UNIVERSIDAD REY JUAN CARLOS

ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIERÍA DE TELECOMUNICACIÓN

INGENIERÍA DE TELECOMUNICACIÓN

PROYECTO FIN DE CARRERA

"Dispositivos Electroluminiscentes Orgánicos con emisión en azul"

Autora: Mónica Román Perela

Tutora: Beatriz Romero Herrero

Co-tutora: Belén Arredondo Conchillo

Curso académico 2009/2010

Agradecimientos

En primer lugar, expresar mi gratitud a mi tutora Beatriz Romero y a mi co-tutora Belén Arredondo, sin cuyas ayudas este proyecto no se habría llevado a cabo. A ambas he de considerarlas co-autoras, no sólo por las innumerables horas que hemos pasado en el laboratorio, sino también por su ayuda y disposición durante todo el proyecto. *Gracias a las dos*.

A toda mi familia, en especial a mis padres, Eduardo y MªAngeles, y a mi hermano Alberto, que gracias a su apoyo, su confianza y su cariño incondicionales han hecho posible que haya llegado hasta aquí. *Gracias por todo*.

A mi tía MªJesús, una grandísima persona que nos ha dejado demasiado pronto, aunque su recuerdo siempre permanecerá vivo. *Gracias por tu generosidad, por tu entrega, por tu cariño…No te olvido*.

A Jorge, una persona muy especial, por su confianza, paciencia y cariño. Por apoyarme y animarme a seguir adelante, porque con él todo ha sido más fácil. *Gracias por todo y por siempre.*

A Miriam, una gran amiga, por estar siempre ahí desde que nos conocimos y por convencerme para hacer el segundo ciclo y conseguir así ser Ingeniera Superior de Telecomunicaciones. *Simplemente gracias.*

A todos los buenos amigos que guardo de mi etapa en la Carlos III, Leticia, Rosana, Duarte, Tin, Fernando, Daniel, Aida…*Gracias por seguir ahí.*

A todos los nuevos amigos que he hecho en esta segunda etapa universitaria, Carolina, Sara, MªJesús, Anahit, Fabio, Rafa, Pablo, Luis, Fran, Javier, Jorge, Raúl, Sergio…Por los buenos momentos y las risas. *Gracias por hacer mucho más fácil y llevadera esta etapa.*

A todos mis amigos y amigas de Segovia. *Gracias*.

En definitiva, a toda la gente que ha compartido conmigo esta etapa de mi vida.

Gracias a todos.

“El tiempo que dedicamos a la rosa es lo que hace que la rosa sea importante”

Antoine de Saint-Exupery

"Si lloras por no ver el sol, las lágrimas te impedirán ver las estrellas"

Rabindranath Tagore

“No he fallado. Apenas he encontrado 10.000 caminos que no funcionan”

Thomas A. Edison

“En fin serafín más corre el galgo que el mastín, pero si el camino es largo más corre el mastín que el galgo, no obstante los dos corren bastante”

Refranero Español

Resumen

Este proyecto se centra en el proceso completo de fabricación y caracterización de matrices de diodos y displays de siete segmentos basados en tecnología OLED (Organic Light Emitting Diode, diodos orgánicos electroluminiscentes).

El motivo de elección de este tema es el gran auge que está experimentando la tecnología OLED en el mercado, especialmente en el ámbito de monitores de TV y paneles de iluminación ambiental, sin olvidar otras aplicaciones de gran importancia como son los displays, pantallas flexibles, sensores biológicos, etc.

La fabricación de estos dispositivos se basa fundamentalmente en tres técnicas: fotolitografía, spin-coating y evaporación de metales. Se encapsulan mediante métodos sencillos pero eficientes con el fin de obtener un mejor comportamiento eléctrico y conseguir mayores tiempos de vida de dichos dispositivos, es decir, menor degradación. Se fabrican diferentes dispositivos, variando el grosor de la capa activa,el disolvente o la geometría, de esta forma se puede hacer una comparación de las prestaciones de los diferentes dispositivos. La caracterización eléctrica se realiza mediante medidas de voltaje-corriente y la caracterización óptica mediante medidas de electroluminiscencia y coordenadas CIE.

En la primera parte de este proyecto se realiza una introducción al mundo de la electrónica orgánica, ventajas que aporta esta tecnología frente a la tradicional electrónica inorgánica, estado del arte y estructura básica del OLED, así como una clasificación de los distintos tipos de OLED existentes y en desarrollo.

En la segunda parte se describe minuciosamente la metodología de fabricación, las técnicas y materiales empleados, así como el proceso de caracterización eléctrica (I/V) y óptica (luminancia, radiancia, coordenadas de color) de los dispositivos.

Por último, se muestran los resultados obtenidos y las conclusiones halladas al respecto.

Índice

1. Introducción……..…… 19

1.1. Historia de la electrónica orgánica…….....…..... 19

1.2. Comparación entre tecnología orgánica e inorgánica: ventajas e inconvenientes.....23

1.3. Aplicaciones de enorme interés.....25

1.4. Estado del arte 29

1.5. OLEDs 33

1.5.1. Introducción..... 33
1.5.2. Estructura básica..... 34
1.5.3. Ventajas e inconvenientes 35
1.5.4. Clasificación de los OLEDs……36
1.5.5. Aplicaciones futuras 38

2. Objetivos…….……...…… 39

3. Materiales y métodos…….……..……..... 41

3.1. Equipo experimental de fabricación.....41

3.1.1. Módulo de limpieza por ultrasonidos 41
3.1.2. Sistema de depósito de capas delgadas por centrifugado……42
3.1.3. Lámpara UV y máscara de alineamiento..... 43
3.1.4. Caja de atmósfera inerte (glove-box) 45
3.1.5. Evaporadora..... 47

3.2. Equipo experimental de caracterización.....49

3.2.1. Caracterización eléctrica: analizador de parámetros de semiconductor. 49
3.2.2. Caracterización óptica: espectrorradiómetro 50

3.3. Proceso de fabricación de matrices de diodos.....51

3.3.1. Fotolitografía para el diseño del ánodo 54
3.3.2. Definición de pozos 57
3.3.3. Deposición de capas orgánicas 59
3.3.4. Evaporación del cátodo 61
3.3.5. Encapsulado 62

3.4. Proceso de fabricación de displays de siete segmentos……65

3.4.1. Fotolitografía para el diseño del ánodo……...65
3.4.2. Deposición de capas orgánicas 66
3.4.3. Evaporación del cátodo……...66
3.4.4. Encapsulado…….66

3.5. Proceso de caracterización 66

3.5.1. Caracterización eléctrica..... 66
3.5.2. Caracterización óptica 68

4. Resultados 71

4.1. Diodos……...71

4.1.1. Resultados eléctricos 72
4.1.1.1. Resultados eléctricos para la muestra de Tolueno..... 73
4.1.1.2. Resultados eléctricos para la muestra de THF..... 74

4.1.2. Resultados ópticos 75
4.1.2.1. Resultados ópticos para la muestra de Tolueno..... 76
4.1.2.2. Resultados ópticos para la muestra de THF 83

4.2. Displays de siete segmentos……..……..……...90

4.2.1. Resultados eléctricos 91
4.2.2. Resultados ópticos 92

5. Conclusiones 97

5.1. Logros alcanzados……..…….…….....97

5.2. Líneas futuras de trabajo…….……...98

Bibliografía 101

Lista de figuras

Figura 1.1 Progresión de la eficiencia luminosa de OLEDs monocromos basados en moléculas o polímeros, y comparación con la de algunas fuentes ya existentes..... 22

Figura 1.2 FOLED (Universal Display Corporation - Princeton, empresa líder en este campo). 30

Figura 1.3 Pantalla Samsung de 55 pulgadas. 31

Figura 1.4 Pantallas transparentes OLEDs en una casa. 32

Figura 1.5 Predicción de billones de dólares que moverán los OLEDs 33

Figura 1.6 Estructura física básica de un OLED 34

Figura 1.7 Estructura física implementada en este PFC …….…...35

Figura 3.1 Módulo de limpieza por ultrasonidos de la UPM……..42

Figura 3.2 Spinner……..……43

Figura 3.3 Lámpara UV y máscara de alineamiento……...44

Figura 3.4 Display táctil externo de la glove-box……...45

Figura 3.5 Módulo de acceso a la glove-box……...46

Figura 3.6 Glove-box……...47

Figura 3.7 Display de control de la evaporadora..... 48

Figura 3.8 Evaporadora 48

Figura 3.9 Analizador de parámetros de semiconductor 50

Figura 3.10 Espectrorradiómetro..... 50

Figura 3.11 Proceso de fabricación 52

Figura 3.12 Esquema completo del lavado del sustrato 53

Figura 3.13 Pistola de nitrógeno..... 54

Figura 3.14 Máscara para definir el ánodo de ITO..... 55

Figura 3.15 Proceso de fotolitografía para definir el ánodo de ITO..... 56

Figura 3.16 Máscara de la geometría de los diodos 57

Figura 3.17 Proceso para la definición de la geometría de los diodos 58

Figura 3.18 Pozos de fotorresina con dos diámetros diferentes 58

Figura 3.19 Filtro de partículas (izquierda) y pipeta (derecha) 60

Figura 3.20 Deposición de PEDOT: PSS y capa activa mediante *spin coating*..... 60

Figura 3.21 Esquema de funcionamiento de la evaporadora……...63

Figura 3.22 Encapsulado…….63

Figura 3.23 Dispositivo final……..…….64

Figura 3.24 Corte transversal del dispositivo final……..64

Figura 3.25 Máscara del display de siete segmentos……...…65

Figura 3.26 Inserción de la máscara de cátodo en la evaporadora……..66

Figura 3.27 Esquema de conexión para la medida de la característica I/V…….67

Figura 3.28 Captura de pantalla que muestra la configuración de los parámetros de medición……..68

Figura 4.1 Matriz de diodos luciendo……..71

Figura 4.2 Numeración de los diodos del dispositivo visto por la cara del vidrio……..72

Figura 4.3 Característica J/V de los diferentes diodos de una muestra con Tolueno…..73

Figura 4.4 Característica J/V de los diferentes diodos de una muestra con THF…..…..73

Figura 4.5 Diagrama de bandas de energía del dispositivo fabricado……..…74

Figura 4.6 Evolución del espectro de emisión en función de la corriente para la muestra de Tolueno ……...……..76

Figura 4.7 Evolución de la luminancia y corriente con respecto al voltaje para el diodo de Tolueno ……..77

Figura 4.8 Variación de la eficiencia en función de la luminancia para la muestra de Tolueno ……...78

Figura 4.9 Evolución temporal del espectro de emisión para la muestra de Tolueno 79

Figura 4.10 Variación de la luminancia en función del tiempo para la muestra de Tolueno ……..…….80

Figura 4.11 Ajuste gaussiano de la curva de electroluminiscencia para la muestra de Tolueno ……..……..……...81

Figura 4.12 Variación del área relativa de cada pico con el paso del tiempo de la muestra de Tolueno…….82

Figura 4.13 Coordenadas CIE para la muestra de Tolueno…….83

Figura 4.14 Evolución del espectro de emisión en función de la corriente para la muestra de THF …….…….84

Figura 4.15 Evolución de la luminancia y corriente con respecto al voltaje para el diodo de THF.…….…….84

Figura 4.16 Variación de la eficiencia en función de la luminancia para la muestra de THF …….…….85

Figura 4.17 Evolución temporal del espectro de emisión para la muestra de THF …....86

Figura 4.18 Variación de la luminancia en función del tiempo para la muestra de THF ……....87

Figura 4.19Ajuste gaussiano de la curva de electroluminiscencia para la muestra de THF ……....88

Figura 4.20 Variación del área relativa de cada pico con el paso del tiempo de la muestra de THF ……..……89

Figura 4.21 Coordenadas CIE para la muestra de THF……...90

Figura 4.22 Figura 4.20 Izquierda: Display luciendo en configuración del número “8”, Derecha: Numeración de los segmentos del display……...90

Figura 4.23 Característica I/V de los distintos segmentos del display……91

Figura 4.24 Evolución del espectro de emisión en función de la corriente en régimen pulsado……...93

Figura 4.25 Evolución del espectro visible en función de la corriente en régimen continuo…….94

Figura 4.26 Valores de luminancia a diferentes corrientes…….95

Lista de tablas

Tabla 3.1 Etapas del proceso de fabricación y su influencia en la calidad del dispositivo final 53

Tabla 4.1 Valores de eficiencia para la muestra de Tolueno……...78

Tabla 4.2 Valores de eficiencia para la muestra de THF…….…84

Capítulo 1

1. Introducción

1.1. Historia de la electrónica orgánica

Durante todo el siglo XX, las diversas disciplinas que componían la Electrónica tuvieron un enorme desarrollo, pero la temática de que se ocupaban dichas ramas ha permanecido relativamente invariable. Así, en 1979, D.J. Sakrison y L.M. Terman revisaban las cuestiones "¿Qué es la Ingeniería Electrónica?" "¿Qué se entiende por Electrónica Moderna?" [1]. Sin embargo, la década de los 90 ha visto emerger dos nuevas disciplinas en este ámbito: "Microsistemas y Nanotecnología", y "Electrónica Orgánica". La primera ha dado lugar a un concepto cada vez más utilizado, aunque aún no posee un mercado consolidado: los MEMs (sistemas microelectro-mecánicos), que combinan sistemas electrónicos con micromáquinas de dimensiones, a veces, nanométricas. Sus principales funciones son sensoras y de actuación.

La nueva disciplina referente a "Electrónica Orgánica" es la que nos interesa en este proyecto. Es preciso notar que la conjunción de la Electrónica con los compuestos orgánicos se está verificando actualmente a dos niveles distintos:

- Por un lado, la variedad de geometrías y posibilidades de enlace entre moléculas orgánicas es capaz de generar características eléctricas muy interesantes: conductividades anisótropas, dominios eléctricos con simetrías y, por tanto, la posibilidad de realizar circuitos electrónicos con nuevas propiedades. Esta línea se identifica actualmente como "Electrónica Molecular" y ha derivado hacia la investigación de circuitos y dispositivos a escala molecular (nanodispositivos), con nuevas propiedades y aplicaciones, y a su posible integración, vía nanolitografía, con los actuales dispositivos MOS de silicio.

- Por otra parte, los materiales orgánicos masivos tienen propiedades que los hacen atractivos para realizar dispositivos macroscópicos ya conocidos. Entre ellas está su capacidad altamente luminiscente, cuyas características de emisión pueden ser controladas fácilmente desde el proceso de síntesis. Actualmente se dispone de una enorme variedad de materiales con emisiones que cubren casi de forma continua todo el espectro visible y parte del ultravioleta e infrarrojo. Esta propiedad puede ser muy sensible a la reactividad química con otras sustancias (hasta 6 órdenes de magnitud), lo que ha llevado a los polímeros a la cabeza de los sensores biológicos y químicos. Cuando la luminiscencia se combina con unas buenas propiedades semiconductoras, se abre el camino para obtener dispositivos electroluminicentes. En definitiva, se genera una línea de investigación de dispositivos optoelectrónicos basados en materiales orgánicos, cuyas principales ventajas están en:
    - Su facilidad de procesado. Tecnología y fabricación muy accesibles.
    - Un rendimiento competitivo.
    - Sus posibilidades sensoras.

Por tanto, se define Optoelectrónica Orgánica como la disciplina que estudia el aprovechamiento, mediante interfaz electrónica, de ciertas propiedades ventajosas de materiales orgánicos en su interacción con la luz. En resumen, estudia los dispositivos optoelectrónicos basados en materiales moleculares o poliméricos: diodos, transistores, células solares, fotodetectores, etc., junto con sus aplicaciones en al ámbito de los sensores, las comunicaciones, etc.

Hasta hace pocos años el mundo de la Optoelectrónica ha estado dominado por los semiconductores inorgánicos, especialmente compuestos III-V y, en menor medida, II-VI. Estos compuestos se presentan en forma de redes cristalinas covalentes (con muy leve carácter iónico), que en los años 70 generaron muchas expectativas en el campo de la Electrónica debido a su alta movilidad de portadores (capacidad para responder a alta velocidad). Hoy son más bien aprovechados por la ventaja frente al Si que supone su *gap* directo, y dominan el mercado optoelectrónico en lo referente a diodos discretos

emisores de luz (LEDs, *Light Emitting Diodes*), láseres y fotodetectores para comunicaciones ópticas y aplicaciones infrarrojas, y ciertos transistores de alta movilidad para operación en condiciones extremas (aplicaciones por satélite). Algunas desventajas de la tecnología de estos componentes son:

- Su alto coste y sofisticación.
- La necesidad de usar sustratos específicos.
- La dificultad de fabricar tanto dispositivos de gran tamaño como sobre grandes áreas.
- La imposibilidad de generar estructuras flexibles.

La posibilidad de compatibilizar los compuestos orgánicos con la Electrónica se hizo posible a principios de los 70 gracias al desarrollo de ciertos polímeros conjugados con carácter conductor eléctrico (poliacetileno y otros varios), por parte de los investigadores Hideki Shirakawa, Alan G. MacDiarmid y Alan J Heeger, galardonados por este descubrimiento con el Nobel de 2000. Una coincidencia hizo que ese mismo año se reconociera con el Nobel de Física a Jack S. Kilby, H.Kroemer y Z. Alferov, inventores del circuito integrado, y dispositivos de heteroestructuras semiconductoras de alta velocidad para optoelectrónica y comunicaciones, por el papel que han jugado en la revolución tecnológica actual.

Las investigaciones en este campo no han cesado desde entonces. Así, en 1985, un grupo de científicos formado por A. Tsumura, H. Koezuka y T.Ando fabrica el primer dispositivo basado en esta tecnología. Se trataba de un transistor de efecto de campo orgánico (OFET) [2].

En 1983 R. H. Partridge crea el primer LED orgánico basado en polímeros [3] y en 1987 Kodak lanza el primer LED orgánico (OLED) basados en películas delgadas de moléculas con propiedades conductoras y luminescentes (Alq3) [4], voltajes de operación razonables (<10V), aunque con eficiencias pequeñas (1%) [5].

Poco después, en 1990, se inició con éxito el uso de polímeros semiconductores fluorescentes como capa activa (por ejemplo: poli (fenileno vinileno), PPV y sus derivados) para diodos electroluminiscentes (PLEDs), lográndose duplicar la eficiencia [6].

En las dos últimas décadas, y combinando estas tecnologías, la variedad de dispositivos semiconductores inorgánicos sobre los que se han basado tradicionalmente la Microelectrónica y la Optoelectrónica ha sido ya reproducida con materiales moleculares y polímeros semiconductores de estado sólido, habiéndose fabricado diodos [4], diodos emisores de luz (LEDs) [6], fotodiodos [7], transistores de efecto campo [8], celdas electroquímicas emisoras de luz (LECs) [9], y los primeros dispositivos optoelectrónicos integrados [10].

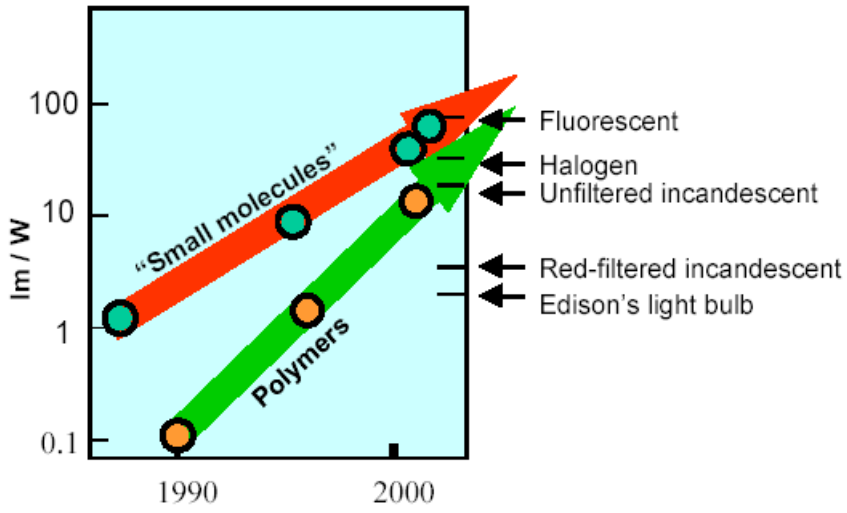

Figura 1.1 Progresión de la eficiencia luminosa de OLEDs monocromos basados en moléculas o polímeros, y comparación con la de algunas fuentes ya existentes.

Desde entonces, se desarrollan simultáneamente LEDs orgánicos basados en moléculas (OLEDs propiamente dichos) o polímeros (PLEDs). La tecnología basada en moléculas fue desarrollada antes por Eastman Kodak. Utiliza, por lo general, técnicas de depósito en vacío (por sublimación), lo que proporciona un excelente control de espesor. Como puede observarse en la Figura 1.1, la eficiencia de los LEDs basados en moléculas es

ligeramente mayor que la de basados en polímeros, aunque esto no refleja el valor total de luz emitida. La tecnología basada en polímeros es más barata, pues recurre a depósito en disolución (*spin casting*), lo que permite trabajar en grandes áreas o utilizar técnicas de impresión de chorro. Además, pueden ser estables a mayores temperaturas y son más fácilmente sintonizables en color. Es de notar que el límite teórico de eficiencia cuántica en moléculas orgánicas es del 25%, mientras que en polímeros puede resultar alrededor del 50% [11]. Recientemente, el uso de polímeros fosforescentes ha ampliado este límite a casi el 100%. Sin embargo, el posterior desarrollo del dispositivo reduce mucho esta eficiencia. Actualmente se están logrando rendimientos de hasta 40 lúmenes por watio (l/W) superiores a los de una bombilla (de eficiencia típica ≈ 20 l/W) y cercanos a los de un tubo fluorescente (60 l/W) [12].

1.2. Comparación entre tecnología orgánica e inorgánica: ventajas e inconvenientes.

No se puede hablar realmente de una tecnología OLED, sino más bien de tecnologías basadas en OLED, ya que son varias dependiendo del soporte y finalidad a la que vayan destinados.

Las ventajas de esta nueva tecnología son muchas, pero todavía existen una serie de inconvenientes. La mayoría de estos inconvenientes son totalmente circunstanciales y algunos de ellos desaparecerán conforme se siga investigando en este campo y otros conforme vaya aumentando su uso y producción.

Las principales ventajas que ofrecen los OLEDs frente a los dispositivos inorgánicos, LEDs, son las siguientes:

- Presentan emisión frontal, lo que favorece la integración en píxeles.
- Son más ligeros y pueden aprovechar la flexibilidad mecánica del plástico, o su semitransparencia cuando se usa como sustrato.

- Muy delgados, los OLEDs permiten obtener dispositivos de unos pocos milímetros, ya que las capas de polímeros u orgánicas son mucho más finas que las capas cristalinas, que son las que se utilizan en la actualidad.

- Pueden fabricarse sobre cualquier sustrato, aunque sea irregular, flexible o de gran área.

- La tecnología es mucho más accesible, y los costes de producción mucho menores.

- Los elementos orgánicos y los sustratos plásticos serán más baratos en un futuro próximo. Las tecnologías de fabricación que permiten los OLEDs también son más económicas que las actuales tecnologías.

Sin embargo, los OLEDs presentan algunas desventajas como son:

- Degradación: sensibilidad frente al medio ambiente (especialmente a la humedad y oxígeno) y fotoestabilidad moderada. Baja movilidad de portadores (tensiones altas para corrientes moderadas).

- Estabilidad térmica moderada: temperatura de degradación entorno a los 300º.

- Tiempos de vida cortos: en el ámbito de las pantallas, el tiempo de vida de las capas OLED es bastante menor que el del LCD. Además, no es igual para todos los colores, siendo menor para el azul que para el verde y el rojo.

  En general se estima una duración aproximada (dependiendo de la tecnología empleada) de 14000 horas, frente a las 60000 horas estimadas para el LCD.

- Alto precio actual. Es decir, alto precio en el mercado, aunque su coste de producción sea bajo. Este abaratamiento se basa en los costes de producción, y realmente se notará en el precio cuando las tecnologías basadas en OLED adquieran mayor difusión y venta.

1.3. Aplicaciones de enorme interés

El gran desarrollo de la Tecnología de la Información y las Comunicaciones (*TICs*), con la generalización de Internet y la gran demanda de dispositivos portátiles de bajo consumo, delgados y ligeros de peso, hizo aumentar el interés por las pantallas planas (FPDs, *Flat Panel Displays*). Hasta la década de los 90 el mercado de los monitores estuvo dominado por la tecnología de tubos de rayos catódicos (CRT, *Cathode Ray Tubes*). Este tipo de pantalla ha adquirido una gran calidad y refinamiento, pero tiene como principales inconvenientes un excesivo volumen y peso, así como un alto consumo.

En la década de los 80, y en competencia con la tecnología CRT utilizada para los monitores de TV, irrumpió en el mercado la tecnología de pantallas de plasma (PDP, *Plasma Display Panel*). Los monitores de plasma se componen de miniválvulas fluorescentes, de enorme luminosidad y contraste, pero escasa resolución. Actualmente la tecnología de cristales líquidos también está desplazando a la de plasma en el ámbito de los monitores de grandes dimensiones. El principal motivo es el abaratamiento de costes de producción que supone utilizar la misma tecnología para cualquier tipo y tamaño de monitor (desde un pequeño display a una gran pantalla) [13].

La posibilidad de utilizar LEDs inorgánicos para el desarrollo de pantallas pequeñas y ligeras encuentra barreras importantes:

- La iluminación lateral de los LEDs epitaxiales complica enormemente la arquitectura de los píxeles.
- La necesidad de cambiar no ya de material sino de tecnología para obtener toda la gama de colores supone un encarecimiento del proceso de fabricación.

Como consecuencia, la alternativa más eficaz para obtener pantallas planas, ligeras y de bajo coste, son los cristales líquidos, LCDs (*Liquid Cristal Displays*), que rápidamente dominaron el ámbito de los equipos portátiles de pequeñas dimensiones.

Así pues, los cristales líquidos han servido de base a una tecnología accesible y capaz de proporcionar una variedad de pantallas, desde pequeños *displays* alfanuméricos a monitores de TV, con una cuota de mercado creciente. Sin embargo, su eficiencia dista de ser óptima. El cristal líquido es un filtro de luz polarizada y, como tal, es un dispositivo pasivo que requiere de iluminación trasera, difusores, polarizadores y cierta tecnología de transistores (matriz activa) para asegurar un tiempo de permanencia de la luz adecuado al ojo humano. En este sentido, los OLEDs han demostrado ser una alternativa eficaz que supera todos los inconvenientes de los LCDs.

Cabe destacar las ventajas que presenta una tecnología basada en OLEDs frente a tecnologías basadas en TFT (*Thin Film Transistor*) o en LCD (*Liquid Cristal Display*):

- Son dispositivos intrínsecamente activos. Al ser el propio diodo el emisor de luz, no es necesario que haya una fuente luminosa extra, como ocurre en las pantallas basadas en LCD, que requieren de fuente de luz trasera. Esto reduce de forma considerable el consumo de energía.

  En la práctica, esto va a beneficiar al mercado de los ordenadores portátiles, en el cual uno de los grandes consumidores de energía es precisamente la pantalla. Aunque con tecnologías de retroiluminación mediante LEDs se ha disminuido bastante el consumo, éste sigue siendo mucho más alto que el que se podría conseguir con OLEDs.

- Alto brillo y contraste: al emitir los píxeles de OLED luz directamente, permiten un rango más grande de colores, más brillo y contraste, y mayor ángulo de visión con relación a los actuales basados en LCD. Además, estos píxeles se pueden apagar totalmente, generando con ello el negro, color que actualmente se genera a partir de la mezcla de los demás, ya que en la tecnología LCD un píxel no se puede apagar (no tiene iluminación propia). El efecto de píxel fijo (normalmente negro, pero puede ser de otro color) que se produce como avería en los monitores basados en LCD se debe a un fallo en el píxel, no a que éste se apague.

- Mayor rango de colores.

- Amplio ángulo de visión (del orden de 165º).
- Alta velocidad de respuesta.
- Alta capacidad de integración.
- Bajo coste potencial de producción.
- Flexibilidad: algo de lo que carece la tecnología LCD. Es posible imprimir o depositar capas orgánicas sobre un soporte flexible (en algunas tecnologías basadas en OLED, el sustrato de impresión puede ser de plástico) y por tanto es posible crear pantallas de una gran flexibilidad.

  Esto abre un abanico de futuras aplicaciones, como pueden ser teclados táctiles flexibles basados en OLED, configurables totalmente por software, bases digitalizadores con esta misma tecnología, pantallas curvas o enrollables y, en otro tipo de aplicaciones, fuentes de luz a las que se les puede dar la forma que se desee. Una de las aplicaciones más llamativas de estas nuevas tecnologías es la posibilidad de incorporar pantallas incluso en prendas de vestir o envoltorios de alimentos.
- Escalabilidad: las tecnologías basadas en OLED permiten una gran escalabilidad llegando a superar los alcanzados por pantallas LCD e incluso superándolos. Precisamente una de las ventajas es el peso de una pantalla OLED, mucho menor a igualdad de tamaño que una pantalla LCD.
- Transparencia: por sus propiedades, como ya se ha indicado, las tecnologías de pantallas basadas en OLEDs abren todo un mundo de nuevas aplicaciones, hasta ahora vetadas por no ser posible su aplicación con pantallas LCD. Como por ejemplo, una pantalla que apagada sea una ventana.

Debido a la gran competencia de las pantallas TFT-LCD, el avance de las pantallas OLEDs es lento.

Sin embargo, las aplicaciones más prometedoras para OLEDs son monitores de TV ultraligeros y paneles de iluminación ambiental.

En este último ámbito, cabe destacar que los OLEDs son mucho más eficientes que las tradicionales fuentes de luz incandescentes y pueden alcanzar rendimientos energéticos similares a los fluorescentes. La capacidad de sintonizar el color puede introducir un nuevo concepto de iluminación ambiental.

Además, la sustitución de las actuales fuentes incandescentes por estos sistemas podría suponer un ahorro del 50% en el consumo de electricidad destinado a la iluminación [14].

Pero la degradación de los materiales OLED ha limitado su uso por el momento.

Por último, una aplicación muy interesante para los dispositivos realizados en este proyecto fin de carrera, son los displays pequeños.

Los displays OLED se están haciendo hueco en el mercado debido a sus excelentes prestaciones ópticas comparadas con las de otras tecnologías de pantalla plana.

Las ventajas de los displays fabricados con esta tecnología son:

- Ofrecen ángulos de visión extremadamente amplios, de casi 180º.
- Poseen un elevado ratio de contraste.
- Colores excelentes.
- Consumo de energía reducido.

La tecnología de display OLED está ya implantada en el mercado, pero debido a unas expectativas de vida inferiores a las 50.000 horas, se utiliza mayoritariamente en productos de consumo a corto plazo, tales como reproductores MP3.

Apple en cooperación con LG están trabajando para que las próximas generaciones de iPhone tengan incluido entre sus características, los displays basados en tecnología

OLED. Esto, supondría un método para reducir los rastros de las marcas de los dedos en las pantallas táctiles.

1.4. Estado del arte

En la actualidad, más de 100 compañías en el mundo se dedican a producir componentes relacionados con los OLEDs [15], aunque un menor número comercializan el dispositivo acabado, por ejemplo, una pantalla plana de reducidas dimensiones [16].

La primera empresa que comercializó un dispositivo basado en OLEDs fue Pioneer, que en 1999 sacó al mercado un lector de CD para automóviles con un *display* de este tipo. Por otra parte, varias compañías (Samsung, Motorola, LG, Fujitsu, Philips) presentan varios modelos de teléfonos móviles que incorporan *displays* basados en OLEDs. Kodak ya comercializa la primera cámara digital basada en *displays* de OLEDs alimentados con matrices activas (AMOLEDs). Esta cámara, de 2,2 pulgadas, tiene prestaciones superiores a las de las cámaras tradicionales, como su amplio ángulo de visión (165 º) [17] y su alto brillo, incluso en condiciones de baja visibilidad o de luz solar directa. En 2002 Philips lanzó al mercado un modelo de máquina de afeitar que incorpora un *display* de este tipo. Recientemente se han exhibido prototipos de pantallas a color de 20’ (IDTech), de 21’ (Samsumg) [18] y de 24.5’ (Sony) [19].

En 2001 Kodak y Sanyo formaron la SK. Display Corporation. Desde entonces aúnan esfuerzos en el campo de los dispositivos basados en OLEDs. En 1999 Kodak había lanzado el primer prototipo de pantalla basada en AMOLEDs. Se trataba de una pantalla de 2,4 pulgadas que pasó a ser de 5,5 pulgadas unos meses más tarde (Kodak EasyShare LS633, mayo de 2000). A escala comercial sus primeras pantallas aparecieron a finales de 2002 en teléfonos móviles. Sus pantallas basadas en AMOLEDs ofrecen, además de alto brillo y contraste, velocidades de refresco 1000 veces superiores a las de los LCDs. El espesor del dispositivo completo es, aproximadamente de 1,5mm (la cuarta parte de las de LCDs).

En Agosto del 2002 Chris Taylor escribió en la prestigiosa revista Time un artículo titulado “10 Technologies for you and the planet” donde incluía a los FOLEDs (Flexible OLEDs) como una de las tecnologías del futuro. Los FOLEDs son OLEDs fabricados sobre substratos flexibles, lo que aporta al dispositivo final la capacidad de ser deformado sin detrimento de sus propiedades electroluminescentes. Los substratos que se utilizan para fabricar este tipo de dispositivos son finas láminas de material plástico o de metal.

Figura 1.2 FOLED (Universal Display Corporation - Princeton, empresa líder en este campo).

En mayo de 2005, fue presentado en el “*Society of Information Display Symposium*” de Boston un prototipo de Samsung: un panel basado en OLEDs de 40 pulgadas y 2,2 cm de espesor que podría ser una pantalla de televisión ultra-delgada de 1280 x 800 píxeles con un brillo de 600 nits y un contraste de 5000.

Compañías como Samsung, Motorola, LG o Nokia presentan desde hace tiempo terminales móviles con displays basados en tecnología OLED. Ejemplo de esto son los teléfonos móviles Nokia N85 y N86. Sin embargo, es Samsung la que se hace de momento con el 97% del mercado en displays AMOLED para teléfonos móviles con la venta de unos 23 millones de unidades con display AMOLED en este año.

En la actualidad, Sony y Samsung son los mayores competidores en el mercado de los OLEDs. Samsung comercializa ya varios modelos de televisores OLED de hasta 55 pulgadas. Estos televisores, además de consumir un 40% menos que los LCD

convencionales, no contienen plomo ni mercurio, lo que demuestra el compromiso de esta tecnología con la preservación del medio ambiente; no sólo en términos de consumo sino también en términos de compuestos de fabricación [20].

Figura 1.3 Pantalla Samsung de 55 pulgadas.

Una gran desventaja por el momento es el alto precio de los productos, motivado por la novedad que representa esta tecnología y es de esperar que descienda tras unos años en el mercado.

Según ha publicado Samsung, dentro de cinco años los OLEDs estarán previsiblemente presentes en el 50% de los teléfonos móviles y en el 20% de las cámaras digitales.

También se debe considerar el uso de OLEDs para la iluminación ambiental mediante paneles formados por matrices de OLEDs, probablemente una de las aplicaciones más prometedoras para la tecnología OLED. De ahí que haya compañías como OSRAM involucradas en el desarrollo de los mismos.

En un futuro no muy lejano se podrán pintar las paredes de una oficina o una casa con material de diodos OLED, lo que permitirá hacer de la propia pared una pantalla de televisión o de una lámpara emisora de luz.

Una característica que pueden tener los OLEDs es la de ser semitransparentes. Los TOLEDs (Transparent OLEDs) cuando están apagados, pueden alcanzar del orden del 70-80% de transparencia, casi tanto como el vidrio o el plástico que hace de substrato. Las posibles aplicaciones de estos dispositivos van desde la realidad virtual, hasta las aplicaciones médicas o industriales.

Ya existen pantallas transparentes OLED. Philips ha presentado una tecnología capaz de modificar la opacidad de la película OLED lo que permite por ejemplo, hacer que las ventanas de la habitación se comporten como ventanas durante el día permitiendo ver el paisaje, oscureciéndolas para mantener la privacidad o que funcionen como pantalla de ordenador o de televisión.

La misma idea se puede aplicar a puertas de cocinas, salas, cuartos de baños, oficinas de dirección, etc.

Se prevé que esta tecnología se comercialice en el año 2011.

Figura 1.4 Pantallas transparentes OLEDs en una casa.

Otra idea que ha presentado Philips son las lámparas Interactivas OLED que utilizan paneles de luz OLED ultra finos que funcionan como espejos pero si detectan el paso de una persona, o un movimiento, iluminan la habitación de forma deslumbrante.

Cuando los habitantes de la casa se mueven por las estancias, la lámpara OLED del techo o de la pared, enciende primero unos paneles y luego el resto, a la vez que los paneles dirigen la luz según el movimiento de forma directa o indirecta, hacia arriba o hacia abajo, según nos apartemos o nos acerquemos a la lámpara, obtener una luz decorativa, una luz de trabajo, una luz de ambiente etc.

Los paneles de luz OLED pueden tener menos de 1mm de grosor, lo que permite colocarlos directamente en el techo, en las paredes, o en las ventanas.

Todo esto que suena a ciencia ficción es ya una realidad y lo tendremos en el mercado en los próximos años.

Como se puede observar, el desarrollo de productos basados en OLEDs se encuentra a la vanguardia dentro del mercado tecnológico.

En cuanto a las previsiones de mercado en un futuro cercano, los OLEDs dominarán el mercado del display electrónico, pero esto no se dará hasta posiblemente llegado el año 2011. La tecnología de fabricación es todavía bastante cara pero en un período de tiempo disminuirá el coste de producción con la fabricación en masa de componentes.

En unos años los OLEDs comenzarán a controlar el mercado y los analistas predicen que moverán un valor aproximado de 7 billones de dólares en el año 2016.

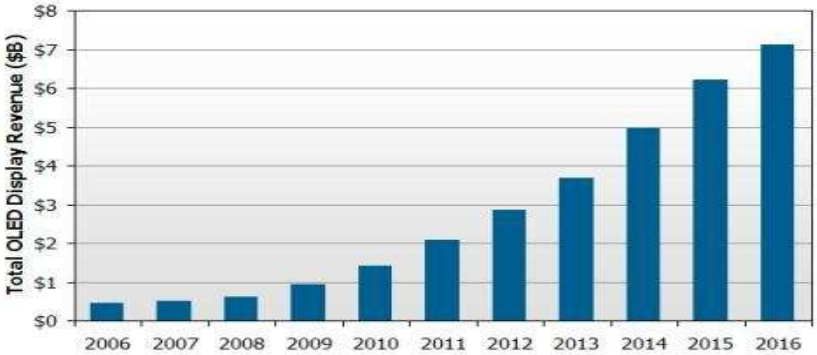

Figura 1.5 Predicción de billones de dólares que moverán los OLEDs

1.5. OLEDs

1.5.1. Introducción

Un OLED (acrónimo del inglés: Organic Light-Emitting Diode) es un diodo que se basa en una capa electroluminiscente formada por una película de componentes orgánicos que reaccionan, a una determinada estimulación eléctrica, generando y emitiendo luz por sí mismos [21].

La diferencia de la electrónica orgánica frente a la tradicional electrónica inorgánica radica en el uso de compuestos orgánicos. Los compuestos semiconductores inorgánicos son los elementos del grupo V de la Tabla Periódica (Si y Ge típicamente) o combinaciones de los grupos III-V (GaAs). Sin embargo, los compuestos orgánicos basan su estructura en el átomo de Carbono (C).

1.5.2. Estructura básica

En su forma más simple, un OLED está constituido por una capa orgánica (a la que se llama capa activa) confinada entre un cátodo metálico típicamente de Al, y un ánodo típicamente de ITO (Indium Tin Oxide) sobre un sustrato. Dicha capa posee propiedades electroluminiscentes, es decir, emite luz cuando se polariza adecuadamente (por encima de lo que se conoce como voltaje umbral).

En la Figura 1.6 se muestra la estructura física más simple posible de un OLED.

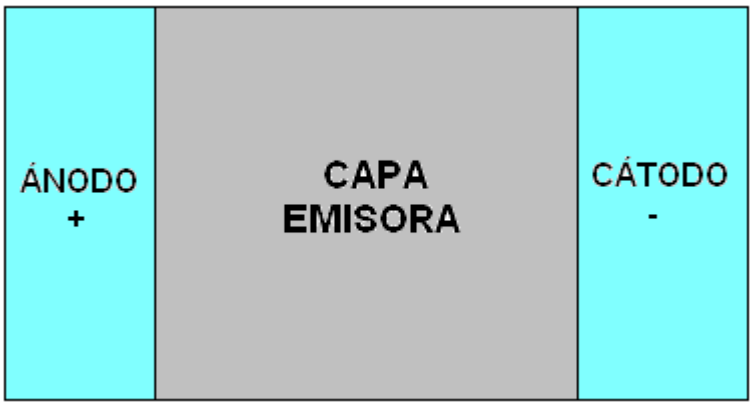

Figura 1.6 Estructura física básica de un OLED

Esta estructura puede complicarse tanto como permita la tecnología, de forma que en vez de una capa intermedia emisora se tenga un conjunto de capas encargadas de inyectar y transportar los portadores (electrones y huecos) desde el contacto correspondiente (cátodo y ánodo).

En la Figura 1.7 se muestra la estructura de capas que se usa para este proyecto fin de carrera. Como se puede observar, está compuesta por un sustrato, en este caso de vidrio,

un ánodo (ITO), una capa de inyección de huecos (PEDOT:PSS), una capa activa (polímero comercial) y un cátodo bicapa (Ba-Al). Esta estructura se explica de forma detallada en capítulos posteriores.

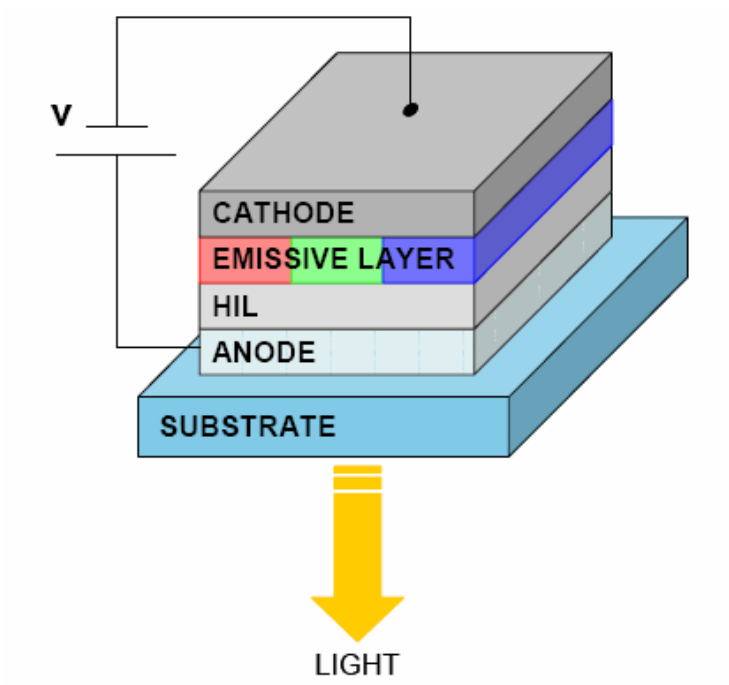

Figura 1.7 Estructura física implementada en este PFC

1.5.3. Ventajas e inconvenientes

Los OLEDs ofrecen muchas ventajas en comparación con los LCDs, LEDs y pantallas de plasma. Las principales ventajas son las siguientes:

- **Más delgados y flexibles**.
- **Más económicos, en el futuro**. En general, los elementos orgánicos y los sustratos de plástico serán mucho más económicos.
- **Más brillo y contrastes**. Los píxeles de OLED emiten luz directamente. Por eso, respecto a los LCDs posibilitan un rango más grande de colores, más brillo y contrastes, y más ángulo de visión.

- **Menos consumo de energía**. Un elemento OLED apagado realmente no produce luz y no consume energía, a diferencia de los LCDs que no pueden mostrar un verdadero "negro" y lo componen con luz consumiendo energía continuamente.

- **Nuevas aplicaciones**. Poder enrollar y doblar las pantallas en algunas de las tecnologías OLED que lo permiten, abre las puertas a todo un mundo de nuevas aplicaciones que están por llegar.

Las principales desventajas y problemas actuales de los OLEDs son:

- **Tiempos de vida cortos**. Las capas OLED verdes y rojas tienen largos tiempos de vida, sin embargo la capa azul no es tan duradera, actualmente tienen una duración cercana a las 14.000 horas (8 horas diarias durante 5 años), este periodo de funcionamiento es mucho menor que el promedio de los LCD que dependiendo del modelo y del fabricante pueden llegar a las 60.000 horas.

- **Actualmente tienen un proceso de fabricación caro**.

- **Agua.** El agua puede fácilmente estropear los OLEDs.

- **Impacto medioambiental**. Los componentes orgánicos son difíciles de reciclar, siendo su coste alto y las técnicas complejas.

1.5.4. Clasificación de los OLEDs

Los compuestos orgánicos pueden ser clasificados de acuerdo a multitud de parámetros. Sin embargo, el estudio de estos compuestos respecto del ámbito electrónico, los clasifica en dos grandes grupos de acuerdo al peso molecular del material utilizado como capa activa: moléculas de bajo peso molecular (SMOLED) y moléculas de alto peso molecular (PLED).

- **SM-OLED** (*Small-molecule OLED*)

  La capa emisora está formada por moléculas conjugadas de un tamaño menor a 10 monómeros, conocidas como oligómeros. Los OLEDs con esta capa activa también se denominan OLED moleculares.

- **PLED (*Polymer Light-Emitting Diodes*)**

Los PLEDs tienen una capa emisora formada por moléculas conjugadas de un tamaño mayor a 10 monómeros, conocidas como Polímeros. Los OLEDs con esta capa activa también se denominan OLEDs poliméricos.

Independientemente del tipo de material orgánico (polímero o molecular) se puede clasificar distintos tipos de OLEDs atendiendo a su funcionalidad característica:

- **FOLED**

Acrónimo usado para referirse a los OLEDs flexibles. Se trata de un OLED sobre sustrato flexible.

- **TOLED (*Transparent OLED*)**

Consisten en un OLED con ánodo y cátodo semitransparentes. Este tipo de OLED permite controlar su transparencia y luminosidad de forma dinámica.

- **SOLED (*Stacked OLED*)**

Los SOLEDs utilizan una arquitectura de píxel novedosa que se basa en almacenar subpíxeles rojos, verdes y azules, unos encima de otros en vez de disponerlos a los lados como sucede de manera normal en los CRTs y LCDs. Las mejoras en la resolución de las pantallas se triplican y se realza por completo la calidad del color [22].

- **PHOLED (*Phosphorescent OLED*)**

Rendimiento potencial mayor al de los dispositivos fosforescentes actuales basados en tecnología inorgánica.

- **WOLED (*White OLED*)**

Estos dispositivos específicos para iluminación ambiental alcanzarán en un futuro cercano eficiencias de hasta 150 lm/W frente a los 90 lm/W que llegan a ofrecer los tubos fluorescentes actuales [23].

1.5.5. Aplicaciones futuras

En la actualidad existen investigaciones para desarrollar una nueva versión del LED orgánico que no sólo emita luz, sino que también recoja la energía solar para producir electricidad. De momento no hay ninguna fecha para su comercialización, pero ya se está hablando de cómo hacerlo para su fabricación masiva. Con esta tecnología se podrían construir todo tipo de pequeños aparatos eléctricos que mediante su propio display se podrían autoabastecer de energía.

Capítulo 2

2. Objetivos

Los objetivos finales de este proyecto fin de carrera son dos:

- Desarrollo de un display de siete segmentos basado en material orgánico, el cual emite en azul, que funcione con unas especificaciones determinadas: un voltaje umbral menor de 8 V, una luminancia mayor de 100 cd/m^2 y una eficiencia mayor que 1 $\left[cd/A\right]$.

- Desarrollo de una matriz de diodos orgánicos azules que funcionen adecuadamente cumpliendo unas especificaciones determinadas: un voltaje umbral menor de 8V, una luminancia mayor de 100 cd/m^2 y una eficiencia mayor que 1 $\left[cd/A\right]$.

Los objetivos intermedios para lograr el objetivo general son los siguientes:

- Aprender las técnicas de fabricación: fotolitografía, spin-coating y evaporación de metales, así como la técnica de encapsulado.
- Aprender las técnicas de caracterización, tanto eléctrica como óptica.
- Aprender a manejar los equipos utilizados tanto para la fabricación como para la caracterización.

Puesto que el proceso de fabricación de los dispositivos es manual, la probabilidad de éxito en los dispositivos finales es relativamente baja debido a la “artesanía” de fabricación en cada una de las etapas. Por ello, se han fabricado varios dispositivos y se han elegido aquellos que han proporcionado mejores resultados.

Para la etapa de fabricación del dispositivo se ha hecho uso de los equipos del Laboratorio de Tecnología Electrónica de la Universidad Rey Juan Carlos situado en el CAT (Centro de Apoyo Tecnológico) y el Laboratorio de cristales líquidos del Departamento de Tecnología Fotónica de la Universidad Politécnica de Madrid.

Para el proceso de caracterización eléctrica y óptica de los diferentes dispositivos se ha utilizado un analizador de parámetros de semiconductor y un espectrorradiómetro respectivamente, ambos pertenecientes al Departamento de Tecnología Electrónica de la Universidad Rey Juan Carlos. Mediante el analizador de parámetros de semiconductor se ha obtenido la característica J/V de los dispositivos. Mediante el espectrorradiómetro se ha obtenido las características de luminancia y cromaticidad de los dispositivos. El espectrorradiómetro también permite medir la degradación de los dispositivos con el paso del tiempo.

En los siguientes capítulos se explica detalladamente el proceso de fabricación y caracterización de las muestras. Así como los materiales, métodos empleados y las conclusiones a las que se han llegado después de realizar este proyecto fin de carrera.

Capítulo 3

3. Materiales y métodos

En este capítulo se muestran y explican todas las etapas de fabricación y caracterización empleadas para el completo desarrollo de todos los dispositivos orgánicos electroluminiscentes realizados para este proyecto. Asimismo, se describen los equipos utilizados para las tareas de fabricación y caracterización.

3.1. Equipo experimental de fabricación

La primera parte de la fabricación de los dispositivos se ha llevado a cabo en la sala limpia del laboratorio de Cristales Líquidos de la Universidad Politécnica de Madrid. La segunda parte, en el Laboratorio de Diseño de Circuitos Digitales y Tecnología Electrónica (LabTel) de la Universidad Rey Juan Carlos, situado en las instalaciones del Centro de Apoyo Tecnológico (CAT) en Móstoles.

Se ha realizado una parte de la fabricación el la Universidad Politécnica de Madrid debido a que en el LabTel no se dispone todavía del equipo necesario para realizar el proceso de fotolitografía.

A continuación se detallan los equipos de trabajo utilizados para el proceso de fabricación de los dispositivos.

3.1.1. Módulo de limpieza por ultrasonidos

Este equipo se utiliza para la limpieza de los sustratos. Está compuesto por tres depósitos de ultrasonidos con una capacidad de 6 litros cada uno. Uno de estos

depósitos contiene agua y jabón, otro contiene acetona y el último de ellos contiene isopropanol. Cada sustrato deberá pasar por los 3 depósitos en este orden.

Los depósitos están conectados a un motor que genera ondas de ultrasonidos de 40KHz, lo cual genera burbujas microscópicas que limpian minuciosamente de impurezas externas a nivel microscópico las muestras introducidas.

Es posible configurar tanto el tiempo de exposición de las muestras como la temperatura de la cubeta mediante botones dispuestos en el mismo módulo de limpieza.

Figura 3.1 Módulo de limpieza por ultrasonidos de la UPM.

3.1.2. Sistema de depósito de capas delgadas por centrifugado (Spin Coating)

Este sistema se utiliza para depositar una capa fina o película de polímero. El material utilizado debe estar en estado de disolución, para lo cual habrá que realizar previamente las disoluciones del material en el disolvente adecuado a la concentración que se considere oportuna en función del espesor que se desee conseguir. El *spinner* gira al régimen de r.p.m que se le indique (en este caso entre 4000 y 6000 r.p.m) y distribuye mediante fuerza centrífuga una capa uniforme sobre toda la superficie de la muestra.

Antes de comenzar a girar, el *spinner* mediante un sistema de vacío succiona la muestra a su base al pulsar un interruptor *ON/OFF* para que de esta manera permanezca fija la muestra durante el girado.

En este sistema se pueden configurar los siguientes parámetros:

- **Velocidad angular de giro**, medida en r.p.m.
- **Tiempo de giro**: el sistema mantendrá la velocidad de giro indicada hasta la finalización del tiempo establecido, tras el cual dejará de girar. El sistema se activa mediante un pedal.
- **Pendiente de flanco o tiempo de transición**: es el tiempo que se quiere que tarde el *spinner* desde que es activado hasta que alcanza la velocidad angular de giro permanente así como el paso para realizar dicho avance hasta llegar a la velocidad de giro constante.

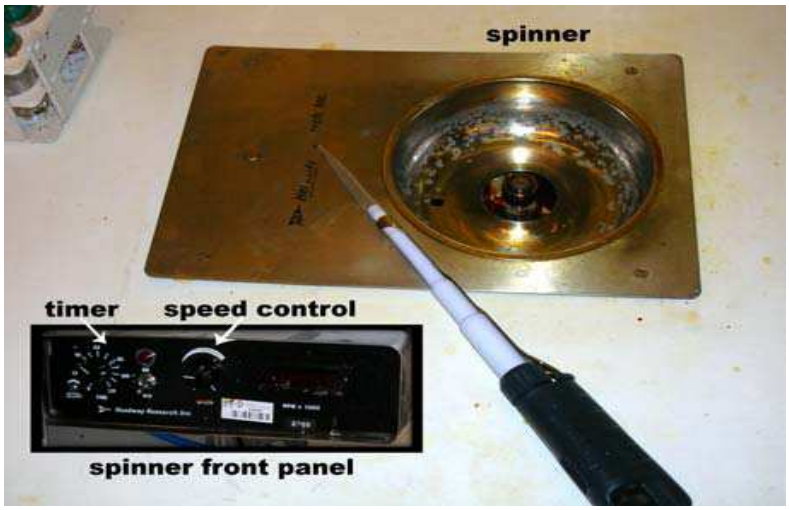

Figura 3.2 Spinner

3.1.3. Lámpara UV y máscara de alineamiento

Este equipo se utiliza en el proceso de fotolitografía de las muestras. Consta de cuatro módulos: fuente de luz ultravioleta, temporizador, controlador de intensidad de luz y

superficie de alineamiento de máscara y sustrato, éstos se pueden observar claramente en la Figura 3.3.

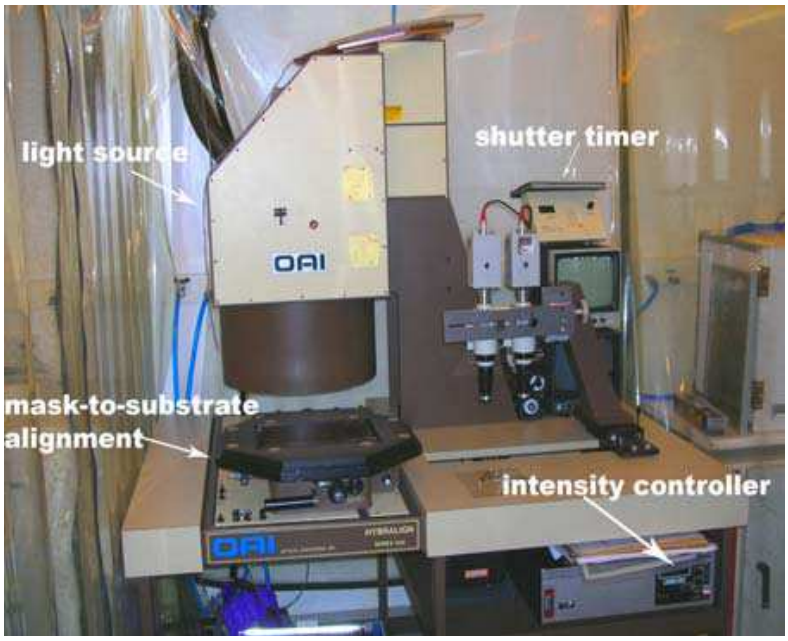

Figura 3.3 Lámpara UV y máscara de alineamiento

La muestra se alinea con la máscara en la superficie de alineamiento y posteriormente se introduce en la lámpara ultravioleta durante el tiempo establecido para la correcta realización de la fotolitografía.

Mediante la máscara se protege de la radiación ultravioleta a la superficie que se encuentre debajo de la zona sombreada.

La consola que sujeta el sistema de alineamiento está conectada a una bomba de vacío, de tal manera que la muestra queda fijada en todo el proceso de fotolitografía. De esta manera se obtiene mucha más precisión, algo realmente importante en esta etapa del proceso.

El controlador de intensidad permite llegar a una potencia de 450 W y el temporizador permite seleccionar un tiempo de exposición comprendido entre 1 y 999segundos.

3.1.4. Caja de atmósfera inerte (glove-box)

Se trata de un equipo de 2x1x1 m^3 cuya atmósfera es de Nitrógeno (N_2). Cuenta con un sistema de purificación que mantiene una atmósfera inerte con concentraciones de H_2O y O_2 muy bajas, por debajo de 0,1 ppm.

Este equipo dispone de un display táctil externo que muestra el estado actual de las concentraciones de H_2O y O_2 del interior de la caja de atmósfera inerte. Es importante controlar que las concentraciones de agua y oxígeno no superen 0,2-0,3 p.p.m. Aún así, a veces es inevitable superar estos márgenes, sobre todo en el proceso de depósito por centrifugado. Este display táctil externo avisa en caso de producirse alguna situación anómala.

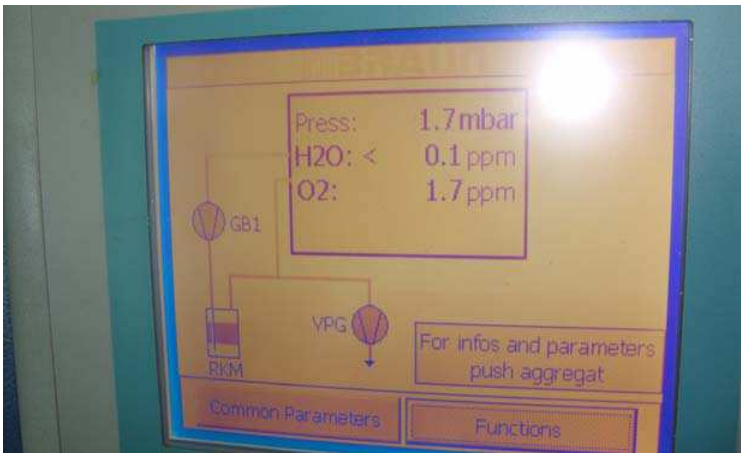

Figura 3.4 Display táctil externo de la caja de atmósfera inerte

En la caja de atmósfera inerte se realizan los procesos de deposición y secado de las capas orgánicas, así como la evaporación del cátodo, por lo que este módulo es el más importante en la fabricación de dispositivos. En el interior de dicha caja se dispone de todo el material necesario para la realización de estos procesos:

- Sistema de *spin coating.*
- Evaporadora de efecto Joule.

- Horno de curado.

Además de estos equipos, la caja de atmósfera inerte dispone de un módulo de acceso llamado antecámara mediante el cual se pueden introducir en la caja todos los elementos necesarios, tales como pipetas, disolventes, guantes de látex, filtros, muestras, etc. En concreto la caja de atmósfera inerte utilizada para este proyecto dispone de 3 módulos de acceso para poder introducir material, dos módulos pequeños y uno de mayor tamaño. En la Figura 3.5 se muestra uno de los módulos de acceso de menor tamaño.

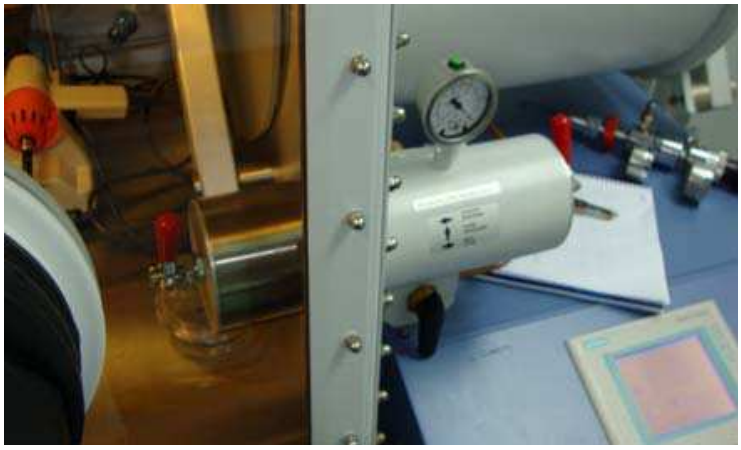

Figura 3.5 Módulo de acceso a la caja de atmósfera inerte

Uno de los procesos críticos es el de introducción de material u objetos desde el exterior al interior de la caja dado que la atmósfera interna es de nitrógeno y no se debe permitir la entrada de atmósfera externa para evitar la penetración de moléculas de oxígeno y/o vapor de agua que degradarían el dispositivo orgánico.

La metodología a seguir para la correcta introducción de un objeto a la caja es el siguiente:

- Se abre la tapa externa del módulo de acceso a la caja, se introduce el objeto en el módulo de acceso y se cierra la tapa.
- Se evacua la atmósfera del módulo de acceso.
- Se rellena el módulo de acceso con nitrógeno proveniente de una botella externa.

- Se abre la tapa interna del módulo de acceso y se extrae el objeto.
- Por último, se cierra la tapa interna del módulo de acceso.

Para la extracción de objetos desde el interior al exterior únicamente es necesario cerciorarse de que la tapa interna esté bien cerrada antes de extraer el objeto mediante la apertura de la tapa externa del túnel de acceso.

La Figura 3.6 muestra una vista general de la caja de atmósfera inerte. Para poder trabajar en su interior se deben introducir los brazos en los guantes.

Figura 3.6 Caja de atmósfera inerte

3.1.5. Evaporadora

Este equipo está formado por una cámara de acero inoxidable conectada a dos bombas de vacío. Se usará para la evaporación de los materiales que conforman el cátodo del dispositivo. La evaporación del metal se origina por efecto de Joule. Unas pequeñas cestas fijadas a los electrodos de la cámara contienen el material a evaporar, para este proyecto aluminio (Al) y Bario (Ba).

La evaporadora incorpora un módulo de control mediante el cual se puede controlar el grosor de la capa de Al que será evaporado sobre la muestra.

La evaporadora puede alcanzar un valor mínimo de presión de aproximadamente 10^{-7} Torr. En la Figura 3.7 se observa el display que informa de las condiciones de vacío en el interior de la bomba.

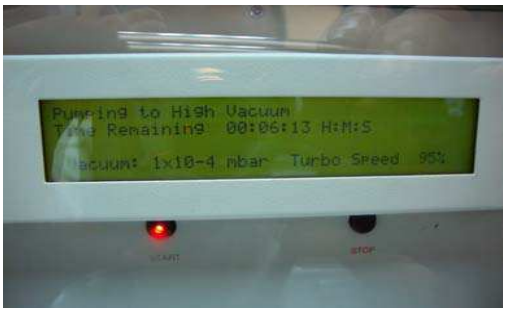

Figura 3.7 Display de control de la evaporadora

El proceso para evaporar una muestra es el siguiente: se introduce la muestra por la parte inferior de la cámara y tras haber alcanzado el vacío necesario (del orden de 10^{-5} Torr), se procede a evaporar el metal, que quedará adherido a la superficie de la muestra que no esté cubierta. Para evitar la evaporación del metal en la parte donde se realizarán los contactos del ánodo se utilizan unos marcos de metal que preservan dichas zonas.

Tal y como se puede apreciar en la Figura 3.8., la evaporadora instalada en el CAT se encuentra dentro de la caja de atmósfera inerte con el fin de que la capa orgánica no esté en contacto con la atmósfera de oxígeno y vapor de agua hasta que no finalice el proceso de evaporación y encapsulado de las muestras.

Figura 3.8 Evaporadora

3.2. Equipo experimental de caracterización

La caracterización eléctrica de los dispositivos se ha realizado en el despacho 146 del Departamento de Tecnología Electrónica de la Universidad Rey Juan Carlos mientras que la caracterización óptica se ha llevado a cabo en el laboratorio de Diseño de Circuitos Digitales y Tecnología Electrónica (LabTel) de la Universidad Rey Juan Carlos, situado en las instalaciones del Centro de Apoyo Tecnológico (CAT) en Móstoles.

3.2.1. Caracterización eléctrica: analizador de parámetros de semiconductor.

Para realizar la caracterización eléctrica de los dispositivos se utiliza un analizador de parámetros de semiconductor. Este equipo sirve para medir la característica I-V de los dispositivos tanto en régimen de continua como en pulsado.

El sistema posee un generador de pulsos para poder alimentar el dispositivo a medir.

El equipo es controlado mediante un software (Metricstech) específicamente diseñado para la medición de parámetros de semiconductor. Este software permite configurar el tipo de dispositivo a medir (diodo, transistor, etc.) así como decidir principalmente las características y tipo de señal de excitación del dispositivo (DC o tren de pulsos) y tipo de medida que se quiere realizar (barrido I/V o muestreo en el caso de DC en el dominio del tiempo).

El rango dinámico de voltaje del analizador es de ±40 V con una resolución de 40 μV. Posee una impedancia de entrada de $10^{13}\,\Omega$ y una impedancia de salida de 0,3Ω.

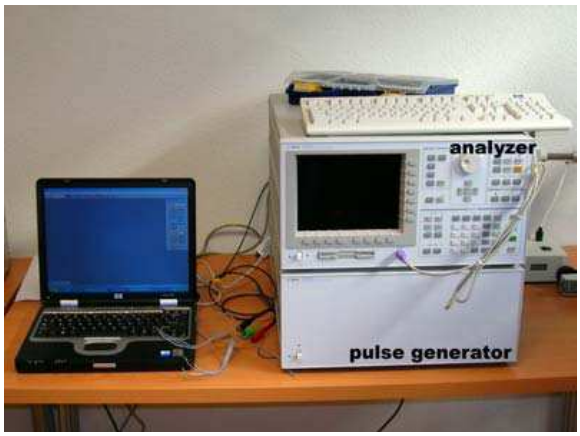

Figura 3.9 Analizador de parámetros de semiconductor

3.2.2. Caracterización óptica: espectrorradiómetro

El espectrorradiómetro se utiliza para realizar las medidas de luminancia y cromaticidad de los dispositivos fabricados.

El modelo de espectrorradiómetro utilizado es *Konica Minolta CS-2000*. Este sistema incorpora un fotodiodo capaz de medir longitudes de onda en un rango desde los 380nm hasta los 780 nm en intervalos de 1 nm. También este sistema es capaz de distinguir valores de luminancia inferiores a 0.003 cd/m^2 .

El espectrorradiómetro devuelve los datos de cada medición mediante una interfaz software asociada, *CS-S10w*. Tiene capacidad para medir espectros de emisión, luminancia, radiancia y coordenadas CIE.

Figura 3.10 Espectrorradiómetro

3.3. Proceso de fabricación de matrices de diodos

Cada matriz de diodos está formada por ocho diodos de dos áreas diferentes.

El procedimiento de fabricación de un OLED polimérico es completamente distinto al de un OLED molecular. Mientras que en el primero la deposición de las capas orgánicas se realiza mediante la técnica de *spin coating*, en el segundo se realiza por sublimación en alto vacío.

La ventaja de la técnica de *spin coating* radica en su facilidad en su facilidad de uso. Basta con fijar la muestra al *spinner*, depositar el polímero o capa activa en disolución con una pipeta y activarlo para que empiece a girar. De esta forma se distribuye la capa de forma uniforme por toda la muestra mediante centrifugado.

La ventaja de la técnica por sublimación radica en el control que se tiene sobre el grosor de la capa que se deposita así como la uniformidad de la misma, aunque el coste de producción es mucho mayor que en la primera.

Mediante fotolitografía se define la geometría del dispositivo. Gracias a la máscara de sombra, esta técnica permite diseñar y construir un alto número de pequeños diodos cada uno con una pista de conducción (ánodo). En este proyecto, dichas pistas estarán formadas por un conductor transparente muy utilizado en microelectrónica, óxido de estaño Indio (ITO).

Todo el proceso se realiza en sala limpia y adicionalmente las dos últimas fases de este proceso de fabricación se realizan dentro de una caja de atmósfera de nitrógeno para evitar la degradación de las capas orgánicas, muy sensibles tanto a la presencia de oxígeno como de vapor de agua. Cualquier mínima impureza insertada en cualquier etapa puede dar al traste con el proceso entero de fabricación e impedir el correcto funcionamiento del dispositivo.

La Figura 3.11 muestra de forma general todo el proceso de fabricación de estos dispositivos.

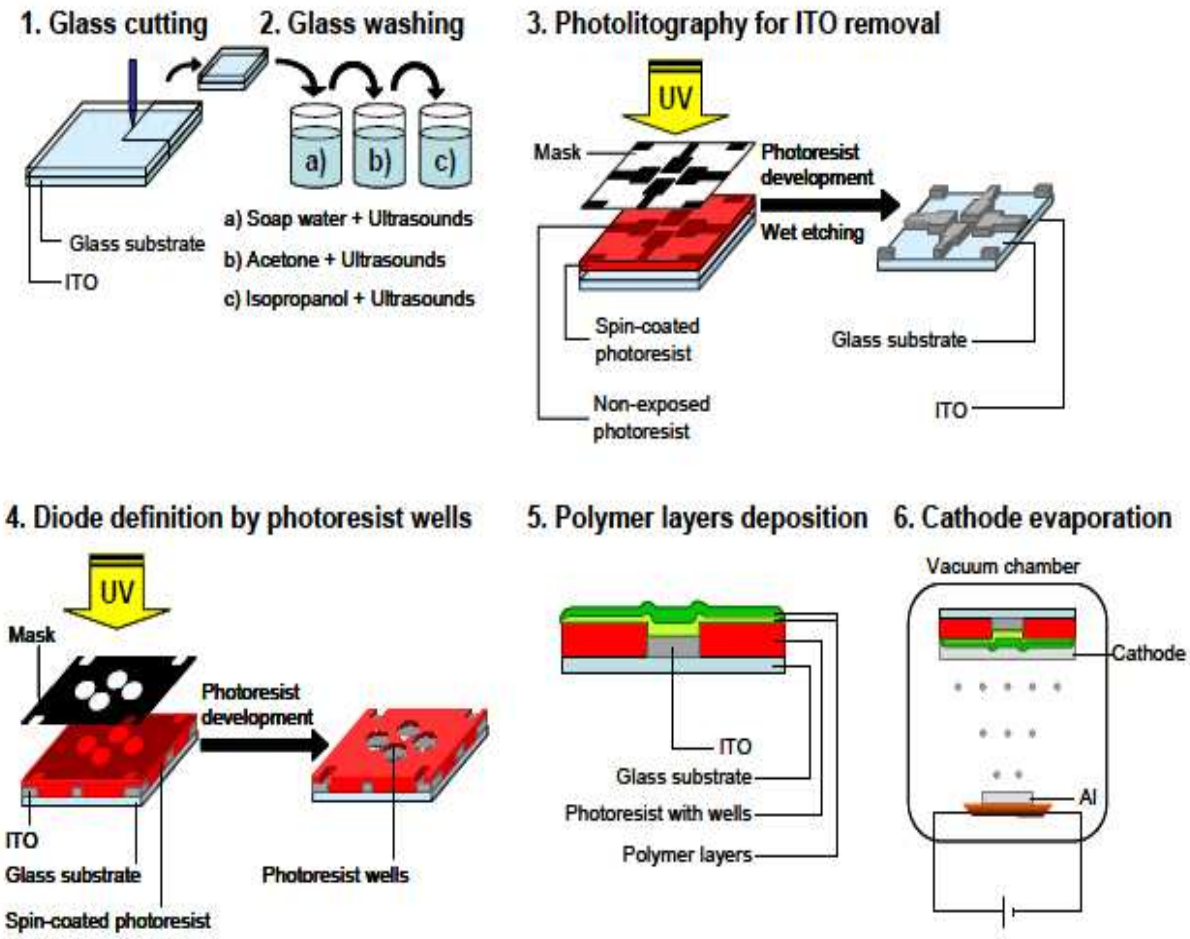

Figura 3.11Proceso de fabricación

El sustrato empleado para este proyecto está inicialmente recubierto de una capa de ITO de 100 nm de espesor aproximadamente.

Se cortan las muestras con unas dimensiones aproximadas de 25x30 mm^2 cada una.

La Tabla 3.1 resume cada paso del proceso de fabricación y su influencia en la calidad del dispositivo final.

Proceso de fabricación	**Importancia en la calidad final del dispositivo**
Cortado y lavado del sustrato	Evitar impurezas.
Fotolitografía para el diseño del ánodo	Evitar cortocircuitos entre diodos adyacentes
Definición de pozos	Evitar fugas de corriente
Deposición de capas orgánicas	Homogeneidad
Evaporación del cátodo	Adherencia del cátodo
Encapsulado	Evitar humedad y oxígeno dentro de la muestra. Alarga la vida del dispositivo Minimiza la degradación del mismo

Tabla 3.1 Etapas del proceso de fabricación y su importancia en la calidad del dispositivo final

Una vez se tengan las muestras cortadas se procede al lavado de las mismas. Para ello, son introducidas sucesivamente en tres cubetas con ultrasonidos de 40Khz de frecuencia.

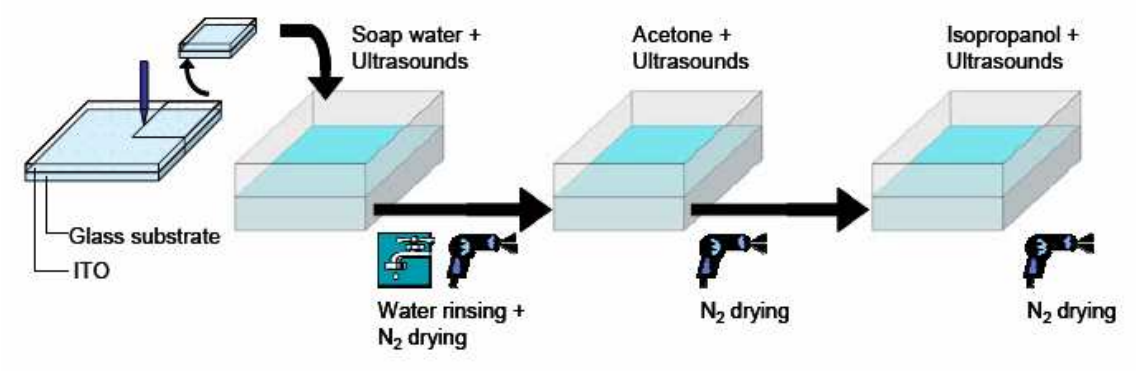

Figura 3.12 Esquema completo del lavado del sustrato

En primer lugar, se introducen las muestras en una cubeta con agua y jabón durante un periodo aproximado de 20 minutos. Tras este tiempo se procede a la retirada de las muestras y se sumergen en agua destilada con el fin de eliminar posibles restos de jabón en las mismas. Posteriormente se secan las muestras con una pistola de nitrógeno.

Figura 3.13 Pistola de nitrógeno

A continuación, se introducen las muestras en una segunda cubeta con acetona durante 20 minutos aproximadamente. Después de este tiempo se procede al secado de las mismas con la pistola de nitrógeno.
Por último, se introducen las muestras en una tercera cubeta con isopropanol, durante un tiempo aproximado de 20 minutos. Pasado este tiempo se procede al secado de las mismas mediante la pistola de nitrógeno.

A continuación se describe cada etapa del proceso de fabricación.

3.3.1. Fotolitografía para el diseño del ánodo

El objetivo de esta fase de fabricación es definir el ánodo de ITO mediante fotolitografía.

La Figura 3.14 muestra la máscara empleada en el proceso de fotolitografía.

Figura 3.14Máscara para definir el ánodo de ITO

Los cuatro rectángulos de las esquinas de la máscara, serán empleados para soldar los contactos de aluminio.

Definir el ánodo de ITO significa eliminar el ITO que no pertenezca a la parte oscura de la máscara utilizada.

Se deposita mediante una pipeta con un filtro de partículas de 0,45µm fotorresina (*Microposit S1818*) de modo uniforme sobre cada muestra y se acciona el *spinner* durante un tiempo total de 30 segundos. Durante los 10 primeros segundos se aumenta la velocidad de giro de forma gradual para al final de ese tramo alcanzar un régimen de giro constante de 4500 r.p.m. aproximadamente.

Una vez terminado el spinner, se colocan las muestras en el horno de curado durante 30 minutos a una temperatura de 90ºC.

Posteriormente, se utiliza la máscara y la lámpara de UV para insolar la fotorresina que no pertenece al dibujo de la máscara. Para ello, se coloca la máscara sobre la muestra y se introduce en la lámpara de UV a una potencia de 450W durante 30 segundos.

Después se procede a retirar la fotorresina insolada con la lámpara (la que no ha sido protegida por la máscara) mediante inmersión de la muestra en una cubeta con un revelador de fotorresina (*Microposit Developer Concentrate*) durante unos 20 o 30 segundos hasta que se compruebe visualmente que la fotorresina se ha desprendido de la muestra.

La Figura 3.15 resume el proceso completo de fotolitografía.

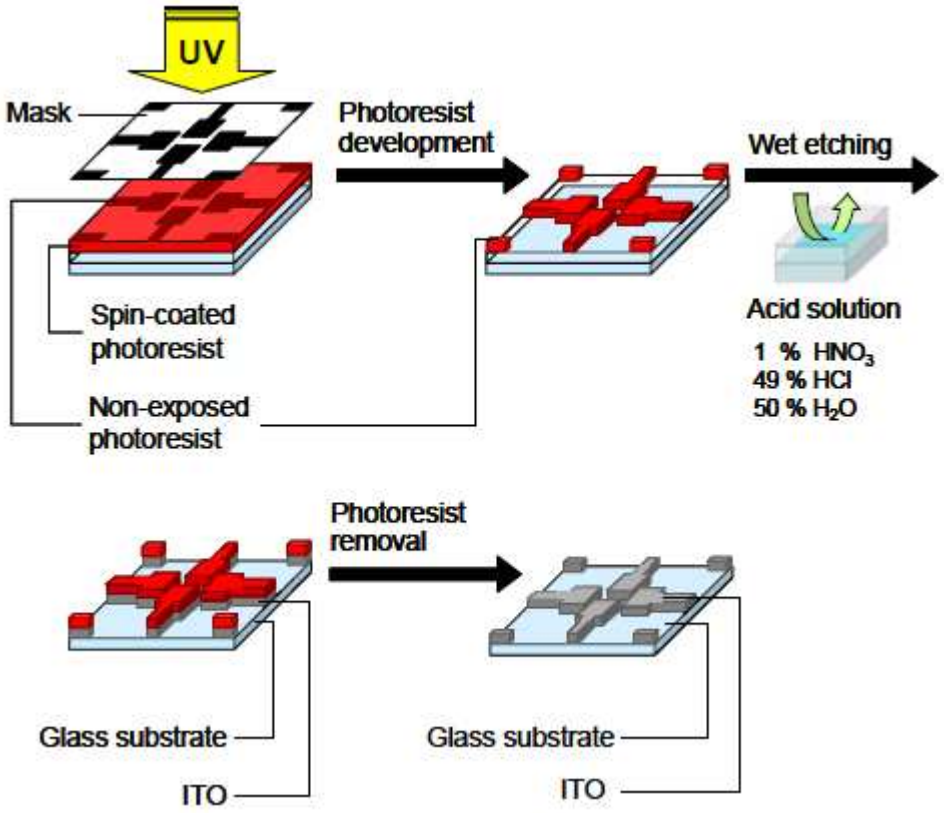

Figura 3.15 Proceso de fotolitografía para definir el ánodo de ITO

A continuación, se introduce la muestra en agua destilada para limpiar posibles restos y se procede al secado de la misma en el horno durante 30 minutos a una temperatura entre 100 y 110ºC. Tras esto, se consigue tener una muestra cubierta entera con ITO y con fotorresina sobre el ITO únicamente en la parte del dibujo de la máscara.

Dado que el objetivo es que finalmente exista ITO únicamente en la parte del dibujo de la máscara, el siguiente paso es eliminar el ITO del resto de la muestra y también la fotorresina que queda sobre el ITO que se quiere mantener. El ataque del ITO se realiza mediante ataque químico con un ácido formado por H_2O (agua) 50%, HCI (ácido clorhídrico) 49% y HNO_3 (ácido nítrico) 1%.

Este ataque se lleva a cabo a una temperatura de 65ºC durante un tiempo aproximado de 25 segundos. La elección de este tiempo de exposición al ácido es un factor crítico ya que un tiempo de exposición menor del óptimo implica que no se elimine completamente el ITO que no pertence al ánodo (ITO sobrante), mientras que un tiempo de exposición mayor al óptimo, implica que además de eliminarse el ITO sobrante, también podrá verse afectada la zona del dibujo de la máscara (sobre ataque).

Tras el ataque ácido, se sumergen las muestras en un disolvente de fotorresina (*Microposit Remover 1165*) para eliminar la fotorresina restante y después en agua destilada para eliminar restos de dicho disolvente.

Es importante comprobar con un polímetro que efectivamente, tras el ataque ácido, la zona dibujada conduce y el resto de la muestra es aislante.

3.3.2. Definición de pozos

El objetivo de esta fase de fabricación es definir la geometría de los diodos. Para ello, es necesaria otra máscara, mostrada en la Figura 3.16.

Esta máscara sólo permite el paso de la luz UV en las áreas blancas, que han de coincidir con los cuadrados de ITO. Este alineamiento de la máscara es crítico para definir correctamente la geometría del OLED.

Figura 3.16 Máscara de la geometría de los diodos

En la Figura 3.17 se muestran los pasos seguidos para la definición de la geometría de los diodos.

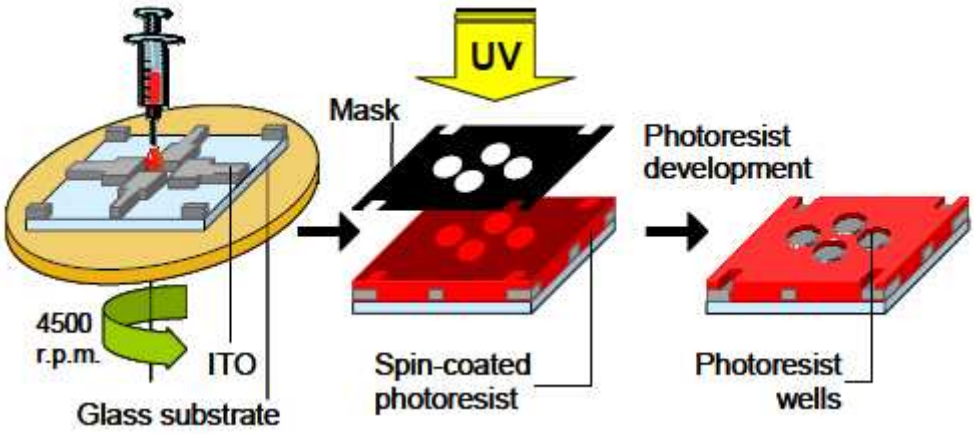

Figura 3.17 Proceso para la definición de la geometría de los diodos

Todos los pasos intermedios de este proceso son similares a los descritos en la sección anterior (definición del ánodo). En este caso, la fotorresina se diluye al 50% por lo que la exposición de la muestra a la lámpara UV es de tan sólo 10 segundos. Un tiempo de exposición mayor puede afectar al área que no se quiere exponer a la luz ultravioleta.

Posteriormente, la muestra se introduce en el horno a 125ºC durante 30 minutos para endurecer la fotorresina.

Después de este proceso, todos los diodos están aislados de sus diodos vecinos mediante paredes de fotorresina.
La Figura 3.18 muestra los pozos de fotorresina alineados con los pads de ITO.

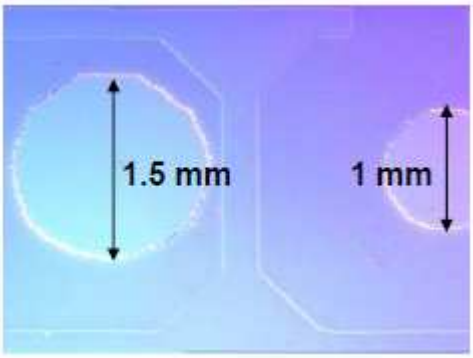

Figura 3.18 Pozos de fotorresina con dos diámetros diferentes

3.3.3. Deposición de capas orgánicas

En esta etapa de fabricación se realiza la deposición de las capas activa y de inyección de portadores sobre cada muestra. Antes de comenzar este proceso, se vuelve a lavar las muestras consecutivamente en agua y jabón, acetona e isopropanol en cubetas de ultrasonidos; tal como se realizó en la primera etapa de fabricación detallada en la Figura 3.12.

Una vez lavadas las muestras, todo el proceso de fabricación restante se lleva a cabo en la caja de atmósfera inerte. Con el fin de mejorar el comportamiento del dispositivo, previo a la deposición de la capa activa o capa de conducción (formada por polímero) se realiza la deposición de una capa intermedia de inyección de portadores (PEDOT: PSS). El uso de esta capa intermedia tiene tres ventajas [24]:

- Aumenta la inyección de huecos, lo cual implica una mayor eficiencia del dispositivo.
- Ayuda a la conducción y suaviza la superficie de ITO.
- Reduce el riesgo de cortocircuitos.

El PEDOT: PSS es una mezcla de dos polímeros: PEDOT (Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)) y PSS (Poly(styrenesulfonate)).

El hecho de que el PEDOT: PSS tenga un aspecto de emulsión acuosa, facilitará su deposición sobre las muestras mediante *spin coating*.

Previo a la deposición del PEDOT: PSS, y con el fin de homogeneizar esta emulsión, se somete esta sustancia a un baño de ultrasonidos durante un período aproximado de 20 minutos. Después se filtra con un filtro de partículas de 0,45µm para evitar la presencia de partículas grandes en la capa y se procede a la deposición sobre cada muestra mediante una pipeta.

Figura 3.19 Filtro de partículas (izquierda) y pipeta (derecha)

Una vez la emulsión esté depositada sobre la muestra, se procede a girarla mediante el *spinner* a una velocidad angular de 6000 r.p.m durante un período aproximado de 30 segundos, resultando una capa de PEDOT: PSS de un grosor aproximado de 50nm.

El siguiente paso consiste en secar las muestras sobre una placa caliente situada dentro de la caja de atmósfera inerte a una temperatura de aproximadamente 120ºC durante un período de 30 minutos.

Cabe reseñar que se ha elegido dicha velocidad angular de giro para conseguir una capa aproximada de unos 50 nm. Reducciones o aumentos en la velocidad de giro en 2000 r.p.m. provocarán un aumento o reducción del grosor de la capa en un valor aproximado del 10% del valor actual. Además, a velocidades bajas (menor de 4000 r.p.m.) no se obtiene una distribución homogénea sobre la superficie del dispositivo. Con 50nm de grosor de capa se obtiene buenos resultados de conductividad.

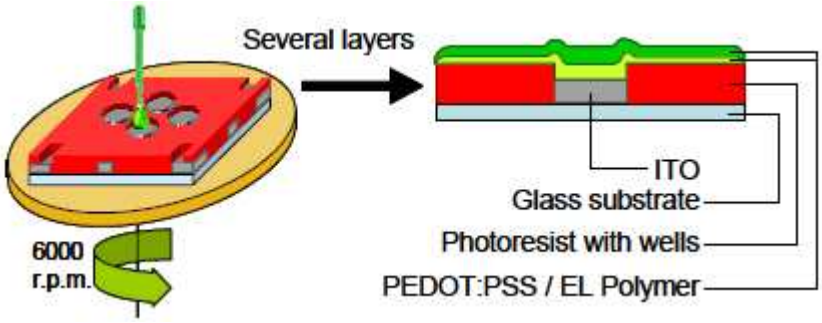

Figura 3.20 Deposición de PEDOT: PSS y capa activa mediante *spin coating*

En cuanto al polímero, se diluye con un disolvente orgánico, se calienta y se somete a ultrasonidos hasta que la disolución presente un aspecto homogéneo y casi transparente.

El polímero utilizado es PFO (Poly(9,9-dioctylfluorene)), que presenta un pico de emisión en 420 nm que se corresponde con el color azul. Se utiliza como disolvente orgánico Tolueno o Tetrahidrofurano (THF) en diferentes disoluciones aproximadas entre el 1% en peso.

Se somete a la disolución a un campo de ultrasonidos durante un período aproximado de 30 minutos para conseguir una buena homogenización de la misma, al igual que se hizo con el PEDOT: PSS. Tras este paso, se filtra la disolución usando el filtro de partículas del mismo modo que en el caso anterior (0,45µm) y se deposita sobre la capa de PEDOT: PSS. Se activa el spinner a 6000 r.p.m. durante 30 segundos para la correcta deposición de la capa sobre las muestras.

Inmediatamente después, se procede al secado de las muestras en una placa caliente durante un tiempo aproximado de 30 minutos.

3.3.4. Evaporación del cátodo

En esta etapa de fabricación se procede a la evaporación del cátodo común de los dispositivos. Con el fin de reducir la tensión umbral de los diodos se ha utilizado un cátodo formado por una capa de Bario (de unos pocos nm) y otra de Aluminio (de unos 100nm).

Este proceso se lleva a cabo en la evaporadora interna a la caja de atmósfera inerte situada en el CAT (Centro de Apoyo Tecnológico) de la Universidad Rey Juan Carlos.

Se introducen las muestras en la parte inferior de la cámara de vacío. El Ba y el Al se colocan sobre dos barquillas de tungsteno que a su vez están conectadas sobre los electrodos. El paso de corriente hace que ambos metales se evaporen por efecto Joule y

se depositen por toda la cámara. Se utiliza una máscara para definir el dibujo del cátodo sobre la muestra.

Desde que la evaporadora se pone en funcionamiento, tarda unas horas en alcanzar el vacío necesario para proceder a una buena evaporación del metal sobre las muestras, es decir, una buena unión o adherencia entre el cátodo (Ba-Al) y la capa activa (polímero). Para que se produzca esta adherencia en condiciones óptimas la evaporadora tiene que haber conseguido un nivel de vacío de aproximadamente 10^{-6} Torr. Un display informa en todo momento de la evolución de los parámetros de la evaporadora.

El valor de corriente que circula por el interior de la evaporadora se va aumentando poco a poco hasta un valor de 8 A para el Bario y 12 A para el Aluminio (El Ba tiene un punto de fusión menor). Esta corriente aumenta la temperatura del metal hasta llevarlo a su punto de sublimación para poder adherirse a las muestras que hay en la cámara de la evaporadora. Es lo que se llama evaporación por efecto Joule.

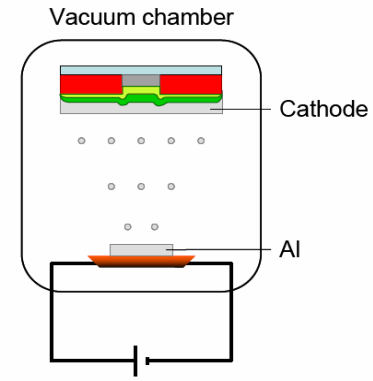

Figura 3.21 Esquema de funcionamiento de la evaporadora

3.3.5. Encapsulado

La fase de encapsulado se realiza para evitar la degradación del dispositivo por contacto con oxígeno o agua [25].

Se utiliza una resina epoxy y una tapa de vidrio. La deposición de la resina epoxy debe hacerse cuidadosamente en el perímetro de la muestra para no rayar el cátodo.

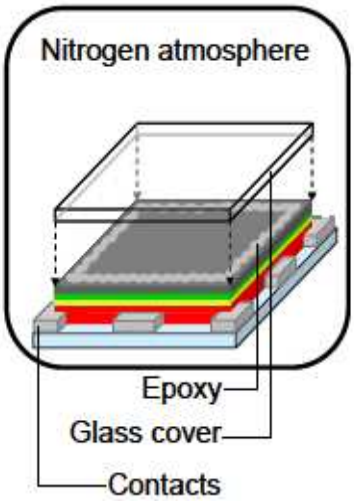

Figura 3.22 Encapsulado

Este proceso se realiza dentro de la caja de atmósfera inerte, en una atmósfera de nitrógeno. Allí permanecen los dispositivos unas cuantas horas después de ser encapsulados hasta que se seque el epoxy, aproximadamente 24 horas.

Finalmente, se realiza la soldadura de los contactos utilizando Indio con el fin de poder realizar las mediciones eléctricas y ópticas posteriores.

Posteriormente se aplica Araldit sobre los cables ya soldados con el fin de que se fijen al dispositivo de modo permanente y evitar desprendimientos del cable en las medidas.

La matriz resultante tiene un cátodo de aluminio y cada diodo tiene su propio ánodo de ITO. La Figura 3.23 y la Figura 3.24 muestran el resultado final del dispositivo.

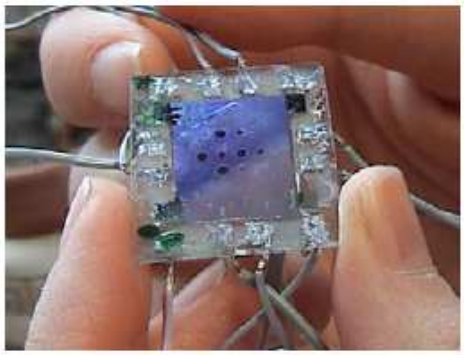

Figura 3.23 Dispositivo final

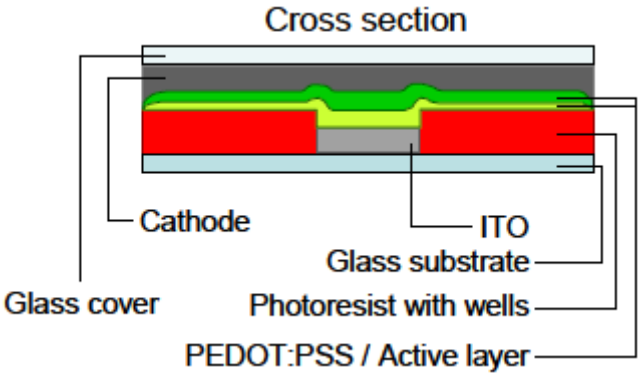

Figura 3.24 Corte transversal del dispositivo final

3.4. Proceso de fabricación de displays de siete segmentos

El proceso de fabricación de displays de siete segmentos es muy parecido al proceso de fabricación de matrices de diodos explicado en el apartado anterior. En este caso, no se realiza la definición de pozos, ya que no es necesario definir diodos. Todos los demás pasos del proceso de fabricación de un display de siete segmentos son prácticamente iguales que los pasos de fabricación de matrices de diodos.

Se cortan las muestras con unas dimensiones aproximadas de 30x55 mm^2 cada una.

Una vez se tengan las muestras cortadas se procede al lavado de las mismas introduciéndolas sucesivamente en tres cubetas con ultrasonidos de 40Khz de frecuencia. Este proceso es exactamente igual al realizado en los diodos, el cual se muestra en la Figura 3.12.

A continuación se desarrolla cada etapa del proceso de fabricación.

3.4.1. Fotolitografía para el diseño del ánodo

La máscara utilizada para la fotolitografía en el caso de los displays es diferente a la utilizada para los diodos. En este caso se utiliza la máscara que define un display de siete segmentos mostrada en la Figura 3.25.

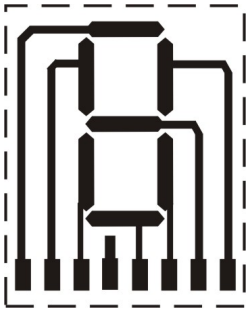

Figura 3.25 Máscara del display de siete segmentos

3.4.2. Deposición de capas orgánicas

La etapa de deposición de capas orgánicas es exactamente igual que la realizada en la fabricación de los diodos, explicada en el apartado 3.3.3.

3.4.3. Evaporación del cátodo

Esta etapa de la fabricación es exactamente igual que en el caso de los diodos, la única diferencia es la máscara utilizada para realizar la evaporación. En la Figura 3.26 se muestra la máscara utilizada para los displays.

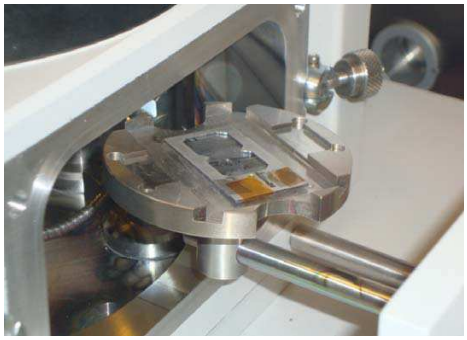

Figura 3.26 Inserción de la máscara de cátodo en la evaporador

3.4.4. Encapsulado

La etapa de encapsulado es exactamente igual que la realizada en la fabricación de diodos, explicada en el apartado 3.3.5. Aunque en este caso el tamaño de los cristales de encapsulado son de 25x30 mm^2 aproximadamente.

3.5. Proceso de caracterización

3.5.1. Caracterización eléctrica

El comportamiento eléctrico de los dispositivos fabricados, tanto de las matrices de diodos como de los displays de siete segmentos, se estudia en este proyecto mediante la medición de la característica I/V de cada diodo de cada dispositivo.

Para medir la característica I/V de cada diodo se utiliza un medidor de parámetros de semiconductores (*Agilent 4155C*) y un generador de pulsos (*Agilent 41501B*). Mediante un software instalado en el PC (*Agilent I/CV Lite*) [26] se puede realizar la configuración del tipo de medición que realiza el analizador así como la exportación de los datos. Este software permite elegir la señal de excitación, DC o tren de pulsos. Además, permite realizar barridos del tipo de DC/pulsos o I/V. Para este proyecto la señal de excitación es un tren de pulsos y el barrido es de I/V.

Mediante el generador de pulsos se excita cada diodo y mediante el analizador de parámetros se mide su I/V.

El tren de pulsos utilizado para la excitación de cada diodo posee un ciclo de trabajo del 0,5%, es decir, 0,5ms de ancho de cada pulso y un período total de 100ms. Se usa un tren de pulsos en vez de una tensión continua para poder establecer un tiempo de refresco y evitar así el sobrecalentamiento del dispositivo. De este modo, se evita la degradación del mismo así como la reducción de su tiempo de vida.

La interconexión de los elementos de medición utilizada se muestra en la Figura 3.27.

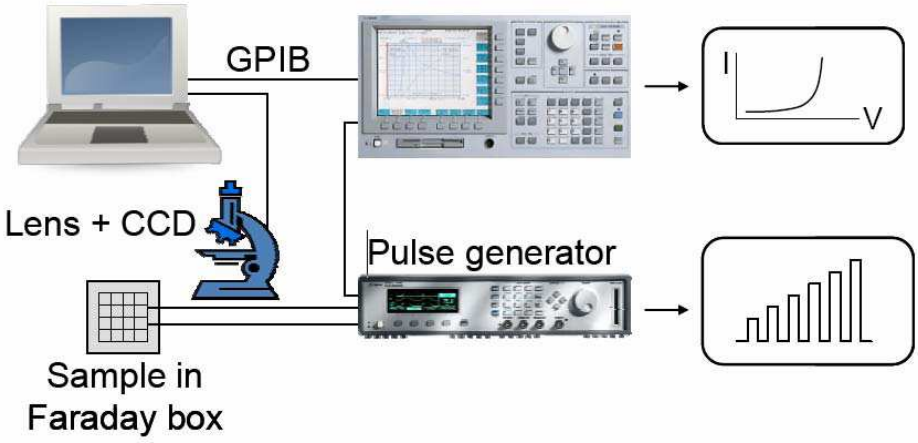

Figura 3.27 Esquema de conexión para la medida de la característica I/V

Se utiliza una caja de Faraday para aislar el dispositivo de posibles ruidos eléctricos externos.

Antes de empezar a medir se configuran los parámetros de medida. Para este proyecto se configuran de la siguiente forma:

Se inicia la medición con un barrido entre 0 y 4V con el fin de que el dispositivo se vaya calentando y se finaliza con un valor máximo de voltaje adecuado para poder visualizar con claridad la característica I/V del diodo.

Se limita la corriente máxima que circula por el diodo hasta un valor de 2mA (inicialmente esta limitada a 0,1mA y se aumenta el valor a medida que aumente el rango dinámico del barrido) con el fin de evitar la degradación eléctrica del mismo.

Se indica si se desea realizar una única medida o varias seguidas con los valores establecidos anteriormente.

Mediante el software instalado en el PC el analizador devuelve todos los valores I/V obtenidos en cada medición, los cuales pueden ser exportados mediante un fichero *.dat* para la representación gráfica de los mismos.

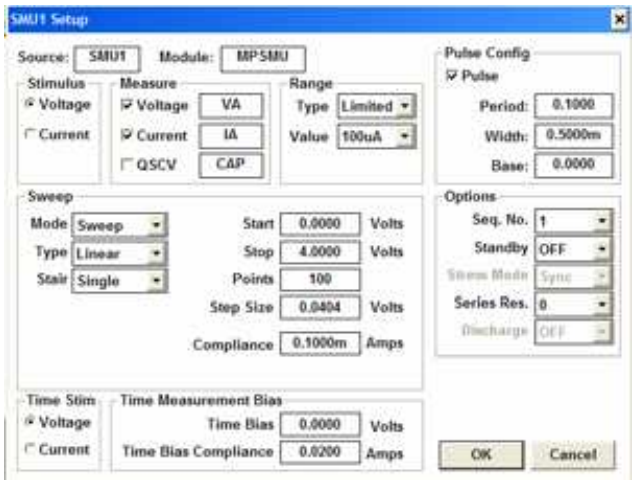

Figura 3.28 Captura de pantalla que muestra la configuración de los parámetros de medición

3.5.2. Caracterización óptica

La caracterización óptica de los dispositivos fabricados se estudia, en este proyecto mediante las medidas proporcionadas por el espectrorradiómetro.

El espectrorradiómetro utilizado es *Konica Minolta CS-2000*. El cual proporciona valores de radiancia, luminancia y coordenadas de color de los dispositivos para así poder evaluar la calidad del mismo como dispositivo electroluminiscente. Para polarizar el dispositivo se utiliza el analizador de parámetros de semiconductor descrito anteriormente.

La medición se realiza cubriendo los dispositivos con una caja negra para garantizar que la luz medida por el espectrorradiómetro proviene únicamente del diodo.

El espectrorradiómetro se controla mediante un software instalado en el PC (*CS-S10w*). Mediante el cual, se indica el modelo del espectrorradiómetro que realiza las medidas, así como el número de medidas y los intervalos de medición de las mismas.

El software devuelve después de ese periodo todos los datos de medición por pantalla. De este modo se puede visualizar los valores de luminancia y cromaticidad asociados a cada medida, así como la degradación del dispositivo durante ese período total de tiempo.

Capítulo 4

4. Resultados

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos del proceso de fabricación y caracterización eléctrica y óptica, tanto de los dispositivos de matrices de diodos como de los displays de siete segmentos.

4.1 Diodos

Cabe destacar que se ha cumplido el objetivo principal de este proyecto. Se han fabricado diodos con las características especificadas. Se ha conseguido que en un mismo dispositivo luzcan los ocho diodos con una buena intensidad de emisión y tensiones umbrales razonables, por debajo de 8 V.

En la Figura 4.1 se observa la matriz de diodos luciendo. Se puede apreciar una buena intensidad de emisión, aunque en algunas zonas los diodos no luzcan homogéneamente.

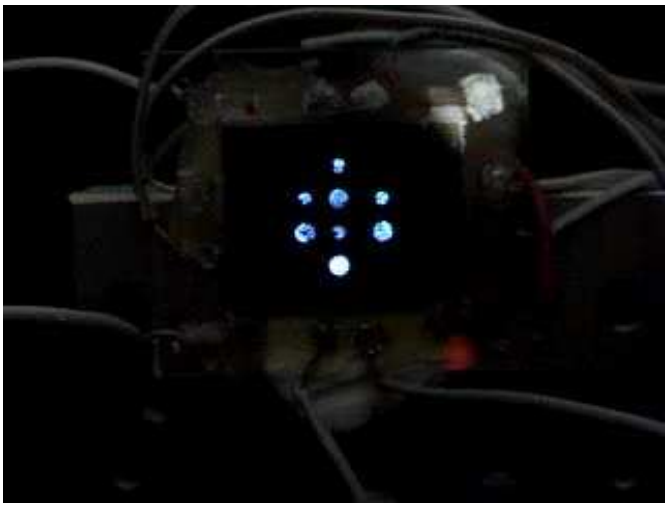

Figura 4.1 Matriz de diodos luciendo

4.1.1 Resultados eléctricos

El comportamiento eléctrico de estos dispositivos se mide mediante el estudio de las curvas I/V y J/V en el caso de querer comparar dispositivos con áreas diferentes.

Estas curvas se obtienen mediante la excitación del dispositivo con un tren de pulsos con un ciclo de trabajo del 0,5%. Se comienza aplicando una amplitud de 3V y se va incrementando poco a poco hasta el voltaje necesario en cada dispositivo. El criterio seguido para parar de incrementar el voltaje es hasta que se alcanza una corriente de 1mA o 2mA aproximadamente, ya que a corrientes mayores el dispositivo tiene muchas probabilidades de dejar de funcionar y estropearse. Normalmente a menos de 1mA de corriente los dispositivos ya empiezan a lucir correctamente.

En el caso de los diodos, antes de representar las gráficas se convierte la característica I/V a J/V dividiendo por la superficie de cada diodo medido, ya que no son de igual tamaño todos los diodos (los diodos pequeños tienen un diámetro de 1mm, mientras que los grandes tienen un diámetro de 1,5mm).

Se utiliza la nomenclatura mostrada en la Figura 4.2.

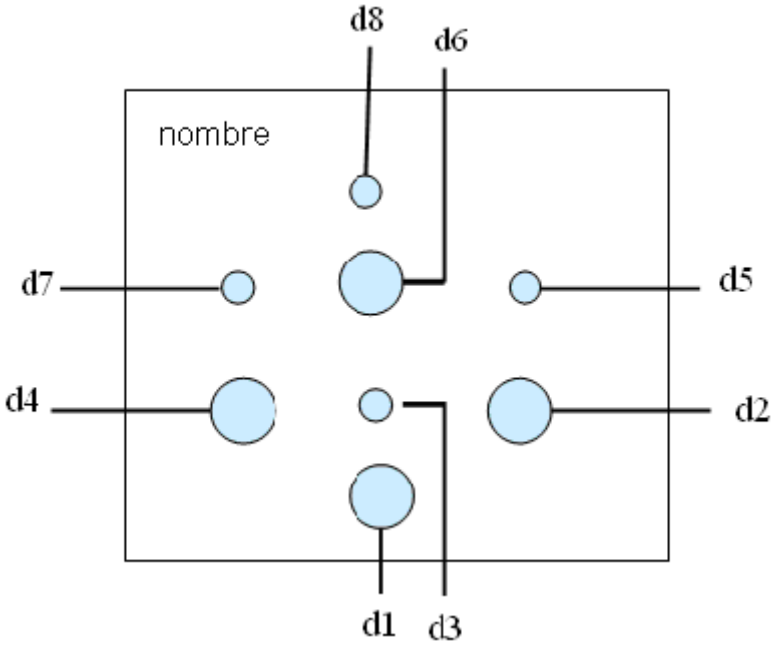

Figura 4.2 Numeración de los diodos del dispositivo visto por la cara del vidrio

A continuación se muestran los resultados eléctricos para dos dispositivos diferentes. Se han fabricado dispositivos usando como disolvente Tolueno y THF (Tetrahidrofurano), ambos a una concentración del 1%. Al realizar cada disolución, se deposita una capa de dicha disolución sobre una muestra de vidrio para medir su espesor con la ayuda de un perfilómetro. Los espesores resultantes son 30 nm para el caso del Tolueno y 70 nm para el THF. Esta diferencia tan drástica se verá reflejada en el voltaje umbral de los dispositivos.

4.1.1.1. Resultados eléctricos para la muestra de Tolueno

En la figura 4.3 se muestra la característica J/V para la muestra de Tolueno.

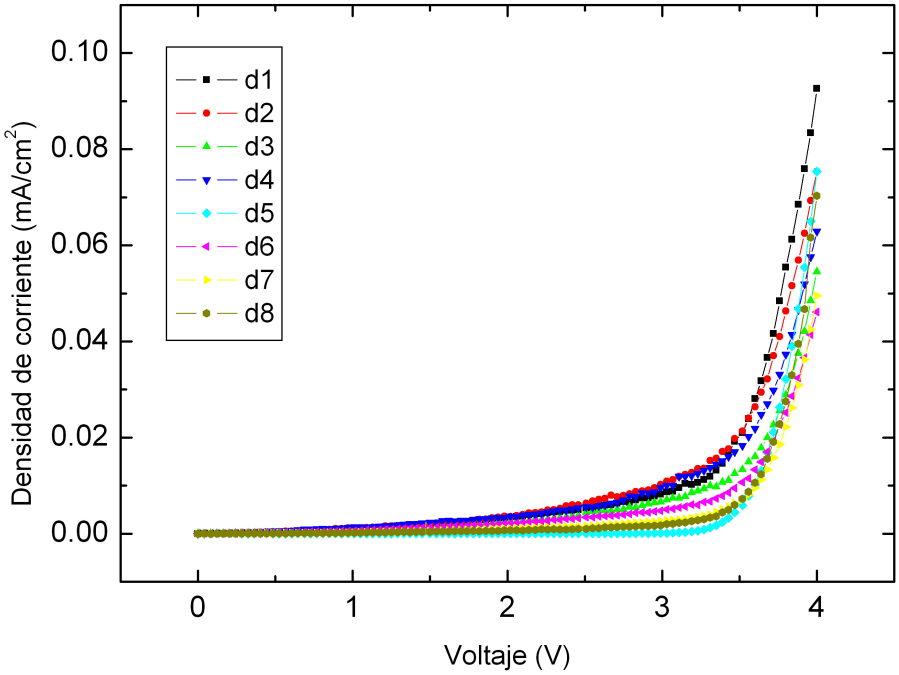

Figura 4.3 Característica J/V de los diferentes diodos de una muestra con Tolueno

Se puede apreciar, que las tensiones umbrales de todos los diodos están entre 3 y 3,5V aproximadamente. La pequeña dispersión entre las curvas de cada diodo puede ser debida a:

- Cada diodo posee una resistencia serie diferente, la cual es debida a la diferente longitud de la pista que conecta el *pad* con el diodo en sí.

- Diferentes espesores de las capas (evaporación de metales no uniforme en toda la superficie de la muestra, depósito de PEDOT y polímero no uniforme …)

4.1.1.2. Resultados eléctricos para la muestra de THF

En la figura 4.4 se muestra la característica J/V para la muestra de THF.

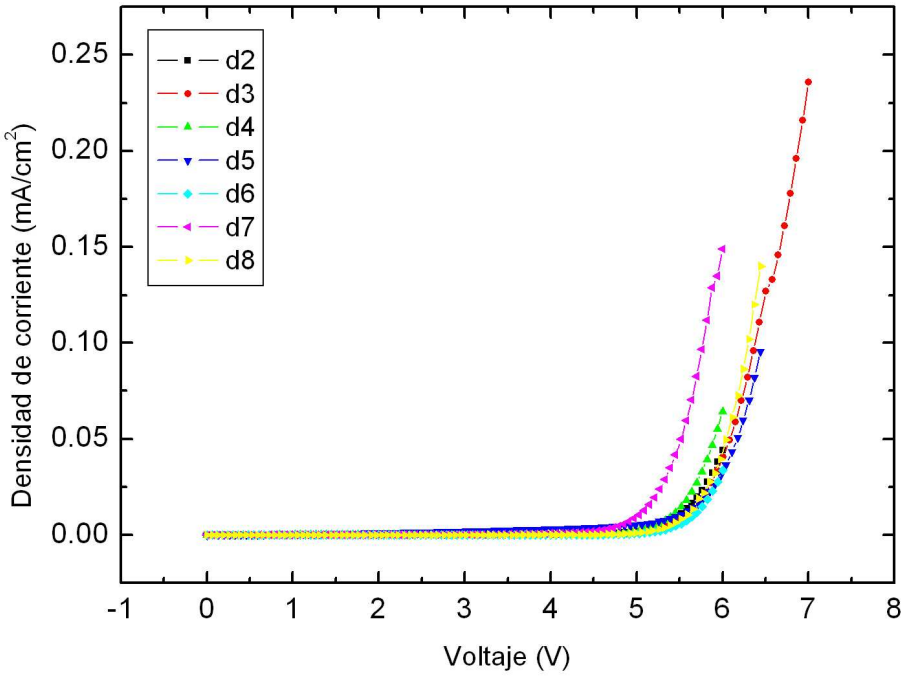

Figura 4.4 Característica J/V de los diferentes diodos de una muestra con THF

Se observa, que las tensiones umbrales de todos los diodos con THF son mayores que las tensiones umbrales de los diodos de la muestra de Tolueno. En este caso están entre 5 y 6V aproximadamente. Esta diferencia entre las tensiones umbrales de ambas muestras radica en la diferencia entre los espesores del Tolueno y del THF.

Las dispersiones entre las curvas de cada diodo pueden ser debidas a las mismas causas que en el caso de la muestra de Tolueno.

Se puede concluir que la muestra de Tolueno tiene mejores resultados eléctricos que la muestra de THF. Sin embargo, la experiencia previa indica que diodos con capas tan delgadas suelen estropearse con más facilidad.

Los valores de tensión umbral obtenidos tanto para la muestra de Tolueno como para la de THF son relativamente bajos, ya que el uso de la capa de Bario reduce considerablemente la tensión umbral.

La Figura 4.5 muestra un diagrama de bandas de energía y la mejora que supone introducir una fina capa de bario al reducir la energía necesaria para que los electrones alcancen la banda de conducción o LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*, es decir, orbital molecular desocupado de energía más baja)

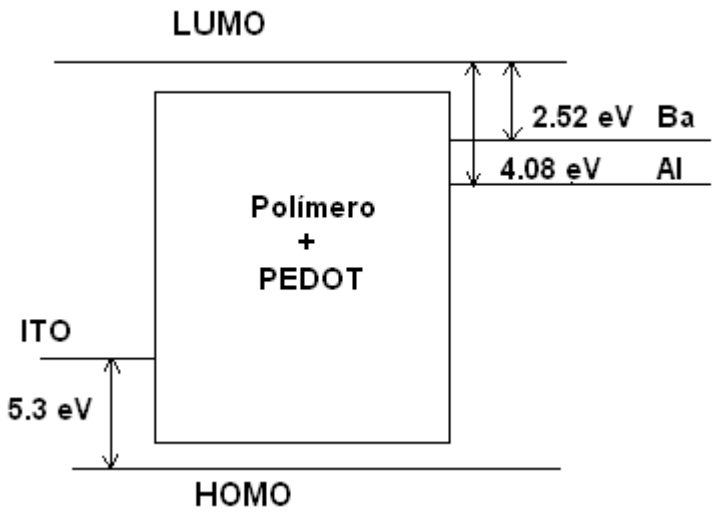

Figura 4.5 Diagrama de bandas de energía del dispositivo fabricado

4.1.2 Resultados ópticos

El software asociado al espectrorradiómetro devuelve los valores de electroluminiscencia, luminancia y coordenadas CIE (coordenadas de cromaticidad) de

los dispositivos. Se procede a la exportación de estos datos para poder representarlos y observar mejor los resultados obtenidos.

Para realizar las medidas ópticas se ha elegido de la muestra de Tolueno el diodo 5, al igual que para la muestra de THF, por ser los que mejor lucían de cada muestra.

4.1.2.1. Resultados ópticos para la muestra de Tolueno

Con el fin de observar la evolución de los parámetros ópticos de los diodos se realizan medidas temporales a una corriente constante y medidas a diferentes corrientes.

En primer lugar se muestra en la Figura 4.6 la evolución en función de la corriente del espectro de emisión. Para el caso del diodo de la muestra de Tolueno se han realizado 9 medidas.

La elección de los valores de las corrientes se ha hecho en función de los resultados de la caracterización eléctrica de cada una de las muestras.

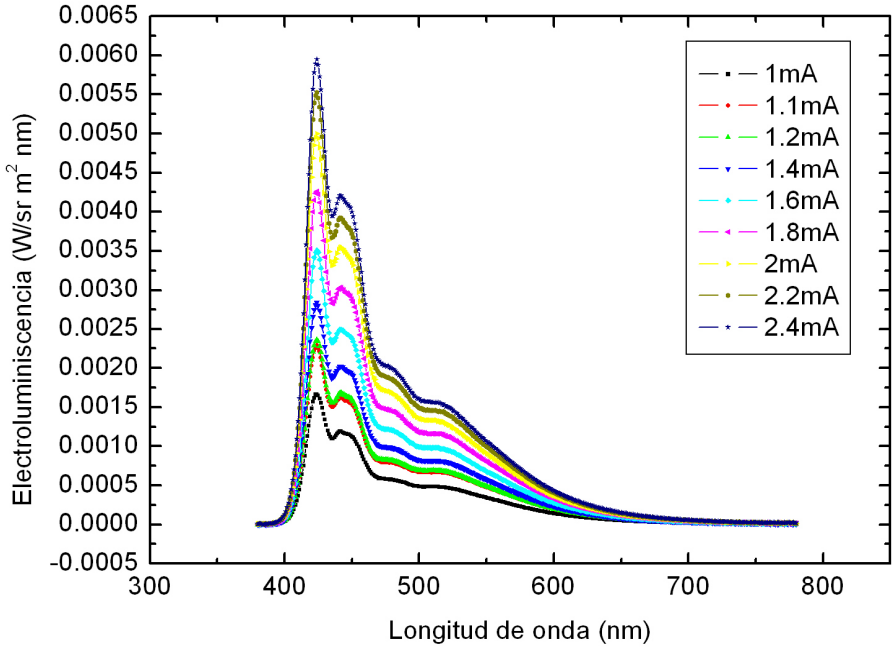

Figura 4.6 Evolución del espectro de emisión en función de la corriente para la muestra de Tolueno

Como se puede observar en la gráfica, la electroluminiscencia de los diodos aumenta a medida que aumenta la corriente. Se mantiene más o menos la misma forma del espectro para las diferentes corrientes. Esto implica que no parece haber degradación óptica apreciable con la subida de la corriente.

Asimismo se ha realizado un barrido de voltaje, regulando la corriente y la luminancia. El resultado se observa en la Figura 4.7.

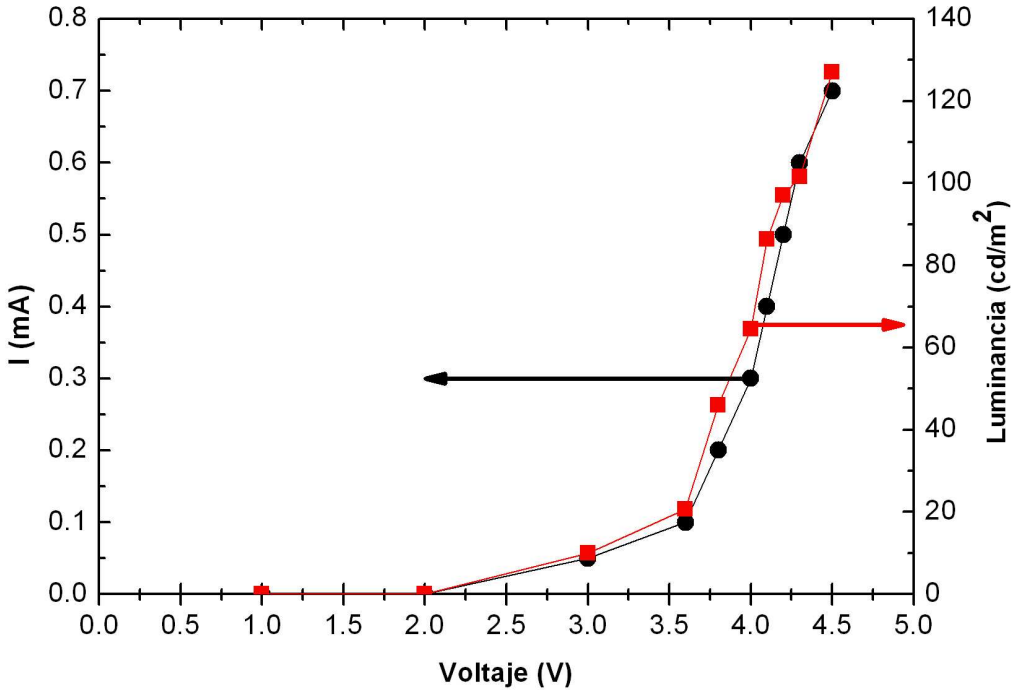

Figura 4.7 Evolución de la luminancia y corriente con respecto al voltaje para el diodo de Tolueno

Mediante los valores representados en esta gráfica se puede calcular la eficiencia del dispositivo mediante la fórmula siguiente:

$$\eta = \frac{lum\left(cd/m^2\right) \cdot Área\left(m^2\right)}{I(A)} \quad \left[cd/A\right]$$

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.1.

Luminancia (cd/m^2)	45.9	64.6	86.3	97	101.58	127.07
Eficiencia $\left[cd/A\right]$	0.18	0.169	0.163	0.152	0.133	0.143

Tabla 4.1 Valores de eficiencia para la muestra de Tolueno

En la Figura 4.8 se representa esta variación de la eficiencia en función de la luminancia de tal manera que se pueda ver de forma más clara.

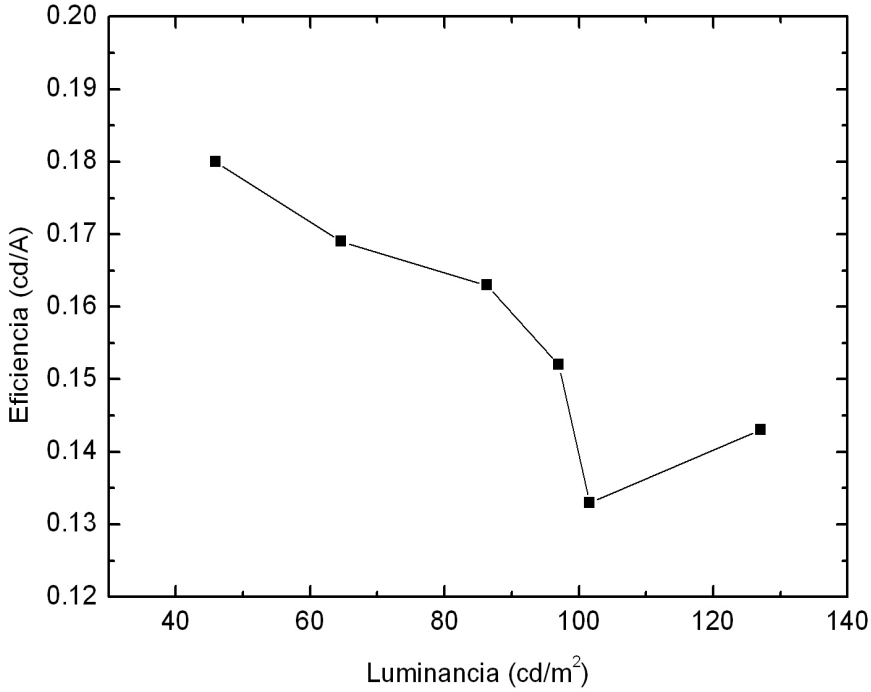

Figura 4.8 Variación de la eficiencia en función de la luminancia para la muestra de Tolueno

Estos valores de eficiencia se asemejan a los encontrados para diodos basados en PFO en la literatura [27].

Evolución temporal de los espectros

En la Figura 4.9 se muestra la evolución temporal del espectro de emisión a una corriente de 100uA para la muestra de Tolueno. Se han tomado 11 medidas cada 3 minutos.

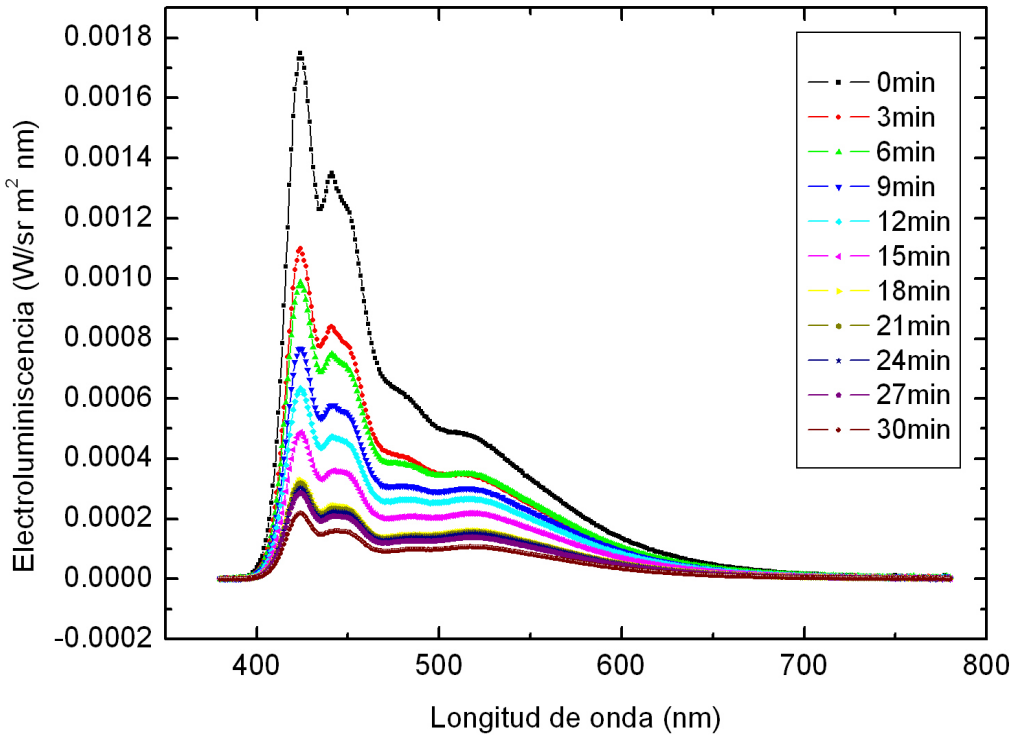

Figura 4.9 Evolución temporal del espectro de emisión para la muestra de Tolueno

Se puede observar en la gráfica, cómo a medida que va pasando el tiempo va disminuyendo el espectro de emisión.

Para calcular la degradación óptica del dispositivo se calcula la variación de la luminancia con respecto al tiempo a una corriente constante, lo cual se muestra en la Figura 4.10.

En esta figura se puede apreciar más claramente la disminución de la luminancia a medida que pasa el tiempo. Mientras que para la primera medida se tiene una luminancia de 23 cd/m^2, para la última medida se tiene una luminancia de 5 cd/m^2. Esto significa una pérdida de la luminancia de aproximadamente un 78% entre la primera y la última medida.

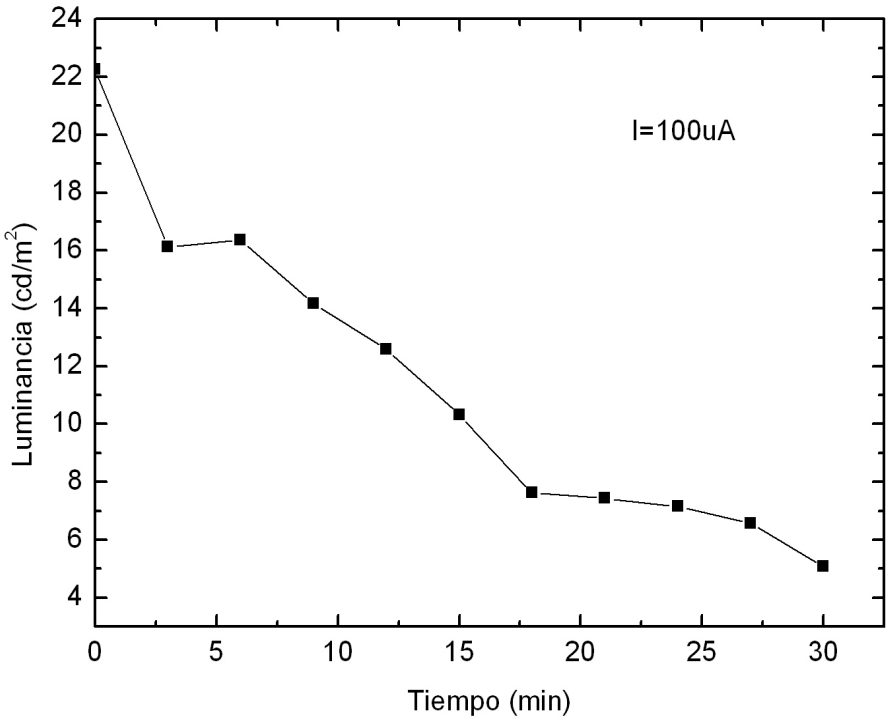

Figura 4.10 Variación de la luminancia en función del tiempo para la muestra de Tolueno

Para hallar los valores de longitud de onda (λ) centrales de las transiciones que conforman el espectro del diodo se realiza un ajuste gaussiano de la curva de electroluminiscencia. Previamente será necesario convertir los valores de longitud de onda (λ) a energía (eV):

$$E = h \cdot v$$

Siendo $h = 4{,}14 \cdot 10^{-15} [eV \cdot s]$ la constante de Planck y $v = c/\lambda \; [s^{-1}]$ la frecuencia de la onda lumínica.

De este modo, se realiza una deconvolución del espectro descomponiendolo en suma de gaussianas. Se muestra el resultado de esta deconvolución en la Figura 4.11.

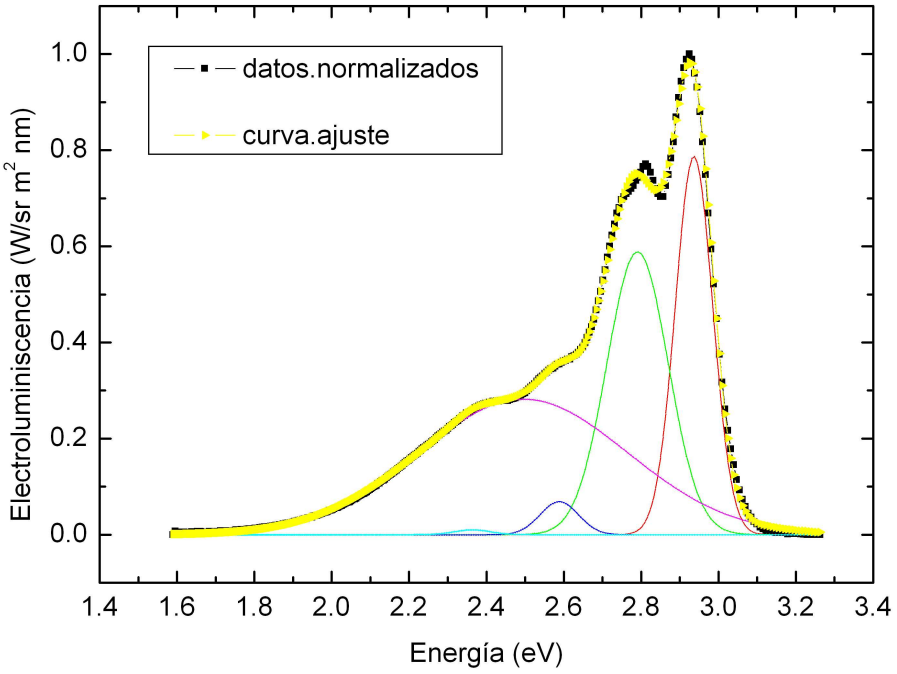

Figura 4.11 Ajuste gaussiano de la curva de electroluminiscencia para la muestra de Tolueno

Se puede observar que la curva de electroluminiscencia se puede ajustar con 5 gaussianas. Quedando un ajuste bastante parecido a la curva experimental normalizada.

Para comprobar si existe degradación óptica del dispositivo, se observa la evolución temporal de los distintos picos de las gaussianas con el paso del tiempo, es decir, para cada medida temporal. Para ello, se calcula el área relativa de cada curva del ajuste gaussiano y se observa su evolución con el tiempo. De esta forma, se comprueba que con el paso del tiempo aumenta ligeramente la contribución de los picos secundarios respecto de los primarios, es decir, aumenta la contribución de los defectos en detrimento del pico principal.

En la Figura 4.12 se observa la variación del área relativa de cada gaussiana. Sólo se muestra el área relativa de la primera gaussiana por ser la relativa al pico principal o excitónico, el de la segunda gaussiana por ser la relativa al pico secundario o vibrónico y el de la cuarta gaussiana por ser el área asociada a defectos que más crece y el que provoca la degradación.

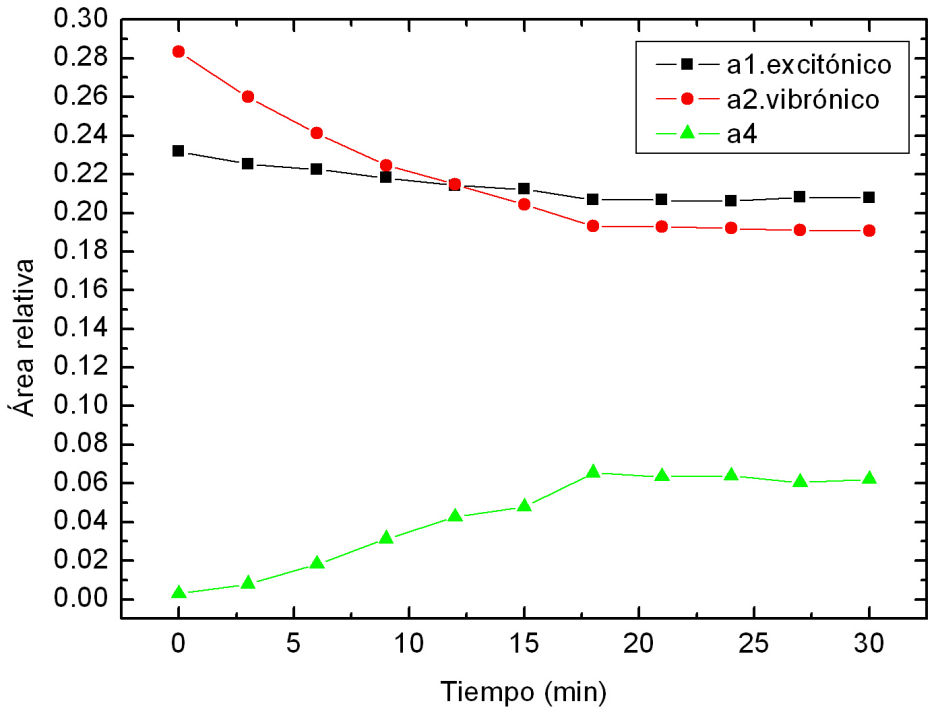

Figura 4.12 Variación del área relativa de cada pico con el paso del tiempo de la muestra de Tolueno

Se observa cómo el pico de la gaussiana 4 aumenta su área relativa, pero aún permanece muy alejado de los valores del área relativa de los picos principal y secundario, lo cual indica una moderada degradación óptica en este dispositivo con el paso del tiempo.

En la Figura 4.13 se muestra la evolución de las coordenadas CIE correspondiente con las medidas temporales.

Se observa en la figura que con el tiempo cambian ligeramente las coordenadas de color emitidas por el dispositivo entre la primera y la última (de color naranja) medición realizada. Se observa también que la última medición sigue estando en longitudes de onda que están asociadas al color azul, aunque éste sea algo más claro que el azul de la primera medición. Esto indica que existe algo de degradación óptica pero no en exceso.

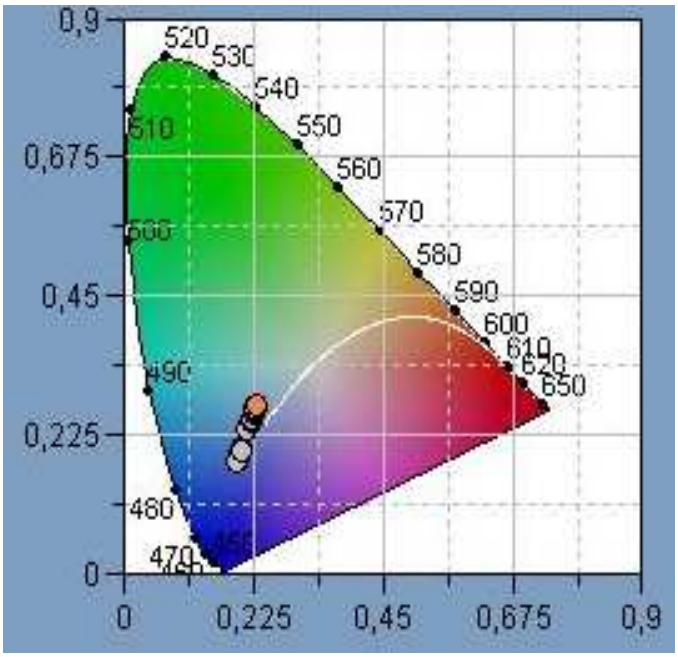

Figura 4.13 Coordenadas CIE para la muestra de Tolueno

4.1.2.2. Resultados ópticos para la muestra de THF

Para la muestra fabricada con THF se muestran a continuación los mismos resultados que para la muestra de Tolueno.

En primer lugar se muestran en la Figura 4.14 la evolución en función de la corriente del espectro de emisión. Para el caso del diodo de la muestra de THF se han realizado 10 medidas.

Como se puede observar en la gráfica, la electroluminiscencia de los diodos aumenta a medida que aumenta la corriente. Se mantiene más o menos la misma forma del espectro para las diferentes corrientes.

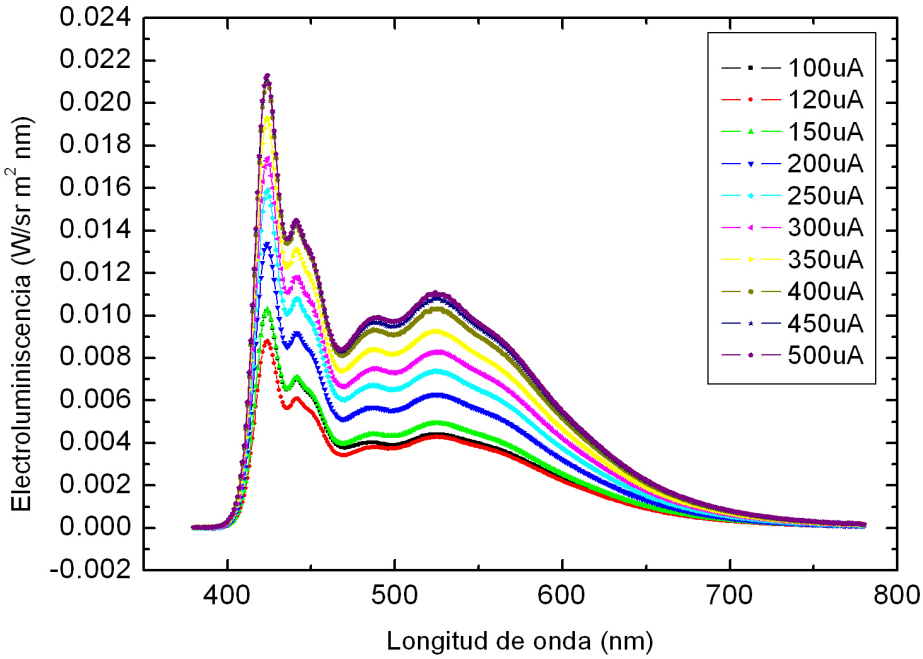

Figura 4.14 Evolución del espectro de emisión en función de la corriente para la muestra de THF

Asimismo se ha realizado un barrido de voltaje, regulando la corriente y la luminancia. El resultado se observa en la Figura 4.15.

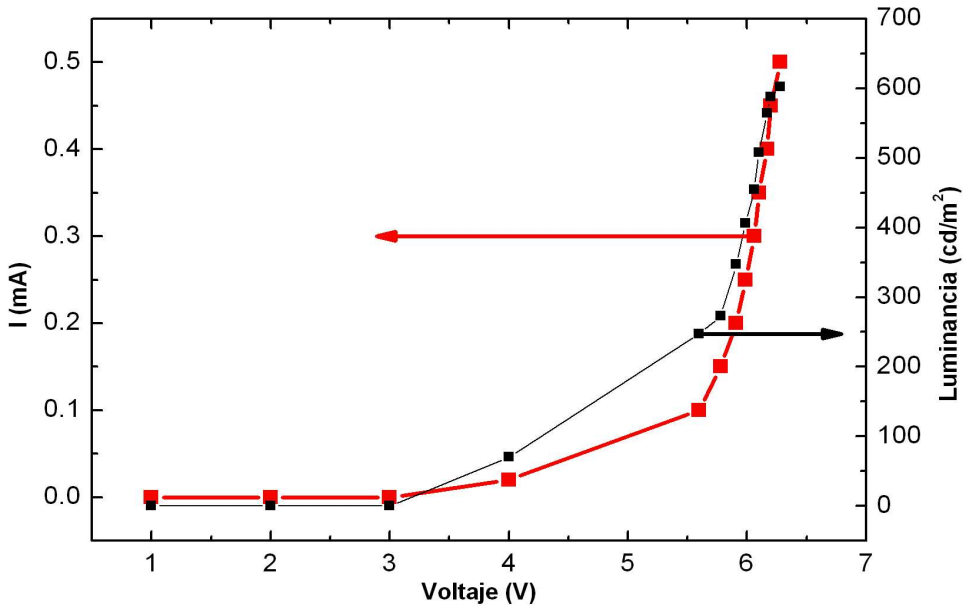

Figura 4.15 Evolución de la luminancia y corriente con respecto al voltaje para el diodo de THF

A través de los valores de esta gráfica y tal y como se hizo para la muestra de Tolueno, se calculan los valores de eficiencia que se muestran en la Tabla 4.2.

Luminancia (cd/m^2)	247	273	347	406	455	508	564	588	602
Eficiencia $\left[cd/A\right]$	1.93	1.42	1.36	1.27	1.19	1.13	1.11	1.02	0.94

Tabla 4.2 Valores de eficiencia para la muestra de THF

En la Figura 4.16 se representa esta variación de la eficiencia en función de la luminancia de tal manera que se pueda ver de forma más clara.

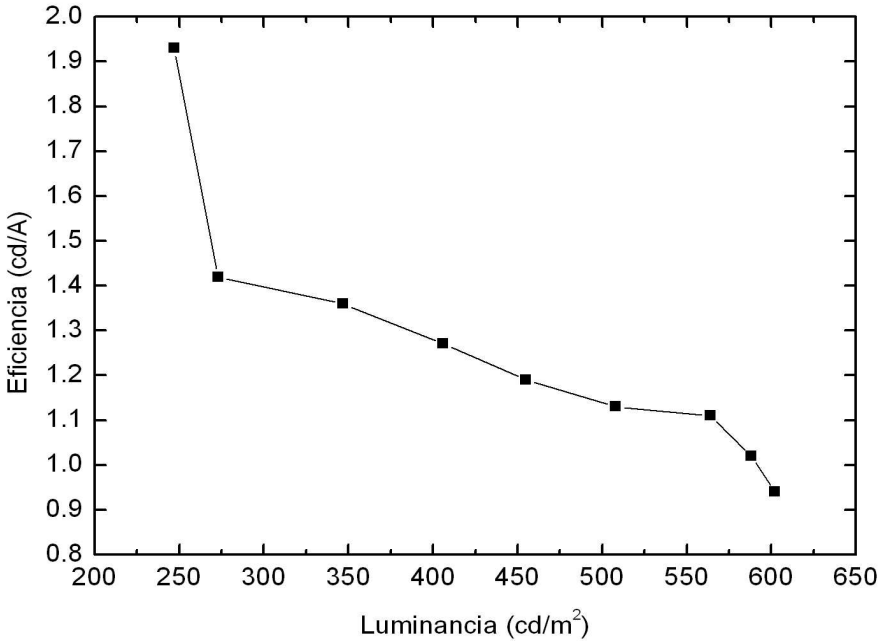

Figura 4.16 Variación de la eficiencia en función de la luminancia para la muestra de THF

Se observa que los valores de eficiencia son más elevados para el caso de OLEDs con THF que con Tolueno.

Evolución temporal de los espectros

En la Figura 4.17 se muestra la evolución temporal de la muestra. Para la muestra de THF se han realizado 25 medidas equiespaciadas 3 minutos en el tiempo con una corriente constante en todas las medidas de 500uA.

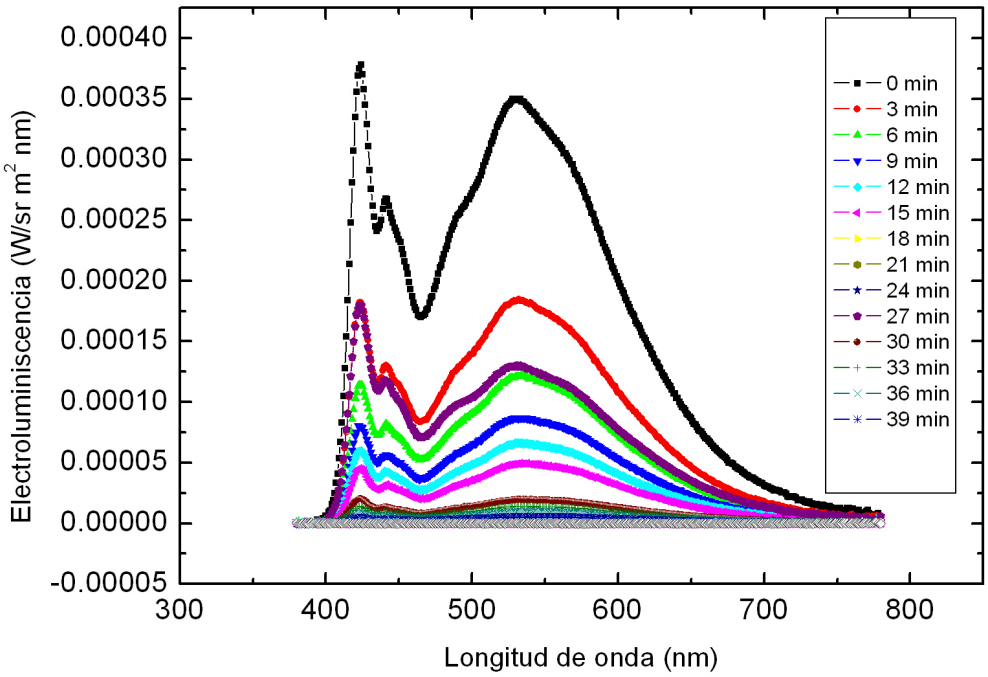

Figura 4.17 Evolución temporal del espectro de emisión para la muestra de THF

Se puede observar en la gráfica, cómo a medida que va pasando el tiempo se va degradando el espectro de emisión. En las últimas medidas se observa que el pico principal ya no predomina sobre los demás picos, lo cual significa una degradación del diodo y visualmente se apreciaría en que el color emitido por el diodo ya no es claramente azul.

Para calcular la degradación óptica del dispositivo se calcula la variación de la luminancia con respecto al tiempo a una corriente constante, lo cual se muestra en la Figura 4.18.

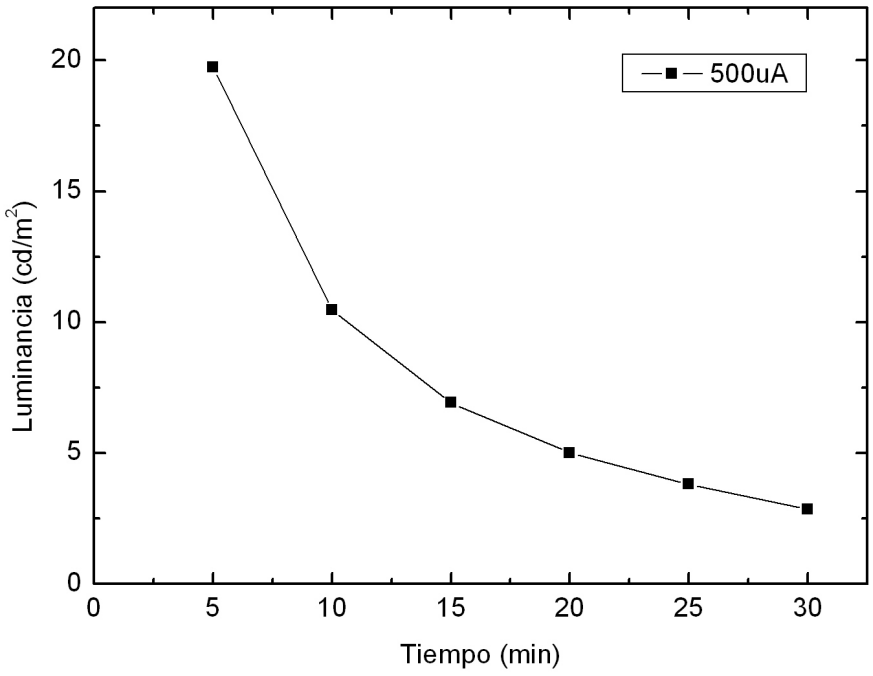

Figura 4.18 Variación de la luminancia en función del tiempo para la muestra de THF

En esta figura se puede apreciar más claramente la disminución de la luminancia a medida que pasa el tiempo. Mientras que para la primera medida se tiene una luminancia aproximada de 20 cd/m^2, para la última medida se tiene una luminancia aproximada de 3 cd/m^2. Esto significa una pérdida de la luminancia de más de un 80% entre la primera y la última medida.

Al igual que en la muestra de Tolueno, se realiza una deconvolución del espectro descomponiéndolo en suma de gaussianas. Se muestra el resultado de esta deconvolución en la Figura 4.19.

Se puede observar que la curva de electroluminiscencia se puede ajustar con 5 gaussianas al igual que el ajuste realizado para la muestra de Tolueno.

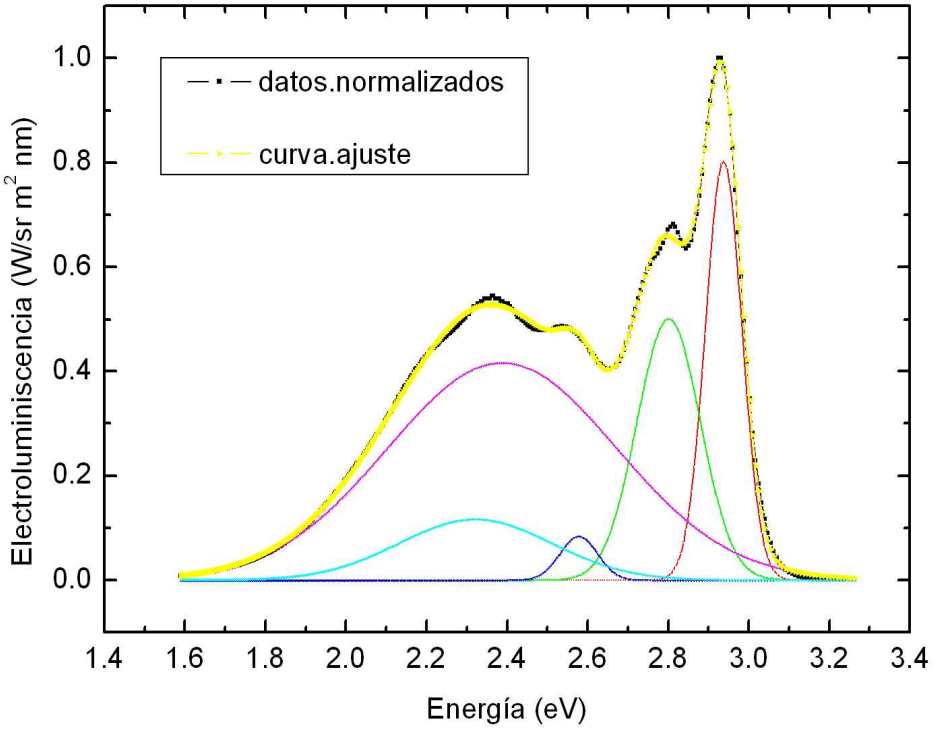

Figura 4.19 Ajuste gaussiano de la curva de electroluminiscencia para la muestra de THF

Para comprobar si existe degradación óptica del dispositivo, se observa la evolución temporal de los distintos picos de las gaussianas con el paso del tiempo, es decir, para cada medida temporal. Para ello, se calcula el área relativa de cada curva del ajuste gaussiano y se observa su evolución con el tiempo.

En la Figura 4.20 se observa la variación del área relativa de cada gaussiana. Sólo se muestra el área relativa de la primera gaussiana por ser la relativa al pico principal o excitónico, el de la segunda gaussiana por ser la relativa al pico secundario o vibrónico y el de la cuarta gaussiana por ser el área asociada al defecto que provoca la degradación.

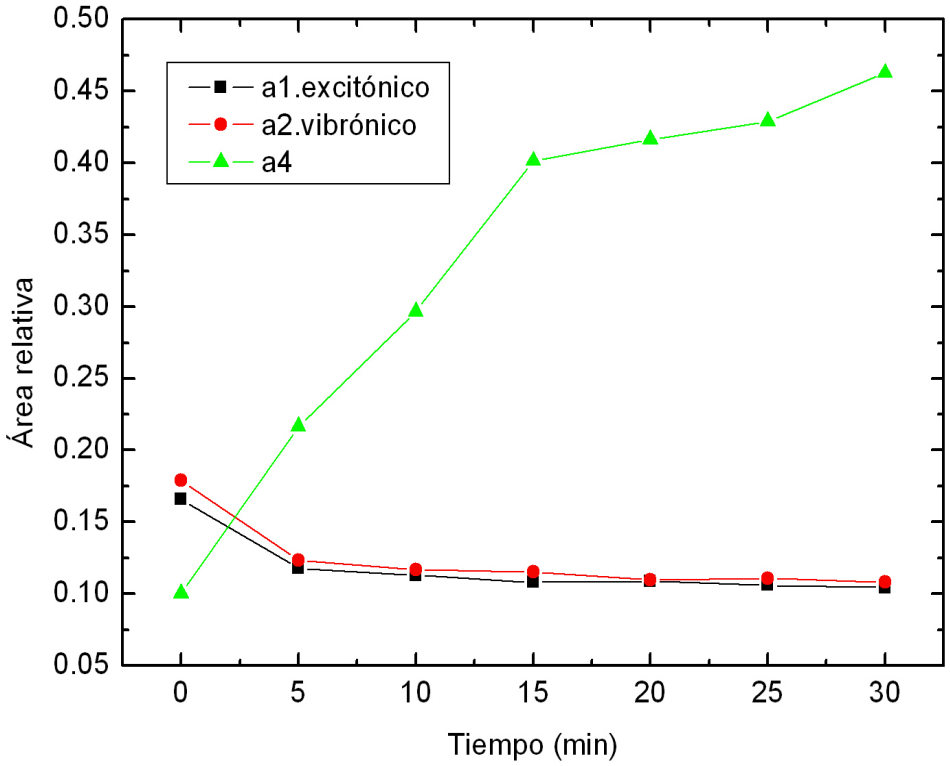

Figura 4.20 Variación del área relativa de cada pico con el paso del tiempo de la muestra de THF

Se observa cómo el pico de la gaussiana 4 aumenta considerablemente su área relativa superando enormemente los valores de las áreas del pico principal y secundario, lo cual indica que se produce una degradación óptica en este dispositivo con el paso del tiempo.

En la Figura 4.21 se muestra la evolución de las coordenadas CIE correspondientes a las medidas temporales.

Se observa en la figura que con el tiempo cambian bastante las coordenadas de color emitidas por el dispositivo entre la primera y la última medición realizada. De hecho, las últimas medidas no están en las longitudes de onda del color azul sino en el verde-amarillo. Esto indica degradación óptica.

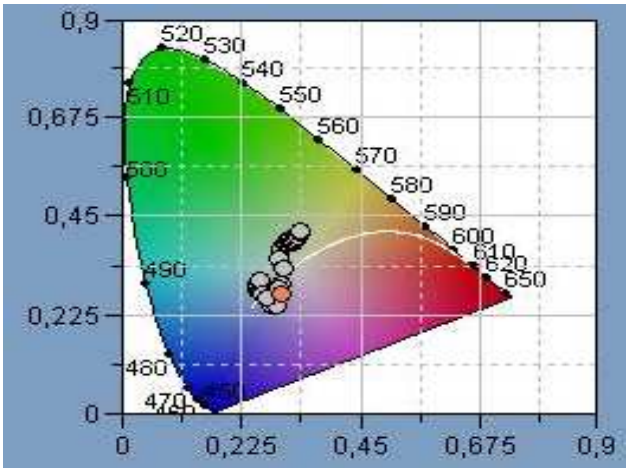

Figura 4.21 Coordenadas CIE para la muestra de THF

4.2 Displays de siete segmentos

En el caso de los displays de siete segmentos también se ha conseguido de forma satisfactoria el objetivo principal. Se han fabricado displays que lucen con una buena intensidad de emisión. Además en el dispositivo que se muestra a continuación lucen seis de siete segmentos del display aunque no completa ni homogéneamente. Este es un resultado muy bueno y difícil de conseguir.

En la Figura 4.22 a la izquierda se observa el display de siete segmentos luciendo en la configuración del número “8”. Se puede apreciar una buena intensidad de emisión aunque en algunas zonas los segmentos no luzcan homogéneamente.

La nomenclatura utilizada en este caso es la mostrada en la Figura 4.22 a la derecha.

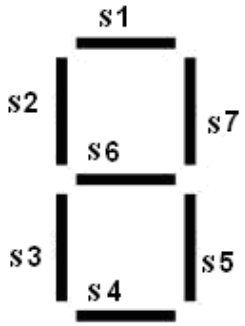

Figura 4.22 Izquierda: Display luciendo en configuración del número “8”, Derecha: Numeración de los segmentos del display

4.2.1 Resultados eléctricos

En este tipo de dispositivos no hace falta pasar los datos I/V a J/V ya que la superficie de todos los segmentos del display es la misma.

En este proyecto se ha utilizado una máscara nueva para realizar la fotolitografía y definir así el ánodo. Dicha máscara minimiza la resistencia serie, optimizando así las pistas. Esta nueva máscara ha permitido obtener mejores resultados que los dispositivos realizados anteriormente [28].

En la Figura 4.23 se representa la característica I/V de un display de siete segmentos.

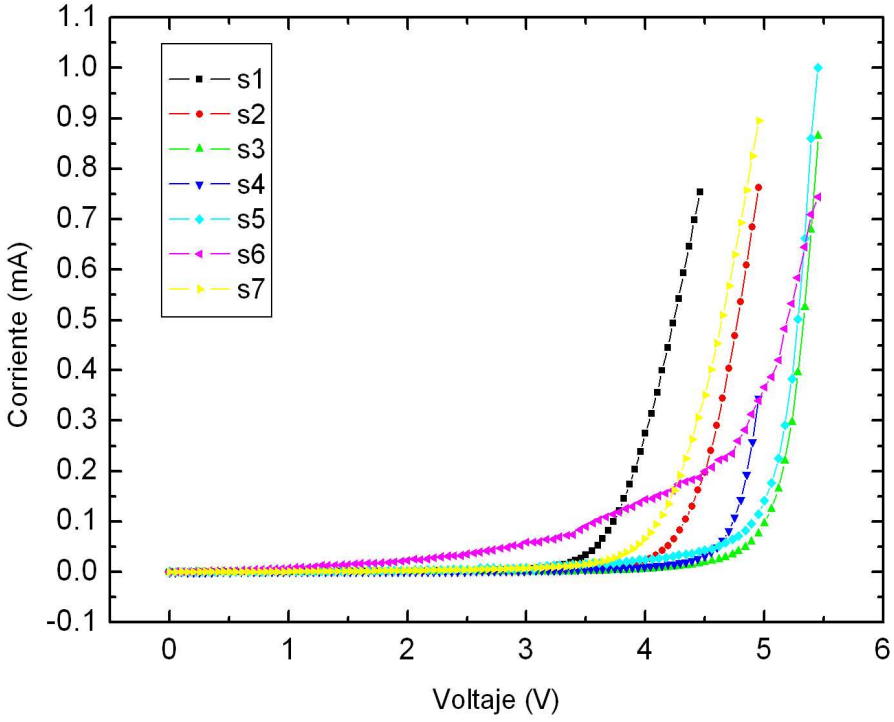

Figura 4.23 Característica I/V de los distintos segmentos del display

Estos resultados están bastante bien, aunque lo ideal sería que hubiese una única curva, es decir, que todos los segmentos del display tuvieran la misma curva I/V.

Se puede apreciar que la tensión umbral de los diferentes segmentos del display están entre 3,5 y 5V. En este caso existe mayor dispersión entre las tensiones umbrales y por lo tanto entre las curvas de cada segmento. Esto puede ser debido a:

- Cada segmento posee una resistencia serie diferente, la cual es debida a la diferente longitud de la pista que conecta el *pad* con el segmento en sí. Estas longitudes son mayores que las de los diodos expuestos anteriormente, de ahí que en el caso de los segmentos las diferencias sean mayores.

- Diferentes espesores de las capas (evaporación de metales no uniforme en toda la superficie de la muestra, depósito de PEDOT no uniforme …)

Aunque no hay que olvidarse de lo manual de todo el proceso de fabricación de estos dispositivos. Éstos son muy sensibles tanto a la presencia de oxígeno como de vapor de agua. Cualquier mínima impureza insertada en cualquier etapa del proceso de fabricación puede dar al traste con el proceso entero e impedir el correcto o el esperado funcionamiento del dispositivo.

4.2.2 Resultados ópticos

Con el fin de observar la evolución del espectro de emisión con diferentes niveles de corriente (entre 0,5mA y 1,9mA) se realizan 10 medidas en régimen de pulsado y 8 medidas en régimen de continua de un segmento concreto del display de siete segmentos. En este caso del segmento número 4.

Para este proyecto se ha polarizado el dispositivo con un tren de pulsos de 0,5 ms en ON en un periodo de 100 ms.

La ventaja del régimen pulsado es que no se degrada el dispositivo ya que las condiciones de pulso son muy conservadoras. Es decir, el tiempo en OFF o también

llamado tiempo de refresco es muy grande comparado con el tiempo que el dispositivo está funcionando.

En régimen pulsado la frecuencia es lo suficientemente alta como para que el ojo humano no distinga cuando está apagado el dispositivo, es decir, no distinga los tiempos de refresco. Todo esto, hace que el régimen pulsado tenga condiciones óptimas de funcionamiento, siendo mucho mejores que las del régimen en continua, que puede acelerar el proceso de degradación.

En la Figura 4.24 se muestra la evolución del espectro de emisión en régimen pulsado.

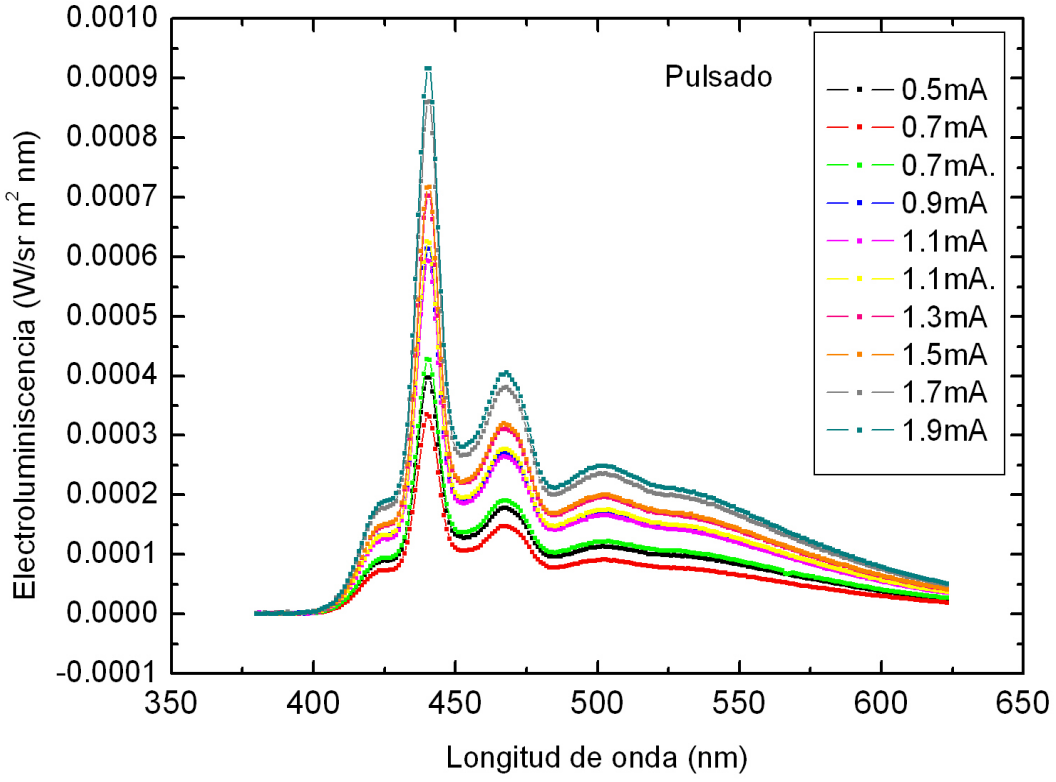

Figura 4.24 Evolución del espectro de emisión en función de la corriente en régimen pulsado

En la Figura 4.25 se muestra la evolución del espectro de emisión en régimen continuo.

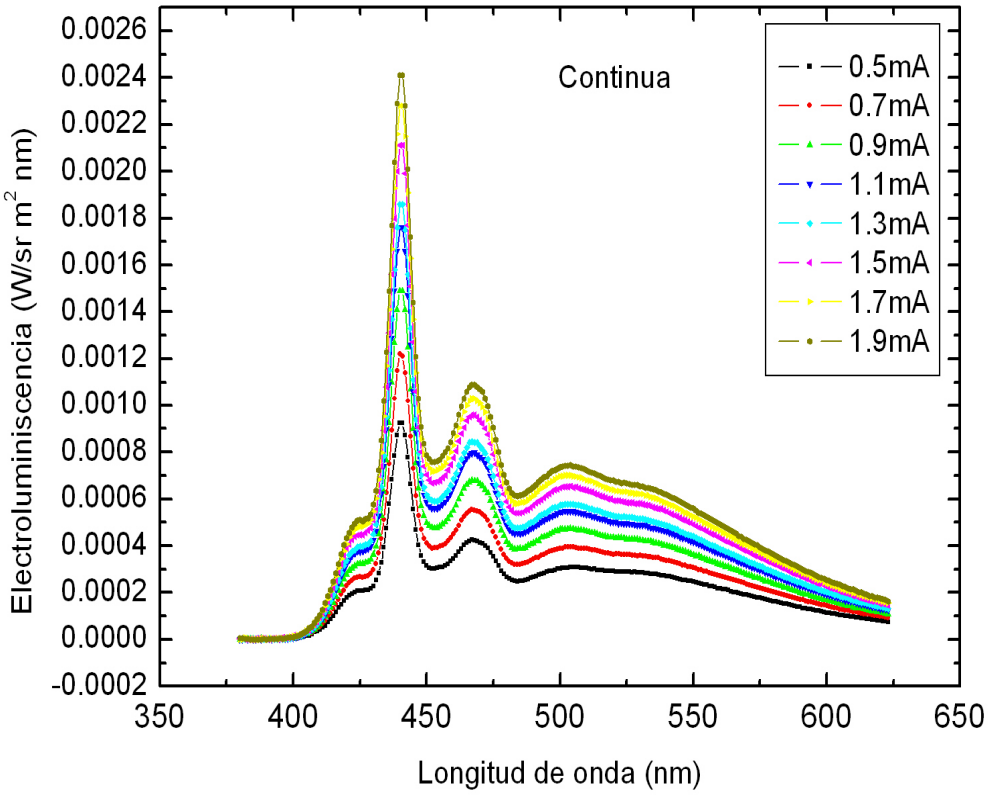

Figura 4.25 Evolución del espectro visible en función de la corriente en régimen continuo

En estas dos figuras se observa que no existe una degradación óptica exagerada, ya que al aumentar la corriente sigue predominando el pico situado a 440nm aproximadamente.

En la Figura 4.26 se muestra una comparativa de la luminancia obtenida en régimen pulsado y la luminancia obtenida en régimen continuo.

Hay que notar que la cámara tarda varios segundos en realizar cada medida. En el caso de estar los segmentos polarizados en pulsado, el diodo sólo emite durante un 0,5% del tiempo total, lo cual implica que las medidas de luminiscencia en pulsado tendrían que corregirse multiplicando por 200 las candelas medidas.

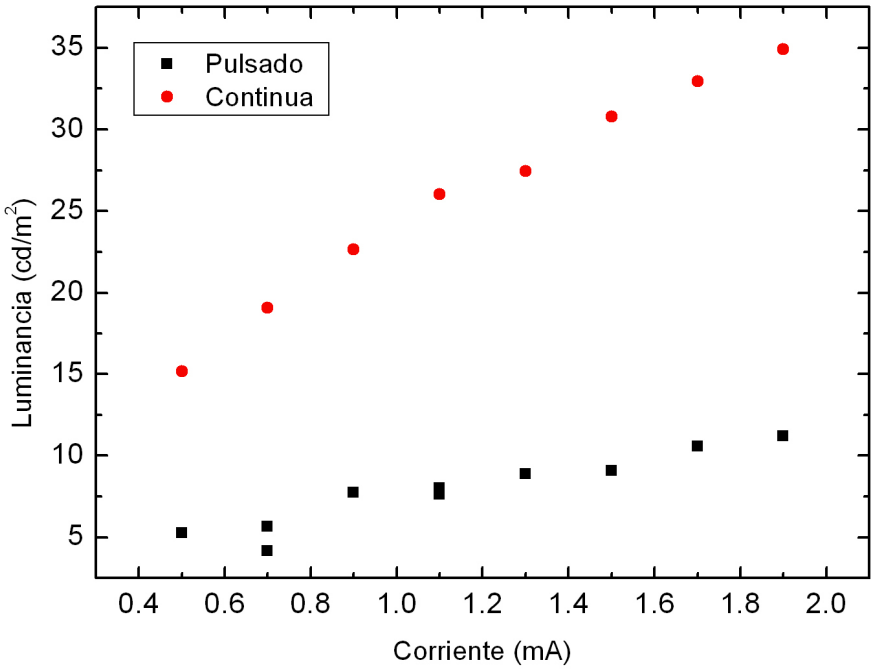

Figura 4.26 Valores de luminancia a diferentes corrientes

Observando la Figura 4.26 se puede comprobar que si se multiplica por 200 los valores del régimen pulsado serían mucho mayores que los obtenidos en régimen continuo. Por lo tanto, el polarizar en continua no tiene mucho sentido ya que además se degrada el dispositivo.

Capítulo 5

5. Conclusiones

En este proyecto fin de carrera se han fabricado y caracterizado dispositivos electroluminiscentes orgánicos en emisión en azul con voltajes umbrales inferiores a 8 V, luminancias mayores de 100 cd/m^2 y eficiencias mayores de 1 $\left[cd/A\right]$, cumpliendo así el objetivo general de este proyecto. Técnicas de fabricación estándar como la fotolitografía, *spin-coating*, evaporación de metales y encapsulación han sido aplicadas exitosamente en la fabricación de matrices de diodos y displays de siete segmentos basados en un polímero comercial, PFO (Poly(9,9-dioctylfluorene)).

En este capítulo se recogen los principales logros alcanzados y las posibles líneas de trabajo futuras relacionadas con este tema.

5.1 Logros alcanzados

Los logros alcanzados durante la realización de este proyecto fin de carrera son los siguientes:

- Se han fabricado con éxito tanto matrices de diodos como displays de siete segmentos orgánicos sobre sustrato de vidrio con una estructura de ITO/PEDOT:PSS/PFO/Ba/Al.

- El porcentaje de éxito de los dispositivos ha sido elevado (8 de 8 diodo y 6 de 7 segmentos han lucido correctamente).

- La máscara utilizada para fabricar los displays de siete segmentos ha sido una máscara nueva, mejorada con respecto a las anteriores fabricaciones, mostrando esta nueva menor resistencia serie que la antigua.

- Los dos tipos de dispositivos fabricados tienen un buen comportamiento eléctrico, habiéndose conseguido en el mejor de los casos voltajes umbrales de orden de 3 V.

- Asimismo, los valores de luminancia y eficiencia son similares a los encontrados en la bibliografía (superando las 100 cd/m^2 y del orden de 1 $\left[cd/A\right]$)

5.2 Líneas futuras de trabajo

Algunas de las posibles líneas futuras de trabajo son las siguientes:

- Incluir una capa intermedia de inyección de electrones en la estructura con el fin de conseguir mejorar la conducción de los dispositivos.

- Modificar la máscara de fotolitografía para reducir la resistencia serie de las pistas para el caso de los displays de siete segmentos.

- Aplicar estas técnicas de fabricación sobre un sustrato flexible. Un estudio sobre la variación de las propiedades eléctricas y ópticas con muestras flexibles.

- Caracterización eléctrica de los dispositivos a diferentes temperaturas. Un estudio de la dependencia con la temperatura podría determinar diferentes mecanismos de conducción dependiendo del lugar donde esté la muestra.

- Estudios sobre la degradación del polifluoreno en todo el espectro de emisión con el fin de determinar las causas de la misma.

- Diseño de drivers para controlar los dispositivos. Los drivers electrónicos podrían ser controlados mediante una FPGA.

Bibliografía

[1] **D.J. Sakrison**, *"What is Electrical Engineering?"*, IEEE Trans. Education 2, 34, (1979). **L.M. Terman**, *"What is Modern Electronics?"*, Ibid. 2, 44, (1979).

[2] *Macromolecular electronic device: Field-effect transistor with a polythiophene thin film*. **A.Tsumura, H. Koezuka, T. Ando**. 1210, 1986, Appl. Phys. Lett., Vol.49.

[3] *Electroluminescence from Polyvinylcarbazole films*. **Partridge, R. H**. 1983, Polymer, Vol. 24, pp 733-762.

[4] CW Tang, SA Van Slyke. *Appl. Phys. Lett.* 51, 913 (1987). **Tomozawa, D. Braun, S. Phillips, A.J. Heeger, H. Kroemer**.*''Metal-polymer Schottky barriers on cast films of soluble poly(3-alkylthiophenes)''*, *Synth. Met.* 22, 63 (1987).

[5] Organic electroluminescent diodes. Company, **Eastman Kodak**. 913, 1987, Appl. Phys. Lett., Vol.51.

[6] **J.H. Burroughes, D.D. Bradley, A.R. Brown, R.N. Marks, K. Mackay, R.H. Friend, P.L. Burns, A.B. Holmes.** *"Light-emitting diodes based on conjugated polymers"*, *Nature* 347, 539 (1990).

[7] **J.J.M. Halls, C.A. Walsh, E.A. Marseglia, R.H. Friend, S.C. Moratti, A.B. Holmes**. *"Efficient photodiodes from interpenetrating polymer networks"*.. *Nature* 376, 498 (1995). **Yu, J. Gao, J.C. Hummelen, F. Wudl, A.J. Heeger.** '' Polymer photovoltaic cells: Enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor``, *Science* 270, 1789 (1995).

[8] **J.H. Burroughes, C.A. Jones, R.H. Friend**. *"Polymer Diodes and Transistors: New Semiconductor Device Physics"*. *Nature* 335, 137 (1988). **L. Torsi, A. Dodabalapur, L.J. Rothberg, A.W.P. Fung, H.E. Katz**. "Intrinsic transport properties and performance limits of organic-field effect transistos", *Science* 272, 1462 (1996).

[9] **Q. Pei, G. Yu, C. Zhang, Y. Yang, A.J. Heeger.** *"Polymer light-emitting electrochemical cells", Science 269, 1086 (1995).*

[10] **H. Sirringhaus, N. Tessler, R. H. Friend.** *"Integrated optoelectronic devices based on conjugated polymers", Science* 280, 1741 (1998).

[11] **M. Wohlgenannt, X.M. Jiang, Z.V. Vardeny, R.A.J. Janssen.** *"Conjugation-length dependence of spin-dependent exciton formation in pi-conjugated oligomers and polymers", Phys. Rev. Lett*. 88, 197401 (2002).

[12] **R.H. Friend, R.W. Gymer, A.B. Holmes, J.H. Burroughes, R.N. Marks, C. Taliani, D.D.C. Bradley, D.A. Dos Santos, J.L. Bredas, M. Lögdlund, W.R. Salaneck.** *"Electroluminiscence in conjugated polymers", Nature* 397, 121 (1999).

[13] *http://www.samsung.com/PressCenter/PressRelease/PressRelease.asp?seq=20050307_0000101589.*

[14] *OLEDs for General Illumination Update 2002*. **Stolka, Milan.** 2003, O.I.D.A Technology Roadmap, p.5.

[15] *http://www.e-insite.net/electronicnews* (date 03/18/2002).

[16] **S.K. Jones, W.E. Howard,** *"OLED/CMOS combo opens a new world of microdisplays", Laser Focus World*, pp.55-58, december 2001.

[17] *http://optics.org/articles/news/9/3/5 (Optics.Org News, fecha de 7/03/2003).*

[18] *http://www.samsung.com/PressCenter/PressRelease/PressRelease.asp?seq=20050104_0000089670*

[19] *http://optics.org/articles/news/9/5/23 (Optics.Org News, fecha de 29/05/2003).*

[20] *http://www.samsung.com/es/consumer/detail/detail.do?group=televisions&type=televisions&subtype=ledtv&model_cd=UE55B7020WWXXC.*

[21] *http://es.wikipedia.org/wiki/Diodo_org%C3%A1nico_de_emisi%C3%B3n_de_luz*

[22] **Mercado, L. G. Durango.** *Electrónica Orgánica.* 2005. pp.44-45, PFC.

[23] **Universal Display Corporation.** *[Online] http://www.universaldisplay.com/default.asp?contentID=586.*

[24] **Conchillo, Dra Belén Arredondo**. *Fabrication, Characterization and Modelling of Organic Electroluminiscent Dioses with Blue Emisión. Application to the Design and Manufacturing of Organic Displays.*

[25] *Thin-Film Permeation-Barrier Technology for Flexible Organic Light-Emitting Devices*. **J. S. Lewis, M. S. Weaver**. 45, 2004, IEE, Vol. 10.

[26] Metrics technology. [Online] http://www.metricstech.com/.

[27] *Highly efficient polarizad polymer Light-emitting dioses utilizing oriented films of β-phase poly(9,9-dioctylfluorene).* **M. Misaki, M. Chikamatsu, Y. Yoshida, R. Azumi, N. Tanigaki, K.Yase, S. Nagamatsu, Y.Ueda.**

[28] *Desarrollo y caracterización de displays de 7 segmentos basados en material orgánico.* **Roberto Chorén Rouco.**