



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 102014024348-8 A2

(22) Data do Depósito: 30/09/2014

(43) Data da Publicação: 23/08/2016



(54) Título: DISPOSITIVOS DO TIPO LEDS POLIMÉRICOS COM A CAMADA ATIVA FIXA, MÉTODO DE PRODUÇÃO DE DISPOSITIVOS DO TIPO LEDS POLIMÉRICOS EMISSORES DE CORES DIVERSAS, E USO DOS DISPOSITIVOS

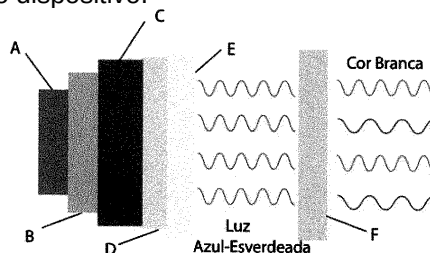
(51) Int. Cl.: H01J 1/62; H05B 33/00

(73) Titular(es): UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO - USP, UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

(72) Inventor(es): GREGÓRIO COUTO FARIA, TERESA DIB ZAMBON ATVARIS, FERNANDO JÚNIOR QUITES

(74) Procurador(es): MARIA APARECIDA DE SOUZA

(57) Resumo: DISPOSITIVOS DO TIPO LEDS POLIMERICOS COM A CAMADA ATIVA FIXA, METODO DE PRODUÇÃO DE DISPOSITIVOS DO TIPO LEDs POLIMERICOS EMISSORES DE CORES DIVERSAS, E USO DOS DISPOSITIVOS A presente invenção se refere a diodos emissores de luz (LEDs), obtidos a partir de dispositivos eletrônicos baseados em polímeros conjugados, bem como a métodos de produção dos mesmos e seu uso. Nos referidos LEDs Poliméricos a camada ativa é mantida, porém, pode-se facilmente sintonizar o comprimento de onda de luz emitida, utilizando um filtro externo que converte a radiação emitida pelo dispositivo.



DISPOSITIVOS DO TIPO LEDs POLIMÉRICOS COM A CAMADA ATIVA
FIXA, MÉTODO DE PRODUÇÃO DE DISPOSITIVOS DO TIPO LEDs
POLIMÉRICOS EMISSORES DE CORES DIVERSAS, E USO DOS
DISPOSITIVOS

CAMPO DA INVENÇÃO

[001] A presente invenção se insere na área da Eletrônica Orgânica, particularmente no campo dos diodos emissores de luz (LEDs), obtidos a partir de dispositivos eletrônicos baseados em polímeros conjugados, bem como os métodos de produção dos mesmos e seu uso.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

[002] Dispositivos poliméricos emissores de luz têm sido bastante estudados e desenvolvidos nos últimos 25 anos, e muito progresso já foi obtido desde sua proposição em 1990. A construção de um diodo emissor de luz polimérico se dá, basicamente, utilizando um eletrodo transparente, normalmente o Óxido de Estanho dopado com Índio e o Poli(3,4-etilenodioxitiofeno), cujas siglas são ITO e PEDOT, respectivamente. Sobre tais camadas, é depositada a camada ativa do material polimérico emissor de luz, cuja espessura varia de dezenas a centenas de nanômetros. O dispositivo é finalizado evaporando contatos metálicos, normalmente o Cálcio e o Alumínio, cuja espessura pode variar de 30 a 120 nm.

[003] Devido às características químicas dos materiais poliméricos, o intervalo de comprimento de onda emitido é fixo e ditado pela diferença de energia entre sua banda de condução e a de valência. Dessa forma, diodos poliméricos emissores de luz não podem ser sintonizados, e um dado dispositivo terá sempre a mesma cor emitida. Diante disso,

aplicações de baixo custo que envolva seletividade na cor de emissão encontram dificuldades ao utilizarem LEDs poliméricos, ao menos que se utilizem vários dispositivos com diferentes camadas ativas, o que torna o produto mais caro e de produção mais complexa.

[004] Neste ponto, a presente invenção utilizará apenas um diodo polimérico emissor de luz, normalmente em comprimentos de onda mais energéticos (tons azulados) e filtros, também poliméricos, que irão converter parte da radiação de mais alta energia emitida pelo dispositivo em diferentes tons de coloração. A cor final obtida dependerá das características energéticas do material a ser utilizado como filtro e será composta a partir da adição da cor azul transmitida e àquela absorvida e posteriormente reemitida pelo filtro.

[005] Uma aplicação muito conveniente para a presente invenção são os equipamentos de luz utilizados em discotecas e shows musicais, onde o comprimento de onda emitido muda a todo o momento. No caso dos equipamentos atuais, há várias fontes monocromáticas independentes que acendem e apagam, dependendo de uma eletrônica de chaveamento. No caso de utilizarmos a presente invenção, a fonte de luz seria única e permaneceria acesa por todo o tempo, necessitando apenas de um motor de passo para selecionar os diferentes filtros para conversão da radiação.

[006] Outra possível aplicação da presente invenção que merece destaque é àquela para geração de luz branca em LEDs poliméricos. A otimização e proposição de novos métodos para obtenção de luz branca em dispositivos poliméricos

eletroluminescentes têm sido o foco de muitas pesquisas atuais em eletrônica orgânica (vide referências). Atualmente há, basicamente, três métodos utilizados para obter luz branca a partir desta tecnologia: utilização de blendas poliméricas, a utilização de dispositivos de várias camadas e a produção de moléculas únicas que emitem luz branca.

[007] Na utilização de blendas poliméricas, misturam-se dois ou mais polímeros emissores, com o intuito de excitá-los eletricamente. A composição de suas emissões deve abranger todo o visível, formando assim, luz branca. No entanto, a dificuldade neste processo é o de encontrar a relação em peso correta dos materiais a serem misturados, para que a proporção de cada emissão seja a correta para compor a luz branca. No mais, materiais poliméricos com composições químicas distintas tendem a se separar (separação de fase) o que pode induzir emissões não homogêneas pela extensão do filme, além de problema na morfologia do filme.

[008] No método de utilização de dispositivos de várias camadas utiliza-se a estratégia de depositar diversas camadas ativas com diferentes emissões, uma sobre a outra. A ideia é eletroluminescê-las simultaneamente, sendo a composição da luz na cor branca. Entretanto, a fabricação destes dispositivos é desafiadora, uma vez que camadas a serem depositadas normalmente dissolvem camadas previamente depositadas (os materiais poliméricos, em sua grande maioria, são solúveis em solventes semelhantes). Neste processo, métodos para estabilizar as camadas são necessários, aumentando as etapas de fabricação e

aumentando custos de produção.

[009] A produção de moléculas únicas que emitem luz branca envolve a síntese química de novas moléculas, com vários emissores, para obtenção de luz branca. No entanto, tais moléculas são extremamente complexas e difíceis de serem planejadas e sintetizadas. Além do mais, a síntese de moléculas complexas envolve uma série de rotinas químicas, normalmente de baixa eficiência, o que eleva o custo de produção.

[010] Conforme discutido acima, cada metodologia apresenta certa desvantagem, que pode influenciar custos e velocidade de produção. Portanto, há a necessidade de otimização de processos, de forma a viabilizar produção industrial em larga escala.

Documentos do Estado da técnica

[011] Há uma grande motivação na busca do desenvolvimento de diodos poliméricos emissores de luz branca, já que sua aplicabilidade na indústria eletrônica e de iluminação é bastante vasta e importante. Um ponto importante do desenvolvimento de tais dispositivos é a busca por métodos simples de confecção, já que isto implica em redução de custos e aumento do ritmo da produção. Por conta disto, há diversos trabalhos que mostram a preparação de diodos emissores de luz branca utilizando diferentes configurações e/ou materiais.

[012] Como exemplo, podemos citar os seguintes documentos: a) EP1753048-A1; US2007035236-A1; JP2007053089-A; EP1753048-B1; DE502005005126-G; US7589463-B2 ("Top emitting unit e.g. white organic light emitting diode, for e.g. display, has surface structure defining reflection of

light at base electrode of layer arrangement, where surface structure is formed by mechanical molding "); b) TW201023674-A ("Organic light emitting diode (OLED) color tuning layer includes external color tuning layer(ECTL) on the out coupling side of the device producing a WOLED"). Nestas invenções são usadas apenas pequenas moléculas orgânicas eletroluminescentes, como por exemplo, os corantes. O uso de pequenas moléculas implica em alto custo, devido à necessidade de evaporação térmica destas espécies para a formação da camada ativa do diodo.

[013] No dispositivo da presente invenção, empregamos apenas polímeros conjugados, os quais podem ser processados em solução e os filmes são formados por técnicas de rápida processabilidade e baixo custo, como *spin-coating* e impressão por jato de tinta. A espessura da camada externa fotoluminescente foi também feita usando um polímero fotoluminescente e ela é facilmente controlada pela velocidade de rotação e do tempo no processo de deposição do filme (também depositado pela técnica de *spin-coating*).

[014] A seguir, a presente invenção é comparada com algumas anterioridades: "Red-Green-Blue light emission from a thin film electroluminescence device based on parahexaphenyl" (autores: Stefan Tasch, Christoph Brandstatter, Farideh Meghdadi, Ginter Leising, Gerard Froyer, Laurence Athouel; Revista: Advanced Materials, Ano: 1997, Volume: 9, Página: 33).

[015] No referido documento foram usadas pequenas moléculas orgânicas como camada ativa de um diodo orgânico emissor de luz. A camada usada foi baseada no corante parahexafenil. Os autores mostraram que uma camada externa

fotoluminescente é capaz de absorver parte da radiação do diodo eletroluminescente, entretanto eles não conseguiram produzir luz branca. Por outro lado, na presente invenção, além de terem sido utilizados materiais poliméricos, ao invés de pequenas moléculas, a produção de luz branca é atingida com sucesso.

[016] O estudo "Top-emitting white organic light-emitting devices with down-conversion phosphors: Theory and experiment" (autores: Wenyu Ji, Letian Zhang, Ruixue Gao, Liming Zhang, Wenfa Xie, Hanzhuang Zhang, Bin Li; Revista: Optics Express, Ano: 2008, Volume: 16, Página: 15489).

[017] Neste documento, os autores empregam pequenas moléculas orgânicas e a emissão de luz branca só foi conseguida quando o ângulo usado para registrar a emissão foi de 60°. É importante ressaltar que mesmo neste ângulo, a cor de emissão branca ideal (CIE $x = 0.35$ e $y = 0.35$) não foi observada. Novamente, na presente invenção, além de atingirmos emissão branca em qualquer uma das direções, a tecnologia utilizada foi baseada em polímeros conjugados, e não em moléculas pequenas.

[018] No estudo "Top-emitting white organic light-emitting diodes with a color conversion cap layer". (autores: Shuming Chen, Hoi-Sing Kwok; Revista Organic Electronics, Ano: 2011, Volume: 12, Página: 677) novamente os autores usaram um corante orgânico como camada ativa eletroluminescente, baseado em moléculas pequenas. O método de obtenção da camada foi a evaporação térmica, que é cara e lenta.

[019] Em nosso caso, a tecnologia é baseada em materiais poliméricos, que podem ser processados em

solução, facilitando e simplificando métodos de produção.

[020] Diante das patentes e dos artigos mostrados acima é importante enfatizar que a presente invenção é a primeira que utiliza apenas sistemas poliméricos, tanto com propriedades eletroluminescentes como fotoluminescentes. Neste caso o diodo EL (Eletroluminescente) está separado por uma barreira externa do filme PL (Fotoluminescência), isto evita problemas como a transferência de energia não radiativa pelo mecanismo Förster (FRET), como é observado em blendas de sistemas poliméricos. Esse processo FRET compromete o desempenho do dispositivo e dificulta a preparação de diodos capazes de emitirem luz branca. Outro problema associado quando diferentes polímeros estão na mesma camada ativa do diodo é as complicações morfológicas devido a processos de separação de fases dos componentes das blendas poliméricas, dificultando a reprodutibilidade do diodo.

[021] Portanto, a presente invenção apresenta de uma maneira rápida e fácil a preparação de emissão branca, descartando os problemas citados acima. Na metodologia desenvolvida as camadas EL e PL são todas processadas em solução e os filmes podem ser depositados por diversas técnicas de baixo-custo, como exemplo *spin-coating*, *impressão por jato de tinta*, *silcagem* e *etc*, evitando assim o uso de evaporadoras térmicas e alto vácuo para a deposição das camadas ativas nos diodos. Ainda vale a pena destacar que esta metodologia não se restringe apenas à luz branca, já que pode ser aplicada para a produção de dispositivos poliméricos emissores de luz com diferentes cores tanto na região do visível como a do infravermelho.

Aplicabilidade Industrial

[022] A aplicabilidade industrial desde invento engloba indústrias de iluminação de interiores e exteriores, indústria de displays de LCD, como luz de fundo, (backlight) e/ou para qualquer outra aplicação que envolva necessidade de utilização de luz, preferencialmente luz branca, como, por exemplo: em brinquedos infantis, mostradores de relógios, e até sistema de luzes utilizadas em discotecas, entre outros.

Vantagens da invenção

[023] A invenção aqui descrita é muito eficaz para produzir luz branca com baixo custo. Basta produzirmos um LED Polimérico com emissão na cor azul-esverdeada e colocarmos um filtro vermelho, com as características adequadas. Neste caso, necessitaríamos que 50% da radiação azul-esverdeada do dispositivo seja transmitida pelo filtro externo e 50% absorvida e reemitida na cor vermelha. Tal porcentagem de transmissão/absorção pode ser facilmente ajustada controlando a espessura do filtro externo. Finalmente, a luz final produzida por tal dispositivo é a composição da luz azul-esverdeada transmitida e a luz vermelha reemitida pelo filtro. Sabe-se que a composição do azul, verde e vermelho gera luz branca. De fato, realizamos tal aplicação, cujos dados de cunho meramente exemplificativo serão apresentados no item a seguir.

BREVE DESCRIÇÃO DA INVENÇÃO

[024] A presente invenção refere-se à construção de LEDs Poliméricos onde a camada ativa é mantida, porém, pode-se facilmente sintonizar o comprimento de onda de luz emitida, utilizando um filtro externo que converte a

radiação emitida pelo dispositivo. A invenção se refere ainda ao uso dos referidos dispositivos poliméricos emissores de luz.

[025] A invenção possui diversas aplicações, dentre as quais podemos destacar em iluminação já que é bastante simplificado se comparado aos métodos atuais de fabricação de LEDs poliméricos, especialmente em relação aos emissores de luz branca.

[026] Obviamente esta proposta não limita à produção apenas de LEDs poliméricos para iluminação, mas a técnica permite conversão de radiação em qualquer faixa do espectro visível e infravermelho, desde que respeitado alguns critérios detalhados posteriormente.

BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

[027] A figura 1a refere-se a um esquema exemplificativo do dispositivo construído e do esquema utilizado para geração de luz branca.

[028] A figura 1b é uma representação da estrutura molecular do poli[(9,9-dioctilfluoreno-2,7-diil)-alt-co-(9,9-di-{5'-pentanil}-fluoreno-2,7-diil)] (PFP).

[029] A figura 1c é uma representação da estrutura molecular do poli[2-metóxi-5(3',7'-dimetiloctilóxi)1-4-fenilenevinileno] (MDMO-PPV).

[030] A figura 2a refere-se à representação do desempenho elétrico ilustrado pela curva de Corrente e Luminância em função da Voltagem do dispositivo ITO/PEDOT-PPS/PFP/Ca/Al.

[031] A figura 2b é um espectro de electroluminescência do diodo ITO/PEDOT-PPS/PFP/Ca/Al (gráfico azul), espectro de absorção do MDMO-PPV (linha negra tracejada), e espectro

de fotoluminescência do MDMO excitado em 500 nm (linha vermelha com círculos).

[032] A figura 3 é um espectro de emissão final da estrutura proposta, formado pelo diodo ITO/PEDOT-PPS/PFP/Ca/Al e o substrato de quartzo com o MDMO depositado (a combinação das cores gerando luz branca, com coordenadas de cromaticidade CIE ($x = 0.35$ e $y = 0.35$)).

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[033] A presente invenção se refere à construção de dispositivos do tipo LEDs Poliméricos com a camada ativa fixa, e com fácil sintonização do comprimento de onda de luz emitida, utilizando um filtro externo que converte a radiação emitida pelo dispositivo. A invenção se refere ainda ao uso dos referidos diodos (LED's poliméricos).

[034] A modalidade preferida da invenção é relativa à produção de luz branca, conforme abaixo exemplificado. No entanto, não se limita à obtenção apenas de luz branca, e pode ser utilizada para sintonizar a emissão de qualquer outro comprimento de onda, bastando utilizar o material cuja absorção e emissão seja a apropriada para a devida aplicação.

Dispositivos do tipo LEDs Poliméricos com a camada ativa fixa

[035] Os dispositivos do tipo LEDs poliméricos que possuem camada ativa fixa são detalhados a seguir em termos de sua confecção.

[036] Trata-se de um dispositivo confeccionado utilizando um substrato (vidro, quartzo e/ou qualquer tipo de substrato flexível, como o tereftalato de polietileno - PET). Sobre este substrato deve-se ter um eletrodo condutor

e transparente, que pode ser obtido através da evaporação de óxidos condutores, como óxido de estanho dopado com índio (ITO). A resistividade superficial desta camada condutora deve estar entre 1 e 50 Ω/cm^2 .

[037] Sob o óxido é normalmente depositado uma camada injetora de buracos e bloqueadora de elétrons, que deve apresentar sua banda de Valência entre a Função trabalho do óxido condutor e a banda de Valência do semiconductor ativo, que emitirá luz. Para bloquear a passagem de elétrons, sua banda de Condução deve estar energeticamente posicionada acima da banda de Condução do material emissivo. Um exemplo de material que satisfaz tais características é o poli(3,4-etilenodioxítiofeno):poli(estirenosulfonato), conhecido como PEDOT:PSS, e é amplamente utilizado no campo da Eletrônica Orgânica. A espessura desta camada deve estar entre 30 e 200 nm. A deposição desta camada pode ser realizada a partir de diversos processos, como evaporação térmica e/ou qualquer método de baixo custo, como deposição por "*spin-coating*", impressão por jato de tinta, silcagem e deposição por spray.

[038] No topo desta última camada é depositado o material eletroluminescente. A deposição desta camada pode ser realizada a partir de diversos processos, como deposição por "*spin-coating*" e/ou qualquer método de baixo custo, como impressão por jato de tinta, silcagem e deposição por spray.

[039] Sob a camada ativa emissora de luz, eletrodos foram depositados que servirão de cátodo, que normalmente são metálicos (cálcio, alumínio, prata, etc), mas também pode ser de qualquer outro material condutor, que apresente

boa injeção de elétrons na camada ativa. Para isso, sua função trabalho tem que estar alinhada energeticamente com a Banda de Condução do material eletroluminescente.

[040] Para realizar a conversão de radiação reivindicada nesta invenção, uma camada extra de material polimérico fotoluminescente foi adicionada no lado externo do substrato (vidro, quartzo e/ou qualquer tipo de substrato flexível) (denominada de filtro). Para que haja conversão de radiação, o material que compõe este filtro deve apresentar um espectro de absorção que esteja dentro do intervalo de comprimento de onda emitido pelo material eletroluminescente ativo do dispositivo. Neste caso, se faz necessária uma caracterização ótica básica dos materiais a serem utilizados. Outro parâmetro importante desta camada externa é sua espessura. Isso porque, o coeficiente de absorção molar é proporcional à exponencial da espessura da amostra. Dessa forma, quanto mais espessa a camada externa for, maior a porcentagem de luz absorvida. Em termos práticos, a espessura desta camada deverá estar entre 10 e 1000 nm.

[041] Ao absorver parte da radiação emitida pelo dispositivo emissor de luz, o material irá ser excitado e conseqüentemente decair radiativamente, emitindo luz em seu espectro de emissão. Essa luz emitida pelo filtro irá compor com a luz do LED transmitida pelo filtro, convertendo a radiação de saída final do LED. Para comprovar esse conceito, elaborou-se um LED polimérico emissor de luz branca, que será detalhado a seguir.

Dispositivos do tipo LEDs Poliméricos emissores de luz branca

[042] A invenção é baseada em um diodo que emite luz eletroluminescente (EL), conforme descrito no item anterior, e um filtro externo para conversão de radiação.

[043] Trata-se de um dispositivo confeccionado utilizando um substrato (vidro, quartzo e/ou qualquer tipo de substrato flexível, como o Tereftalato de polietileno - PET). Sobre este substrato devemos ter um eletrodo condutor e transparente, que pode ser obtido através da evaporação de óxidos condutores, como óxido de estanho dopado com índio (ITO). A resistividade superficial desta camada condutora deve estar entre 1 e 50 Ω/cm^2 .

[044] Sob o óxido é normalmente depositado uma camada injetora de buracos e bloqueadora de elétrons, que deve apresentar sua banda de Valência entre a Função trabalho do óxido condutor e a banda de Valência do semiconductor ativo, que emitirá luz. Para bloquear a passagem de elétrons, sua banda de Condução deve estar energeticamente posicionada acima da banda de Condução do material emissivo. Um exemplo de material que satisfaz tais características é o poli(3,4-etilenodioxítiofeno):poli(estirenosulfonato), conhecido como PEDOT:PSS, e é amplamente utilizado no campo da Eletrônica Orgânica. A espessura desta camada deve estar entre 30 e 200 nm. A deposição desta camada pode ser realizada a partir de diversos processos, como evaporação térmica e/ou qualquer método de baixo custo, como deposição por "*spin-coating*", impressão por jato de tinta, silcagem e deposição por spray.

[045] No topo desta última camada é depositado o material eletroluminescente. A presente invenção trata-se de dispositivos poliméricos, portanto, tal material deve

pertencer à classe dos Polímeros Conjugados, e apresentar um "Band-Gap" dentro do intervalo visível do espectro eletromagnético (3.5 a 1.8 eV). A deposição desta camada pode ser realizada a partir de diversos processos, como deposição por "*spin-coating*" e/ou qualquer método de baixo custo, como impressão por jato de tinta, silcagem e deposição por spray.

[046] Sob a camada ativa emissora de luz, eletrodos foram depositados que servirão de cátodo, que normalmente são metálicos (cálcio, alumínio, prata, etc), mas também pode ser de qualquer outro material condutor, que apresente boa injeção de elétrons na camada ativa. Para isso, sua função trabalho tem que estar alinhada energeticamente com a Banda de Condução do material eletroluminescente.

[047] Para realizar a conversão de radiação reivindicada nesta invenção, uma camada extra de material polimérico fotoluminescente foi adicionada no lado externo do substrato (vidro, quartzo e/ou qualquer tipo de substrato flexível) (denominada de filtro). Para que haja conversão de radiação o material que compõe este filtro deve apresentar um espectro de absorção que esteja dentro do intervalo de comprimento de onda emitido pelo material eletroluminescente ativo do dispositivo. Neste caso, se faz necessária uma caracterização ótica básica dos materiais a serem utilizados. Outro parâmetro importante desta camada externa é sua espessura. Isso porque, o coeficiente de absorção é proporcional à exponencial da espessura da amostra. Dessa forma, quanto mais espessa a camada externa for, maior a porcentagem de luz absorvida. Em termos práticos, a espessura desta camada extra deverá estar entre

10 e 1000 μm .

[048] Ao absorver parte da radiação emitida pelo dispositivo emissor de luz, o material irá ser excitado e consequentemente decair radiativamente, emitindo luz em seu espectro de emissão. Essa luz emitida pelo filtro irá compor com a luz do LED transmitida pelo filtro, convertendo a radiação de saída final do LED.

[049] No caso da aplicação para luz branca, filme eletroluminescente do dispositivo deve emitir na cor Azul e/ou Azul-Esverdeada, (comprimento de onda entre 380 até 550 nm), uma vez que a luz branca é composta pela associação dos comprimentos de ondas (cores) do espectro visível. Portanto, faz-se necessário a presença de comprimentos de ondas mais energéticos.

[050] Para obter comprimentos de onda menos energéticos, ou seja, cores entre laranja e vermelho (560 nm até 670 nm), utiliza-se um filtro a base de polímeros conjugados luminescente, cuja sua absorção esteja contida na emissão do material eletroluminescente e que apresente emissão complementar à eletroluminescência da camada ativa do dispositivo. Assim, metade da radiação eletroluminescente é transmitida e outra metade absorvida pelo filtro e reemitida radiativamente. A composição final é uma luz de saída composta de todos os comprimentos de onda do espectro visível, produzindo, assim, luz branca.

Método de Produção de Dispositivos do tipo LEDs Poliméricos emissores de Cores Diversas

[051] O método pode ser estendido para a produção de qualquer comprimento de onda desejável. O método de sintonia de cores de saída de diodos poliméricos emissores

de luz compreende as seguintes etapas:

a) Confecção de dispositivo emissor de luz de camada fixa, conforme detalhado no item anterior. A escolha do material ativo dependerá da cor de saída desejada, no entanto, a invenção sempre funcionará utilizando materiais com emissões mais energéticas (200-500 nm), pois a técnica baseia-se em conversão externa de radiação, através de filtros, que necessitarão ser excitados para decaírem radiativamente.

b) Definição dos parâmetros e do material relacionados à deposição da camada utilizada como filtro: O material a ser utilizado como filtro também dependerá da cor de saída desejada, e deverá, necessariamente, ter seu espectro de absorção contido pelo de emissão eletroluminescente da camada ativa do dispositivo. Sua espessura deverá ser controlada via relação entre o coeficiente de absorção do material e a espessura do filme que é dada por:

$$I_{ABS} = I_0 e^{\alpha L} \quad (1)$$

[052] Onde, I_{ABS} é a intensidade de radiação absorvida pelo filtro, I_0 é a intensidade da luz incidente, α é o coeficiente de absorção do material utilizado como filtro e L é sua espessura. Isso significa que, quanto mais espesso o filme, maior a porcentagem de absorção da luz bombeada pelo dispositivo. Logo, a cor de saída aproximará da cor original de emissão do polímero utilizado como filtro.

[053] Para flexibilizar as aplicações são escolhidos materiais com emissão em cores mais energéticas (tons azuis), dada à facilidade de transformá-la para radiações menos energéticas. Há vários polímeros com emissão de luz

na cor azul, principalmente àqueles da família dos polifluorenos, preferencialmente e mais especificamente os poli[(9,9-di-*n*-octil-2,7-fluoreno)] (PFO), poli[(9,9-diheptilfluoreno)] (PF7) e o poli[(9,9-dioctilfluoreno-2,7-diil)-alt-co-(9,9-di-{5'-pentanil}-fluoreno-2,7-diil)] (PFP), usado aqui na presente invenção como camada ativa eletroluminescente.

c) Conversão da radiação emitida por este dispositivo utilizando um filtro externo adequado. O material e as características deste filme devem ser escolhidos, dependendo dos critérios da aplicação desejada: luz branca ou luz policromática.

[054] O referido método utiliza apenas uma camada eletroluminescente, facilitando a produção e reduzindo custos.

[055] O método é flexível, pois, o material de conversão de radiação externa pode ser escolhido para emitir em qualquer comprimento de onda, possibilitando produção de diversas cores no espectro visível, como a luz branca, e também no infravermelho.

Uso

[056] Tanto o dispositivo quanto o método pode ter aplicação em iluminação (especialmente os dispositivos emissores de luz branca) já que é bastante simplificado se comparado aos métodos atuais de fabricação de LEDs poliméricos, sobretudo quando tratamos dos emissores de luz branca.

[057] Obviamente esta proposta não limita à produção apenas de LEDs poliméricos para iluminação, mas a técnica permite conversão de radiação em qualquer faixa do espectro

visível e infravermelho, desde que respeitados os critérios aqui apresentados ou variações evidentes a partir dos mesmos.

Exemplo de Concretização da Invenção

[058] Foram produzidos a título exemplificativo e não limitativo diodos emissores de luz branca, utilizando os métodos para conversão externa de radiação descritos acima. O LED Polimérico original emitia luz azul-esverdeada. A camada externa absorveu parcialmente esta radiação e reemitiu no vermelho. A combinação das cores gerou luz branca, com coordenadas de cromaticidade CIE ($x = 0,35$ e $y = 0,35$).

[059] O diodo polimérico emissor de luz foi fabricado utilizando as técnicas tradicionais, já bastante difundidas na literatura especializada e que será detalhada a seguir:

I) Deposição do filme de PEDOT:PSS - poli(3,4-etilenodioxítiofeno) poli(estirenosulfonato) - sobre placas de ITO comerciais, cuja resistência de folha é de 20-40 Ω/cm^2 . A deposição se dá seja pelo método de "spin-coating", silcagem ou por métodos de impressão e deve ter a espessura de dezenas a centenas de nanômetros.

II) Tratamento térmico da camada PEDOT:PSS por 5 a 10 minutos a 100-110°C.

III) Produção da solução polimérica em solvente orgânico adequado, (clorofórmio, xileno, tolueno, diclorobenzeno, tetrahidrofurano, etc), cuja relação de peso da solução esteja entre 0,05 a 10%.

IV) Deposição da camada ativa (polímero emissor de luz, que pode ser da família dos Poliparafenilenos e Polifluorenos), cuja espessura é de dezenas a centenas de

nanômetros. A deposição desta etapa poderá ser feita pelo método de "*spin-coating*", silcagem ou por métodos de impressão.

V) Tratamento térmico da camada ativa com o intuito de remover o solvente orgânico. A temperatura e o tempo do tratamento dependerão do tipo de solvente utilizado (pois cada um apresenta um ponto de ebulição).

VI) Deposição dos cátodos adequados. Esta etapa poderá ser realizada utilizando materiais poliméricos condutores, (ex.: PEDOT condutor), e/ou qualquer contato metálico injetor de elétron (ex.: Cálcio, Prata, Alumínio, Fluoreto de Lítio). Ambos podem ser depositados por evaporação térmica, silcagem ou métodos de impressão.

VII) Produção da solução polimérica em solvente orgânico adequado, (clorofórmio, xileno, tolueno, diclorobenzeno, tetrahidrofurano, etc), cuja relação de peso da solução esteja entre 0,05 a 10%, que será utilizada como filtro externo para conversão de radiação.

VIII) Confeção do filtro externo de conversão de radiação. A escolha do material se dará dependendo da finalidade da aplicação, mas deverá ser um polímero conjugado, principalmente da família dos Poliparafenilenos, Polifluorenos e Politiofenos. A deposição poderá ser feita pelo método de *spin-coating*, evaporação térmica, silcagem ou métodos de impressão, e sua espessura dependerá da aplicação, visto que a espessura irá controlar a quantidade de luz que será transmitida/absorvida pelo filtro externo.

[060] A seguir, detalharemos as etapas para produção de um LED polimérico emissor de luz branca, utilizando a técnica aqui proposta.

[061] A configuração de nosso diodo emissor de luz para aplicação em LED polimérico de emissão de luz branca, vide Figura 1a, foi o ITO(E) / PEDOT:PSS(D) / Polímero(C) / Cálcio(B) / Alumínio(A), onde ITO significa Óxido de Estanho dopado com Índio, PEDOT:PSS é um material injetor de buracos, denominado como poli(3,4-etilenodioxítiofeno):poli(estirenosulfonato).

[062] O material polimérico utilizado foi o poli[(9,9-dioctilfluoreno-2,7-diil)-alt-co-(9,9-di-{5'-pentanil}-fluoreno-2,7-diil)], doravante denominado de PFP. Tal polímero é comercialmente disponível em diversas empresas químicas, como exemplo, a American Dye Source (Quebec-Canada), e apresenta uma emissão azul-esverdeada.

[063] A fabricação iniciou-se pela etapa I e II, que é a deposição de 80 nm do filme de PEDOT:PSS sobre os substratos de ITO, ($25 \Omega/\text{cm}^{-2}$ obtido da Delta Tecnologia), e a secagem do filme por 5 minutos a 100°C . Subsequentemente realizamos as etapas III, IV e V, que é a deposição de 90 nm da camada ativa do material PFP utilizando o método de *spin-coating*, a partir de uma solução de THF (1% de porcentagem de peso), em uma atmosfera de nitrogênio, e então aquecido por 15 minutos a 60°C .

[064] Finalmente, a etapa VI foi concluída evaporando termicamente os eletrodos, sendo eles um filme de cálcio com espessura de 30 nm e um filme de alumínio com espessura de 100 nm sobre pressão de 0,0001 pascal (equivalente a 10^{-6} mbar). A estrutura final do dispositivo é esquematizada na Figura 1a. Este dispositivo apresenta emissão azul-esverdeada, conforme espectro de emissão

ilustrado na Figura 2. A Figura 3a ilustra a caracterização elétrica do dispositivo, onde se observa uma tensão de operação em 3 volts e um brilho de cerca de 500 cd/m² em 8 volts.

[065] A grande inovação atingida se refere à transformação da luz azul-esverdeada emitida por uma camada simples de PFP, em luz branca, que é realizada pelas etapas VII e VIII. Isto foi atingido, adicionado na contra face do dispositivo baseado em PFP, ou seja, onde a luz é transmitida, uma fina película de um filme polimérico emissor na região do vermelho, denominado poli[2-metóxi-5(3',7'-dimetiloctilóxi)1-4-fenilenevinileno], doravante denominado de MDMO-PPV - ver ilustração na Figura 1a.

[066] O filtro colorido contendo o filme fino, (espessura de 100 nm), do polímero emissor na região do vermelho, MDMO-PPV, foi depositado pelo método de *spin-coating* (500 rpm, 1 minuto), usando uma solução de THF (1% de porcentagem de peso) em um substrato de quartzo limpo. Tal filme foi colocado sob o dispositivo emissor de luz. O material MDMO-PPV apresenta pico de absorção em torno de 500 nm, sendo sua banda totalmente superposta pela emissão eletroluminescente do dispositivo mencionado, vide Figura 3b. Isso é uma necessidade da técnica: o espectro de absorção do polímero a ser utilizado como filtro deve se sobrepor ao espectro de emissão do polímero utilizado como camada ativa no diodo emissor de luz. Sendo assim, a luz emitida pelo dispositivo excita as moléculas do filtro que decaem radiativamente emitindo luz, na cor ditada pela sua estrutura eletrônica.

[067] No caso da aplicação para luz branca, a espessura

do filme de MDMO-PPV foi escolhida tal que absorva metade e transmita metade da radiação emitida pelo dispositivo. Ao absorver metade da radiação incidente, o material MDMO-PPV decai radiativamente, emitindo luz vermelha (fotoluminescência).

[068] A composição final da eletroluminescência transmitida e do decaimento radiativo fluorescente do MDMO-PPV abrange toda a região do espectro visível, gerando assim a luz branca. O espectro final de emissão é mostrado da Figura 3. A coordenada de cromaticidade da luz branca obtida foi de $x = 0.35$ e $y = 0.35$.

[069] Tal exemplo demonstra a viabilidade do invento proposto, sendo a metodologia simples e de baixo custo, além de trazer bastante flexibilidade nas aplicações, pois não se limita apenas à produção de luz branca, mas a conversão de radiação em qualquer parte do espectro, desde que respeitadas as condições físicas e químicas acima mencionadas.

[070] Embora a invenção tenha sido amplamente descrita, é óbvio para aqueles versados na técnica que várias alterações e modificações podem ser feitas visando aprimoramento do projeto sem que as referidas alterações não estejam cobertas pelo escopo da invenção.

Referências

[071] G. Leising, S. Tasch, C. Brandstatter, F. Meghdadi, G. Froyer, L. Athouel. Red-green-blue light emission from a thin film electroluminescence device based on parahexapheny. Adv. Mater. 1997, 9, 33.

[072] W. Ji, L. Zhang, R. Gao, L. Zhang, W. Xie, H. Zhang, B. Li. Top-emitting white organic light-emitting

devices with down-conversion phosphors: theory and experiments. Opt. Express 2008, 16, 15489.

[073] S. Chen, H.-S. Kwok. Top-emitting white organic light-emitting diodes with a color conversion cap layer. Org. Electron. 2011, 12, 677.

[074] Z. Zahng, P. Yan, Z. Yue, G. Xie, Q. Wu, D. Qu, Y. Zhao, S. Liu. High performance top-emitting and transparent white organic light-emitting diodes based on Al/Cu/TcTa transparent electrodes for active matrix displays and lighting applications. Org. Electronics 2013, 14, 1452.

[075] G. Xie, Z. Zhang, Q. Xue, S. Zhang, L. Zhao, Y. Luo, P. Chen, B. Quan, Y. Zhao, S. Liu. Highly efficient top-emitting white organic light-emitting diodes with improved contrast and reduced angular dependence for active matrix displays. Org. Electronics 2010, 11, 2055.

[076] Y. B. Yuan, S. Li, Z. Wang, H. T. Xu, X. Zhou. White organic light-emitting diodes combining vacuum deposited blue electrophosphorescent devices and red surface color conversion layers. Opt. Express 2009, 17, 1577.

[077] C. Li, M. Ichikawa, B. Wei, Y. Tanaguchi, H. Kimura, K. Kawaguchi, K. Sakurai, A highly color-stability white organic light-emitting diode by color conversion within hole injection layer. Opt. Express 2007, 15, 608.

[078] B. W. D'Andrade, S. R. Forrest, White Organic Light-Emitting Devices for Solid-State Lighting. Adv. Mater., 204, 18, 1585.

REIVINDICAÇÕES

1. Dispositivos do tipo LEDs poliméricos com a camada ativa fixa caracterizados pelo fato de compreender:

- um substrato;
- um eletrodo condutor transparente;
- uma camada injetora de buracos e bloqueadora de elétrons;
- um material eletroluminescente; e
- eletrodos,

em que o dispositivo é baseado em poli[(9,9-dioctilfluoreno-2,7-diil)-alt-co-(9,9-di-{5'-pentanil}-fluoreno-2,7-diil)] (PFP).

2. Dispositivos do tipo LEDs poliméricos com a camada ativa fixa, de acordo com a reivindicação 1, caracterizados pelo fato de o substrato ser vidro, quartzo e/ou um substrato flexível, como o tereftalato de polietileno (PET).

3. Dispositivos do tipo LEDs poliméricos com a camada ativa fixa, de acordo com a reivindicação 1, caracterizados pelo fato de o eletrodo condutor transparente estar sobre o substrato.

4. Dispositivos do tipo LEDs poliméricos com a camada ativa fixa, de acordo com a reivindicação 3, caracterizados pelo fato de o eletrodo condutor transparente ser obtido através da evaporação de óxidos condutores, como óxido de estanho dopado com índio (ITO).

5. Dispositivos do tipo LEDs poliméricos com a camada ativa fixa, de acordo com a reivindicação 3 ou 4, caracterizados pelo fato de a resistividade superficial da camada condutora estar entre 1 e 50 Ω/cm^2 .

6. Dispositivos do tipo LEDs poliméricos com a camada ativa fixa, de acordo com a reivindicação 1, caracterizados pelo fato de a camada injetora de buracos e bloqueadora de elétrons apresentar banda de Valência entre a Função trabalho do óxido condutor e a banda de Valência do semicondutor ativo para emitir luz.

7. Dispositivos do tipo LEDs poliméricos com a camada ativa fixa, de acordo com a reivindicação 6, caracterizados pelo fato de a banda de condução da camada injetora de buracos e bloqueadora de elétrons estar energeticamente posicionada acima da banda de condução do material emissivo para bloquear a passagem de elétrons.

8. Dispositivos do tipo LEDs poliméricos com a camada ativa fixa, de acordo com a reivindicação 7, caracterizados pelo fato de o material emissivo ser o poli(3,4-etilenodioxitiofeno):poli(estirenosulfonato) (PEDOT:PSS).

9. Dispositivos do tipo LEDs poliméricos com a camada ativa fixa, de acordo com a reivindicação 6 ou 7, caracterizados pelo fato de a espessura da camada injetora de buracos e bloqueadora de elétrons estar entre 30 e 200 nm.

10. Dispositivos do tipo LEDs poliméricos com a camada ativa fixa, de acordo com qualquer uma das reivindicações 6 a 9, caracterizados pelo fato de a deposição da camada injetora de buracos e bloqueadora de elétrons ser realizada a partir de processos selecionados do grupo consistindo em deposição por "spin-coating" e/ou outro método de baixo custo, como impressão por jato de tinta, silcagem e deposição por spray.

11. Dispositivos do tipo LEDs poliméricos com a camada ativa fixa, de acordo com a reivindicação 1, caracterizados pelo fato de o material eletroluminescente ser depositado no topo da camada injetora de buracos e bloqueadora de elétrons.

12. Dispositivos do tipo LEDs poliméricos com a camada ativa fixa, de acordo com a reivindicação 11, caracterizados pelo fato de o material eletroluminescente pertencer à classe dos polímeros conjugados e apresentar um "Band-Gap" dentro do intervalo visível do espectro eletromagnético de 3.5 a 1.8 eV.

13. Dispositivos do tipo LEDs poliméricos com a camada ativa fixa, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 12, caracterizados pelo fato de compreender ainda uma camada extra de material polimérico fotoluminescente adicionada no lado externo do substrato.

14. Dispositivos do tipo LEDs poliméricos com a camada ativa fixa, de acordo com a reivindicação 13, caracterizados pelo fato de a espessura da camada extra estar entre 10 e 1000 μm .

15. Dispositivos do tipo LEDs poliméricos com a camada ativa fixa, de acordo com a reivindicação 13, caracterizados pelo fato de que, para que haja conversão de radiação, o material que compõe o referido substrato deve apresentar um espectro de absorção que está dentro do intervalo de comprimento de onda emitido pelo material eletroluminescente ativo do dispositivo.

16. Dispositivos do tipo LEDs poliméricos com a camada ativa fixa, de acordo com a reivindicação 12, caracterizados pelo fato de que, no caso da luz branca, o

material eletroluminescente do dispositivo emite na cor azul e/ou azul-esverdeada.

17. Dispositivos do tipo LEDs poliméricos com a camada ativa fixa, de acordo com a reivindicação 16, caracterizados pelo fato de a cor azul e/ou azul-esverdeada possuir um comprimento de onda entre 380 até 550 nm.

18. Dispositivos do tipo LEDs poliméricos com a camada ativa fixa, de acordo com a reivindicações 16 ou 17, caracterizados pelo fato de a luz azul-esverdeada ser transformada em luz branca adicionando na contra face do dispositivo, uma fina película de um filme polimérico emissor na região do vermelho a base de poli[2-metóxi-5(3',7'-dimetiloctilóxi)1-4-fenilenevinileno].

19. Método de produção de dispositivos do tipo leds poliméricos emissores de cores diversas, caracterizado pelo fato de compreender as seguintes etapas:

a) confecção de dispositivo emissor de luz de camada fixa conforme definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 18; e

b) definição dos parâmetros e do material relacionados à deposição da camada utilizada como filtro; e

c) conversão da radiação emitida utilizando um filtro externo adequado.

20. Método, de acordo com a reivindicação 19, caracterizado pelo fato de serem escolhidos materiais com emissão em cores mais energéticas em tons azuis.

21. Método, de acordo com a reivindicação 20, caracterizado pelo fato de os materiais com emissão em cores mais energéticas em tons azuis serem polímeros pertencentes família dos polifluorenos, preferencialmente e

mais especificamente os poli[(9,9-di-n-octil-2,7-fluoreno)] (PFO), poli[(9,9-diheptilfluoreno)] (PF7) e o poli[(9,9-dioctilfluoreno-2,7-diil)-alt-co-(9,9-di-{5'-pentanil}-fluoreno-2,7-diil)] (PFP).

22. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 19 a 21, **caracterizado** pelo fato de utilizar apenas uma camada eletroluminescente.

23. Uso dos dispositivos conforme definidos em qualquer uma das reivindicações 1 a 18, **caracterizado** pelo fato de ser para iluminação.

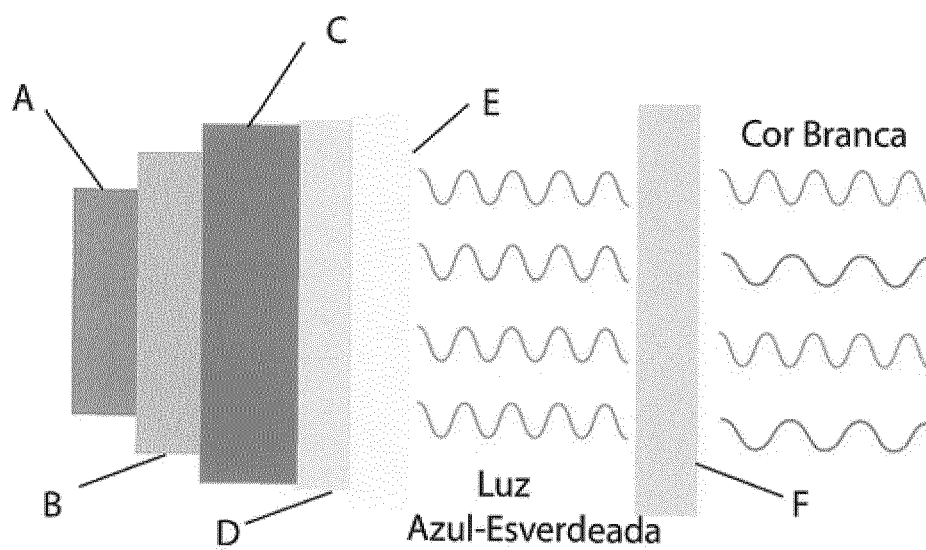


Figura 1a

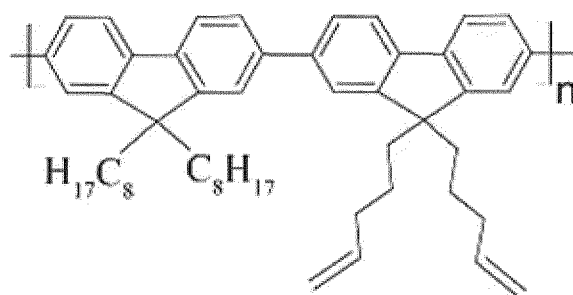


Figura 1b

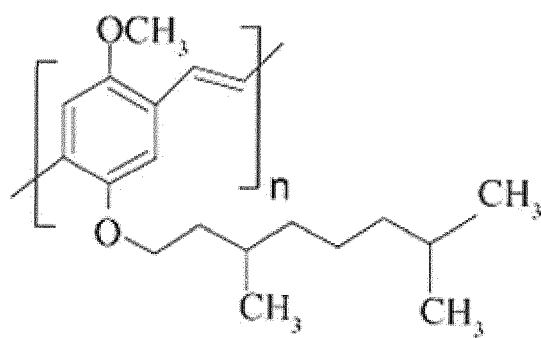


Figura 1c

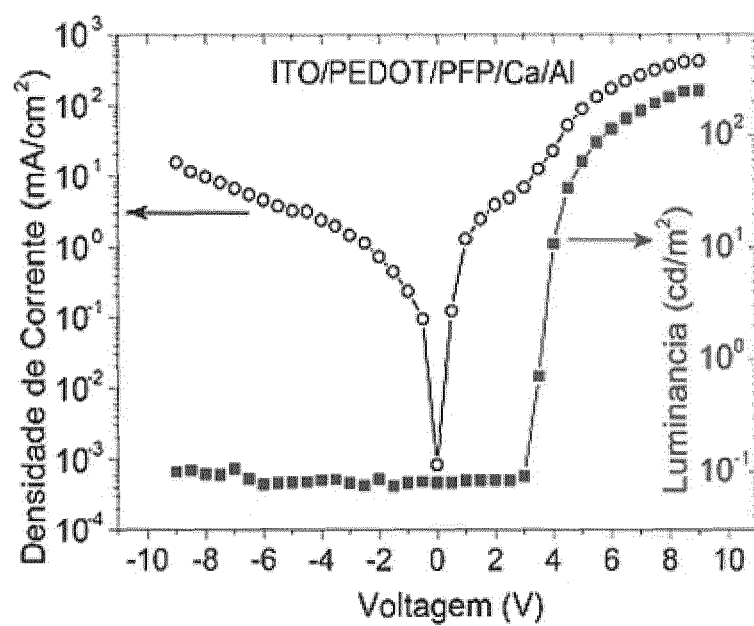


Figura 2a

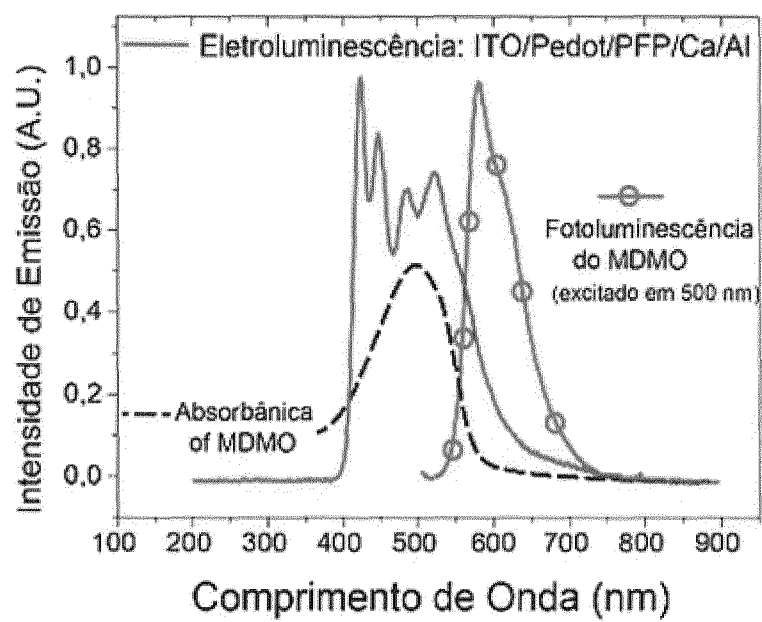


Figura 2b

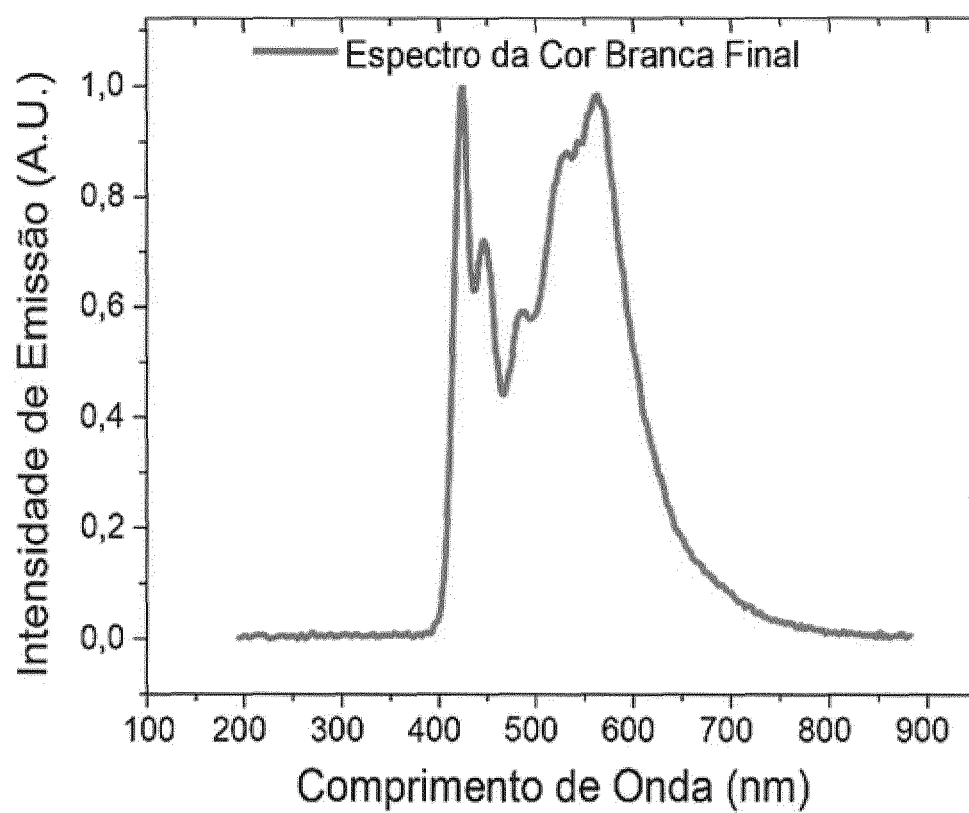


Figura 3

Resumo

DISPOSITIVOS DO TIPO LEDs POLIMÉRICOS COM A CAMADA ATIVA
FIXA, MÉTODO DE PRODUÇÃO DE DISPOSITIVOS DO TIPO LEDs
POLIMÉRICOS EMISSORES DE CORES DIVERSAS, E USO DOS
DISPOSITIVOS

A presente invenção se refere a diodos emissores de luz (LEDs), obtidos a partir de dispositivos eletrônicos baseados em polímeros conjugados, bem como a métodos de produção dos mesmos e seu uso. Nos referidos LEDs Poliméricos a camada ativa é mantida, porém, pode-se facilmente sintonizar o comprimento de onda de luz emitida, utilizando um filtro externo que converte a radiação emitida pelo dispositivo.