



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

(11) (21) **PI 0403132-6 A**



(22) Data de Depósito: 03/08/2004
(43) Data de Publicação: **21/03/2006**
(RPI 1837)

(51) Int. Cl.⁷:
H01L 51/40

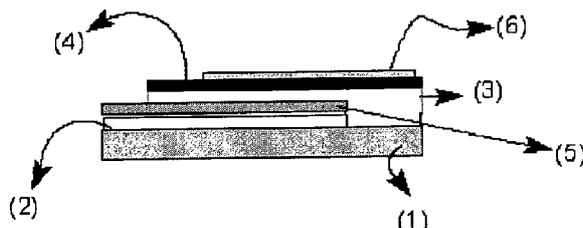
(54) Título: **PROCESSO PARA FABRICAÇÃO DE DISPOSITIVO POLIMÉRICO EMISSOR DE LUZ, DISPOSITIVOS ASSIM OBTIDOS E SUA APLICAÇÃO**

(71) Depositante(s): Universidade de São Paulo - USP (BR/SP) ,
Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo - FAPESP
(BR/SP)

(72) Inventor(es): Osvaldo Novais de Oliveira Junior

(74) Procurador: Maria Aparecida de Souza

(57) Resumo: "PROCESSO PARA FABRICAÇÃO DE DISPOSITIVO POLIMÉRICO EMISSOR DE LUZ, DISPOSITIVOS ASSIM OBTIDOS E SUA APLICAÇÃO". Processo para a fabricação de dispositivos orgânicos eletroluminescentes contendo duas camadas de polímeros, sendo uma de um polímero conjugado eletroluminescente e uma camada de um polímero iônico injetor de elétrons que foi depositado em camadas muito finas, com espessura individual da ordem de 1 a 2 nanômetros, obtidas pela técnica de Langmuir-Bodgett, que permite controlar de maneira excepcional a espessura das camadas e a sua morfologia. As camadas ultrafinas podem ser depositadas diretamente sobre um eletrodo transparente de óxido condutor ou sobre outro material orgânico previamente depositado. Os dispositivos, objeto dessa patente, apresentam performance superior aos dispositivos obtidos pelas técnicas convencionais e podem ser obtidos em qualquer dimensão, para serem utilizados na fabricação de diodos emissores de luz e de telas flexíveis ativas e passivas para equipamentos tais como TV, computadores, mostradores de eletrodomésticos, painéis, relógios, aparelhos telefônicos, entre outros.



“Processo para fabricação de dispositivo polimérico emissor de luz, dispositivos assim obtidos e sua aplicação”.

A presente patente se refere a um processo para a preparação de diodos poliméricos emissores de luz, contendo duas camadas de materiais poliméricos, sendo uma delas formada por um polímero conjugado emissor de luz e uma camada de um polímero iônico isolante que opera como camada de injeção e transporte de elétrons. Pelo menos um dos eletrodos deve ser transparente para permitir a emissão luminosa. O filme de polímero eletroluminescente é preferencialmente obtido por uma técnica de deposição que permita a obtenção de filmes com organização em nível molecular. Entre os eletrodos e o material eletroluminescente poderão ser empregados filmes de materiais injetores de elétrons e buracos, preferencialmente obtidos pela mesma técnica usada para o filme de material eletroluminescente. Como injetor de elétrons são preferencialmente empregados materiais orgânicos contendo grupos iônicos polarizáveis e como injetores de buracos são empregados polímeros condutores como a polianilina e o polipirrol. O dispositivo, objeto desta invenção, apresenta performance muito superior aos dispositivos descritos até o presente e o processo descrito para a sua obtenção permite um grau de controle excepcional da estrutura e espessura dos filmes do polímero ativo eletroluminescente e dos materiais injetores de elétrons e buracos. O dispositivo eletroluminescente, ora proposto, pode ser utilizado na fabricação de diodos emissores de luz e de telas flexíveis ativas e passivas para equipamentos tais como TV, computadores, mostradores de eletrodomésticos, painéis, relógios, aparelhos telefônicos, entre outros.

A partir da década de 70, com a descoberta das propriedades de condução em polímeros conjugados, um novo campo de aplicação surgiu e um grande número de trabalhos foi desenvolvido nessa área. A partir de 1977 um novo impulso foi dado à área com os trabalhos de Shirakawa, Heeger e MacDiarmid, que mostraram ser possível aumentar a condutividade elétrica do poliacetileno (H. Shirakawa, et al., Phys Rev Lett, 39, 1098, 1977), e em 1979, abriu-se um novo campo para estudos de novos sistemas condutores com a descoberta do poli (p – fenileno) e outros poliaromáticos, incluindo polipirrol, politiofeno e polianilina (A.J. Heeger et al., J Chem Soc; 594, 1979). De uma maneira geral, esses polímeros são constituídos de ligações duplas C=C conjugadas, alifáticas e/ou aromáticas ou como parte de anéis heterocíclicos, apresentando condutividade em uma faixa que varia de valores de condutividade de semicondutores até de metais.

Em 1990 um outro salto foi dado nessa área, com a descoberta das propriedades luminescentes do poli(*p*-fenilenovinileno) (PPV) pelo grupo do Prof. Richard Friend (R.H. Friend et al., Nature, 347, 539, 1990). A partir dessa descoberta foram desenvolvidos dispositivos emissores de luz, os diodos luminescentes

(LEDs – Light Emitting Diodes). Vários dispositivos foram descritos. R. H. Friend et al. em US Pat. 5,247,190 descrevem um dispositivo que consiste em um sanduíche com um filme de um polímero conjugado eletroluminescente entre dois eletrodos, onde o eletrodo negativo injeta elétrons no filme polimérico e o eletrodo positivo injeta buracos. Quando o elétron e o buraco capturam um ao outro, gerando um éxciton neutro, ocorre a emissão de luz por decaimento de um estado excitado para um estado de menor energia, que é conhecido como eletroluminescência.

A maior parte desses polímeros tem energia do gap entre 1,5 e 3 eV, o que significa que são dispositivos emissores de luz visível. Outra vantagem desses polímeros é a baixa tensão de operação, ou seja, baixo consumo de energia (R.H. Friend et al., Physics World, 12, 35, 1999). Os PLEDs (LEDs de polímeros) são muito eficientes na geração de luz. A luminosidade destes dispositivos está entre 4 e 5 lumens/W enquanto para uma tela LCD (liquid crystal displays) a luminosidade é de 1,5 lumens/W. Assim, uma tela LCD de um computador portátil do tipo "notebook" requer muito mais energia para emitir a mesma luminosidade e se fosse substituído por uma tela de PLED a bateria poderia durar até três vezes mais (Publication from Philips Research – "Polymer electronics", 1998). Outra aplicação desses polímeros ocorre em dispositivos fotovoltaicos, ou seja, podem ser usados como células solares ou detectores de luz (C.A. Olivati, et al., Synth Metals, 121, 1579, 2001).

Os diodos poliméricos emissores de luz apresentam uma estrutura de sanduíche, sendo em geral compostos por uma fina camada de um polímero ativo eletroluminescente sobre um eletrodo transparente, cujo material mais empregado é um óxido inorgânico, o óxido de estanho-índio (*indium-tin oxide*, ITO), e na outra face é aplicado, geralmente por evaporação sob vácuo, um eletrodo metálico. Um esquema simplificado desse dispositivo é apresentado na figura 1, onde (1) é o eletrodo transparente de ITO, (2) é o polímero ativo eletroluminescente e (3) é o eletrodo metálico. O eletrodo transparente de óxido inorgânico deverá permitir a passagem de luz e ser responsável pela injeção de buracos (anodo). Para a injeção de elétrons usualmente utiliza-se o alumínio, apesar de este não ser o mais eficiente por sua alta função trabalho. Materiais com baixa função trabalho, como cálcio e magnésio, são melhores injetores de elétrons quando comparados ao alumínio, porém são mais susceptíveis à oxidação e a reações com a umidade do ar.

Diversos dispositivos eletroluminescentes empregando materiais orgânicos têm sido patenteados (U.S. Pat. 5,247,190 (1993), U.S. Pat. 5,408,109 (1995), U.S. Pat. 5,965,281(1999), U.S. Pat. 6,284,435(2001)) e descritos pela literatura (Martin, RE et al. Synth. Met. VL 119 432001; Yu, G et al. Synth. Met.; 85 1183 1997; Y. Cao et al. Synth. Metals 102, 881,1999; C. Zhang et al. J. Electron. Mater. 23, 453,1994). A montagem dos dispositivos citados segue o esquema indicado na figura 1,

onde o polímero eletroluminescente fica entre dois eletrodos, sendo pelo menos um deles transparente ou semitransparente. Contudo, a popularização do uso desses dispositivos como LEDs depende ainda de um aumento da eficiência e da durabilidade dos mesmos. Muitos dos dispositivos descritos, com construção mais simples, exigem elevadas correntes e tensões de operação, o que acelera a sua degradação, impedindo assim o uso desses dispositivos em muitas aplicações. Portanto, um aumento na eficiência dos dispositivos deve também contribuir para aumentar a sua durabilidade. Diversas abordagens têm sido adotadas para melhorar o desempenho desses sistemas, entre elas o uso de um metal para catodo com baixa função trabalho, como cálcio, magnésio, lítio. Braun et al. (D. Braun e J. Heger, Appl. Phys. Lett., 58 (1991), 1982) empregaram o derivado solúvel de PPV, poli(2-metoxi-5-(2-etil-hexiloxi)-1,4-fenilenovinileno) MEH-PPV e um metal com baixa função trabalho como o cálcio para produzir LEDs poliméricos com elevada eficiência, da ordem de 1%. Embora esses metais de fato permitam um aumento significativo da eficiência dos dispositivos, os mesmos são muito reativos e devem ser protegidos do ambiente para que não se oxidem. Além disso, eles acabam reagindo com traços de impurezas tanto do ar quanto do polímero, acelerando a degradação do dispositivo. Ligas de metais menos reativos, que apresentam função trabalho maior, com esses metais têm sido também empregadas para aumentar a eficiência desses dispositivos (US 4,885,211, US 5,059,862). O aumento da eficiência pode também ser conseguido com o emprego de camadas finas de materiais entre os eletrodos e o polímero ativo, que facilitem a injeção de elétrons no cátodo e a injeção de buracos no ânodo. Com essa finalidade, camadas finas de polianilina e outros polímeros condutores foram empregadas entre o anodo e o polímero ativo (Y. Yang et al. Appl. Phys 64, 1247, 1994, J.C. Schott et al. Synth. Met. 85, 1197, 1997; A. Carter et al. Appl. Phys. Lett 70, 2067, 1997). Uma outra abordagem, recentemente descrita, para aumentar a eficiência dos dispositivos eletroluminescentes é através do emprego de materiais contendo grupos orgânicos polarizáveis, que têm a função de injetar cargas nos polímeros luminescentes. Dentre os materiais citados estão polióxidos de etileno e de propileno contendo grupos aniônicos e catiônicos (US Pat. 0037432 (2002)), surfactantes orgânicos com grupos iônicos (Y. Cao e C. A. Goleta, US Pat. 6,284,435 (2001)) e polímeros iônicos contendo uma pequena quantidade de grupos ionizáveis presos à cadeia polimérica (ionômeros) (H.M. Lee, HM, et al., Appl. Phys. Lett., 72, 2382, (1998); T.W. Lee et al. J. Appl. Phys. , 90, 2128, (2001); U.S Pat. 6,259,201, WO 01/29115).

Ainda com o objetivo de melhorar a eficiência dos dispositivos, têm sido empregadas técnicas de obtenção do filme de material eletroluminescente com controle molecular de estrutura. Essas técnicas foram empregadas inicialmente por A. J. Pal et al. (Appl. Phys. Lett. 69 (8) 1996), que

obtiveram os filmes de material eletroluminescente empregando a técnica de Langmuir-Blodgett (LB). Esses autores observaram um aumento de eficiência nos dispositivos preparados e observaram que a eficiência era independente do número de monocamadas depositadas. Posteriormente Gun Y. jung e colaboradores (J. Mater. Chem., 10, 163-167, 2000 e J. Phys. D: Appl. Phys., 33, 1029-1035, 2000) empregaram pela mesma técnica uma combinação de um material polimérico eletroluminescente e polímeros a base de polipiridina como material transportador de elétrons, ambos depositados pela técnica LB. Esses autores verificaram um aumento da ordem de dez vezes na eficiência dos dispositivos.

Apesar dos avanços consideráveis no desenvolvimento de LEDs poliméricos, sua eficiência ainda é considerada baixa. Um outro aspecto importante é a necessidade de técnicas que permitam aplicar uma camada do polímero eletroluminescente de grandes dimensões e com elevada qualidade e homogeneidade de espessura e morfologia. Por isso, são necessários processos de fabricação mais confiáveis e dispositivos eletroluminescentes mais eficientes, para que a nova tecnologia de LEDs poliméricos passe de uma fase em que há poucos protótipos com preços ainda elevados para uma fase de larga aplicação industrial.

A presente invenção descreve um novo método para a produção de dispositivos eletroluminescentes, empregando camadas múltiplas de polímero ativo (eletroluminescente) e camadas de materiais poliméricos contendo grupos iônicos, bons injetores de elétrons e/ou buracos, com controle molecular, de modo a permitir a obtenção de filmes extremamente finos, compactos e organizados do material, permitindo assim a produção de dispositivos com performance muito superior à performance dos dispositivos descritos anteriormente. Uma vantagem adicional é permitir a fabricação em larga escala e com excepcional reprodutibilidade e controle da morfologia do filme. A técnica proposta, objeto desta patente, para a obtenção dos filmes com controle molecular é a técnica de Langmuir-Blodgett (LB) (P. Dynarowicz-Latka et al. Adv. Colloid Interf. Sci. 90, 221, (2001)), e a combinação desta técnica com o uso de materiais iônicos na camada injetora de elétrons, constituem o ponto principal de inovação. Pois é possível fazer uso do efeito de repulsão dos grupos iônicos quando depositados pela técnica LB, e não por outras técnicas que empregam solventes orgânicos, de forma que os grupos iônicos no filme final se apresentam como pares iônicos dispostos uns afastados dos outros, situação em que a eficiência da camada injetora de elétrons é maximizada.

O emprego da técnica de obtenção de filmes ultrafinos LB para a deposição tanto do polímero eletroluminescente como do polímero iônico injetor de elétrons permite um aumento de eficiência muito superior a todas as tecnologias existentes até o momento. É, portanto, objetivo da presente invenção descrever um

processo para a preparação de dispositivos eletroluminescentes, que permita o controle molecular da deposição dos materiais orgânicos componentes desses dispositivos e a preparação e descrição de LEDS poliméricos emissores de luz, contendo uma camada de polímero eletroluminescente obtida pela técnica de Langmuir-Blodgett ou por outra
5 técnica usual, e uma camada de um material injetor de elétrons, preferencialmente um filme de ionômero, depositado pela técnica de Langmuir-Blodgett, entre o polímero eletroluminescente e o cátodo. O dispositivo, objeto desta patente de invenção, apresenta performance muito superior aos dispositivos descritos até então, com baixa tensão de operação e elevada eficiência.

10 Portanto, de acordo com o objetivo desta patente, os dispositivos poliméricos emissores de luz deverão conter pelo menos uma camada de um polímero iônico, cujo filme apresenta ordem em nível molecular, estando os grupos ionizáveis o mais distante possível entre si, sendo para isso empregada a técnica de Langmuir-Blodgett para a sua obtenção.

15 O objetivo da presente invenção será atingido através do emprego de uma nova técnica de formação dos filmes de materiais orgânicos empregados na produção de LEDs poliméricos, que se trata da aplicação da técnica de Langmuir-Blodgett, associada ao emprego de um polímero iônico (ionômero) que terá a função de melhorar a injeção de elétrons no material eletroluminescente.

20 A presente invenção dará um impulso tecnológico considerável na tecnologia atual de LEDs poliméricos, permitindo a produção dos dispositivos por uma técnica nova, viabilizando a produção em escala industrial de LEDs poliméricos com elevada reprodutibilidade e elevada eficiência e com a vantagem adicional de realizar a deposição em grandes áreas.

25 Resumidamente, a técnica de LB consiste em espalhar sobre água uma solução diluída de uma substância insolúvel em água. Após a evaporação do solvente forma-se uma camada monomolecular. Esta camada pode ser organizada e compactada através da restrição da área que ocupa sobre a superfície da água a velocidades e a pressão de superfícies controladas para formar os chamados
30 filmes de Langmuir. A pressão de superfície, π , é definida como a diferença entre a tensão superficial da água, σ_0 , e a tensão superficial da água coberta pelo filme de Langmuir, σ . O filme de Langmuir pode ser depositado sobre substratos insolúveis em água, como por exemplo vidro ou um metal, pela transferência desses filmes da superfície da água para o substrato através de processos de imersão/emersão do
35 substrato na água, a velocidades e pressão de superfícies controladas. Aplicações sucessivas podem formar filmes de muitas camadas, com espessuras da ordem de nanômetros (10^{-9} m), e morfologia controladas. Camadas de diversos materiais distintos podem ser aplicadas, sem que as camadas subseqüentes interfiram nas camadas já

depositadas, permitindo assim a obtenção de estruturas mistas.

A presente invenção será a seguir descrita com detalhes, com base nas figuras em anexo, dadas a título meramente exemplificativo, mas não limitativo, nas quais:

- 5 - Figura 1 - Vista esquemática ampliada, em corte, de um dispositivo eletroluminescente com o filme de material eletroluminescente obtido pela técnica de Langmuir-Blodgett (LB).
- Figura 2 - Vista esquemática ampliada, em corte, de um dispositivo eletroluminescente com o filme de material eletroluminescente obtido pela técnica de LB e o filme de ionômero obtido por técnicas como LB, casting, dip-coating, spin coating.
- 10 - Figura 3 – Vista esquemática ampliada, em corte, de um dispositivo eletroluminescente com o filme de material eletroluminescente obtido pela técnica de LB, o filme de ionômero obtido por técnicas como LB, casting, dip-coating, spin coating e o filme de polímero condutor obtido por técnicas como LB, casting, dip-coating, spin coating
- 15 - Figura 4 - Curva J vs. E para os dispositivos (a-□)ITO/MHPPV(Casting)/Al, (b-o) ITO/MHPPV(LB)/ Al e (c-Δ) ITO/MHPPV(LB)/ionômero(LB).
- Figura 5 - Curva Intensidade luminosa vs. E para os dispositivos (a-□)ITO/MHPPV(Casting)/Al, (b-o) ITO/MHPPV(LB)/Al e (c-Δ) ITO/MHPPV(LB)/ionômero/Al.

20 As figuras 1, 2 e 3 ilustram esquematicamente a vista de corte de exemplos de dispositivos eletroluminescentes que compõem a presente patente. A figura 1 também é representativa para um dispositivo eletroluminescente típico.

Explicação das partes das figuras 1 a 3:

- (1) Material transparente
- 25 (2) Óxido condutor transparente
- (3) Filme de material eletroluminescente.
- (4) Filme de material iônico (injetor de elétrons) obtido pela técnica de Langmuir-Blodgett.
- (5) Filme de material injetor de buracos obtido pela técnica de Langmuir-Blodgett ou pelas técnicas convencionais
- 30 (6) Eletrodo metálico (cátodo)

A figura 4 apresenta gráficos do campo elétrico versus a corrente para dispositivos com construção similar, porém empregando em (a) e (b) a técnica de LB descrita nesta patente (dispositivos ITO/MH-LB/Al, ITO/MH) e em (c) a técnica convencional de casting (dispositivo ITO/MH-PPV/Al)

35 O dispositivo polimérico eletroluminescente mais simples, descrito nesta invenção, é composto de um substrato transparente recoberto por uma camada fina de um material condutor transparente, uma camada de um material orgânico polimérico luminescente emissor de luz (filme EL) depositado sobre o material condutor

transparente através de uma técnica convencional ("spin coating" ou "casting") ou preferencialmente pela técnica de Langmuir-Blodgett, uma camada sobre o filme de polímero eletroluminescente de um polímero iônico (ionômero) depositado pela técnica de Langmuir-Blodgett e um eletrodo metálico.

5 A construção do dispositivo é iniciada pela limpeza do substrato de vidro recoberto com óxido condutor e deposição sobre este de um filme de polímero eletroluminescente. Para isso é empregada uma solução desse polímero dissolvido em um solvente apolar. As principais técnicas aplicáveis para a deposição do polímero eletroluminescente são descritas a seguir:

10 a) Spin-coating. É preparada uma solução do polímero eletroluminescente em solvente apolar. Essa solução é depositada sobre o substrato condutor submetido à rotação, estando a superfície voltada para cima. Ao final desse processo, o conjunto é seco em estufa a sob vácuo.

15 b) Casting. É preparada uma solução do polímero eletroluminescente, em solvente apolar com concentração típica de 1 mg/ml. Essa solução é depositada sobre o substrato condutor, e deixada evaporar em ambiente com temperatura controlada. Após a secagem, o conjunto é seco em estufa sob vácuo.

20 c) LB. Para a preparação de filme de polímero eletroluminescente pela técnica LB é empregada uma solução do polímero eletroluminescente em solvente apolar. Uma certa quantidade desta solução é espalhada sobre uma superfície de água pura (fornecida por sistemas de purificação como os da Millipore) em uma cuba comercial de preparação de filme LB. A camada de polímero sobre a água é pressionada por meio de barreiras flutuantes, sendo o valor típico de pressão da ordem de 25mN/m. O substrato de vidro recoberto com óxido condutor é sucessivamente imerso e removido dessa cuba de modo
25 que em cada ciclo uma camada de filme espalhado sobre a água seja depositada. O processo é repetido até que seja atingido o número de camadas desejadas. O substrato, com a camada de polímero eletroluminescente, é seco em estufa sob vácuo.

Após a obtenção do substrato recoberto com polímero eletroluminescente, é depositado pela técnica LB o ionômero. Para isso é empregada
30 uma solução do ionômero, que é espalhada sobre uma superfície de água pura em uma cuba para formação e deposição de filmes LB. Através da imersão/remoção sucessiva de uma lâmina de vidro coberto com ITO contendo o filme eletroluminescente depositado são transferidas camadas de ionômero sobre o filme eletroluminescente.

35 Após as deposições do polímero eletroluminescente e do ionômero, o conjunto vidro/ITO/MH-PPV/ionômero é seco em estufa a vácuo e em seguida submetido a uma termo-evaporadora para a deposição do catodo metálico. O dispositivo orgânico/polimérico eletroluminescente obtido é avaliado por meio de medidas com corrente contínua (d.c.) para se determinar suas características de densidade de

corrente vs. potencial aplicado (J vs. E), entre -10 e + 10V.

O substrato transparente pode ser de vidro, quartzo, ou de um material polimérico como polietilenotereftalato, policarbonato, polimetacrilato de metila, e o eletrodo condutor transparente pode ser de ITO (óxido de índio e estanho), polianilina ou outro material condutor que seja transparente à luz emitida pelo material orgânico emissor.

O material orgânico luminescente emissor de luz pode ser um polímero conjugado emissor de luz como o poli(para-fenilenovinileno), poli(tiofeno), poli(para-fenileno), poli(floureno), policarbazóis, poliquinolinas, polioxadiazois, poliquinoxalinas, e/ou seus derivados e copolímeros, assim como polímeros funcionalizados com grupos emissores como carbazol, naftilimidazóis, quinolinas, quinoxalina, oxadiazol, piridina triarilaminas, pirazóis, fluoreno, fulereno, tiofenos, perilenos. Materiais de baixa massa molar emissores de luz insolúveis em água também podem ser empregados, tais como antraceno, piranos, perilenos, fenantrenos, rubreno, naftaleno, quinolinas, carbazol, triarilaminas, tiofenos. O número de camadas a ser depositada pode ser de no mínimo 1 e no máximo 250 camadas. Acima de 250 camadas a espessura do filme se torna excessiva diminuindo as vantagens da técnica empregada. Além disso, a deposição de um número muito elevado de camadas, acima de 100, provoca um menor controle da morfologia do filme, efeito este que se intensifica muito a partir de 250 camadas.

A camada do material injetor de elétrons da presente invenção é composta por um material orgânico iônico polimérico, oligomérico ou de baixa massa molar. Dentre os principais materiais para essa finalidade estão os polímeros iônicos contendo uma quantidade de grupos iônicos relativamente baixa, inferior a 10 a 15% (percentual dos meros contendo grupos iônicos na cadeia polimérica), também denominados ionômeros. Esses polímeros podem ser aniônicos ou catiônicos, dependendo da carga do grupo ligado à cadeia polimérica. Quando se tratam de ionômeros aniônicos, os grupos ligados à cadeia são sulfonato, carboxilato, fosfato e uma quantidade equimolar de um íon de carga positiva, também denominado de contra-íon. Exemplo de contra íons são Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^{++} , Ca^{++} , Mg^{++} , Zn^{++} ou outro grupo qualquer, inclusive orgânico. Exemplos desses polímeros são: poliestireno sulfonado, polimetacrilato de metila parcialmente hidrolisado, copolímeros de poliestireno e polimetacrilato de metila sulfonado e/ou hidrolisado, poliuretanas com grupos carboxílicos, sulfonados ou fosfato, poliésteres e outros. Quando o ionômero é catiônico o grupo preso à cadeia é positivo, como grupos amínicos e o contra-íon é negativo, como cloreto. Em geral esses polímeros apresentam uma cadeia principal de baixa polaridade e são insolúveis em água. Outros compostos para esse fim são ácidos graxos com cadeia longa contendo um grupo ionizável insolúvel em água, compostos aromáticos,

fluorados e que apesar de conterem o grupo ionizável (sal) apresente solubilidade em solventes apolares e não se dissolvam na água. A deposição desse filme pela técnica LB é de grande importância para os propósitos do presente invento por provocar a ionização dos grupos ionizáveis, formando uma monocamada de polímero sobre a superfície da água onde os grupos iônicos estão imersos. Com a secagem esses grupos se transformam em dipolos permanentes do tipo $R-SO_3^-Li^+$. Esse processo provoca uma melhor distribuição dos dipolos formados após a secagem do filme. Esses dipolos quando já presentes em uma solução do ionômero em um solvente polar apresentam a tendência de se agrupar, o que diminuiria a eficiência desses materiais em injetar elétrons por formar aglomerados de pares iônicos. É importante ressaltar que o efeito de injeção de elétrons depende da capacidade dos dipolos de se orientarem em relação ao campo elétrico, quando da aplicação de tensão no dispositivo, e que a formação de aglomerados de dipolos impede essa orientação.

Entre o eletrodo transparente e o polímero eletroluminescente pode ser depositada uma camada de um material injetor de buracos, que pode ser um material orgânico polimérico, oligomérico ou de baixa massa molar. Dentre os principais materiais para essa finalidade estão os polímeros orgânicos condutores conjugados pertencente ao grupo das polianilinas, politiofenos, polipirróis e suas blendas. Também podem ser empregados para essa finalidade dímeros, trímeros, tetrâmeros, oligômeros de polianilinas, politiofenos, polipirróis e suas blendas. A espessura da camada do material injetor de buracos pode variar de 1 a 100 nm. Espessuras superiores não apresentam vantagem no aumento da injeção de buracos e espessuras menores que 1 nm são de difícil obtenção.

Com o objetivo de facilitar a compreensão do invento alguns exemplos serão fornecidos a seguir. Entretanto, estes exemplos têm apenas caráter demonstrativo, não ficando o invento restrito aos exemplos aqui apresentados.

Exemplos e exemplos comparativos

Exemplo 1 (Exemplo comparativo)

Preparação de um dispositivo de camada única. Composto por apenas um filme de polímero eletroluminescente, depositado pela técnica LB, colocado entre os eletrodos de ITO e alumínio.

1.0 mg de poli(2-metoxi-5-hexiloxi-p-fenilenovinileno), MH-PPV, foi dissolvido em 5 ml de clorofórmio e 0.6 ml dessa solução foi espalhada sobre uma superfície de água pura (Milli-Q) em uma cuba comercial de cerca de 800 cm² de área superficial para formação e deposição de filmes LB. Através da imersão/remoção sucessiva de uma lâmina de vidro coberta com ITO de cerca de 4 cm², 51 camadas de filme de MH-PPV foram depositadas sobre o ITO. Para este exemplo, foram utilizadas pressões de superfície da ordem de 30 mN/m e velocidades de imersão/emersão da

ordem de 15 mm/min.

Após o processo de deposição, obteve-se um filme com cerca de 90 nm de espessura. O filme LB sobre o substrato de ITO/vidro seco em estufa a vácuo com pressão de 1 mmHg e temperatura ambiente por 24 horas e em seguida foi submetido a uma termo-evaporadora para a deposição do catodo de alumínio com 200 nm de espessura. O dispositivo orgânico/polimérico eletroluminescente obtido foi avaliado por meio de medidas com corrente contínua (d.c.) para se determinar suas características J vs. E entre -10 e + 10V. Como pode ser observado na figura 4a, a curva J vs. E demonstra que, ao contrário da maioria dos dispositivos orgânicos/poliméricos, o dispositivo obtido apresenta baixo fator de retificação. A corrente obtida para o mesmo campo (ca. 40 MV/m) é cerca de 30 vezes maior que para um dispositivo tradicional. Este resultado para um dispositivo com apenas o polímero luminescente, empregando um anodo de elevada função trabalho como o alumínio, é por si só surpreendente. Durante a aplicação de tensão no dispositivo já é possível observar emissão de luz, determinada através das medidas de luminosidade, a partir de 8 Volts.

Exemplo 2

Preparação de um dispositivo multicamadas. Composto por um filme de um polímero eletroluminescente depositado pela técnica LB e um filme de um material polarizável (ionômero) também depositado pela técnica LB, sobre o filme de MH-PPV, colocados entre os eletrodos de ITO e alumínio.

1.0 mg de poli(2-metoxi-5-hexiloxi-p-fenilenovinileno), MH-PPV, foi dissolvido em 5 ml de clorofórmio e 0.6 ml dessa solução foi espalhada sobre uma superfície de água pura (Milli-Q) em uma cuba comercial de cerca de 800 cm² de área superficial para formação e deposição de filmes LB. Através da imersão/remoção sucessiva de uma lâmina de vidro coberta com ITO de cerca de 4 cm², 51 camadas de filme de MH-PPV foram depositadas sobre o ITO. Para este exemplo, foram utilizadas pressões de superfície da ordem de 25mN/m e velocidades de imersão/emersão da ordem de 15 mm/min. Sobre o filme de MH-PPV obtido foi depositada uma camada de ionômero de poliestireno-co-polimetacrilato de metila (1/1) com 3% das unidades monoméricas sulfonadas. Para realizar a deposição do ionômero, 1 mg do ionômero foi dissolvido em 5 ml de clorofórmio e 0.25 ml dessa solução foi espalhada sobre uma superfície de água pura em uma cuba para formação e deposição de filmes LB. Através da imersão/remoção sucessiva de uma lâmina de vidro coberto com ITO contendo o filme de MH-PPV depositado foram transferidas 05 camadas de ionômero sobre o MH-PPV. Para este exemplo, foram utilizadas pressões de superfície da ordem de 26mN/m e velocidades de imersão/emersão da ordem de 3 mm/min.

Após as deposições de MH-PPV e do ionômero, obteve-se uma multi-camada com aproximadamente 100 nm de espessura, sendo que 90 nm

correspondem ao MH-PPV e 10 nm correspondem ao ionômero. O conjunto vidro/ITO/MH-PPV/ionômero foi seco em estufa a vácuo com pressão de 3 mmHg e temperatura ambiente por 24 horas e em seguida foi submetido a uma termo-evaporadora para a deposição do catodo de alumínio com 200 nm de espessura. O dispositivo orgânico/polimérico eletroluminescente obtido foi avaliado por meio de medidas com corrente contínua (d.c.) para se determinar suas características J vs. E entre -10 e + 10V. Como pode ser observado na figura 4b, a curva J vs. E demonstra que ao contrário da maioria dos dispositivos orgânicos/poliméricos, o dispositivo obtido apresenta baixo fator de retificação. A corrente obtida para o mesmo campo (ca. 40 MV/m) é cerca de 2 vezes maior do que a do dispositivo apresentado no exemplo 1. Durante a aplicação de tensão no dispositivo já é possível observar emissão de luz, determinada através das medidas de luminosidade, a partir de 4 V.

Exemplo 3 (exemplo comparativo)

Preparação de um dispositivo de camada única. Composto por apenas um filme de polímero eletroluminescente depositado por spin coating ou casting, colocado entre os eletrodos de ITO e alumínio.

1.0 mg de poli(2-metoxi-5-hexiloxi-p-fenilenovinileno), MH-PPV, foi dissolvido em 1 ml de clorofórmio e derramado sobre placas de vidro recoberto com ITO, gerando um filme com aproximadamente 200 nm de espessura. O filme sobre o substrato de ITO/vidro foi seco em estufa a vácuo com pressão de 1 mmHg e temperatura ambiente por 24 horas e em seguida foi submetido a uma termo-evaporadora para a deposição do catodo de alumínio com 200 nm de espessura. O dispositivo orgânico/polimérico eletroluminescente obtido foi avaliado por meio de medidas com corrente contínua (d.c.) para se determinar suas características J vs. E entre -10 e + 10V. Como pode ser observado na figura 4c, a curva J vs. E demonstra o mesmo comportamento observado para os dispositivos orgânicos/poliméricos. A corrente obtida para um determinado campo (ca. 40 MV/m) comparada aos dispositivos apresentados no exemplo 1 é cerca de 30 vezes menor. Durante a aplicação de tensão no dispositivo somente é possível ver a emissão de luz laranja/vermelha com 25 V.

30 Caracterização dos dispositivos obtidos

As medidas com corrente contínua (d.c.), utilizadas para a determinação das características J vs E, foram realizadas no intervalo de -10 e + 10 volts, em um equipamento Keithley modelo 238. A partir de um certo valor de tensão aplicada, característico do dispositivo, observa-se uma elevação exponencial da intensidade da corrente do dispositivo (acima de 1 ordem de grandeza). Esta tensão é denominada de tensão limiar.

As medidas de luminância foram realizadas pela aplicação de uma tensão contínua variando de 0 até 10 volts, sendo a luminosidade emitida

“spin coating” e “casting”,

- b. permitir a obtenção de dispositivos eletroluminescentes de elevada eficiência, que podem acender com tensões extremamente baixas, de até 3 volts, com considerável aumento de corrente elétrica.
- 5 c. permitir a fabricação de dispositivos com área superficial, em princípio, ilimitada, mantendo o controle e a espessura requeridos.

Reivindicações

1. Processo para a preparação de dispositivo polimérico emissor de luz, cuja arquitetura compreende:

a) substrato transparente

5 b) camada de um material condutor semitransparente sobre o substrato transparente,

c) camada de um material emissor, constituída de um material orgânico eletroluminescente depositada sobre o eletrodo semitransparente através de sua solução em solvente orgânico pela técnica de "casting" ou "spin coating",

10 d) filme de um polímero iônico como camada injetora de elétrons depositada a partir de sua solução em solvente orgânico, espalhada sobre a água e por imersão do substrato à temperatura ambiente,

e) eletrodo metálico, depositado por evaporação sobre a camada do polímero iônico, **caracterizado** pelo fato de a camada do polímero iônico (d) ser obtida através da dissolução do ionômero em solvente, sendo parte dessa solução espalhada sobre uma superfície de água pura contida em uma cuba, e após a evaporação do solvente, forma-se um filme, que é comprimido a pressão determinada e depositado sobre o substrato composto por (a), (b) e (c), repetindo-se a operação através da imersão/remoção sucessiva do mesmo na cuba, com velocidades controladas, de modo a formar um filme contendo camadas de ionômero sobre a superfície do substrato que contém (c), seguido de secagem.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de o substrato transparente ser selecionado dos seguintes grupos de materiais: vidro, quartzo, polietileno, polietilenotereftalato, policarbonato, acrílicos, poliestireno.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de o eletrodo semitransparente ser constituído por um óxido metálico condutor, selecionado dos seguintes materiais: óxido de índio e estanho (ITO), óxido de chumbo, óxido de estanho, óxido de índio, óxido de zinco dopado.

4. Processo de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de o eletrodo semitransparente ser constituído por polímero condutor, selecionado dos seguintes materiais, polianilina, polipirrol, politiofeno, bem como seus derivados e copolímeros, todos em estado dopado.

5. Processo de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de o material emissor ser constituído por um polímero do grupo dos polímeros e copolímeros conjugados eletroluminescentes, selecionado do grupo dos poli-p-fenileno-vinilenos não substituídos ou mono ou dissubstituídos por grupos laterais, grupo dos polifluorenos e politiofenos não substituídos ou substituídos por grupos laterais.

6. Processo de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de o material emissor ser constituído por um composto orgânico monomérico ou

oligomérico do grupo constituído por carbazóis, estilbenos, oligômeros de polianilina e seus derivados, oligômeros de poli-p-fenileno-vinileno e seus derivados, trifenilamina, alumínio tris-quinolina rubrenos, antracenos, perilenos, cumarin 6, vermelho do Nilo, diaminas aromáticas, N,N'-difenil-N,N'-bis-(3-metilfenil)-1,1'difenil-4,4'-diamina), (3-(-4-
5 difenil)-4-fenil-5-(-terbutilfenil)-1,2,4-triazol), (dicianometileno)-2-metil-6-(p-dimetilaminoestireno)-2-metil-6-(p-dimetilamino estireno)-4H-pirano) e seus derivados.

7. Processo de acordo com a reivindicação 6, **caracterizado** pelo fato de o material emissor ser depositado pela técnica de spin coating ou casting.

8. Processo de acordo com a reivindicação 6, **caracterizado**
10 pelo fato de o material emissor ser depositado pela técnica de Langmuir Blodgett (LB).

9. Processo de acordo com a reivindicação 8, **caracterizado** pelo fato de o número de camadas depositadas do material emissor pela técnica de Langmuir-Blodgett (LB) ser de 1 a 250.

10. Processo de acordo com a reivindicação 8,
15 **caracterizado** pelo fato de a espessura da camada do material emissor estar compreendida entre 1 a 500 nm.

11. Processo de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de o eletrodo metálico ser um dos metais do grupo: alumínio, magnésio, lítio, cálcio, cobre, prata, ferro, platina, índio, paládio, tungstênio, zinco, ouro,
20 chumbo, zircônio, grafite, ou suas ligas.

12. Processo de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de o material injetor de elétrons depositado entre o material eletroluminescente e o cátodo metálico ser um polímero iônico.

13. Processo de acordo com a reivindicação 1,
25 **caracterizado** pelo fato de o composto orgânico com grupos ionizáveis ser um polímero ou copolímero iônico (ionômero), com grupos aniônicos presos às unidades monoméricas do polímero em concentração de 0,1 a 20 % dos meros.

14. Processo de acordo com a reivindicação 13, **caracterizado** pelo fato de o polímero ou copolímero iônico (ionômero) ser pertencente
30 ao grupo do poliestireno sulfonado, poliestireno-co-metacrilato de metila sulfonado, poliácido acrílico, polimetacrilato de metila parcialmente hidrolisado, poliestireno-co-metacrilato de metila parcialmente hidrolisado, poliuretanos com grupos ionizáveis e suas blends.

15. Processo de acordo com a reivindicação 8,
35 **caracterizado** pelo fato de o número de camadas depositadas do material emissor ser de 1 a 100.

16. Processo de acordo com a reivindicação 8, **caracterizado** pelo fato de a espessura da camada do material emissor estar

compreendida entre 5 a 500 nm.

17. Processo de acordo com as reivindicações de 1 a 16, **caracterizado** pelo fato de ser depositado um filme de um material injetor de buracos entre a camada de emissor e o eletrodo transparente.

5 18. Processo de acordo com a reivindicação 17, **caracterizado** pelo fato de o material injetor de buracos ser um composto orgânico condutor elétrico.

10 19. Processo de acordo com a reivindicação 18, **caracterizado** pelo fato de o composto orgânico condutor ser um polímero ou copolímero conjugado.

20. Processo para a preparação de dispositivo polimérico emissor de luz, de acordo com a reivindicação 19, **caracterizado** pelo fato de o polímero ou copolímero condutor ser preferencialmente pertencente ao grupo das polianilinas, politiofenos, polipirróis e suas blends.

15 21. Processo para a preparação de dispositivo polimérico emissor de luz, de acordo com a reivindicação 20, **caracterizado** pelo fato de o composto orgânico condutor ser um composto conjugado de baixa massa molar, incluindo dímeros, trímeros, tetrâmeros, oligômeros de polianilinas, politiofenos, polipirróis e suas blends.

20 22. Processo para a preparação de dispositivo polimérico emissor de luz, de acordo com as reivindicações 17 a 21, **caracterizado** pelo fato de o material injetor de buracos ser depositado em camadas sucessivas, pela técnica de Langmuir-Blodgett (LB).

25 23. Processo para a preparação de dispositivo polimérico emissor de luz, de acordo com as reivindicações 17 a 21, **caracterizado** pelo fato de o material injetor de buracos ser depositado pela técnica spin-coating ou casting.

24. Processo para a preparação de dispositivo polimérico emissor de luz, de acordo com a reivindicação 22, **caracterizado** pelo fato de o número de camadas depositadas do material emissor ser de 1 a 100.

30 25. Processo para a preparação de dispositivo polimérico emissor de luz, de acordo com a reivindicação 22, **caracterizado** pelo fato de a espessura da camada do material emissor estar compreendida entre 5 a 500 nm.

35 26. Processo para a preparação de dispositivo polimérico emissor de luz, de acordo com a reivindicação 17, **caracterizado** pelo fato de o material injetor de buracos ser solúvel em água.

27. Processo para a preparação de dispositivo polimérico emissor de luz, de acordo com a reivindicação 26, **caracterizado** pelo fato de o material injetor de buracos ser aplicado sobre a camada do material emissor por meio da técnica

de simples imersão na solução aquosa do injetor de buracos.

28. Dispositivo emissor de luz composto com arquitetura conforme descrito abaixo:

- substrato transparente
- 5 - camada de um material condutor semitransparente sobre o substrato transparente,
- camada de um material emissor, constituída de um material orgânico eletroluminescente depositada sobre o eletrodo semitransparente pela técnica de Langmuir Blodgett,
- camada de material injetor de elétrons depositado pela técnica de Langmuir-Blodgett, e
- 10 - eletrodo metálico, depositado sobre a camada do emissor, preparado segundo as reivindicações de 1 a 16, **caracterizado** pelo fato de apresentar tensão inicial de operação a partir de 1 volt.

29. Dispositivo emissor de luz de acordo com a reivindicação 28, **caracterizado** por apresentar início de emissão de luz a partir de 1 volt.

15 30. Dispositivo emissor de luz composto por:

- substrato transparente
- camada de um material condutor semitransparente sobre o substrato transparente,
- camada de material injetor de buracos,
- camada de um material emissor, constituída de um material orgânico
- 20 eletroluminescente depositada sobre o eletrodo semitransparente pela técnica de Langmuir Blodgett,
- camada de material injetor de elétrons,
- eletrodo metálico, depositado sobre a camada do emissor, preparado segundo as reivindicações de 1 a 27, **caracterizado** por apresentar tensão inicial de operação a
- 25 partir de 1,5 volts.

31. Dispositivo emissor de luz de acordo com a reivindicação 30, **caracterizado** por apresentar tensão inicial de emissão de luz a partir de 1 volt.

30 32. Dispositivo eletroluminescente conforme reivindicações 28 a 31 para aplicação na fabricação de diodos emissores de luz e de telas flexíveis ativas e passivas para equipamentos tais como TV, computadores, mostradores de eletrodomésticos, painéis, relógios, aparelhos telefônicos, etc.

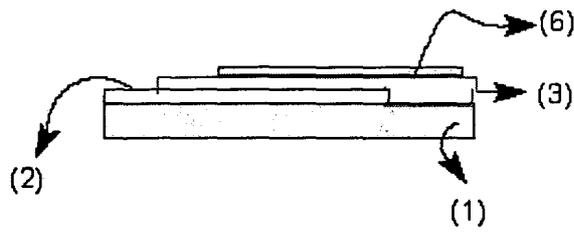


Figura 1

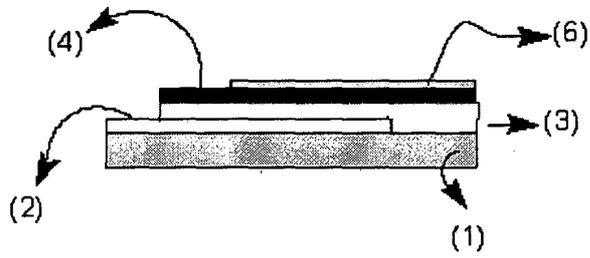


Figura 2

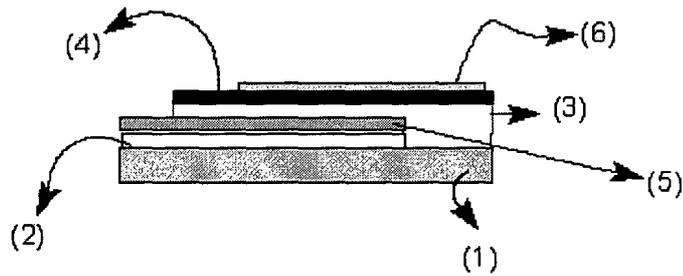


Figura 3

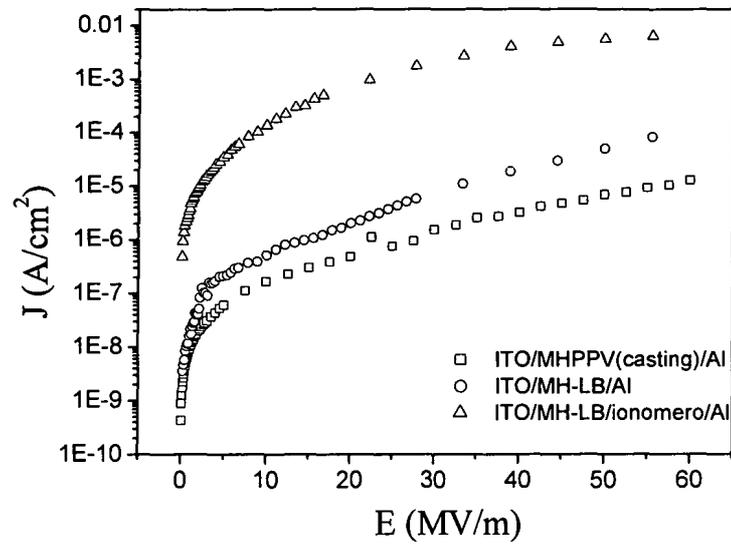


Figura 4

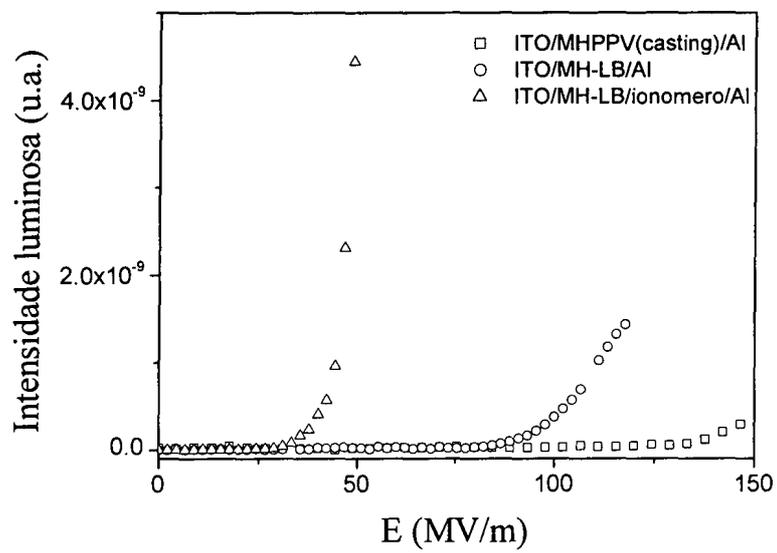


Figura 5

Resumo

(Processo para fabricação de dispositivo polimérico emissor de luz, dispositivos assim obtidos e sua aplicação.)

5 fabricação de dispositivos orgânicos eletroluminescentes contendo duas camadas de polímeros, sendo uma de um polímero conjugado eletroluminescente e uma camada de um polímero iônico injetor de elétrons que foi depositado em camadas muito finas, com
10 espessura individual da ordem de 1 a 2 nanômetros, obtidas pela técnica de Langmuir-Blodgett, que permite controlar de maneira excepcional a espessura das camadas e a sua morfologia. As camadas ultrafinas podem ser depositadas diretamente sobre um eletrodo transparente de óxido condutor ou sobre outro material orgânico previamente
15 depositado. Os dispositivos, objeto dessa patente, apresentam performance superior aos dispositivos obtidos pelas técnicas convencionais e podem ser obtidos em qualquer dimensão, para serem utilizados na fabricação de diodos emissores de luz e de telas flexíveis ativas e passivas para equipamentos tais como TV, computadores, mostradores de eletrodomésticos, painéis, relógios, aparelhos telefônicos, entre outros.