



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

(21) PI0708029-8 A2



(22) Data de Depósito: 07/02/2007

(43) Data da Publicação: 17/05/2011  
(RPI 2106)

(51) Int.Cl.:

H05B 33/10

H05B 33/02

(54) Título: MÉTODO PARA FABRICAÇÃO EM UM SUBSTRATO DE FILME A UMA TEMPERATURA ACIMA DE SUA TRANSIÇÃO VÍTREA

(30) Prioridade Unionista: 08/02/2006 US 60/771,413

(73) Titular(es): 3M Innovative Properties Company

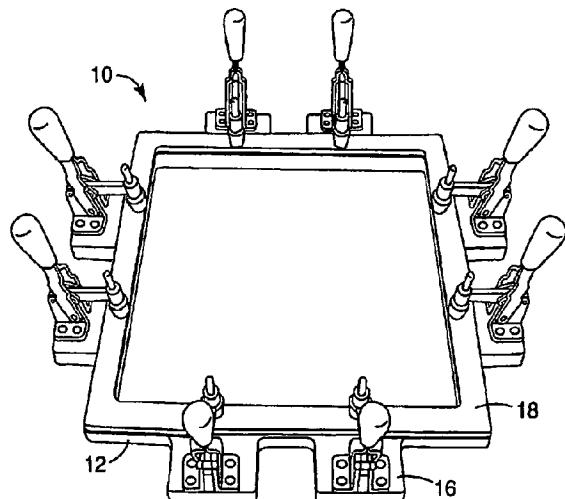
(72) Inventor(es): Mark A. Roehrig, Robert W. Peterson, Yufeng Liu

(74) Procurador(es): Nellie Anne Daniel-shores

(86) Pedido Internacional: PCT US2007003340 de 07/02/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2007/092541 de 16/08/2007

(57) Resumo: MÉTODO PARA FABRICAÇÃO EM UM SUBSTRATO DE FILME A UMA TEMPERATURA ACIMA DE SUA TRANSIÇÃO VÍTREA. Trata-se de um método para preparar um substrato de filme flexível com uma baixa temperatura de transição vítreo que pode ser usado na produção de um artigo que mantém as dimensões e melhora a lisura da superfície após processamento a alta temperatura. A invenção permitiria, por exemplo, que filmes de baixa temperatura como PET e PEN ficassem dimensionalmente estáveis e extremamente planos sob condições comumente usadas em processamento eletrônico que podem, tipicamente, exceder 200°C. Mais especificamente, os métodos permitem o uso de, por exemplo, filmes de barreira à base de PET ou PEN na fabricação de OLED ou PLED.





PI0708029-8

"METODO PARA FABRICAÇÃO EM UM SUBSTRATO DE FILME A UMA TEMPERATURA ACIMA DE SUA TRANSIÇÃO VÍTREA"

CAMPO TÉCNICO

A presente invenção está relacionada a fabricação de, por exemplo, diodos orgânicos 5 emissores de luz usando-se um substrato de filme como uma base. Mais especificamente, a realização de uma etapa de manufatura que transporta o substrato de filme acima de sua temperatura de transição vítreia sem causar instabilidade dimensional ao produto final é apresentada.

ANTECEDENTES

Recentemente, houve um sucesso comercial considerável na área de dispositivos 10 eletrônicos com telas. Pequenos dispositivos portáteis como telefones celulares, PDA's, e tocadores de MP3, e telas maiores para televisores, sinalização e computadores dependem, até um certo ponto, dos atrativos de suas telas. Um trabalho considerável tem sido 15 realizado para se tentar otimizar determinadas propriedades dessas telas, como brilho, intensidade de cor e consumo de energia. Uma área ativa de pesquisa atua no uso efetivo de diodos orgânicos emissores de luz (OLED - organic light emitting diodes) e diodos e- 20 missores de luz poliméricos (PLEDs - polymer light emitting diodes). Telas à base de O-LEDs e PLEDs oferecem vantagens substanciais em termos de serem auto-emissoras (não necessitam de retroiluminação), mais finas e mais leves que a maioria das fontes de 25 iluminação tradicionais. Entretanto, por causa da sensibilidade dessa classe de materiais de diodo ao oxigênio e à umidade, geralmente o único material de substrato atualmente adequado para telas OLED ou PLED é o vidro.

O vidro é usado devido a suas excelentes propriedades para barrar água e oxigênio, 30 e também por causa de sua estabilidade óptica e mecânica. Entretanto, a técnica lamenta sua falta de flexibilidade e a grande espessura mínima em que o vidro pode ser fornecido. Para substituir o vidro, um substrato plástico teria de ser não apenas flexível, mas capaz de oferecer as propriedades do vidro, isto é, claridade, estabilidade dimensional, estabilidade térmica, 35 barreira, resistência a solventes e baixo coeficiente de expansão térmica (CTE), unidos a uma superfície lisa. Atualmente, nenhum filme plástico oferece todas essas propriedades. Alguns filmes plásticos chegam bem perto dessas propriedades necessárias, por exemplo tereftalato de poliéster (PET) e naftalato de poliéster (PEN), mas eles falham em relação a estabilidade térmica. Alguns dos processos envolvidos na formação de camadas emissoras de luz orgânicas e condutoras atuais sobre o substrato estão acima da temperatura de transição vítreia desses polímeros. Técnicas de produção tradicionais fariam com que o substrato polimérico 40 fosse distorcido mecanicamente por calor.

SUMÁRIO

A presente invenção fornece um novo método, em que um substrato de filme flexível

com baixa temperatura de transição vítreia pode ser usado na produção de um artigo que mantém as suas dimensões e melhora a lisura da superfície após processamento em alta temperatura. A invenção, por exemplo, permitiria que filmes de baixa temperatura, definidos como filmes plásticos com uma temperatura de transição vítreia menor que 200°C onde PET, PEN, e seus copolímeros seriam exemplos comuns, ficassem dimensionalmente estáveis e extremamente planos (aspereza < 5 nanômetros) em condições comumente usadas em processamento eletrônico, que podem, tipicamente, exceder 200°C. Mais especificamente, os métodos da presente invenção permitem o uso de, por exemplo, barreiras de filme à base de PET, PEN ou seus copolímeros na fabricação de OLED ou PLED. Outras aplicações existem em, por exemplo, células solares, telas eletrocrônicas, telas de cristal líquido e outros aparelhos eletrônicos onde a necessidade de propriedades de barreira é alta.

Em um aspecto, a presente invenção pode ser considerada como um método para se preparar um filme para processamento a temperatura elevada. No método, um filme contendo um substrato polimérico é fornecido, com uma temperatura de transição vítreia menor que 200°C. O filme tem, também, ao menos uma camada de óxido metálico e ao menos uma camada de polímero revestido. Esse filme é preso de modo a se colocar o filme sob tensão em ao menos uma direção, de preferência duas direções ortogonais. O filme preso está acima de sua temperatura de transição vítreia. Em modalidades preferenciais, a tensão em ao menos duas direções ortogonais é suficiente para evitar empenamento do filme durante o aquecimento.

A preensão pode ser realizada de várias formas diferentes, sendo uma delas o uso de um dispositivo de aperto. Tal dispositivo pode ser feito de vários materiais, mas é preferencial que a estrutura de aperto seja produzida a partir de um material que tenha uma baixa expansão térmica. Por exemplo, o alumínio tem uma expansão térmica de  $23 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ; o cobre tem uma expansão térmica de  $17 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ; o ferro ou aço tem uma expansão térmica de  $12 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ; o vidro tem uma expansão térmica de  $3-8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ; o quartzo tem uma expansão térmica de  $0,59 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ . Entretanto, a invenção também considera que o método pode, também, ser executado sem um dispositivo distinto, usando-se técnicas de extensão para segurar o substrato da maneira desejada durante o processo de cilindro a cilindro. Mais especificamente, um cilindro de comprimento de substrato indefinido pode passar por um estado de preparação de filme em uma operação "step-and-repeat", de modo que as alças de extensão apliquem, convenientemente, a mesma tensão na direção transversal da manta que o aparelho de avanço de manta esteja aplicando na direção da máquina.

Adicionalmente, a superfície do substrato de filme adequado para PLED ou OLED tem, de preferência, uma aspereza média menor que cerca de 10 nm, com mais preferência, menor que 5 nm. O acabamento da superfície de um substrato proposto pode ser avaliado formando-se um corte de teste em um substrato de filme e avaliando-se o corte de teste com

um micro-interferômetro, que pode ser obtido junto à WYKO (Tucson, Ariz.), uma divisão da Veeco.

O método tem vantagens particulares quando aplicado a substratos onde a temperatura de transição vítreia está abaixo de cerca de 120°C, devido as excelentes propriedades 5 diferentes de alguns dos polímeros nessa faixa. (Nota: para uso na presente invenção, uma transição vítreia de cerca de 120°C situa-se na faixa de cerca de 115°C a 130°C, dependendo da técnica de medição usada). Em particular, PEN, PET e seus copolímeros se encaixam nessa categoria e são considerados particularmente adequados para uso em conexão com a 10 presente invenção. Polipropileno, entre outros polímeros, também é considerado adequado, e tem a vantagem de ter um baixo custo. Freqüentemente, os fornecedores comerciais desses filmes os fornecem com uma orientação biaxial embutida. Quando esse é o caso, considera-se vantajoso realizar o aperto, de modo que ao menos uma direção, de preferência duas direções ortogonais, fiquem alinhadas à orientação biaxial do filme.

Em circunstâncias onde o método está sendo empregado para a fabricação de dispositivos de OLED ou PLED, o método pode incluir, ainda, disposição de uma camada de material condutor transparente no filme e seqüencialmente uma camada orgânica transportadora de buracos no filme, enquanto ele ainda está preso. Vários materiais são considerados adequados para servir como material condutor transparente, incluindo SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, CdO, ZnO-SnO<sub>2</sub>, ZnO-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub>, CdO-SnO<sub>2</sub>, CdO-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Gal-20 nO<sub>3</sub>,(Ga,In)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CdSb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, ZnO-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub>, CdO-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub>, e ZnO-CdO-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub>. Óxido de índio e estanho é considerado particularmente adequado para servir como material condutor transparente. Informações adicionais sobre o uso de materiais condutivos transparentes podem ser encontradas em "Transparent Conducting Oxide Semiconductors for Transparent Electrodes" ("Semicondutores Óxidos Condutores Transparentes para Eletrodos Transparentes") por Minami, T., Semicond. Sci. Tech. 20 (2005) S35-S44, que está aqui incorporada, por referência, como se estivesse reescrita. Resultados melhores são obtidos quando, 25 após tal deposição, o substrato e as camadas dispostas se mantém imprensados mesmo depois que a estrutura foi resfriada abaixo da temperatura de transição vítreia do substrato. Uma descrição de como essas camadas adicionais podem ser aplicadas pode ser encontrada na publicação de patente U.S. N° 2006/0024895 A1 (atribuída à Samsung), que está aqui 30 incorporada, por referência, como se estivesse reescrita.

#### DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

A Figura 1 mostra uma vista em perspectiva de um dispositivo de aperto adequado para se efetuar uma modalidade do método, de acordo com a presente invenção. 35 A Figura 2 mostra um dispositivo de aperto da Figura 1 em uma vista explodida. A Figura 3 mostra uma vista em perspectiva do lado inferior da parte superior do dispositivo de aperto da Figura 1.

A Figura 4 mostra dois gráficos que ilustram a tensão exemplificada e desempenho do alongamento de um polímero adequado, em ambas situações presa e não presa.

DESCRÍÇÃO DETALHADA

Agora com referência à Figura 1, uma vista em perspectiva de um dispositivo de aperto 10 adequado para se efetuar uma modalidade do método, de acordo com a presente invenção, é ilustrado. O dispositivo de aperto 10 inclui duas partes principais, a parte inferior 12 que apresenta oito garras 14 montados nos flanges 16 projetados, e uma parte superior 18, que pode ser fixada de modo liberável contra a parte inferior 12 quando as garras 14 são engatadas, conforme ilustrado. Quando o dispositivo de aperto é usado para auxiliar o método, o filme é ligado entre a parte superior 18 e a parte inferior 12. Apesar do fato de que um dispositivo de aperto quadrado é mostrado no desenho ilustrativo, qualquer pessoa comum versada na técnica irá apreciar que os dispositivos de aperto em formatos diferentes, incluindo formatos circulares, podem colocar o filme sob tensão em ao menos duas direções ortogonais.

Agora com referência à Figura 2, o dispositivo de aperto 10 da Figura 1 é ilustrado em uma vista explodida. Em comparação a Figura 1, as garras 14 foram todas liberadas, e a parte superior 18 é mostrada elevada acima e longe de sua posição de engate anterior na parte inferior 12. Nesta vista, pode-se perceber que a parte inferior 12 inclui um rebaixo 20.

Agora com referência à Figura 3, uma vista em perspectiva do lado inferior da parte superior 18 do dispositivo de aperto da Figura 1 é mostrada. Nesta vista, pode-se perceber que a parte superior 18 tem uma crista saliente 22 adaptada para interagir com o rebaixo 20 na parte inferior 12. Agindo juntos, a crista saliente 22 e o rebaixo 20 aumentam o poder de preensão da estrutura de aperto 10 em uma parte do filme ligada entre a parte superior 18 e a parte inferior 12. Enquanto meios para se aumentar a força de preensão sejam considerados preferenciais, eles não são uma parte necessária do método. E quando tais meios estão presentes, a crista-e-rebaixo nas figuras ilustrativas é apenas um dos vários meios que irão ser propostos aos versados na técnica.

Conforme mencionado acima, vários mecanismos de travamento podem ser empregados, desde que eles possam ligar o filme em uma condição de deformação zero, enquanto o filme passa através de faixas de temperatura particulares e, por meio disso, as tensões internas do filme são manipuladas vantajosamente. Sem se ater à teoria, acredita-se que abaixo de uma temperatura de aproximadamente 92°C, a expansão térmica da PEN orientada biaxialmente é a maior possível. Por volta de cerca de 160°C ela começa a se contrair, até que ela tenha diminuído para um tamanho abaixo do seu tamanho original. Se o filme está preso, ele é condicionado por um tratamento térmico sob alta temperatura por um curto período de tempo. A tensão interna aumenta e o filme fica justo. Acredita-se que esse condicionamento é importante por dois motivos. Primeiro, ele utiliza a natureza de encolhimento do filme orientado biaxialmente para alcançar uma superfície plana. Isso é vantajoso

quando, por exemplo, a segunda operação é a disposição de elementos OLED ou PLED no filme. Segundo, depois de tal deposição, que pode manter o filme a uma alta temperatura por até uma hora, o filme com suas camadas adicionais permanece plano e isento de distorção quando liberado da garra.

5 A etapa de condicionamento pode ser tão curta quanto alguns segundos e tão longa quanto alguns minutos. A temperatura de condicionamento pode estar em algum lugar entre a temperatura de transição vítreia e o ponto de fusão do polímero. Para PET e PEN, uma temperatura de condicionamento entre cerca de 120°C a 260°C é considerada preferencial.

10 A argumentação anteriormente mencionada pode ser mais prontamente percebida em conexão com a Figura 4, que mostra dois gráficos que ilustram tensão e desempenho do alongamento exemplificados de um polímero adequado, em ambas situações presa e livre. Conforme o filme é aquecido, ele se expande (linha contínua vermelha). Porém, um filme estirado biaxialmente de, por exemplo, PET ou PEN encolheria acima de 160 a 180°C. No caso de um filme 15 livre de sustentação, o formato físico e as tensões internas iriam seguir as linhas pontilhadas vermelhas. Mas, no caso de um filme preso, o mesmo filme fica segura no lugar com uma deformação zero e armazena tensão interna (linhas contínuas verdes). O filme livre de sustentação liberaria sua tensão interna para quase zero sob aquecimento, causando assim instabilidade dimensional.

20 Em um filme preso que passou por um aquecimento para ser condicionada, a tensão interna mantém o filme plano, enquanto, por exemplo, o processamento OLED ou PLED pode ser executado a altas temperaturas (isto é, 180°C) com múltiplas etapas, sem deformação do filme preso após longos períodos de tempo. Depois que o processamento OLED ou PLED foi finalizado, todo o dispositivo é resfriado até condição ambiente, com o 25 substrato de filme preso no dispositivo.

Algumas das operações que podem fazer parte do processamento OLED ou PLED não serão discutidas com mais detalhes. Tais dispositivos, geralmente dispositivos orgânicos eletroluminescentes (OELs), incluem camadas de materiais orgânicos e ao menos uma que possa conduzir uma carga. Os dispositivos OEL específicos, às vezes chamados de 30 lâmpadas, são desejáveis para uso em mídia eletrônica, devido ao seu perfil delgado, baixo peso e baixa potência de voltagem. Os dispositivos OEL tem um uso potencial em aplicações como, por exemplo, aplicações de iluminação, iluminação posterior de gráficos, telas em pixels e gráficos de emissão largos.

35 Dispositivos OEL incluem, tipicamente, uma camada orgânica emissora de luz e, opcionalmente, uma ou mais camadas de transporte de carga, todas sendo dispostas entre dois eletrodos: um cátodo e um ânodo. Veículos de carga, elétrons e buracos são injetados a partir do cátodo e do ânodo, respectivamente, elétrons são partículas atômicas carregadas negati-

vamente e buracos são estados de energia de elétron vagos que se comportam como se fossem partículas positivamente carregadas. Os veículos de carga migram até a camada de emissão, onde eles se combinam para emitir luz.

A camada emissora inclui um ou mais materiais emissores de luz, como uma molécula emissora pequena (SM), um polímero SM dopado, um polímero emissor de luz (LEP), um LEP dopado, um LEP combinado, outro material orgânico emissivo, ou qualquer combinação desses materiais. Exemplos de classes de materiais LEP adequados incluem poli(fenilenovinileno)s (PPVs), poli-para-fenilenos (PPPs), polifluorenos (PFs), outros materiais LEP não conhecidos ou desenvolvidos posteriormente e copolímeros ou misturas dos mesmos. Os LEPs adequados podem, também, ser molecularmente dopados, dispersos com corantes luminescentes ou outros materiais fotoluminescentes (PL), misturados com materiais ativos ou não-ativos, dispersos com materiais ativos ou não-ativos e similares. Exemplos de materiais LEP adequados são descritos, por exemplo, na Kraft, et al., Angew. Chem. Int. Ed., 37, 402-428 (1998); patentes U.S. N°s 5.621.131; 5.708.130; 5.728.801; 5.840.217; 5.869.350; 5.900.327; 5.929.194; 6.132.641; e 6.169.163; e na publicação de Pedido de Patente PCT N° 99/40655, estando todos esses documentos aqui incorporados, a título de referência.

Os materiais SM são, geralmente, não-polímeros orgânicos ou materiais moleculares organo-metálicos que podem ser usados em telas e dispositivos eletroluminescentes orgânicos como materiais emissores, materiais de transporte de carga, como dopantes em camadas emissoras (por exemplo, para controlar a cor emitida) ou camadas de transporte de carga e similares. Os materiais SM comumente usados incluem compostos de quelato metálico, por exemplo, tris-hidroxiquinolinato de alumínio (AIQ) e derivados dessas substâncias, e compostos orgânicos, por exemplo, N,N'-bis(3-metilfenil)-N,N'-bis(fenil)benzidina (TPD). Outros materiais SM são apresentados na, por exemplo, C.H. Chen, et al., Macromol. Symp. 125, 1 (1997), Pedido de Patente Japonesa aberta a inspeção pública 2000-195673, patentes U.S. n° 6.030.715, 6.150.043, e 6.242.115 e, Pedidos de Patente PCT Publicação N° WO 00/18851 (complexos de metal divalentes lantanídeos), WO 00/70655 (compostos de irídio ciclometalado e outros), e WO 98/55561, estando todos esses documentos aqui incorporados, a título de referência.

Uma camada transportadora de buracos pode, opcionalmente, estar presente em dispositivos OEL para facilitar a injeção de buracos do ânodo no dispositivo e sua migração em direção à zona de recombinação. Tal camada transportadora de buracos pode agir, adicionadamente, como uma barreira contra a passagem de elétrons até o ânodo. A camada transportadora de buracos pode incluir, por exemplo, um derivado de diamina, como N,N'-bis(3-metilfenil)-N,N'-bis(fenil)benzidina (também conhecido como TPD) ou N,N'-bis(3-naftalen-2-il)-N,N'-bis(fenil)benzidina (NPD), ou um derivado de triarilamina, como 4,4',4"-Tris(N,N-

difenilamino)trifenilamina (TDATA), 4,4',4"-tris(N-3-metilfenil-N-fenilamino)trifenilamina (MTDATA), 4,4',4"-tri(N-fenotiazinil) trifenilamina (TPTTA), 4,4',4"-tri(N-fenoxazinil) trifenilamina (TPOTA). Outros exemplos incluem fatlocianina de cobre (CuPC); 1,3,5-Tris(4-difenilaminofenil)benzenos (TDAPBs); poli(vinil carbazol); e outros compostos como aqueles descritos em Shirota, J. Mater. Chem., 10, 1 (2000), H. Fujikawa, et al., Metais Sintéticos, 91, 161 (1997), e de J.V. Grazulevicius, P. Strohriegl, "Charge-Transporting Polymers and Molecular Glasses, Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices" (Polímeros de Transporte de Carga e Vidros Moleculares, Manual de Eletrônica Avançada e Dispositivos e Materiais Fotônicos), H.S. Nalwa (ed.), 10, 233-274 (2001), estando todos esses documentos aqui incorporados, a título de referência.

Uma camada de transporte de elétrons pode, opcionalmente, estar presente em dispositivos OEL para facilitar a injeção de elétrons e sua migração até a zona de recombinação. Tal camada de transporte de elétrons pode, ainda, agir como uma barreira contra a passagem de buracos até o cátodo 258, caso se deseje. Como um exemplo, a camada de transporte de elétrons 262 pode ser formada usando-se o composto organo-metálico tris-hidroxiquinolinato de alumínio (AIQ). Outros exemplos de materiais de transporte de elétrons incluem 3-(4-bifenilil)-4-fenil-5-(4-ter-butilfenil)-1,2,4-triazol (TAZ), 1,3-bis[5-(4-(1,1-dimetiletil)fenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il]benzeno, 2-(bifenil-4-il)-5-(4-(1,1-dimetiletil)fenil)-1,3,4-oxadiazol (tBuPBD) e outros compostos descrito em Shirota, J. Mater. Chem., 10, 1 (2000), C.H. Chen, et al., Macromol. Symp. 125, 1 (1997), e de J.V. Grazulevicius, P. Strohriegl, "Charge-Transporting Polymers and Molecular Glasses, Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices" (Polímeros de Transporte de Carga e Vidros Moleculares, Manual de Eletrônica Avançada e Dispositivos e Materiais Fotônicos), H.S. Nalwa (ed.), 10, 233 (2001), estando todos esses documentos aqui incorporados, a título de referência.

O método da presente invenção aqui descrito também pode ser usado para a fabricação de telas de cristal líquido e eletrocrônicas, onde altas temperaturas são utilizadas, e também na fabricação de transistores de filme fino no filme. (Vide, por exemplo US 2006/0024895 A1). Adicionalmente, o método pode ser usado para se fabricar células solares flexíveis, onde etapas de processamento de alta temperatura são encontradas. Aplicações na fabricação de dispositivos de iluminação e de sinalização estática ou ativa também são previstas.

#### EXEMPLO 1

Uma amostra de filme PEN orientada biaxialmente de 0,123 mm de espessura, disponível comercialmente sob o nome Q65FA, disponível junto à DuPont Teijin Films de Hopewell, VA foi avaliada para várias propriedades de interesse na fabricação de filmes ópticos. Especificamente, sua transmitância (T, %) foi testada como sendo de 89,5. Sua opacidade (H - "haze", %) foi testado como sendo de 0,99. Sua claridade (C, %) foi testada como sendo de 100. A

transmitância e obscuridade são medidas de acordo com a ASTM D-1003. A claridade é medida de acordo com os métodos de teste descritos no manual para a Hazeguard® Plus (disponível junto à BYK-Gardner EUA, Silver Spring, Md.).

- Como um experimento de controle, uma porção quadrada desse material, medindo 5 30 cm por 30 cm, foi cortada a partir de um material com uma orientação biaxial do filme alinhado aos eixos de corte. Essa porção foi submetida a um tratamento por calor de 5 minutos (imitando uma alta temperatura da etapa de processamento OLED ou PLED) a uma temperatura de 240°C. Isso foi realizado em um forno com a temperatura ajustada para 240°C e o filme ficou suspenso no forno sem retenção ou tensão.
- 10 Após a conclusão desse tratamento por calor, notou-se que filme tinha encolhido fisicamente, de maneira diferente nos dois eixos. Especificamente, ela teve um encolhimento de 4,59% na direção da manta transversal e 4,07% na direção da máquina, medidos por marcas de referência separadas por 20 cm. Adicionalmente, as propriedades ópticas também mudaram, de modo que a transmitância foi 89,9, a opacidade foi 2,32 e a claridade foi 15 99,7. O filme resultante ficou altamente torcido.

#### EXEMPLO 2

Uma porção diferente do filme usada no Exemplo 1 foi fixada em uma estrutura quadrada de alumínio, conforme ilustrado na Figura 1. As garras conferiram uma pressão normal de 3 a 6 MPa cada, que devido a geometria das superfícies de preensão do filme 20 conferiram uma tensão quase zero no filme ao longo dos eixos definidos pela orientação biaxial. O filme preso foi submetido a um ciclo de condicionamento a 240°C por 15 segundos no mesmo forno do Exemplo 1. Durante esse condicionamento, o filme passou por expansão térmica e, então, encolhimento, para formar um filme plano que se encaixou firmemente na geometria da estrutura. Esse ciclo de condicionamento foi escolhido 25 de modo que a temperatura fosse alta o suficiente para iniciar algum encolhimento do filme, considerando que o tempo fosse curto o bastante de modo que a pressão interna do filme não ficasse totalmente relaxada. O filme condicionado, ainda em sua estrutura, foi, então, submetido a um tratamento por calor a 240°C durante 5 minutos sob condições de 30 outro modo similares ao Exemplo 1. O encolhimento térmico e propriedades ópticas foram, então, medidos de acordo com os métodos do Exemplo 1, mas estes teste foram conduzidos enquanto o filme ainda estava preso no dispositivo. Especificamente, após o tratamento térmico, o filme mostrou um encolhimento de 0,00% na direção transversal da manta e de -0,09% na direção da máquina. As propriedades ópticas restantes permaneceram inalteradas daquelas obtidas antes do condicionamento e do tratamento por calor. Estando 35 presa, o filme termicamente tratado não mostrou qualquer sinal de ondulação ou distorção visível.

#### EXEMPLO 3

Um experimento foi realizado substancialmente de acordo com o Exemplo 2, exceto pelo fato de que o filme foi tirado das garras antes do encolhimento térmico e medição das propriedades ópticas. Especificamente, após o tratamento térmico e liberação das garras, o filme mostrou um encolhimento de 0,56% na direção transversal da manta e 0,01% na direção da máquina, o que foi significativamente mais baixo do que o do filme livre, conforme mostrado no Exemplo 1. As propriedades ópticas também foram avaliadas conforme descrito no Exemplo 1, antes e depois do tratamento por calor, com o resultado de que essas propriedades permaneceram inalteradas pelo processamento. O filme resultante estava isento de ondulações e distorções visíveis. Os Exemplos 1 a 3 sugerem que pelo menos o substrato simples pode ser protegido contra ondulação e distorção durante um processamento acima de sua temperatura de transição vítreia mediante o uso de aperto, de acordo com a presente invenção. Os Exemplos 4 a 6 descrevem a extensão dessa descoberta até um caso mais avançado, sendo que o substrato tem camadas de barreira pré-aplicadas sob uma superfície.

**15 EXEMPLO 4**

Um filme PEN como aquela do Exemplo 1 foi transformada em um filme de barreira a umidade/oxigênio através da deposição a vapor de camadas alternadas de SiAlOx e polímero de acrilato no filme PEN, sete camadas foram depositadas no total, começando com o óxido metálico. Isso foi alcançado de acordo com o método do Exemplo 1 do pedido de patente U.S. n° 2004/195967 co-pendente e co-assinado pela Padiyath and Roehrig, que está aqui incorporado, por referência como se estivesse reescrito. Suas propriedades ópticas foram determinadas de acordo com os métodos do Exemplo 1, e sua transmitância foi 92,0, sua opacidade foi 0,91 e sua claridade foi 100.

Esse filme foi submetido a um tratamento por calor a 240°C durante 5 minutos (imitando uma etapa de processamento OLED ou PLED de alta temperatura). Isso foi realizado em um forno, conforme descrito no Exemplo 1. Após a conclusão desse tratamento por calor, notou-se que o filme tinha encolhido fisicamente, de maneira diferente nos dois eixos. Especificamente, ele teve um encolhimento de 3,50% na direção transversal da manta e 2,75% na direção da máquina, medido por marcas de referência 20 cm distantes uma da outra. O filme tratado ficou altamente ondulado e distorcido, devido a expansão ou encolhimento térmico desequilibrado em cada lado do filme, levando à ruptura das camadas de barreira depositadas.

**EXEMPLO 5**

Outro pedaço de filme de barreira a umidade ou oxigênio foi preparado de acordo com o método do Exemplo 4. Suas propriedades ópticas foram determinadas de acordo com os métodos do Exemplo 1, e sua transmitância foi de 91,1, sua opacidade foi de 1,06 e sua claridade foi de 100. De uma maneira similar àquela descrita no Exemplo 2, esse

filme foi fixado em uma estrutura quadrada de alumínio, conforme ilustrado na Figura 1. As garras conferiram uma pressão normal de 3 a 6 MPa cada, que devido a geometria das superfícies de preensão do filme conferiram uma tensão quase zero no filme ao longo dos eixos definidos pela orientação biaxial. A pressão normal foi alta o suficiente para evitar o deslizamento do filme durante o encolhimento do filme sob aquecimento.

O filme preso foi submetido a um ciclo de condicionamento a 240°C por 15 segundos, enquanto o filme estava preso no dispositivo. Isso fez com que o filme passasse por uma expansão e contração para se encaixar firmemente à geometria da estrutura, por razões discutidas no Exemplo 2. Também no Exemplo 2, o filme preso foi submetido a um tratamento por calor a 240°C durante 5 minutos.

Depois que o filme preso foi resfriado até a temperatura ambiente, o filme foi tirado do dispositivo e mediu-se seu encolhimento térmico e suas propriedades ópticas. Especificamente, depois do tratamento térmico, o filme mostrou um encolhimento de 0,07% na direção transversal da manta e 0,00% na direção da máquina, o que é significativamente mais baixo do que o do filme livre, conforme mostrado no Exemplo 4. As propriedades ópticas permaneceram essencialmente inalteradas.

#### EXEMPLO 6

Outra parte do filme de barreira a umidade ou oxigênio usada no Exemplo 5 foi tratada conforme descrito nesse Exemplo, exceto pelo fato de que o tratamento por calor após o condicionamento foi realizado durante 10 minutos, ao invés de 5. Depois que o filme preso foi resfriado até a temperatura ambiente, o filme foi tirado do dispositivo e o encolhimento térmico e as propriedades ópticas foram medidos. Especificamente, após o tratamento térmico, o filme mostrou um encolhimento de -0,33% na direção transversal da manta e 0,27% na direção da máquina, o que ainda é significativamente menor que o do filme livre, conforme mostrado no Exemplo 4. As propriedades ópticas permaneceram essencialmente inalteradas pelo condicionamento e pelo tratamento por calor. Os Exemplos 4 a 6 sugerem que não penas o substrato simples, mas também camadas de barreira depositadas por vapor sobre o substrato podem ser protegidas contra ondulação e distorção durante um processamento acima da temperatura de transição vítreia do substrato mediante o uso de preensão, de acordo com a presente invenção.

#### EXEMPLO 7

Uma amostra de controle do filme de barreira, de acordo com o Exemplo 4, exceto pelo fato de que o tratamento por calor não foi realizado na mesma, foi avaliada para determinar sua taxa de transmissão de vapor d'água (WVTR - water vapor transmission rate). Medições da WVTR foram feitas usando-se um instrumento Permatran série 700, disponível comercialmente junto à Mocon Instruments de Minneapolis MN. Segundo os protocolos de teste para esse instrumento, a WVTR foi medida sob condições de teste de 50°C, 100% de

umidade relativa e 0% de O<sub>2</sub>. A WVTR, sob essas condições, foi <0,005 g/m<sup>2</sup>/dia. As amostras tratadas por calor dos Exemplos 5 e 6 também foram testadas com esse instrumento, e descobriu-se que elas também tinham uma WVTR de <0,005 g/m<sup>2</sup>/dia. Esse exemplo demonstra que o processo apresentado por essa invenção pode ser usado com filmes de barreira de multicamada, sem degradação do desempenho de barreira.

5

#### EXEMPLO 8

Um filme PEN orientado biaxialmente foi preparado tomando-se a PEN sob a forma de péletes, feitos pela 3M de St. Paul, MN, fundindo-as e extrudando-as em uma extrusora de rosca dupla para formar uma manta fundida. Essa manta fundida foi, então, subsequentemente, 10 estendida usando-se um extensor biaxial, disponível comercialmente sob o nome KARO IV junto à Bruckner German Technology, Alemanha. A razão de estiramento final foi de cerca de 3,5 por 3,5 e resultou em um filme com uma espessura de 120 micrômetros.

A aspereza de superfície de uma amostra desse filme PEN orientada biaxialmente foi avaliada usando-se um micro-interferômetro, disponível comercialmente junto à WYKO de Tucson, AZ. Esse método relata três aspectos de aspereza de superfície: a média da aspereza, R<sub>a</sub> (uma medida do desvio médio aritmético da linha central); a inclinação da aspereza, R<sub>sk</sub> (uma medida de quanto a área está acima ou abaixo da altura média); e a curtosse da aspereza, R<sub>ku</sub> (uma medida da concavidade das características de superfície).

Cinco porções do filme PEN orientado biaxialmente foram, então, colocadas no dispositivo de aperto, de acordo com o Exemplo 2 e, então, condicionadas a 240°C por 20 15 segundos. Depois que o filme passou através de expansão e encolhimento para se ajustar firmemente à geometria da estrutura, o filme passou por um tratamento por calor a condições de processamento diferentes, conforme mencionado na tabela seguinte. Conforme mostrado abaixo, a temperatura de processamento é tão alta quanto 240°C (por 30 25 60 segundos) e o tempo de processamento é tão longo quanto 1 hora (a 180°C). A aspereza de superfície dessas amostras também foi avaliada, com os resultados mostrados na tabela abaixo:

Resultados WYKO de aspereza de superfície

| Identificação da amostra                       | R <sub>a</sub> , nm | R <sub>sk</sub> | R <sub>ku</sub> |
|--|---------------------|-----------------|-----------------|
| Filme de controle                              | 11,41               | 23,99           | 837,22          |
| 240°C 30 segundos amostra de filme N° 1 e N° 2 | 8,37                | 16,34           | 536,89          |
| 240°C 30 segundos amostra de filme N° 1 e N° 2 | 7,40                | 5,29            | 207,62          |
| 240°C 60 segundos amostra de filme N° 1 e N° 2 | 5,33                | 0,04            | 3,25            |
| 240°C 60 segundos amostra de filme N° 1 e N° 2 | 5,32                | 0,01            | 3,42            |
| 180°C 1 hora amostra de filme N° 1             | 4,91                | 0,26            | 8,03            |

Em comparação ao filme de controle que não experimentou tratamento por calor adicional, o processamento a alta temperatura em um dispositivo, conforme descrito pela presente invenção, tem a vantagem de obter um artigo de filme que tem duas superfícies com achatamento máximo ( $R_a < 5$  nm), quase zero de altura ( $R_{sk} \approx 0$ ) e características 5 quase aleatórias ( $R_{ku} \approx 3$ ), todas sendo úteis em aplicações OLED ou PLED e outros processamentos eletrônicos.

Mesmo que a invenção tenha sido particularmente mostrada e descrita em relação às diversas modalidades da mesma, os versados na técnica compreenderão que várias outras alterações na forma e detalhes podem ser feitas sem, no entanto, se afastar do espírito e do 10 escopo da invenção.

## REIVINDICAÇÕES

1. Método de preparação de um filme para processamento a temperatura elevada, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende:

o fornecimento de um filme que compreende um substrato polimérico com uma temperatura de transição vítreia abaixo de cerca de 200°C compreendendo ainda ao menos uma camada de óxido metálico e ao menos uma camada de polímero revestido;

5 a preensão do filme de modo a colocar o filme sob tensão em pelo menos duas direções ortogonais;

o aquecimento do filme acima de sua temperatura de transição vítreia.

10 2. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de compreender ainda a deposição de uma camada orgânica transportadora de buracos sobre o filme.

15 3. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de compreender ainda a deposição de uma camada de material condutor transparente sobre o filme.

4. Método, de acordo com a reivindicação 3, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o material condutor transparente é um óxido de índio e estanho.

5. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de compreender adicionalmente o resfriamento do filme preso até uma temperatura abaixo de sua temperatura de transição vítreia.

20 6. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a temperatura de transição vítreia é menor que cerca de 120 °C.

7. Método, de acordo com a reivindicação 6, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o filme é selecionado do grupo consistindo em PET, PEN e copolímeros dos mesmos.

25 8. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a tensão em pelo menos duas direções ortogonais é suficiente para evitar o empenamento do filme durante o aquecimento.

9. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o filme fornecido tem uma orientação biaxial, sendo que ao menos duas direções ortogonais estão alinhadas com a orientação biaxial.

30 10. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que, após o aquecimento, o substrato tem uma aspereza de superfície média menor que 10 nm.

11. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que, depois do aquecimento, o substrato tem uma taxa de transporte de vapor d'água (WVTR) menor que 0,005 g/m<sup>2</sup>/dia.

35 12. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que, depois do aquecimento, o substrato apresenta um encolhimento menor que 0,01% em pelo

menos duas direções ortogonais.

13. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de compreender adicionalmente a deposição de uma camada de material condutor transparente sobre o filme enquanto ele está preso.

5 14. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende adicionalmente a deposição de uma camada orgânica transportadora de buracos sobre o filme, enquanto ele está preso.

15. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de ser executado acima de cerca de 180°C.

10 16. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de ser usado para fazer um dispositivo a partir do grupo consistindo em: uma tela de exibição OLED, uma tela de exibição de cristal líquido, uma tela de exibição eletrocrômica, um dispositivo de transistor de filme fino, uma célula solar flexível, dispositivos fotovoltaicos, dispositivos de iluminação e de sinalização.

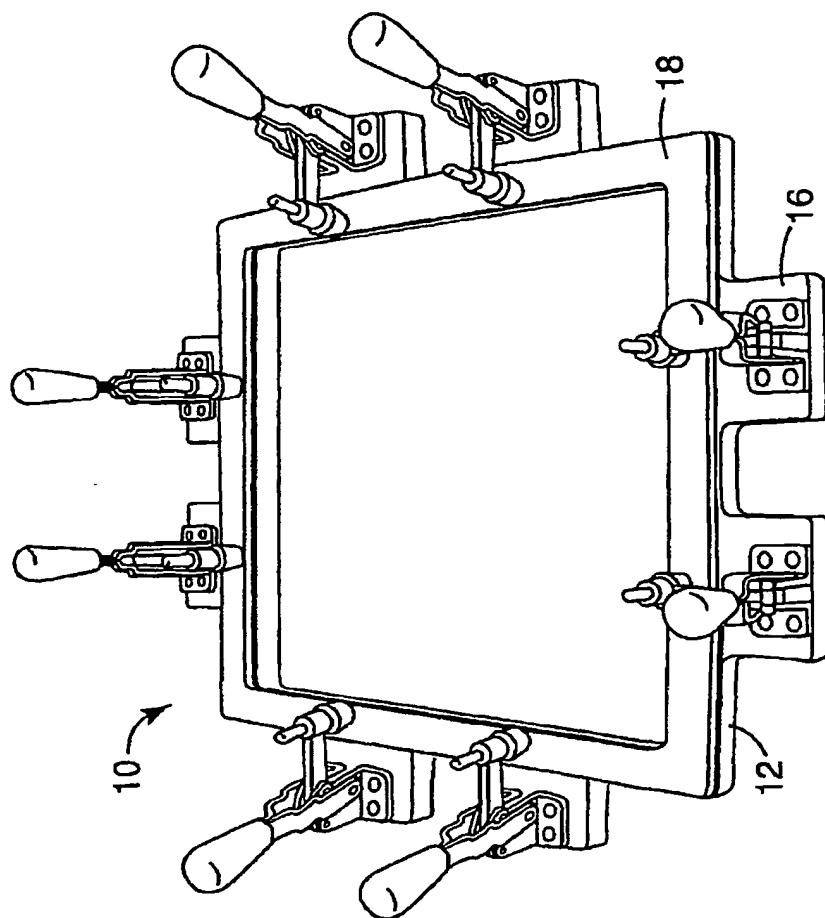


Fig. 1

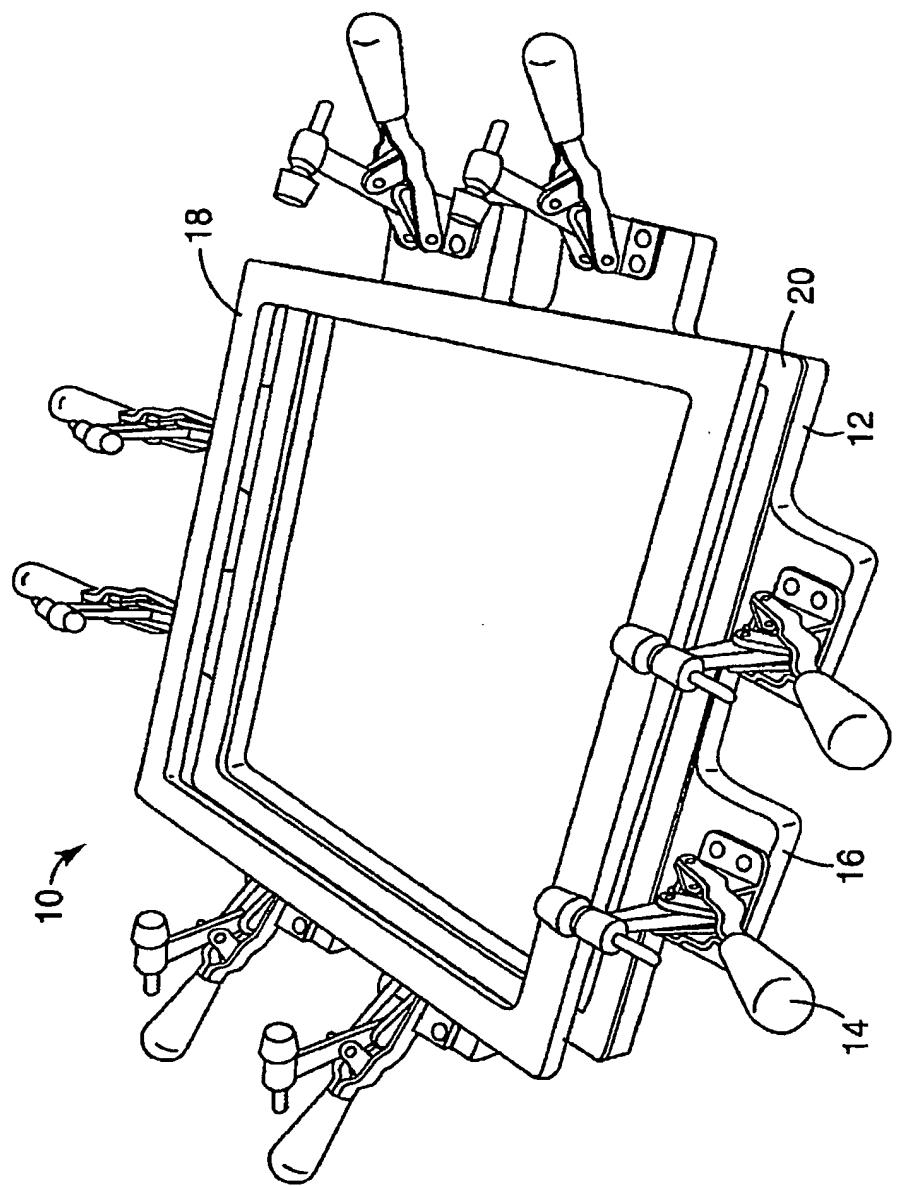
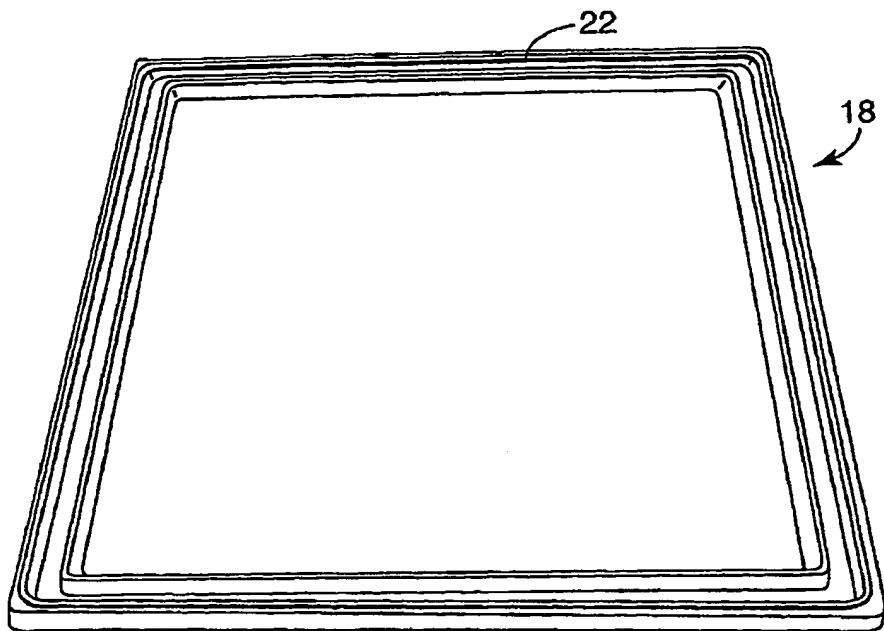
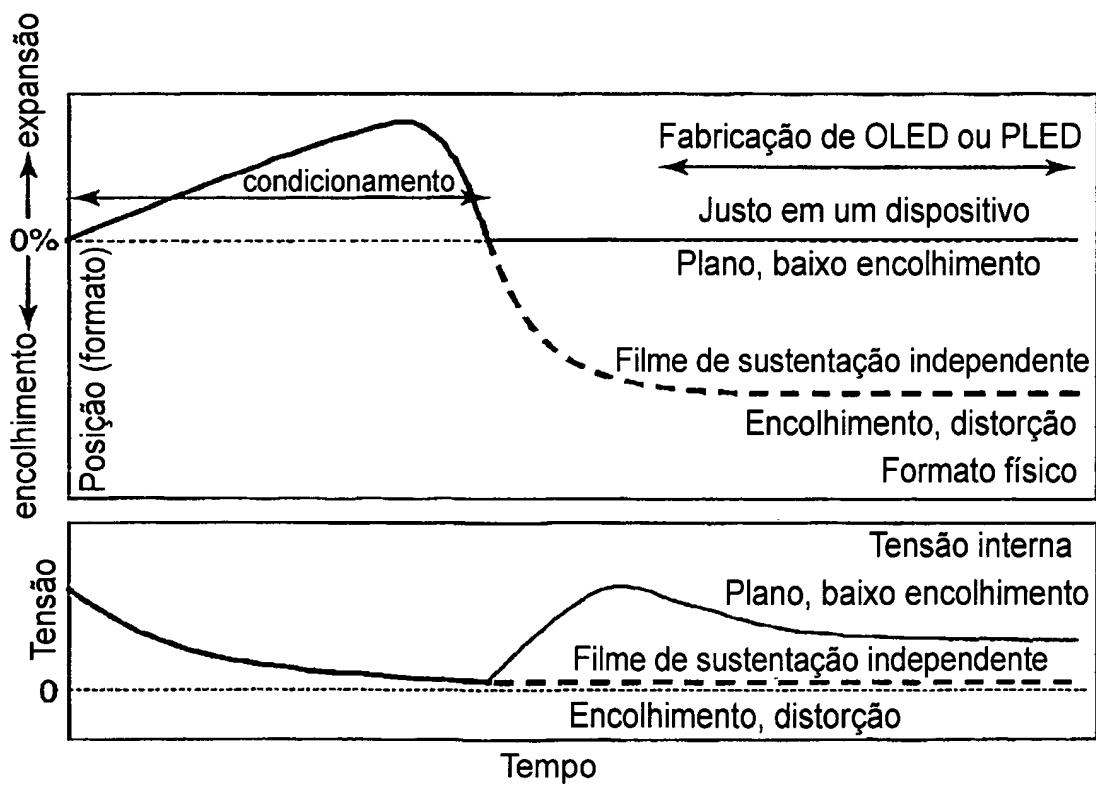


Fig. 2



*Fig. 3*



*Fig. 4*

RESUMO

"MÉTODO PARA FABRICAÇÃO EM UM SUBSTRATO DE FILME A UMA TEMPERATURA ACIMA DE SUA TRANSIÇÃO VÍTREA"

Trata-se de um método para preparar um substrato de filme flexível com 5 uma baixa temperatura de transição vítreia que pode ser usado na produção de um artigo que mantém as dimensões e melhora a lisura da superfície após processamento a alta temperatura. A invenção permitiria, por exemplo, que filmes de baixa temperatura como PET e PEN ficassem dimensionalmente estáveis e extremamente planos sob condições comumente usadas em processamento 10 eletrônico que podem, tipicamente, exceder 200°C. Mais especificamente, os métodos permitem o uso de, por exemplo, filmes de barreira à base de PET ou PEN na fabricação de OLED ou PLED.