

(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2022 00626**

(22) Data de depozit: **12/10/2022**

(41) Data publicării cererii:
30/05/2023 BOPI nr. **5/2023**

(71) Solicitant:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE
DEZVOLTARE PENTRU FIZICA
MATERIALELOR (INCDFM),
STR.ATOMIȘTIILOR, NR.405A, CP.MG-7,
MĂGURELE, IF, RO**

(72) Inventatori:
• **CIOBOTARU IULIA CORINA,
STR.TRANDAFIRILOR, NR.20E, CLINCENI,
IF, RO;**

• **CIOBOTARU CONSTANTIN CLAUDIU,
STR.BĂRCĂ, NR.20, BL.M107A, SC.1,
ET.10, AP.51, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **EVANGHELIDIS ALEXANDRU,
BD.TUDOR VLADIMIRESCU, NR.55, BL.T5,
AP.15, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **POLOȘAN SILVIU PAVEL,
STR.REZERVELOR, NR.60, BL.2, ET.4,
AP.48, SAT DUDU, CHIAJNA, IF, RO;**
• **ENCULESCU IONUȚ MARIUS,
STR. DESPINA DOAMNA, NR.20,
CURTEA DE ARGEȘ, AG, RO;**
• **CASARICA ANGELA, CALEA VITAN,
NR.112, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO**

(54) **DISPOZITIV ORGANIC MULTISTRAT TIP DIODĂ,
PE SUBSTRAT TRANSPARENT ȘI FLEXIBIL BAZAT
PE FIBRE POLIMERICE ELECTROFILATE ȘI COMPUȘI
ORGANOMETALICI ȘI PROCEDEU DE FABRICARE
AL ACESTUIA**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un dispozitiv organic multistrat de tip diodă, transparent și flexibil, bazat pe fibre polimerice electrofilate și compuși organometalici, cu aplicații în domeniul afișajelor electronice, al sistemelor portabile și al fotodetectorilor, și la un procedeu de obținere a acestuia. Dispozitivul conform invenției este alcătuit din fibre polimerice electrofilate, acoperite prin intermediul unor măști mecanice cu: un metal cu rol de anod, un polimer conductor cu rol de material transportor de goluri, un compus organometalic pe bază de iridiu cu rol emisiv, fluoră de litiu cu rol de tampon și un metal cu rol de catod. Procedeu conform invenției constă în electrofilarea fibrelor polimerice și depunerea succesivă a componentei anodice, a stratului transportor de goluri, a stratului emisiv, a stratului tampon și a componentei catodice, dispozitivul astfel obținut putând fi atașat pe un substrat flexibil și transparent.

Revendicări: 3
Figuri: 3

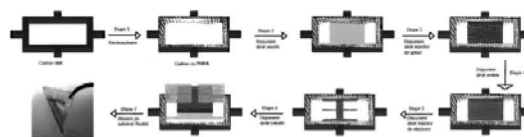


Fig. 1

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
Cererea de brevet de invenție
Nr. a 2022 00626
12-10-2022
Data depozit

RO 137484 A0

24

DESCRIEREA BREVETULUI DE INVENȚIE**Titlu:**

Dispozitiv organic multistrat tip dioda, transparent și flexibil bazat pe fibre polimerice electrofilate și compusi organometalici, și procedeu de fabricare al acestuia.

Elaborat de:

Iulia Corina Ciobotaru, Constantin Claudiu Ciobotaru, Alexandru Evanghelidis, Silviu Polosan, Ionut Marius Enculescu, Angela Casarica

Prezenta invenție descrie un dispozitiv organic multistrat tip dioda, transparent și flexibil bazat pe fibre polimerice electrofilate și compusi organometalici, cu aplicații în domeniul afișajelor electronice, a sistemelor portabile și fotodetectori, și procedeul de fabricare al acestuia.

Diodele organice emitatoare de lumină (“Organic Light Emitting Diode – OLED”) au caracteristici unice, inclusiv consum redus de energie, eficiență ridicată, un unghi larg de vizualizare, viteză mare de răspuns, ceea ce a permis dezvoltarea acestor dispozitive extrem de portabile și flexibile. Aceste caracteristici se bazează exclusiv pe proprietățile unice ale materialelor lor componente.

În tehnologia diodelor organice electroluminescente, electrozii metalici transparenti și flexibili au avut un impact deosebit datorită proprietăților electrice și optice remarcabile (Yuqiang Liu și colab., “Flexible organic light emitting diodes fabricated on biocompatible silk fibroin substrate”, 2015 *Semicond. Sci. Technol.* 30 104004; Langley D și colab. “Flexible transparent conductive materials based on silver nanowire networks: a review”. *Nanotechnology*, 2013 Nov 15;24(45):452001; Jinhwan Lee și colab, “A dual-scale metal nanowire network transparent conductor for highly efficient and flexible organic light emitting diodes”, *Nanoscale*, 2017,9, 1978-1985; Sannicolo T, și colab: “Metallic Nanowire-Based Transparent Electrodes for Next Generation Flexible Devices: a Review”, *Small*, 2016 Nov;12(44):6052-6075; Nguyen VH, și colab. “Advances in Flexible Metallic Transparent Electrodes”, *Small*, 2022 May;18(19): e2106006).

Una dintre metodele folosite în literatura pentru obținerea electrozilor metalici transparenti și flexibili utilizați în aceste tehnologii este electrofilarea. Choi și colaboratorii (“Junction-Free Electrospun Ag Fiber Electrodes for Flexible Organic Light-Emitting Diodes”, *Small*, 2018,14 1702567, “Ag fiber/IZO Composite Electrodes: Improved Chemical and Thermal Stability and

Uniform Light Emission in Flexible Organic Light- Emitting Diodes”, Scientific Reports (2019) 9:738) au folosit fibre de polistiren electrofilate pe un film de argint depus pe un substrat flexibil de polietilen naftalat, procedeul urmat de gravarea in plasma si prin imersia in apa oxigenata a filmului de argint, pentru obtinerea electrodului metalic transparent folosit ca anod in dispozitivul organic electroluminescent.

Compusii organometalici sunt compusi formati dintr-un ion metalic central legat de trei sau mai multi liganzi organici identici sau diferiti. Rolul acestor compusi intr-o structura de tip dioda organica electroluminescenta se bazeaza pe fenomenul de electroluminescenta din stratul emisiv prin formarea de stari excitonice de tip electron-gol care prin dezexcitare conduc la emisie de lumina. Compusii pe baza de iridiu, in special compusul $\text{Ir}(\text{ppy})_2$ au fost utilizati in tehnologia diodelor electroluminescente organice pe substrat rigid de sticla folosind filme subtiri in intreaga structura multistrat. (S.Polosan si colab, “*Organometallic Coatings for Electroluminescence Applications*”, *Coatings* 2020, 10(3), 277).

Realizarea diodelor electroluminescente pe baza de compusi organometalici ca mediu emisiv de lumina, implica optimizarea injectiei de sarcini electrice respectiv transportul acestor sarcini in structurile multistrat ale acestor diode. De aceea, in cazul diodelor electroluminescente, masurarea caracteristicilor curent-tensiune poate da informatii utile despre mecanismele de injectie si transport de purtatori de sarcina. Aceste caracteristici sunt in general de forma exponentiala ca si in cazul masuratorilor de emisie de lumina la aplicarea unei tensiuni electrice, (electroluminescenta) deoarece mobilitatea purtatorilor de sarcina este de tip exponential, specific materialelor semiconductoare, sugerand un mecanism de conductie de tip “salt”.

In functie de marimea exponentului in dependenta curent-tensiune, se pot trage concluzii referitoare la tipul de regim de injectie. Astfel, o dependenta patratica de tensiune, indica un curent limitat de sarcina spatiala iar un exponent mai mare de 2, indica un curent limitat de sarcina spatiala datorat centrilor de captura de sarcina. I.C.Ciobotaru si colab (“*Charge transport mechanisms in free-standing devices with electrospun electrodes*, 2022 *Nanotechnology* 33 395203) au studiat mecanismele de conductie pe o structura simpla formata din fibre polimerice de PMMA, acoperite cu aur si compus organometalic de tip Alq_3 si au evidentiat cele 3 zone de conductie specifica: ohmica, conductie de capcane limitata si curenti limitati de sarcina spatiala.

Solutia descrisa in aceasta cerere reprezinta un dispozitiv organic multistrat, impreuna cu procedeul de fabricare, constand dintr-o retea de fibre polimerice acoperita cu un strat metalic cu rol de anod, un strat transportor de goluri pe baza de polimeri conductori, un strat emisiv pe baza de compusi organometalici, un strat tampon pe baza de fluorura de litiu si un strat metalic cu rol de catod. Toate straturile adiacente retelei de fibre polimerice au o configuratie geometrica bine definita pentru a evita scurt-circuitul din dispozitivul final. Integrarea structurii intr-un dispozitiv organic multistrat si aplicarea unei tensiuni permite obtinerea unei caracteristici de dioda, aspect ce este fundamental intr-o gama larga de aplicatii folosind tehnologia afisajelor electronice.

In continuare se prezinta un exemplu de ilustrare a inventiei (figura 1). Procedeul de obtinere incepe cu depunerea prin electrospinare a unei retele polimerice pornind de la o solutie de polimetilmetacrilat (PMMA) avand concentratia de 10% procente gravimetrice (wt%). Instalatia utilizata pentru electrofilare a fost descrisa in brevetul RO132440 (A2) — 2018-03-30 de catre Busuioc C, Evanghelidis A si colab. Colectorul folosit in timpul procesului de electrofilare se prezinta sub forma unui cadran din inox si este acoperit cu o retea de fibre polimerice cu transparenta optica diferita care poate fi modificata prin ajustarea timpului de depunere.

Etapa a doua consta in acoperirea, pe una din fete, a retelei de fibre electrofilate sustinute pe cadranul de inox cu un strat metalic prin intermediul unei masti mecanice. Metalul folosit pentru acoperire avand rolul de anod poate fi aur sau argint, ambele pretandu-se pulverizarii catodice de tip magnetron. Ulterior, in etapele 3 si 4, peste reseaua de fibre metalizate, se vor depune succesiv stratul transportor de goluri si stratul emisiv folosind o alta masca mecanica. Materialele folosite cu rol de transport de goluri pot fi de tip polivinilcarbazol (PVK) sau alti derivati ai acestuia precum si polimeri conductori din clasa arilaminelor, iar materialele emisivie pot fi compusi organometalici pe baza de iridiu cu emisie duala in rosu si verde (Irq(ppy)_2), care pot fi depusi prin evaporare termica in vid. In figura 2 este prezentat spectrul de luminanta precum si imaginea foto a retelei de fibre obtinute la sfarsitul etapei 4 prin excitarea optica cu o dioda de 405 nm. Caracterul dual al emisiei specifica compusului organometalic Irq(ppy)_2 se poate observa si pe reseaua de fibre descrisa prin prezenta celor doua maxime: la 538 nm si 640 nm.

Etapele 5 si 6 constau in depunerea stratului cu rol tampon si a stratului catodic utilizand alte masti mecanice pentru definirea pixelilor dispozitivului. Materialul folosit pentru stratul

tampon poate fi fluorura de litiu, iar metalul pentru stratul catodic poate fi aluminiu, ambele pretandu-se evaporarii termice in vid.

Etapa 7 consta in atasarea retelei de fibre polimerice acoperite cu straturile descrise mai sus, prin incalzire, pe un substrat flexibil de tip polietilentereftalat (PET) sau membrana de celuloza bacteriana. In figura 3 sunt prezentate caracteristicile curent-tensiune specifice diodelor organice pe dispozitivul obtinut dupa etapa 7 a procesului de fabricare. Figura 3 a descrie caracteristicile curent-tensiune la aplicarea mai multor tensiuni de functionare, iar figura 3 b descrie mecanismele de conductie de la tensiunea maxima aplicata, prin reprezentarea in scara logaritmica a curbei de la 1.4 V. In acest domeniu, se pot observa cele 3 mecanisme de conductie: la tensiuni mici (pana la 0.18 V) este zona de conductie ohmica, intre 0.18-0.9 V este zona de conductie limitata de capcane („Trapped limited current – TLC”) si intre 0.9-1.4V este zona de conductie limitata de sarcinile spatiale („Space charge limited current” – SCLC) unde are loc si strapungerea dispozitivului.

In tabelul 1 sunt date exemple de valori ale parametrilor pentru obtinerea de dispozitive organice multistrat pe baza de fibre polimerice electrofilate si compusi organometalici.

Tabelul 1. Parametrii pentru obtinerea de dispozitive organice multistrat flexibile

Compozitie solutie precursora pentru electrospinare	Polimetilmetacrilat 10 wt% (masa moleculara 350.000 g/mol), in dimetilformamida 90% de provenienta Sigma Aldrich
Spinareta	Ac seringa de inox, diametru interior 0,8 mm
Rata de alimentare cu solutie polimerica	0.5 ml/h
Potential aplicat pe spinareta	15 kV
Distanta intre electrozi	16 cm
Conditii de lucru	Temperatura cuprinsa intre 19.8-20°C, umiditate relativa 18.3%.
Colector	Cadru de inox cu dimensiunea exterioara de 4x4 cm si cea interioara de 3x3 cm.

Depunere strat anodic (aur)	Pulverizare catodica de tip magnetron, curent 18mA, flux de argon 10 sccm, presiune 4.5×10^{-3} mbari, timp 90 minute.
Depunere strat transportor de goluri (PVK)	Evaporare termica in vid, presiune 2.5×10^{-6} mbari, curent 50-80 A, tensiune 0.665-1V, barcuta de molibden, timp 13 minute.
Depunere strat emisiv (Irq(ppy)2)	Evaporare termica in vid, presiune 2×10^{-6} mbari, curent 55.7 A, tensiune 0.7V, barcuta de molibden, timp 20 minute.
Depunere strat tampon (LiF)	Evaporare termica in vid, presiune 2×10^{-6} mbari, curent 118A, tensiune 0.692 V, timp de 3 minute, barcuta de wolfram.
Depunere strat catodic (aluminiu)	Evaporare termica in vid, presiune 2.6×10^{-6} mbari, curent 200A, tensiune 1.5V, timp 22 minute.
Atasare pe substrat flexibil (PET/celuloza bacteriana)	Incalzire la 130° C, timp de 5 minute, indepartarea cadranului de inox si continuarea incalzirii substratului cu structura atasata timp de 10 minute la aceeaasi temperatura.

Revendicari:

1. Dispozitiv organic multistrat tip dioda caracterizat prin aceea ca este alcatuit din fibre polimerice electrofilate acoperite prin intermediul unor masti mecanice cu: metal cu rol de anod, polimer conductor cu rol de material transportor de goluri, compus organometalic pe baza de iridiu cu rol emisiv, florura de litiu cu rol de tampon si metal cu rol de catod.
2. Procedeu de fabricare al dispozitivului descris in revendicarea 1 caracterizat prin aceea ca este obtinut prin electrofilarea fibrelor polimerice si depunerea succesiva a componentei: anodice, a stratului transportor de goluri, a stratului emisiv, a stratului tampon si a stratului catodic si poate fi atasat pe substrat flexibil si transparent.
3. Evidentierea mecanismelor de conductie prin caracteristici curent tensiune specifice diodelor organice electroluminescente.

18

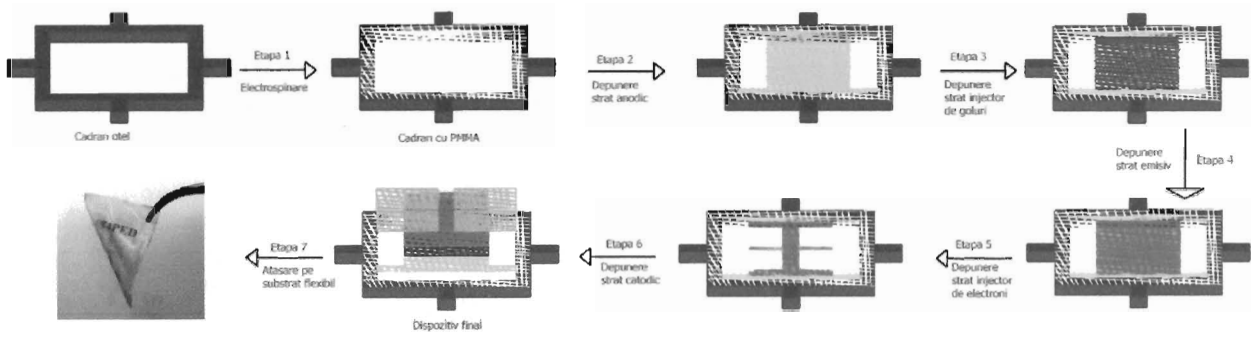


Figura 1. Schema explicativa a procedurii de obtinere a inventiei

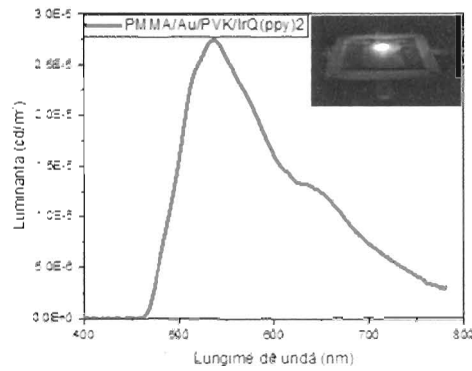


Figura 2. Spectrele de luminanta si imaginea emisiei structurii obtinute in etapa 4

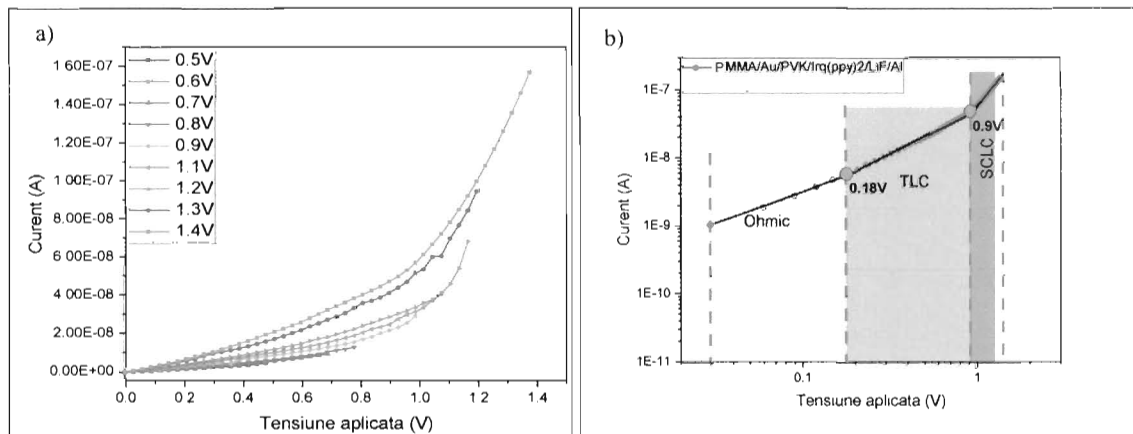


Figura 3. Caracteristici curent-tensiune pentru dispozitivul obtinut in etapa 7 a) la diferite tensiuni aplicate; b) reprezentare in scara logaritmica a curbei de la 1.4V

18