliou bastante no decorrer da otimização da impressão foi a Fiducial Camera. Essa câmera fica posicionada na cabeça de impressão e permite observar, com grande proximidade, a área do prato de impressão. É possível então observar o resultado da impressão com detalhes e verificar se houve uma formação homogênea do filme para o contato. Além disso, é com o auxílio dessa câmera que se define o ponto de origem em relação ao prato de impressão, que permite um posicionamento correto do substrato. Esse ponto é onde se iniciará os eixos X e Y que guiam o padrão de impressão. A tela para controlar a Fiducial Camera se encontra na figura 3.14.

Outro ajuste que pode ser feito é o ângulo teta, que é o ângulo entre o eixo X real do prato de impressão e o ângulo do X do padrão a ser impresso. Esse ajuste fará mais diferença quando mais de uma camada ou diferentes padrões precisam ser impressos em um mesmo substrato e houver alguma movimentação no substrato, como a retirada e recolocada do mesmo na impressora. Caso o ângulo esteja errado, as novas camadas de impressões não sairão exatamente na posição das camadas anteriores.

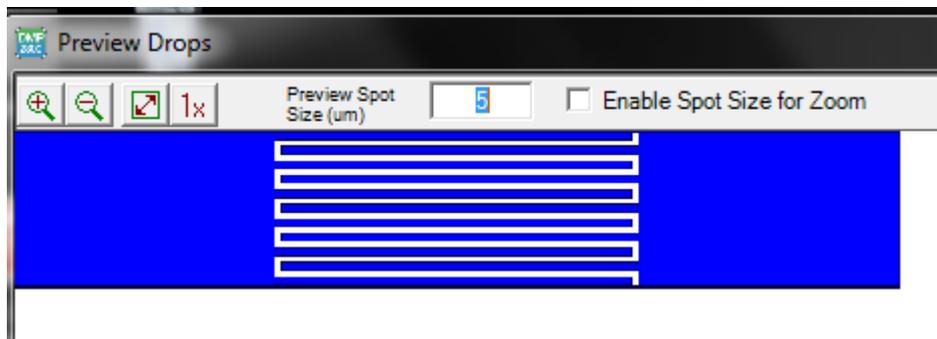


Figura 3.12: Resultado dos valores colocados na tabela no editor de padrões da impressora, formando os dedos interdigitados

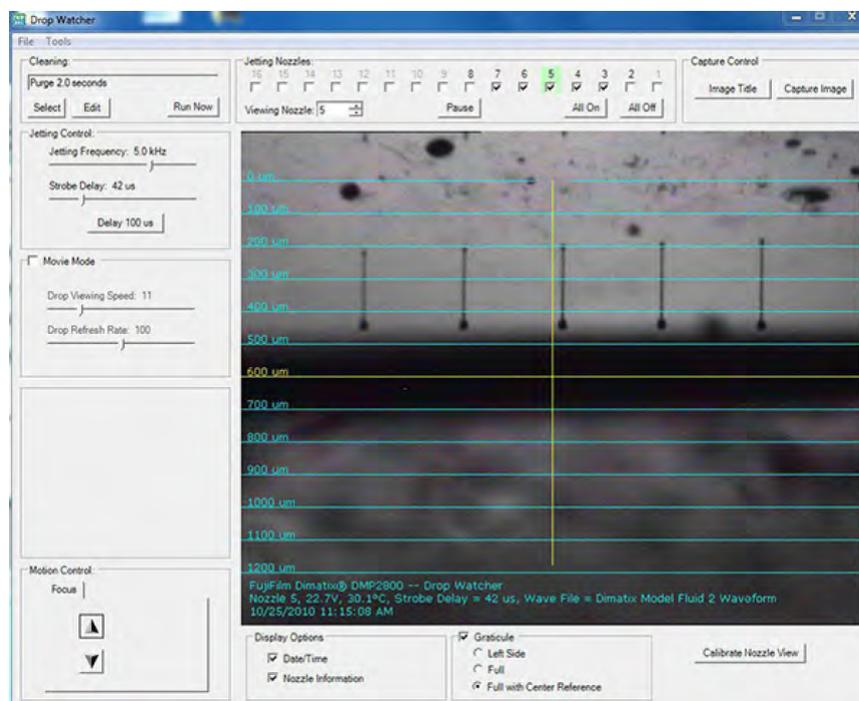


Figura 3.13: Tela de controle do Drop Watcher. [20]

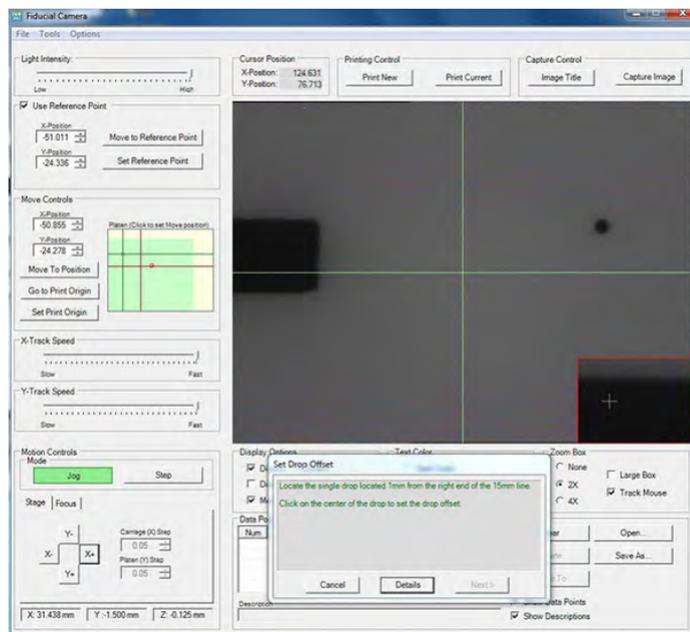


Figura 3.14: Tela de controle da Fiducial Camera. [20]

# Capítulo 4

## Resultados

Os resultados obtidos durante a realização do trabalho serão apresentados no decorrer deste capítulo. As seções separam os tópicos principais que foram estudados. O primeiro importante passo foi identificar quais materiais podem ser utilizados para imprimir trilhas condutoras nos substratos flexíveis. Os resultados dos experimentos realizados serão descritos aqui.

### 4.1 Tinta

Antes de começar as impressões com o PEDOT:PSS foi observado o comportamento da tinta Dimatix Model Fluid, para que se tentasse alcançar resultados das formações das gotas próximos ao ideal. As configurações dos parâmetros para o Dimatix Model Fluid são as seguintes: tensão de 25 V, frequência de *tickle* de 23 kHz, temperatura do cartucho de 30°C, ponto de meniscus de 4, todos os 16 orifícios de impressão são utilizados, ciclo de limpeza de purge por 2 segundos no início da impressão e de 0,3 s durante a impressão a cada 25 bandas. Era necessário encontrar uma formulação de uma tinta que tivesse uma viscosidade dentro do recomendado para a realização das impressões, que é entre 10 e 12 mPs.

Os primeiros cartuchos utilizados foram os de 1 pL e o PEDOT:PSS puro precisava ser diluído para ser utilizado com esses cartuchos. Foi feita então uma solução com água e glicerol para controlar a viscosidade da tinta resultante. Várias soluções foram preparadas e então adicionadas em cartuchos para observar no *Drop Watcher* se era possível imprimir com a concentração presente no cartucho. Os parâmetros de tensão e frequência foram modificados, sendo ajustados aos extremos, para observar se era possível a formação de gotas em alguma das condições possíveis. Esse teste foi repetido para diversas proporções diferentes. A proporção obtida para a solução que permitia a formação de gotas foi de 0,5:2,0:1,0 de PEDOT:PSS, glicerol e água respectivamente. Essa tinta será chamada de Tinta 1 no restante do trabalho.

Quando a proporção da Tinta 1 foi definida, esse cartucho foi levado novamente para o *Drop Watcher* para que fosse feito os ajustes de seus parâmetros para que as gotas saíssem otimizadas, parecidas às gotas anteriormente observadas para a tinta Dimatix Model Fluid. Os parâmetros que foram modificados estão descritos na tabela 4.1.

Voltagem	20 V
Temperatura	40°C
Frequência de tickle	40 kHz
Meniscus	5,0
Maximum jetting frequency	17,4 kHz
Duração fase negative	22,528 $\mu$ s (13%)
Duração fase positive	8,064 $\mu$ s
Slew rate	2,00

Tabela 4.1: Parâmetros definidos a partir dos testes de impressões feitos para a solução de PEDOT:PSS, glicerol e água, chamada de Tinta 1

Após realizado os ajustes para impressão, passou-se para a escolha do substrato.

## 4.2 Escolha do Substrato

O desafio atualmente é que os substratos sejam flexíveis e de preferência transparentes para a passagem da luz. Isto permite que tais substratos sejam utilizados em aplicações fotossensíveis, como células solares. Para escolher o substrato flexível que seria utilizado foi necessário observar suas propriedades térmicas e físicas, rugosidade da superfícies e custo dos filmes. A propriedade térmica é importante, pois as impressões na Dimatix são feitas sobre uma placa que pode ser aquecida até uma temperatura de 100°C. Para que se mantivesse o baixo custo optou-se por utilizar filmes plásticos flexíveis. Os substratos disponíveis foram apresentados no capítulo 3, e são: PVC da marca Vulcan com 420  $\mu$ m de espessura, uma tranparência para impressão a jato de tinta comercial da marca 3M com 120  $\mu$ m e papel plástico fosco com 80  $\mu$ m de espessura. Todos eles são flexíveis e transparentes, com exceção do papel plástico que é semi-transparente e fosco.

Para escolher os substratos primeiramente foram realizados teste de impressão utilizando a tinta Dimatix Model Fluid, pois ela já vem com uma forma de onda pronta para impressão e tem os parâmetros ideais para realizar as impressões. Esses parâmetros podem ser vistos no Anexo II.

Com o substrato de PVC não foi possível realizar impressões imediatamente, pois o mesmo não ficava plano no prato da impressora, mesmo com a bomba de vácuo puxando-o para próximo da superfície. Além disso ele também se deforma quando aquecido pela placa da impressora. Uma possível solução foi colar o PVC a uma superfície plana, no caso vidro, para tentar fazer com que ele mantivesse o formato desejado. Feita essa colagem do PVC ao vidro foram realizadas algumas impressões. Foi observado que a cola utilizada para fixar o PVC ao vidro era suficiente para criar desníveis na superfície do PVC. Essas irregularidades, apesar de parecerem insignificantes a princípio, se mostraram suficientes para influenciar na qualidade das impressões, resultando em irregularidades nas linhas impressas. Outro fator é que a necessidade de colar o substrato em vidro elimina o baixo custo esperado da impressão, além de dificultar a produção em larga escala. O PVC, portanto, foi eliminado como um possível substrato.

Os testes, por conseguinte, passaram para o segundo substrato disponível. O substrato de filme transparente para impressão a jato de tinta possui duas superfícies diferentes, uma com bastante rugosidade e outra bem lisa. É recomendado na embalagem das transparências que a impressão seja feita no lado rugoso. A superfície rugosa, porém, não era adequada para a deposição, pois os filmes seriam bem mais finos do que os impressos por impressoras a jato de tinta comuns. A grande rugosidade, que normalmente auxilia na fixação da tinta, neste caso, é suficiente para impedir a formação contínua dos filmes. A impressão foi então realizada no lado liso do substrato. Após a impressão com a tinta Dimatix Model Fluid foi observado que a tinta não aderiu à superfície, resultando em borrões e impossibilitando a utilização. Portanto, também foi eliminada a possibilidade de utilizar esse filme como substrato.

Por fim foram realizados os testes no substrato plástico fosco. Para a impressão com a tinta Dimatix ele demonstrou ter uma superfície suficientemente lisa para permitir a formação dos filmes, mas também rugosa o suficiente para que a tinta se fixasse, impedindo borrões e facilitando a secagem. Outro ponto observado foi que esse substrato se mostrou resistente ao aumento de temperatura da placa da impressora, sem sofrer deformações. As impressões com a Tinta 1 foram feitas em seguida e mostrou os mesmos resultados positivos da tinta Dimatix Model Fluid. Devido a esses resultados positivos iniciais o plástico fosco flexível foi escolhido para ser utilizado como substrato no restante dos experimentos, mesmo não sendo completamente transparente.

### 4.3 Impressão dos Contatos

Com o substrato e a tinta escolhidos, iniciou-se a impressão dos contatos. O primeiro passo foi fazer a impressão de várias camadas de trilhas. A cada camada foi feita a medida de resistência das trilhas para poder observar com quantas camadas era possível começar a medir alguma resistência.

As primeiras trilhas feitas com o cartucho de 1 pl e a Tinta 1 não tiveram resultados satisfatórios. O PEDOT:PSS estava tão diluído que as trilhas eram extremamente claras, por vezes difíceis de observar, inclusive com o uso da fiducial camera. Para a impressão de mais de uma camada sobreposta foi necessário a criação de uma referência utilizando a tinta Dimatix Model Fluid, como a da figura 4.1, para que o ponto de origem de todas as camadas fosse o mesmo. Quando criado o padrão de impressão, o início da área a ser impressa era deslocado da origem do padrão, como mostrado na figura 4.2. Dessa forma a origem no momento de impressão era marcada sobre a referência, mas com o deslocamento no padrão não ocorriam sobreposições entre as duas partes. Isso permitia que, mesmo com movimentações do substrato entre a realização da impressão de diferentes camadas, fosse possível fazê-las sobrepostas, mesmo sem conseguir observar onde a impressão em si estava. Utilizando as referências, foram impressas diversas camadas sobrepostas. No entanto, ainda não foi possível medir nenhuma resistência nas trilhas impressas, mostrando que a tinta utilizada, apesar de possuir a viscosidade e tensão superficial aceitáveis, não serviria como material para contatos, pois a quantidade de PEDOT:PSS não era suficiente pra que houvesse o transporte de cargas na amostra.

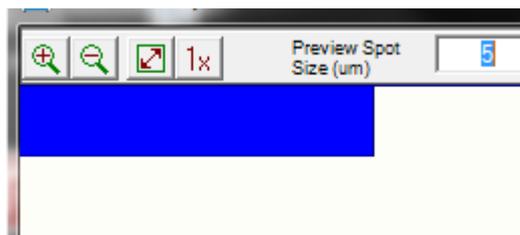


Figura 4.1: Referência utilizada para marcar a origem do filme de PEDOT:PSS a ser depositado para deposição de diversas camadas, quando a primeira camada não podia ser observada pela câmera de referência

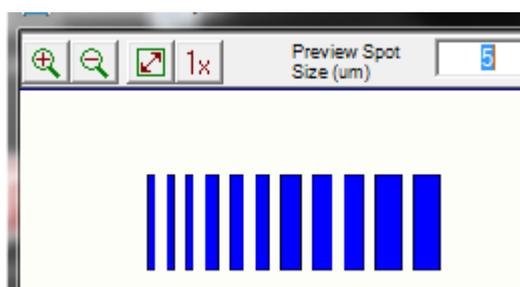


Figura 4.2: Trilhas com origem deslocadas para serem impressas com auxílio da referência. O padrão deve ser deslocado para evitar sobreposição com a referência

A partir dessa constatação resolveu-se por não mais utilizar a Tinta 1, mas sim começar a utilizar o PEDOT:PSS PH1000 puro. Para isso foi necessário parar de utilizar o cartucho de 1 pl e passar a usar o de 10 pl. Como dito anteriormente, os parâmetros do cartucho continuaram os mesmos que haviam sido ajustados inicialmente, pois a formação das gotas parecia estar em conformidade com o necessário para a formação dos filmes. Foi necessário apenas reescalonar o formato da forma de onda da tensão da formação das gotas. O escalonamento foi realizado utilizando um parâmetro de 2 no *Duration Scaler*, o que resultou em um aumento de 100% na duração da forma de onda, passando de  $20,672 \mu\text{s}$  para  $42,304 \mu\text{s}$ .

Com o PEDOT:PSS PH1000 puro como tinta foram retomados as impressões dos contatos. Essa tinta será chamada de Tinta 2. Durante as impressões com a Tinta 2, observou-se que no filme depositado as gotas não espalhavam, apresentando descontinuidade na impressão, como pode ser observado na figura 4.3.

Após algumas tentativas de otimização dos parâmetros de impressão foi observado que, por mais que se aumentasse o tamanho das gotas com o aumento da tensão ou nas temperaturas, que poderiam influenciar na viscosidade e no espalhamento da tinta, o filme de PEDOT:PSS continuava a apresentar descontinuidades nas linhas de impressão. Procurou-se então buscar outros fatores que poderiam estar influenciando na qualidade da deposição. Uma possibilidade encontrada foi o de que o PEDOT:PSS não estivesse aderindo como esperado na superfície do substrato devido a sujeiras e a possível hidrofobia do substrato.

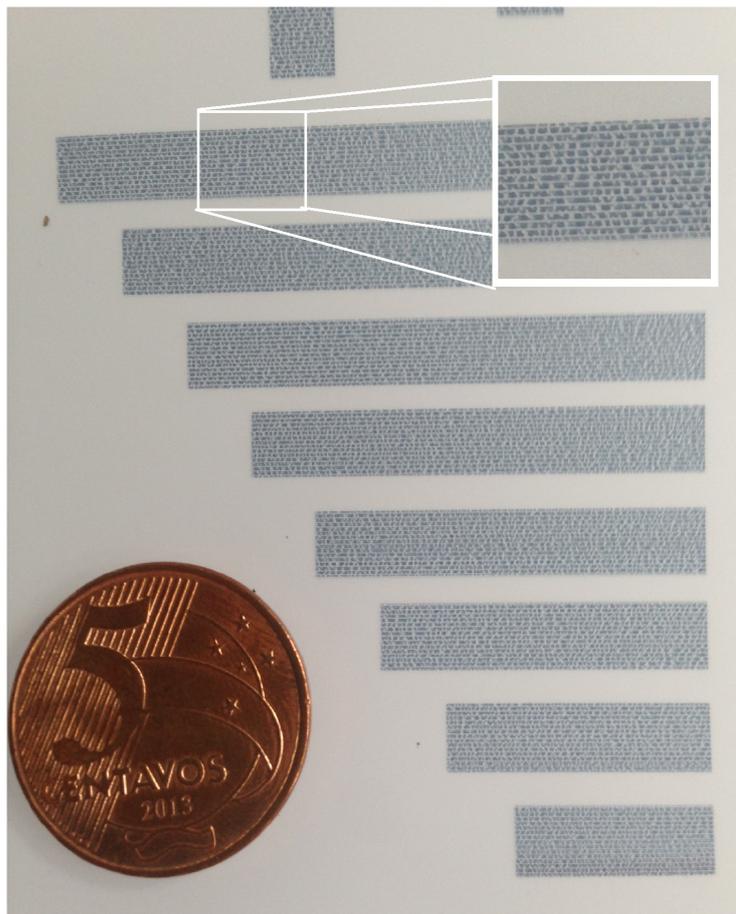


Figura 4.3: Trilhas com defeitos de impressão feitas com PEDOT:PSS PH1000 Puro, a Tinta 2. Esses defeitos são decorrentes da falta de limpeza do substrato.

#### 4.4 Limpeza do Substrato

Uma limpeza do substrato poderia melhorar a qualidade da impressão, pois prepara a superfície do substrato e permite uma melhor aderência do PEDOT:PSS. Baseado no trabalho do Basirico et. al. [22] foram realizados alguns experimentos para observar a influência da limpeza na aderência e homogeneidade do filme impresso.

Inicialmente foi seguida a mesma rotina descrita no artigo mencionado anteriormente. O substrato é submetido ao ultrassom por 15 minutos primeiro com acetona e depois em álcool isopropílico. O substrato é então lavado em água deionizada e seco em um fluxo de nitrogênio. Após a limpeza, um padrão de teste foi impresso no substrato tratado para verificar as consequências da limpeza na impressão. A amostra resultante desse procedimento pode ser vista na figura 4.4(a) e uma imagem de sua superfícies realizada com a câmera fiducial pode ser visto na figura 4.4(b). A impressão aparentou ser contínua, diferente da realizada sem tratamento no substrato, vista na figura 4.6. Contudo, a superfície do substrato sofreu um grande desgaste ao ser submetido ao banho no ultrassom com acetona. A figura 4.5 mostra como ficou a superfície do substrato com apenas 10 minutos na acetona. Resolveu-se por não utilizar esse método de limpeza, pois a degradação do substrato poderia alterar as características do filme, já que o

PEDOT estaria depositado sobre uma superfície não homogênea e que poderia ter diferentes características.

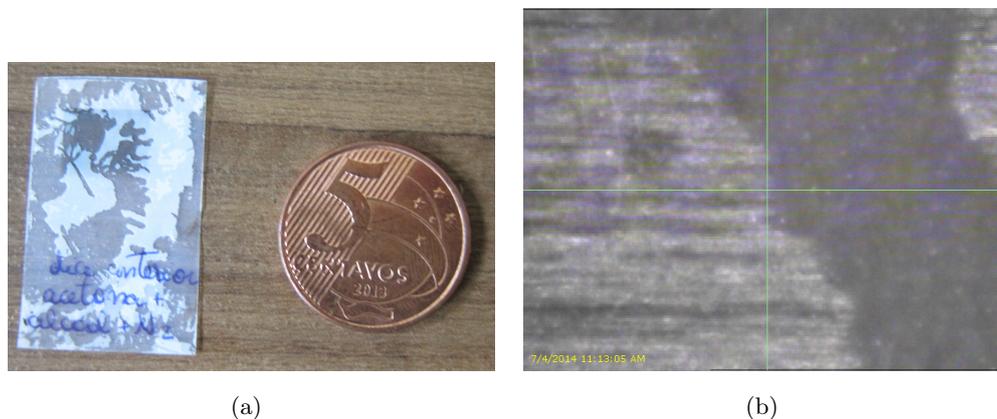


Figura 4.4: Substrato com deposição de PEDOT:PSS PH1000 puro limpo por 15 minutos na acetona e depois 15 minutos em álcool isopropílico no ultrassom e então seco com fluxo de nitrogênio e impressão feita logo em seguida. 4.4(a) é a foto do resultado da impressão e em 4.4(b) a imagem da área impressa obtida pela câmera de referência



Figura 4.5: Substrato após ficar 10 minutos em acetona no ultrassom

A partir desse resultado modificou-se o método de limpeza, retirando a acetona, para verificar se a limpeza ainda seria eficiente. Estabeleceu-se o seguinte processo: 15 minutos de banho no ultrassom em álcool isopropílico, enxague com água deionizada e secagem no fluxo de nitrogênio. Após a limpeza foi realizada a impressão com os mesmos parâmetros anteriores. Os resultados dessa limpeza podem ser vistos na figura 4.7(a) e 4.7(b) pela câmera fiducial, e comparados à figura 4.6 já apresentam uma grande melhora. A impressão ficou sem os defeitos do substrato sem tratamento, o que indica um espalhamento melhor da Tinta 2 provavelmente devido a melhora da hidrofília do substrato. No entanto, apesar da melhora, houve um acúmulo de PEDOT no centro da impressão.

Um substrato limpo da mesma forma foi guardado em um recipiente limpo para realização de impressão no dia seguinte, para ver se a limpeza se manteria mesmo após um intervalo de tempo não muito grande. A impressão neste substrato, que pode ser vista na figura 4.8, assim como a impressão no mesmo dia da limpeza, não apresentou as falhas da impressão no substrato não tratado. Além disso não apresentou o acúmulo de PEDOT:PSS no centro da amostra, indicando



Figura 4.6: Substrato com deposição de PEDOT:PSS PH1000 puro sem tratamento para realizar a limpeza. 4.6(a) é a foto do resultado da impressão e em 4.6(b) a imagem da área impressa obtida pela câmera de referência

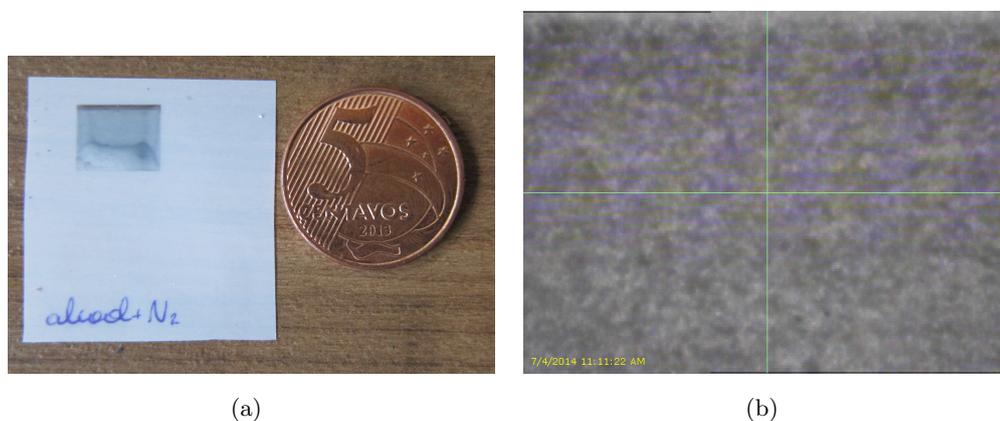


Figura 4.7: Substrato com deposição de PEDOT:PSS PH1000 puro limpo por 15 minutos no álcool isopropílico no ultrassom e seco no fluxo de nitrogênio e impressão feita logo depois. 4.7(a) é a foto do resultado da impressão e em 4.7(b) a imagem da área impressa obtida pela câmera de referência

que o tempo de espera entre a limpeza e a impressão poderia ser algo vantajoso, ao contrário do esperado. Isso pode ocorrer, pois, assim que se termina a limpeza o substrato ainda se encontra com uma certa quantidade de umidade em sua superfície, que evapora com o tempo. A umidade pode contribuir para que o PEDOT:PSS escorra pelo substrato e se concentre no centro do filme depositado.

Um método de limpeza adicional que foi testado foi substituir o fluxo de nitrogênio hidrofilição da superfície com plasma de argônio após o banho no ultrassom de 15 minutos no álcool isopropílico. Ao sair do etanol, o substrato foi seco rapidamente em um fluxo de ar comprimido e então realizado o bombardeamento com argônio. Assim como no teste anterior foram feitas duas amostras: uma impressa logo após o término da limpeza e a outra no dia seguinte. Os resultados das impressões podem ser vistos na figura 4.9. Ambas as impressões ficaram sem as discontinuidades, ficando homogêneas e sem acúmulo de PEDOT:PSS, assim como a amostra seca no nitrogênio no dia anterior à impressão.



Figura 4.8: Substrato com deposição de PEDOT:PSS puro limpo por 15 minutos com álcool isopropílico no ultrassom e seco no fluxo de nitrogênio e impressão feita no dia seguinte.

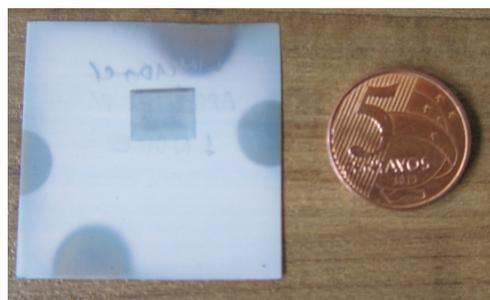
Ambos os métodos, com nitrogênio ou com argônio, se mostraram satisfatórios para limpeza do substrato e poderiam ser utilizados. Foi optado por utilizar a limpeza com o argônio, pois elimina a necessidade de espera para que o substrato seque completamente, ao contrário dos substratos limpos com álcool que obtiveram um resultado comparável apenas na impressão após uma espera de 24 horas, aproximadamente.

## 4.5 Parâmetros de Impressão

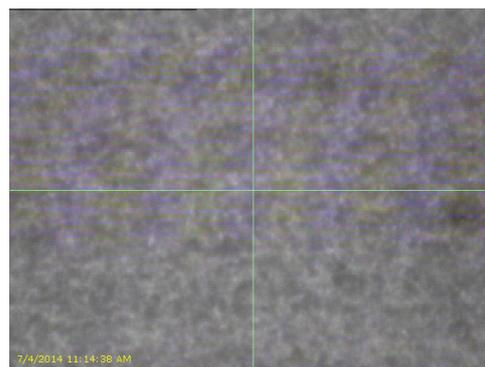
Com os substratos limpos e a Tinta 2, de PEDOT:PSS PH1000 puro, mais uma vez foram retomadas as tentativas de caracterizar os contatos de PEDOT:PSS. Com os parâmetros como os definidos anteriormente, tensão de 35 V, frequência de *tickle* de 40 kHz, temperatura do cartucho de 40°C, ponto de meniscus de 5, ciclo de limpeza de purge por 2 segundos no início da impressão e de 0,3 s durante a impressão a cada 20 bandas, foi feita uma amostra com 5 camadas. Essas camadas foram feitas em intervalos de duas horas em 3 quadrados diferentes. Cada quadrado foi feito com uma tensão para se poder observar a influência da tensão na condutividade do PEDOT:PSS. Todos foram impressos com um *drop spacing* de 20 e podem ser vistos na figura 4.11. As resistências medidas para cada um dos quadrados se encontra na tabela 4.2.

Amostra	Drop Spacing	Tensão	Resistência Vertical	Resistência Horizontal
A1	20	40 V	111 k $\Omega$	130 k $\Omega$
A2	20	30 V	0,50 M $\Omega$	0,58 M $\Omega$
A3	20	35 V	0,54 M $\Omega$	0,43M $\Omega$

Tabela 4.2: Medições de resistência dos quadrados impressos de PEDOT:PSS nos sentidos horizontal e vertical



(a)



(b)

Figura 4.9: Substrato com deposição de PEDOT:PSS puro limpo por 15 minutos no álcool isopropílico no ultrassom e feito bombardeamento de argônio com impressão realizada logo em seguida. Em 4.9(a) temos a foto do resultado da impressão e em 4.9(b) pode ser observado uma imagem da área impressa obtida pela câmera de referência

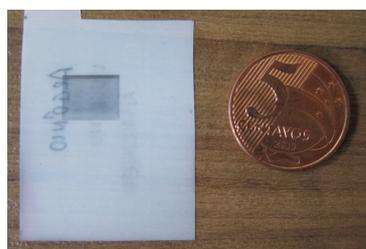


Figura 4.10: Substrato com deposição de PEDOT:PSS puro limpo por 15 minutos no álcool isopropílico no ultrassom e realizado o bombardeamento de argônio. A impressão foi realizada aproximadamente 24h depois da limpeza.

A amostra com uma tensão de 40 V obteve uma resistência significativamente menor do que as com as amostras com tensões menores. A tensão influencia na velocidade de queda das gotas, portando uma amostra com maior tensão terá mais PEDOT:PSS depositado, e consequentemente menor resistividade, fato que é demonstrado pelo experimento.

Apesar dos desejados resultados de condutividade das amostras A, impressas com a Tinta 2, a impressão dessas camadas não ficou completamente homogênea. Linhas de impressão no eixo X da amostra se formaram durante a deposição. Essas linhas diminuem o transporte de cargas no sentido perpendicular a essas linhas, o eixo Y. Para melhores contatos o filme

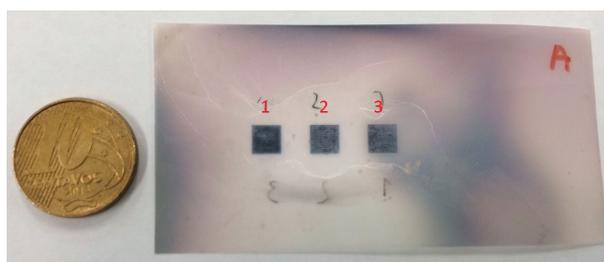


Figura 4.11: Amostra impressa de PEDOT:PSS PH1000 puro

deve ser completamente homogêneo, sem as linhas de impressão. Para isso alguns ajustes nos parâmetros de impressão ainda devem ser feitos, para que o PEDOT:PSS se espalhe melhor na área depositada. Um dos parâmetros que pode contribuir para essa melhora é a temperatura do prato de impressão. Uma temperatura muito alta pode favorecer a evaporação do solvente com mais rapidez prejudicando o espalhamento da tinta. Outro parâmetro que é importante é o ângulo da cabeça de impressão, pois ele controla justamente a distância entre os pontos no eixo Y. Com o ajuste desse ângulo e uma diminuição da temperatura, a qualidade do filme impresso, e conseqüentemente a resistência, devem melhorar.

A Tinta 3 é de PEDOT:PSS Pjet, que é específica para a utilização com a impressora Dimatix. Essa tinta já vem com a viscosidade e tensão de superfícies otimizadas. Ela foi utilizada também no cartucho de 10 pl. Algumas amostras foram impressas, utilizando os mesmos parâmetros que haviam sido ajustados anteriormente.

As amostras Q1 e Q2 podem ser observadas na figura 4.12. Q2 possui apenas 1 camada e a Q1 possui 2 camadas de PEDOT:PSS Pjet. Ambas as amostras estão irregulares em sua superfície, diferentes daquelas apresentadas nas amostras sem limpeza. Áreas mais escuras se formaram próximas às linhas que eram impressas logo após os ciclos de limpeza, além disso as linhas de impressão estavam com ondulações. Concluiu-se que os parâmetros do cartucho utilizados para a Tinta 2 não são os mesmos necessários para imprimir com o PEDOT:PSS Pjet, pois suas propriedades são diferentes.

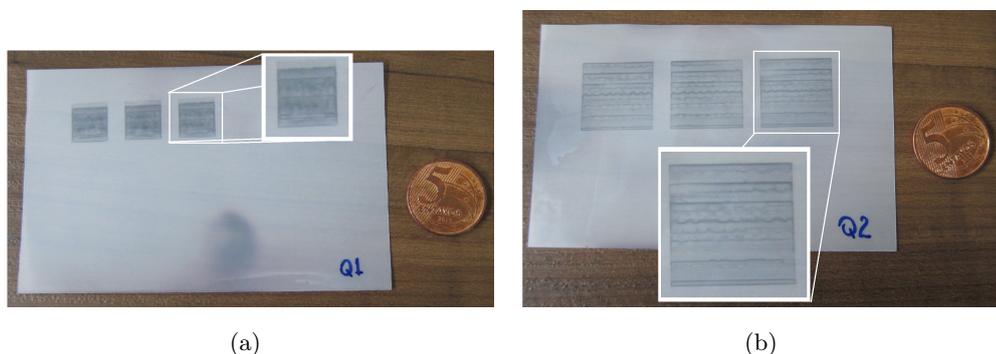


Figura 4.12: Amostras Q1 e Q2 impressas com PEDOT:PSS Pjet

Para otimizar os parâmetros que seriam utilizados com o PEDOT:PSS e também observar a influência desses parâmetros foram feitas amostras variando a tensão e também a forma de onda da tensão. A amostra da figura 4.13 foi impressa com os parâmetros da tabela 4.3.

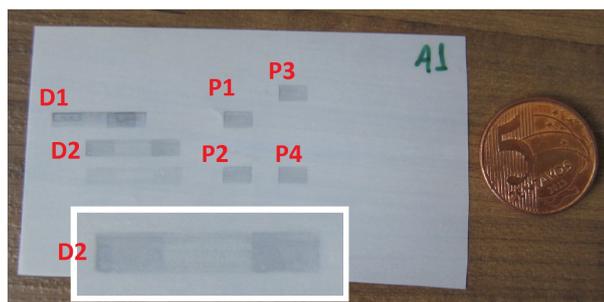


Figura 4.13: Amostra A1, impressa utilizando PEDOT:PSS Pjet

Amostra	Tinta	Tensão	Forma de Onda	Medida
P1	PEDOT:PSS Pjet	35 V	Low Viscosity 2	DS 10
P2	PEDOT:PSS Pjet	40 V	Low Viscosity 2	DS 10
P3	PEDOT:PSS Pjet	40 V	Low Viscosity 3	DS 10
P4	PEDOT:PSS Pjet	35 V	Low Viscosity 3	DS 10
D1	PEDOT:PSS Pjet	35 V	Low Viscosity 3	DS 10
D2	PEDOT:PSS Pjet	35 V	Low Viscosity 3	DS 10

Tabela 4.3: Relação dos parâmetros que foram variados para cada parte da amostra A1, impressa utilizando PEDOT:PSS Pjet

As formas de onda Low Viscosity 2 e 3 podem ser vistas na figura 4.14. A diferença entre as formas de onda é a sua duração. Low Viscosity 2 tem uma largura de  $42,304 \mu\text{s}$  e Low Viscosity 3 tem largura de  $27,648 \mu\text{s}$ . As outras definições dos cartucho PEDOT:PSS Pjet que foram utilizadas são: tensão de 25 V, frequência de tickle de 40kHz, temperatura do cartucho de  $30^\circ\text{C}$ , ponto de meniscus de 5, utilizado todos os 16 orifícios de impressão, ciclo de limpeza de purge por 2 segundos no início da impressão e de 0,3 s durante a impressão a cada 10 linhas de impressão. As amostras P1, P2, P3 e P4 são de retângulos de 3 mm x 5 mm. As amostras D1 e D2 são de dedos interdigitados com 5 mm de comprimento e distância entre eles de 140  $\mu\text{m}$ , os mesmos projetados no exemplo do capítulo 3, além disso os contatos desses dedos são de 3 mm x 5 mm.



Figura 4.14: Formas de onda LowViscosity2 e LowViscosity3

Para a impressão de dedos interdigitados, devido as suas dimensões pequenas, é necessário um maior cuidado para que não haja curto entre os dedos. Deve-se imprimir apenas uma camada que seja capaz de conduzir a corrente, pois a realização de outras camadas de impressão exatamente superiores a já existente, se mostrou difícil sem a criação de curtos. Para que essa única camada conduza o suficiente diminuiu-se o *drop spacing* para  $5 \mu\text{m}$ . Essa mudança exige que os parâmetros de impressão sejam modificados para que a quantidade de tinta não seja grande e escorra formando curto circuitos entre os dedos. Nas amostras D1 e D2 o *drop spacing* de  $20 \mu\text{m}$  ainda não é suficiente para permitir uma medição de corrente com apenas uma camada.

Uma nova amostra N1 foi feita para tentar otimizar os parâmetros para os dedos interdigitados. Para essa amostra vários dedos foram impressos, modificando os parâmetros separadamente. As impressões foram feitas em um mesmo substrato, que pode ser visto na figura 4.15, juntamente com uma legenda para que se diferencie quais os parâmetros que foram utilizados

em cada impressão. Quando a tensão foi ajustada para 20 V não houve mais impressão dos dedos interdigitados, possivelmente porque, com essa baixa tensão, houve a entrada de ar nos orifícios de impressão. Esse ar nos orifícios de impressão impede a saída da tinta, mesmo que a tensão seja aumentada posteriormente. Os dedos interdigitados obtidos nesses testes ainda não foram satisfatórios, e ainda necessitam de mais otimização dos parâmetros de impressão, porém é possível observar uma significativa melhora na definição dos dedos.

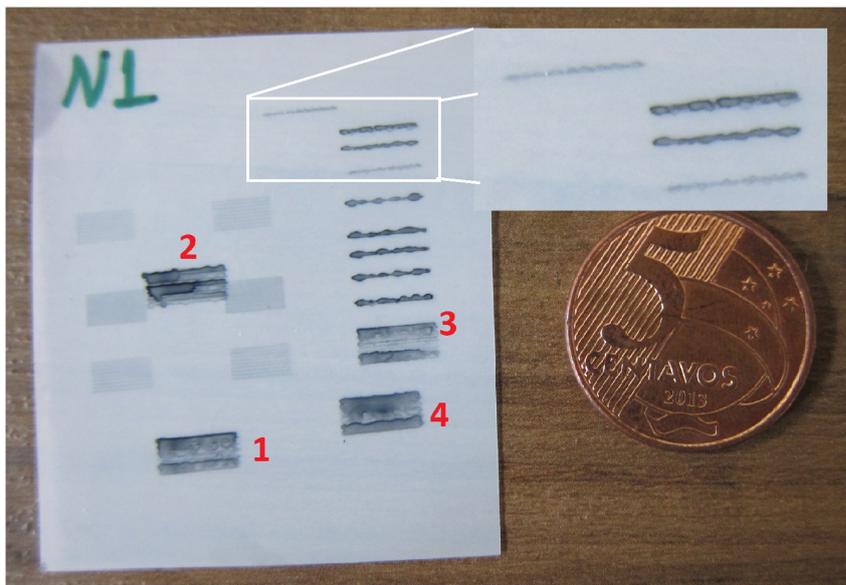


Figura 4.15: Amostra N1, impressa com PEDOT:PSS Pjet. Em 1 a forma de onda utilizada foi PEDOTPuro10pl e a tensão era de 40 V. Em 2 a forma de onda era PEDOTPjet10pl e também 40 V de tensão. Em 3 e 4 a forma de onda foi de PEDOTPuro10pl5pl e tensão de 35 V e 25 V respectivamente. A área destacada mostra a otimização das linhas de impressão para os dedos interdigitados, sendo possível observar a melhora. Os parâmetros de cada forma de onda citada podem ser vistos no Anexo I

Para os contatos foi feita a amostra de estudo N2 onde foi variada a temperatura do prato de impressão, assim como a tensão dos orifícios de saída das tintas. A amostra pode ser observada na figura 4.16 juntamente com a legenda para identificar os parâmetros de impressão de cada um dos contatos. Impressões a 60°C possuem manchas e algumas partes com as linhas características da impressão imperfeita. A 40°C a impressão fica sem as linhas, porém a tinta se acumula no centro do contato impresso. Utilizando esse último parâmetro, mesmo com o acúmulo de tinta, tentou-se medir quais seriam as tensão do filme com diversas camadas de PEDOT:PSS.

Uma última amostra foi realizada para tentar caracterizar a resistência dos contatos com os parâmetros definidos até o momento. A amostra N3, vista na figura 4.17, possui contatos com um aumento gradual do número de camadas, para poder ser estimada a contribuição de cada camada à resistividade de filme dos contatos. As medidas foram realizadas na sonda de quatro pontos Jandel e estão na tabela 4.4. A medidas foram feitas utilizando sondas de 2 pontos, portanto, para encontrar o valor da resistência por quadrado à partir da resistência da amostra, o valor de resistência medido foi multiplicado por 3 e dividido por 5.

Com o melhor grupo de parâmetros encontrado neste trabalho a impressão ainda não ficou

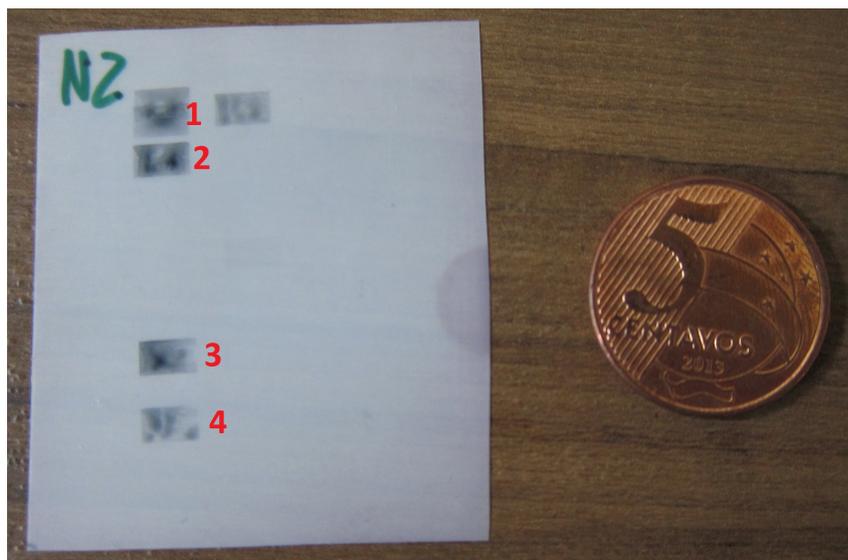


Figura 4.16: Amostra N2, impressa com PEDOT:PSS Pjet. Em 1 a temperatura da placa estava em 40°C. Em 2, 3 e 4 a temperatura era de 60°C. A tensão do cartucho foi de 35 V em 1 e 2, de 30 V em 3 e 32 V em 4.

Número de Camadas	Resistência de filme
1	Sem medidas
2	Sem medidas
3	Sem medidas
4	110 M $\Omega$ /□
5	84 M $\Omega$ /□ (48 M $\Omega$ /□ em algumas regiões)

Tabela 4.4: Medidas de resistência pelo número de camadas da amostra N3, impressa com PEDOT:PSS Pjet

homogênea, resultando em algumas regiões do filme mais escuras, com acúmulo de tinta maior que outras áreas, como havia sido observado na amostra anterior. Essas áreas mais escuras foram onde as medidas de resistência ficaram melhores, pois há uma maior quantidade do condutor. As medidas também possuem uma resistência muito maior do que seria esperado e também do que foi obtido com o PEDOT:PSS PH1000 puro. Essa maior resistividade pode ser consequência dos parâmetros não otimizados resultando em filmes de baixa qualidade, e também, da tinta PEDOT:PSS Pjet que tem uma menor concentração de PEDOT. Portanto, seriam necessárias mais camadas para um mesmo resultado obtido na amostra A com PEDOT:PSS puro.

## 4.6 Resistência de camada como função do tempo

A resistência por quadrado da amostra N3 também foi medida utilizando a sonda de quatro pontos Jandel. O valor da resistência de filme da amostra demonstrou não ser constante e sim variável ao se aplicar corrente. Os gráficos nas figuras 4.18 e 4.19 mostram os resultados das medidas de resistência e tensão respectivamente, medidas por tempo.

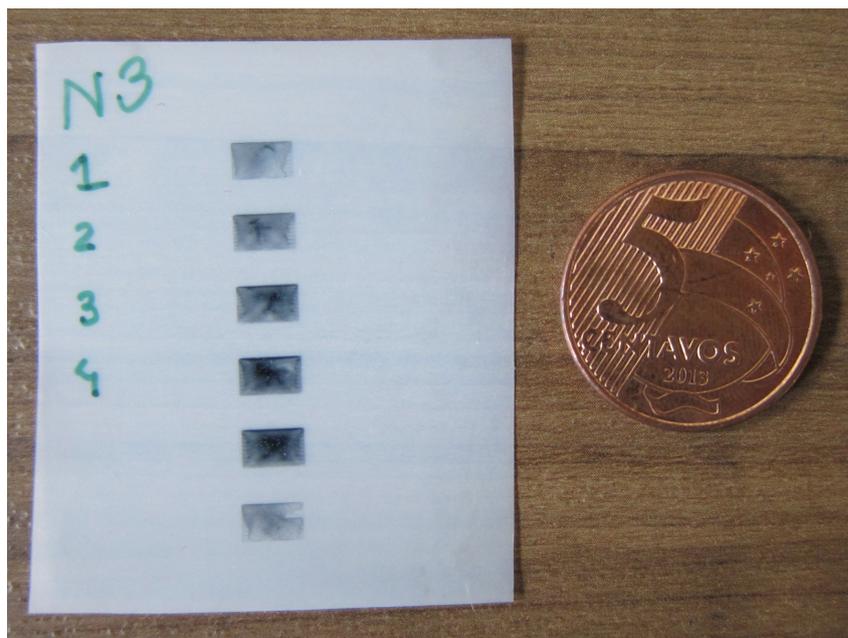


Figura 4.17: Amostra N3 que possui contatos com número crescente de camadas, impressas com PEDOT:PSS Pjet

O comportamento no tempo pode ser uma consequência das amarelhas na amostra ou/e o auto aquecimento da amostra devido a corrente aplicada. No entanto as medidas de quatro pontos são ambíguas pois o sinal da tensão está contrário à direção da corrente, o que não pode ocorrer. Mais análise sobre essas medidas devem ser feitas em futuros estudos.

## 4.7 Outras Amostras

Durante o decorrer do trabalho foram feitas outras amostras que não foram detalhadas anteriormente. Essas amostras tinham como objetivo auxiliar na caracterização dos contatos de PEDOT ou verificar algumas aplicações para os contatos, como fazer capacitores orgânicos. Como os parâmetros dos cartuchos ainda necessitam de mais otimização os resultados de experimentos com essas amostras não são conclusivos, pois as trilhas e contatos de PEDOT não são otimizados e por vezes tem uma resistência muito alta. Essas amostras serão aqui apresentadas com o intuito de mostrar a capacidade da impressora de fazer diferentes padrões.

Para a caracterização dos contatos de PEDOT queria se observar se o sentido da impressão influenciaria na resistividade do filme depositado. A figura 4.20 demonstra um possível padrão de impressão que pode ser utilizado com essa intenção, pois os contatos estão na diagonal. A amostra se encontra com irregularidades devido a falta de limpeza do substrato. Com o PEDOT:PSS otimizado para a impressão pode-se retornar ao estudo dessa influência do sentido da impressão com a resistividade do filme.

Com o objetivo de observar a influência do comprimento das trilhas com a resistividade, foram depositadas trilhas com comprimentos variáveis (figura 4.21). Essas trilhas poderiam ser utilizadas para obter a resistência de filme do PEDOT sem a utilização da sonda de quatro

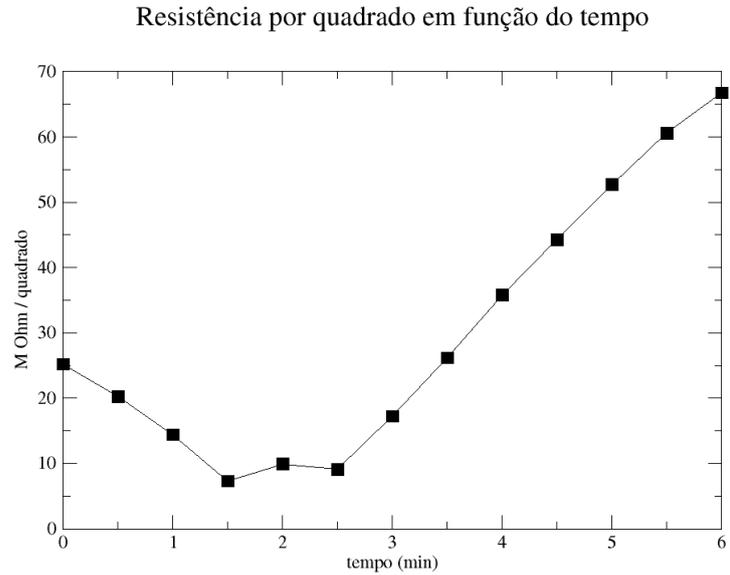


Figura 4.18: Medidas de resistência por quadrado da amostra N3 com 5 camadas. Essa resistência é calculada a partir da tensão utilizando a fórmula apresentado na seção 2.3. Nota-se que para essas tensões a resistência deve ser negativa, o que não pode ocorrer.

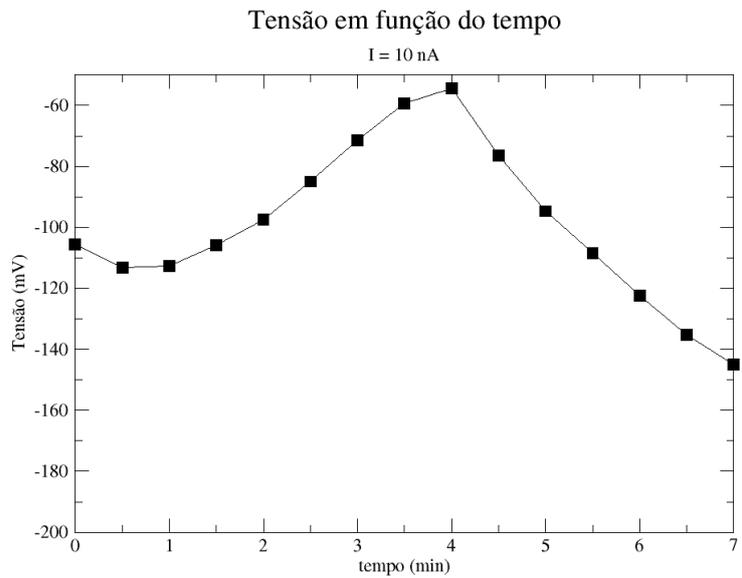


Figura 4.19: Medida de tensão medida pela sonda de quatro pontos na amostra N3 com 5 camadas.

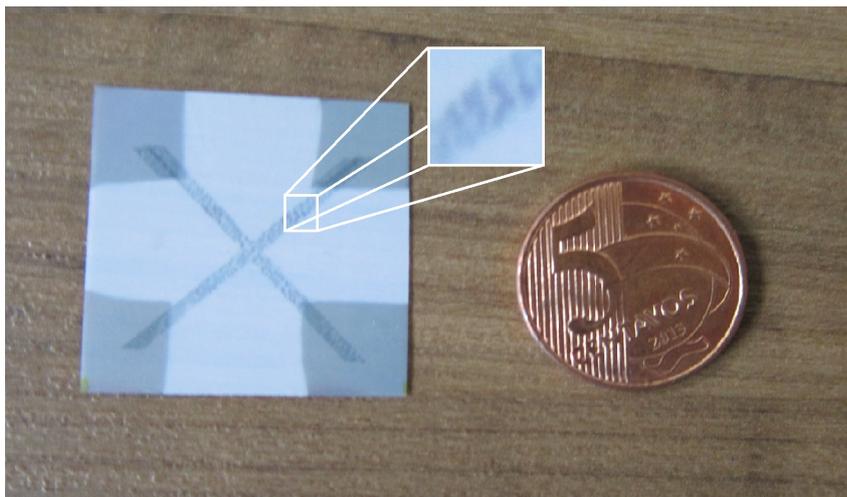


Figura 4.20: Amostra de um contato em formato de X, com o intuito de verificar a influência do sentido da impressão na resistividade do filme

pontos.

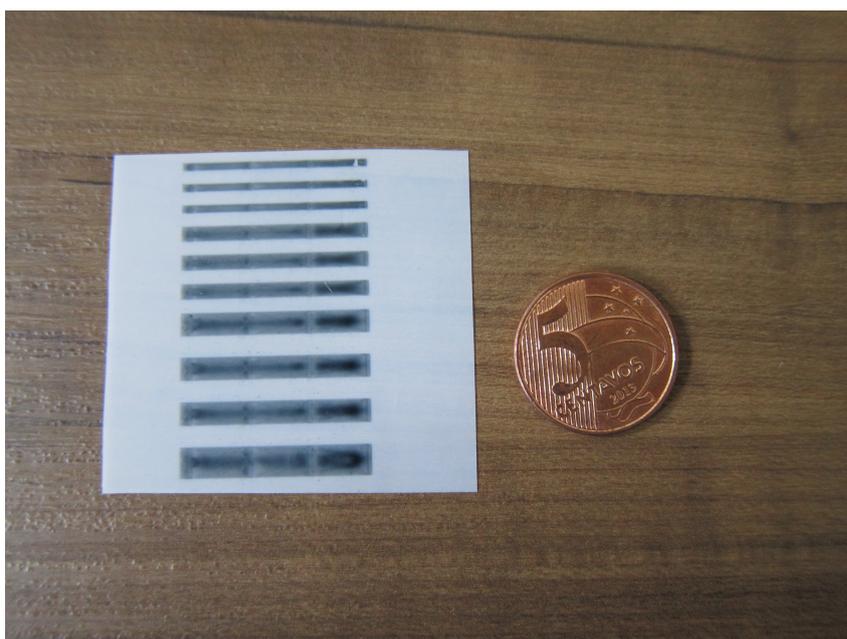


Figura 4.21: Amostra de trilhas com comprimentos variáveis

Uma dos possíveis usos para os contatos de PEDOT é fabricar capacitores utilizando dedos interdigitados como na figura 4.22. Para que esse padrão impresso possa ser um capacitor é necessário, além dos contatos de PEDOT com alta condutividade, a deposição de uma camada isolante sobre os dedos interdigitados.

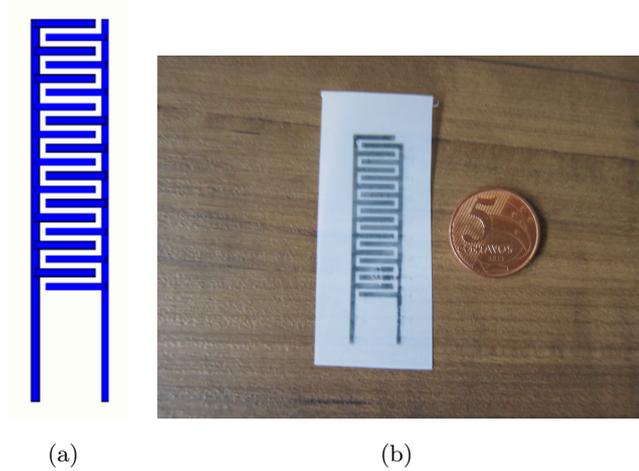


Figura 4.22: Em (a) tem-se o padrão a ser impresso de dedos interdigitados. Em (b) é possível observar o resultado da impressão do padrão em (a).

## Capítulo 5

# Conclusões

Foi apresentado um estudo para otimizar os parâmetros para a deposição por impressão de contatos de PEDOT. Foram utilizadas três tintas diferentes para a impressão dos contatos, além disso três substratos diferentes foram testados para a deposição de PEDOT:PSS. Foram fabricadas mais de 20 amostras ao longo da pesquisa. As caracterizações foram realizadas utilizando sonda de quatro pontos ou cálculo à partir da medição de resistência por 2 pontos. Foi apresentado a capacidade da impressora de depositar diferentes padrões de impressão. Como resultado foram obtidas duas formas de ondas (detalhadas no anexo I) que foram otimizadas para serem utilizadas em impressões com PEDOT:PSS PH1000 e PEDOT:PSS Pjet.

As trilhas condutoras, contudo, ainda não apresentam propriedades satisfatórias de uniformidade e resistência das camadas. As amostras realizadas não são suficientes para definir quais os parâmetros ideais, especialmente para a impressão do PEDOT:PSS Pjet. Não foi possível realizar mais testes pois a tinta comprada M123 PEDOT:PSS Pjet não se encontrava imprimindo mais como esperado. Ao se preparar um novo cartucho ele apenas imprimia por alguns poucos minutos e então parava, como se o cartucho estivesse entupido. Em alguns casos, o cartucho recém preparado nem chegava a imprimir. Isso indica que a viscosidade da tinta PEDOT:PSS Pjet poderia não estar mais de acordo com as especificações necessárias da impressora, ou então, que estaria ocorrendo a formação de agregados na solução. Tanto a mudança de viscosidade quanto a formação de agregados são esperados em soluções mais antigas de PEDOT. Possivelmente, os materiais não possuem as qualidades necessárias.

Esse obstáculo encontrado com a solução comercial de PEDOT indica que há a necessidade de realizar um monitoramento constante nas propriedades das soluções utilizadas como tinta, já que elas podem variar com o passar do tempo. A propriedade que se mostrou mais importante de ser monitorada é a viscosidade da solução.

A impressora FUJIFILM Dimatix mostrou ser um método de deposição que necessita de um procedimento de utilização muito bem definido, pois são muitos os parâmetros que definem a qualidade do resultado final. Por outro lado, uma vez cumpridos os procedimentos definidos corretamente, a impressora permite a repetição de testes muito facilmente. A repetição de experimentos pode ser feita com facilidade pois ajustes podem ser salvos. Além disso a impressora permite a utilização de diferentes substratos e tintas.

Uma vez que os parâmetros estejam otimizados para as tintas de PEDOT:PSS, pode-se mudar facilmente os padrões a serem impressos e realizar a caracterização dos contatos de PEDOT que podem ser depositados. É possível também fabricar dispositivos à partir dos contatos otimizados de PEDOT, como capacitores, transistores ou antenas. Ambos podem ser temas para trabalhos futuros.

Outros trabalhos futuros podem ser a otimização dos parâmetros de impressão para outros tipos de materiais, por exemplo, tintas baseadas em nano partículas de prata, ampliando assim as possibilidades de dispositivos que podem ser impressos. A deposição por impressão pode também ser combinada com outras técnicas de deposição, caso seja necessário.

# REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SOMEYA, T. et al. Printed organic transistors: Toward ambient electronics. 2009.
- [2] SUBRAMANIAN, V. et al. Progress toward development of all-printed rfid tags: Materials, processes, and devices. *Proceedings of the IEEE*, v. 93, 2005.
- [3] SUBRAMANIAN, V. et al. Printed organic transistor for ultra-low-cost rfid applications. *IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies*, v. 28, 2005.
- [4] RIDA, A. et al. Conductive inkjet-printed antennas on flexible low-cost paper-based substrates for rfid and wsn applications. *IEEE Antennas and Propagation Magazine*, v. 51, 2009.
- [5] MONTIEL, J. A. C. J. M. M.; NEIRA, J.; TARDÓS, J. D. Introduction to the physics of organic semiconductors. In: BRUTTING, W. (Ed.). *Physics of Organic Semiconductors*. [S.l.]: WILEY-VCH Verlag GmbH and Co., 2005. p. 1–12.
- [6] HEEGER, A.; MACDIARMID, A.; SHIRAKAWA, H. *Conductive Polymers*. 2000. Advanced Information, The Nobel Prize in Chemistry.
- [7] TROISI, A. Charge transport in high mobility molecular semiconductors: classical models and new theories. *Chem. Soc. Rev.*, v. 40, 2011.
- [8] NATORI, A. Y. *Filmes Condutores Orgânicos Depositados Por Tecnologia de Impressão a Jato de Tinta em Substratos Plásticos*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica, 2003.
- [9] KANG, B.; LEE, W.; CHO, K. Recent advances in organic transistor printing processes. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, v. 5, 2013.
- [10] LE, H. P. Progress and trends in ink-jet printing technology. *Journal of Imaging Science and Technology*, v. 42, 1998.
- [11] SINGH, M. et al. Inkjet printing - process and its application. *Advanced Materials*, v. 22, 673–685, 2010.
- [12] SCHRODER, D. K. *Semiconductor Material and Devices Characterization*. [S.l.]: John Wiley & Sons, INC., Hoboken, New Jersey, 2006.

- [13] JANDEL ENGINEERING LTD. *Maintenance and Use of the MULTIHEIGHT PROBE*,. [S.l.].
- [14] REIS, R. dos; NEIDERT, R. Influencia da limpeza previa por sputtering na nitretacao por plasma de acos inoxidaveis. *Revista MatÁria*, v. 16, 2011.
- [15] BENTO, W. et al. Hydrophilization of pvc surfaces by argon plasma immersion ion implantation. *Plasmas and Polymers*, v. 1, 2003.
- [16] ELSCHNER, A. et al. *PEDOT Principles and Applications of an Instrinsically Conductive Polymer*. [S.l.]: CRC Press Taylor & Francis Group, 2011.
- [17] GHOSH, S.; INGANAS, O. Self-assembly of a conducting polymer nanostructure by physical crosslinking: Applications to conducting blends and modified electrodes. *Synth Met 101(1-3)*, v. 413-416, 1999.
- [18] HEINEY, A. Hydroxylated secondary dopants for surface resistance enhancement in transparent poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) thin films. *Synth Met 104(1-3)*, v. 187-193, 2004.
- [19] NARDES, A. et al. Microscopic understanding of the anisotropic conductivity of pedot:pss thin films. *Adv Mater*, v. 19(9):1196-1200, 2007.
- [20] FUJIFILM DIMATIX. *FUJIFILM Dimatix Materials Printer DMP-2800 Series User Manual*,. [S.l.].
- [21] FUJIFILM DIMATIX. *Intructions for users of the Dimatix 2800 printer series*. [S.l.].
- [22] BASIRICO, L. et al. Inkjet printinf of transparent, flexible, organic transistors. *Thin Solid Films*, v. 520, 2011.

# ANEXOS

# I. MELHORES FORMAS DE ONDA

Aqui será descrita quais foram os melhores parâmetros encontrados para as tintas que obtiveram resultados durante o trabalho.

## I.1 PEDOT:PSS PH1000

A figura I.1 mostra as telas de parâmetros da tinta que foi utilizada para o PEDOT:PSS PH1000.

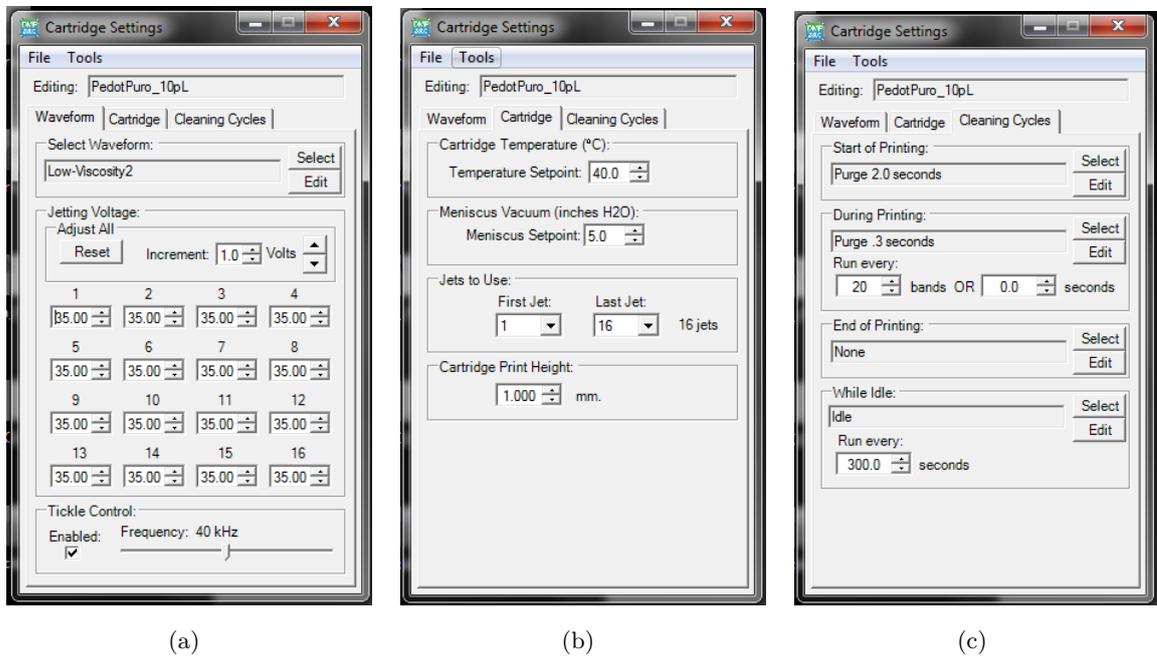


Figura I.1: Parâmetros utilizados na impressão de PEDOT:PSS PH1000 da amostra A, que foi a melhor amostra com essa tinta.

Com esses parâmetros foi realizada a deposição da amostra A, que obteve resistência na escala de  $k\Omega$ . A forma de onda Low-Viscosity2 utilizada se encontra na figura I.2.

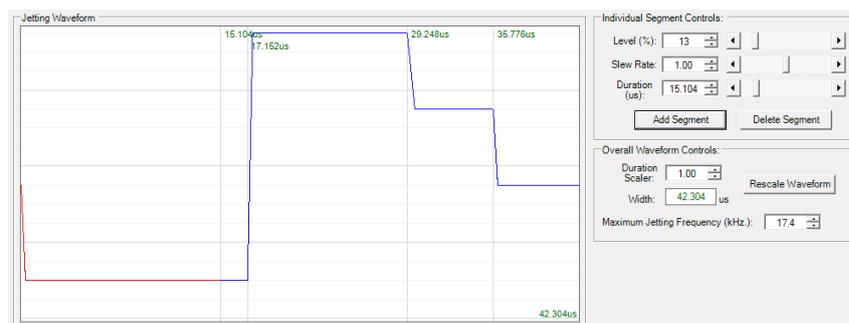


Figura I.2: Forma de Onda Low-Viscosity2

## I.2 PEDOT:PSS Pjet

A figura I.3 mostra as telas de parâmetro da tinta que foi utilizada para o PEDOT:PSS PH1000.

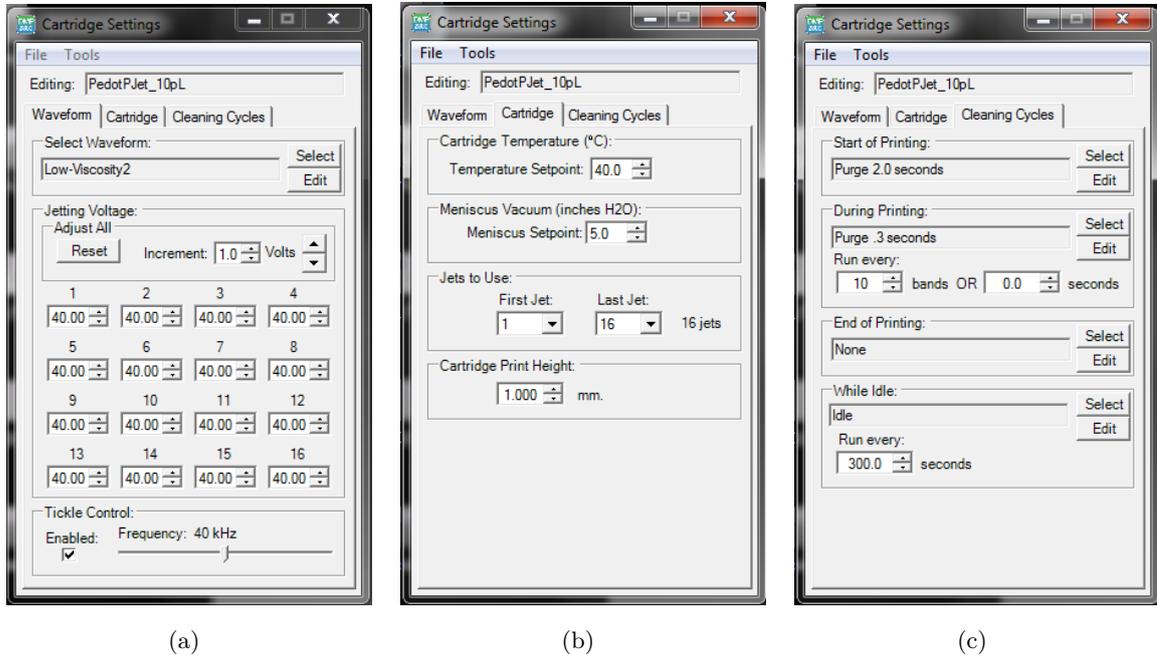


Figura I.3: Parâmetros utilizados na impressão de PEDOT:PSS PJet da amostra N3, que foi a última amostra com essa tinta.

Com esses parâmetros foi realizada a deposição da amostra N3. A forma de onda Low-Viscosity2 utilizada se encontra na figura I.2.

## II. PARÂMETRO DOS CARTUCHOS

Neste anexo serão apresentados os diferentes grupos de parâmetros que foram utilizados para os cartuchos no decorrer do trabalho.

### II.1 Dimatix Model Fluid

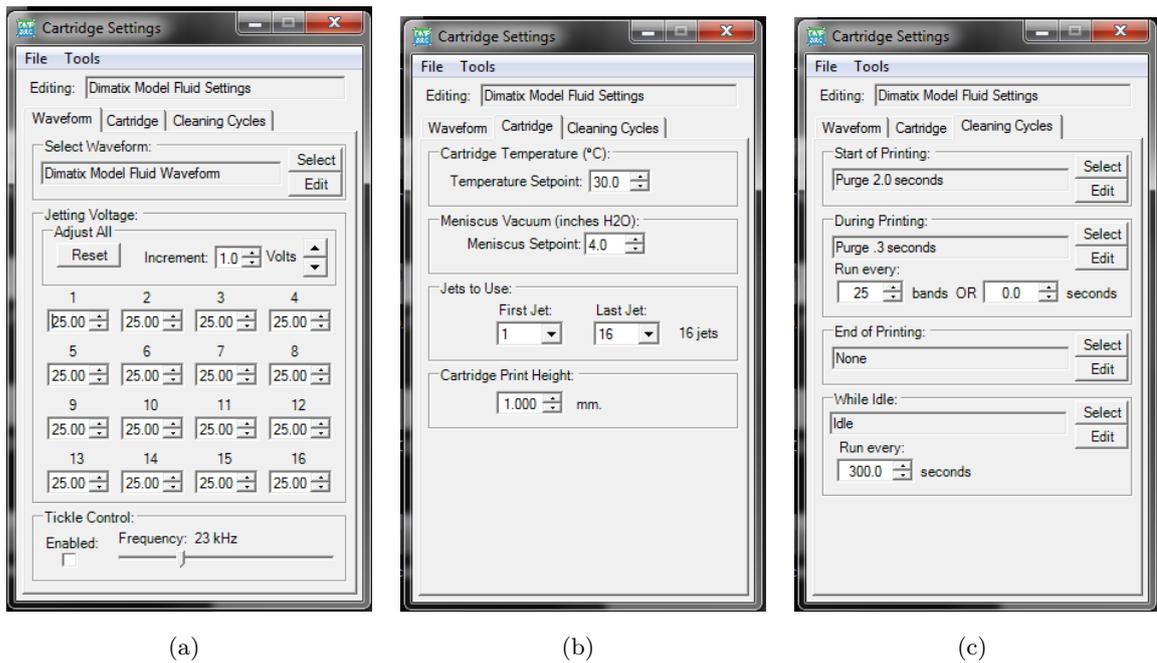


Figura II.1: Parâmetros para cartuchos pré definido para uso com a tinta Dimatix Model Fluid

## II.2 Pedot Puro 10pL

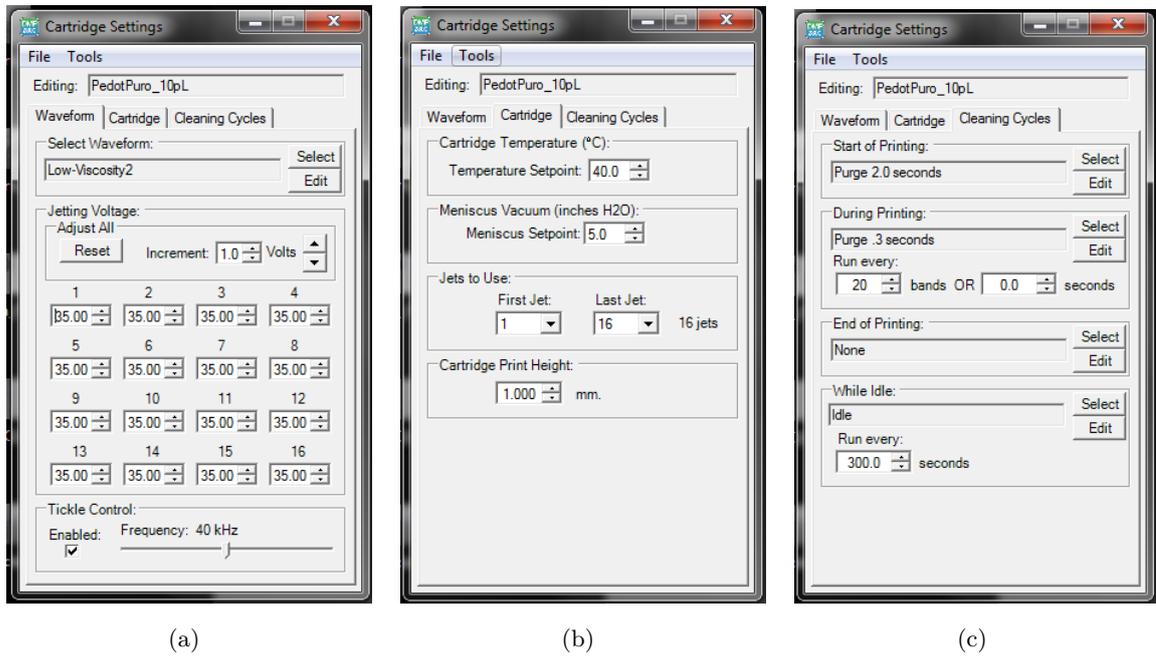
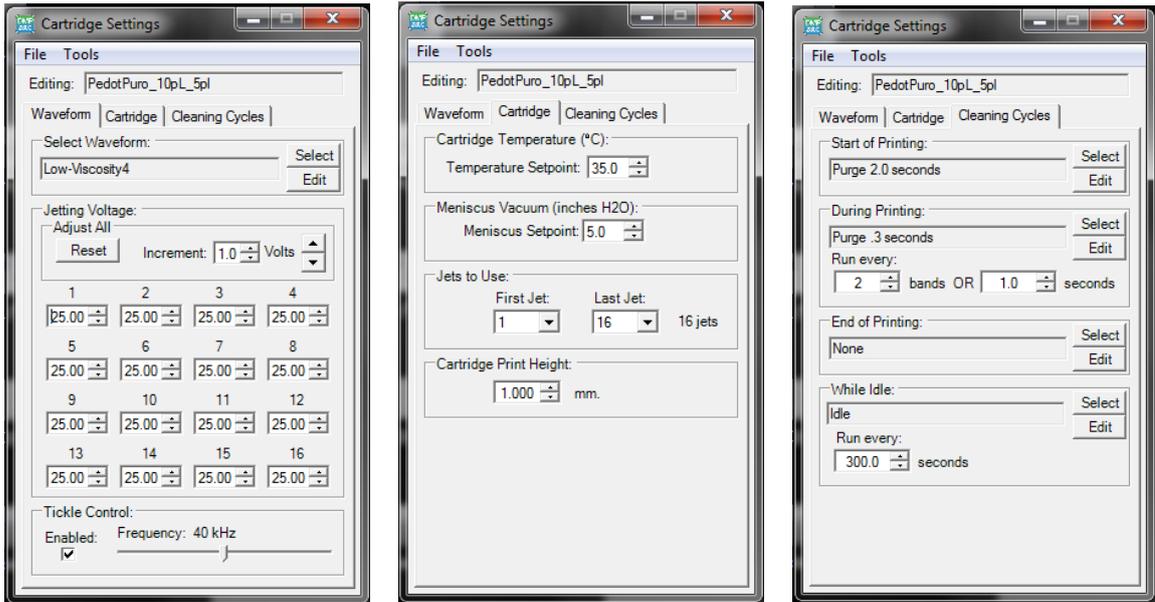


Figura II.2: Parâmetros para cartuchos com nome de Pedot Puro 10pL.

## II.3 Pedot Puro 10pL 5pL



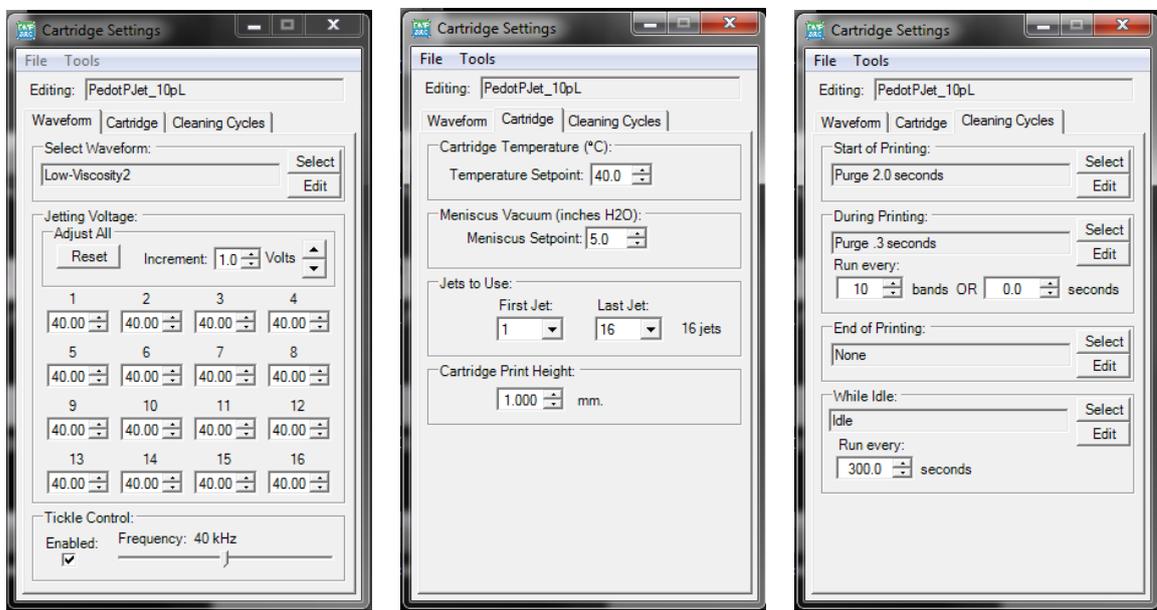
(a)

(b)

(c)

Figura II.3: Parâmetros para cartuchos com nome de Pedot Puro 10pL 5pL.

## II.4 Pedot Pjet 10pL



(a)

(b)

(c)

Figura II.4: Parâmetros para cartuchos com nome de Pedot Pjet 10pL.

### III. DIAGRAMAS ESQUEMÁTICOS

#### **IV. DESCRIÇÃO DO CONTEÚDO DO CD**