

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 486 890**

21 Número de solicitud: 201300194

51 Int. Cl.:

H05B 33/14 (2006.01)

H01L 51/50 (2006.01)

C09K 11/06 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

18.02.2013

43 Fecha de publicación de la solicitud:

19.08.2014

71 Solicitantes:

UNIVERSITAT DE VALÈNCIA (100.0%)
Av. Blasco Ibáñez, 13
46010 Valencia ES

72 Inventor/es:

BOLINK, Hendrik Jan;
PERTEGAS OJEDA, Antonio y
TORDERA SALVADOR, Daniel

54 Título: **Capa electroluminiscente para un dispositivo optoelectrónico**

57 Resumen:

Capa electroluminiscente para un dispositivo optoelectrónico que comprende al menos un colorante orgánico iónico. Los dispositivos optoelectrónicos que incluyen una capa electroluminiscente de este tipo han demostrado unos niveles de radiancia, eficiencia y vida media del dispositivo muy satisfactorios, que posibilitan su uso potencial en aplicaciones de iluminación de capa fina, ya que pueden operar a voltajes muy bajos, obteniendo dispositivos con eficiencia energética muy alta que además son sencillos de fabricar.

ES 2 486 890 A1

DESCRIPCIÓN**CAPA ELECTROLUMINISCENTE PARA UN DISPOSITIVO OPTOELECTRÓNICO****Campo de la invención**

5

La presente invención se enmarca en el campo de los sistemas electroquímicos emisores de luz, y más particularmente se dirige a una celda electroquímica emisora de luz que comprende un primer electrodo, un segundo electrodo aislado eléctricamente del primer electrodo y una capa luminiscente formada por un material electroluminiscente que contiene como componente mayoritario un colorante cargado.

10

Antecedentes de la invención

15

En las últimas décadas, los Diodos Orgánicos Emisores de Luz (OLEDs, por sus siglas en inglés de “Organic Light Emitting Diode”) han sido investigados en profundidad como la nueva generación de tecnología de potencial uso en iluminación y pantallas planas. El interés en esta tecnología ha surgido debido a los diferentes trabajos realizados que muestran grandes avances en la eficiencia, vida media y colores de estos dispositivos, incluyendo el blanco^[1]. Sin embargo, para obtener niveles de rendimiento altos, es preciso usar dispositivos multicapa. La arquitectura multicapa se obtiene evaporando secuencialmente los compuestos activos bajo condiciones de alto vacío. Además, estos dispositivos usan metales o capas de inyección de cargas que son sensibles al aire, requiriendo así encapsulación rigurosa para prevenir su degradación^[2]. Para que los OLEDs puedan entrar en el mercado de la iluminación se necesita, aparte de niveles de rendimiento altos, una gran reducción en el coste de los dispositivos. A este respecto es particularmente importante ser capaces de generar electroluminiscencia desde dispositivos que usen interfaces de inyección de cargas que sean estables al aire.

20

25

30

Otro tipo de dispositivo electroluminiscente, comúnmente denominado Celda Electroquímica Emisora de Luz (LEC, por sus siglas en inglés de “Light Emitting Electrochemical Cell”), posee una arquitectura mucho más simple (Figura 1), puede ser procesado desde disolución y no requiere del uso de capas de inyección de cargas o metales que sean sensibles al aire para inyectar los electrones^[3]. Esto simplifica enormemente su preparación y pasivación, haciéndolo mucho menos costoso. En su forma más simple, consiste en una única capa de material activo compuesta por un metal de complejo de transición iónico (iTMC, por sus siglas en inglés “Ionic

Transition Metal Complex)^[4]. En los LECs basados en iTMCs los complejos realizan todos los roles necesarios para generar luz, a saber:

- a) la disminución de la barrera de inyección debido al desplazamiento de los iones;
- b) el transporte de los electrones y huecos por reacciones de reducción y oxidación consecutivas, respectivamente, del iTMC, y
- c) la generación de los fotones por el fenómeno de fosforescencia.

Los campos interfaciales en los electrodos apantallan el campo eléctrico en el volumen del material, lo cual implica que el grosor de la capa del material emisor puede ser mucho más elevado (hasta 500 nm) en los LECs que en los OLEDs típicos (~100 nm) y, por lo tanto pueden ser potencialmente útiles en dispositivos con arquitecturas a prueba de fallos. Los iTMCs son emisores de tipo triplete parecidos a los usados en los OLEDs y pueden alcanzar eficiencias similares; además, como son cargados, se disuelven en disolventes polares y no dañinos para el medio ambiente y son fácilmente procesables en capa fina. Estos dispositivos son candidatos interesantes para ser usados en aplicaciones de iluminación de capa fina ya que pueden operar a voltajes muy bajos, obteniendo dispositivos con eficiencia energética muy alta, y son fáciles de fabricar.

El mayor problema de estos dispositivos es el hecho de que usan complejos de metales de transición, muchos de los cuales se basan en metales como el rutenio, platino o el iridio^[5]. Estos metales son muy raros y como consecuencia de ello muy caros. Por tanto, sigue existiendo una necesidad de materiales electroluminiscentes para dispositivos optoelectrónicos tales como los LECs que superen las desventajas de la técnica anterior, y más en particular que permitan simplificar su construcción a base de utilizar materiales más simples y, por ende, menos costosos.

Estado de la técnica

En el estado de la técnica, hasta la fecha se han empleado tintes en diversos dispositivos electroluminiscentes. Sin embargo, en la mayoría de los casos no se trata de tintes iónicos, y en todos los casos conocidos para el solicitante estos tintes son combinados con otros materiales que realizan la función de transportadores de cargas (electrones/huecos). Así, por ejemplo, CA 2 551 723 describe tintes orgánicos electroluminiscentes de fórmula general $(Y-L)_nX_m$, donde X

es un grupo transportador de cargas n-valente, Y es un grupo emisor de luz, L es un grupo enlazante que une el grupo transportador de cargas y el grupo electroluminiscente, y m y n son números enteros no inferiores a 1, capaces de proporcionar dispositivos electroluminiscentes capaces de emitir luz a bajo voltaje incluso cuando tiene una estructura monocapa. Sin embargo
5 se trata de tintes orgánicos neutros (no iónicos). Los tintes neutros sólo pueden ser depositados por evaporación bajo vacío y no desde disolución.

En EP 0 554 569 A2 se describen dispositivos electroluminiscentes orgánicos que comprenden una capa electroluminiscente que contiene un material orgánico hospedante capaz de inyectar
10 tanto electrones como huecos y un tinte fluorescente capaz de emitir luz en respuesta a una recombinación hueco-electrón. Dispositivos similares se describen también en otros documentos tales como JP2009076817(A),

Finalmente, US2005147845 A1 describe materiales poliméricos electroluminiscentes que
15 incluyen un polímero tal como una polianilina soluble en agua que tenga conductividad de electrones/huecos y un componente orgánico electroluminiscente tal como un tinte de cianina o una porfirina en forma de agregados J. En este documento, el polímero de polianilina se encuentra en un rango entre el 50 y el 90.5% en peso, mientras que el componente orgánico electroluminiscente en forma de agregados J se encuentra entre el 50% y el 0.5% en peso.

20

En los dispositivos optoelectrónicos de acuerdo con la presente invención, por el contrario, no es necesaria la combinación de un tinte iónico con otro material transportador de cargas, gracias a que los tintes iónicos son capaces de realizar todas las funciones necesarias para generar luz, a saber, tal y como se ha indicado más arriba:

25

- a) la disminución de la barrera de inyección debido al desplazamiento de los iones;
- b) el transporte de los electrones y huecos por reacciones de reducción y oxidación consecutivas, respectivamente, del colorante iónico, y
- c) la generación de los fotones por el fenómeno de fluorescencia o fosforescencia.

30

En consecuencia, el problema técnico a ser resuelto por el experto en la materia se dirige a proporcionar nuevos materiales para la capa electroluminiscente de dispositivos optoelectrónicos, en particular LECs, que superen las ventajas de los conocidos en la técnica

anterior, y en concreto que simplifiquen su construcción haciendo uso de materiales más sencillos y en consecuencia más económicos.

Resumen de la invención

5

Los inventores han resuelto este problema al haber identificado una nueva clase de materiales que pueden ser usados satisfactoriamente como material activo único, o al menos mayoritario, de la capa de material electroluminiscente del LEC gracias a que estos tintes iónicos pueden realizar todas las funciones necesarias para generar luz sin necesitar de un material adicional para el transporte de cargas electrónicas (electrones y huecos de electrones). Estos materiales son, de manera general, los colorantes orgánicos, y más concretamente los colorantes orgánicos iónicos, tales como los colorantes cianúricos (también conocidos como polimetinas), los hemicianúricos y los escuarilénicos. Estos colorantes se conocen desde hace muchos años y se usan en aplicaciones tales como películas fotográficas o discos regrabables de DVD, y tienen la ventaja de que pueden ser producidos en grandes cantidades a bajo coste.

10
15

Además, los inventores también han encontrado que, sorprendentemente, la adición en una pequeña concentración (inferior al 20%, preferiblemente inferior al 5% en peso de la capa electroluminiscente) de un segundo tinte iónico que tiene un ancho de banda óptica inferior al del tinte iónico principal o mayoritario, conduce a dispositivo con prestaciones mejoradas. Dado que el segundo tinte está presente en concentraciones más bajas, es de esperar que funcionen para este propósito muchos tipos de emisores, tanto fluorescentes como fosforescentes. De cara a la compatibilidad con el tinte iónico mayoritario, preferiblemente el segundo tinte también será iónico, aunque también es previsible que puedan utilizarse tintes neutros o emisores de elevada polaridad.

20
25

En consecuencia, un primer aspecto de la invención se dirige a una capa electroluminiscente para un dispositivo optoelectrónico que comprende al menos un colorante orgánico iónico, caracterizado porque el colorante orgánico iónico se encuentra en una proporción de al menos un 55% en peso con respecto al peso total de la capa de material electroluminiscente.

30

Breve descripción de las figuras

Figura 1: Presentación esquemática de un LEC. En primer lugar a) se presenta una vista en alzado donde: S es el sustrato, A, el ánodo, EL, la capa electroluminiscente y C, el cátodo. En b) se muestra que el LEC es un dispositivo monocapa, o como mucho bicapa, que contiene iones positivos y negativos (uno o ambos optoelectrónicamente activos) que se desplazan cuando es aplicado un campo eléctrico externo. En c) se representa cómo, debido al desplazamiento, se genera un campo interfacial que permite la inyección eficiente de huecos y electrones desde metales que pueden ser estables al aire, donde V representa vacío y E energía.

10 Figura 2. Esquema de la configuración del dispositivo LEC de doble capa utilizado en el primer ejemplo experimental mostrado. Las capas más externas superior e inferior son el cátodo (C) de aluminio y el ánodo (A) de óxido de indio-estaño $\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2$ (ITO), respectivamente. Entre ambas se dispone una capa (P) de poli(3,4-etilenedioxitiofeno):poli(estirensulfonato) (PEDOT:PSS) para mejorar la reproducibilidad, y junto a ella la capa electroluminiscente (EL) propiamente dicha. Al conjunto puede añadirse una capa final de sustrato (S).

Figura 3. Resultado de luminancia (línea continua) y voltaje medio (cuadros) frente al tiempo para un dispositivo ITO/PEDOT:PSS/colorante iónico (S0363)/Al (con líquido iónico (IL) S0363:BMIM-PF₆[4:1]) a una densidad de corriente aplicada de 50 A/m², obtenido en el
20 Ejemplo Experimental nº 1.

Figura 4: Resultado de radiancia (triángulos), densidad de corriente (cuadrados) y eficiencia energética (círculos) frente al tiempo para un dispositivo ITO/PEDOT:PSS/colorante iónico minoritario (S2046), colorante iónico mayoritario (S2108)/Al (con líquido iónico (IL) S2108:BMIM-PF₆[4:1]) a un voltaje aplicado de 3V, obtenido en el Ejemplo Experimental nº 2.

Figura 5: Resultado de radiancia (cuadros) y densidad de corriente (línea continua) frente al tiempo para un dispositivo ITO/PEDOT:PSS/colorante iónico minoritario (S2087), colorante iónico mayoritario (S2108)/Al (con líquido iónico (IL) S2108:BMIM-PF₆[4:1]) a un voltaje aplicado de 4V, obtenido en el Ejemplo Experimental nº 3.

Figura 6. Resultado de luminancia (línea continua) y densidad de corriente (cuadros) frente al tiempo para un dispositivo ITO/PEDOT:PSS/colorante iónico (S2167)/Al (con líquido iónico

(IL) S2167:BMIM-PF₆[4:1]) a un voltaje aplicado de 8V, obtenido en el Ejemplo Experimental n° 4.

Descripción detallada de la invención

5

Tal como se ha indicado anteriormente, los LECs de acuerdo con la presente invención comprenden esencialmente un ánodo, un cátodo y al menos una capa de material electroluminiscente entre ambos.

10

Como ánodo es posible utilizar cualquier material que pueda realizar tal función y que sea además al menos parcialmente transparente para la luz. Una opción posible es una capa de ITO, si bien también sería posible utilizar otros materiales alternativos tales como óxidos metálicos con y sin dopaje de átomos de metales. También es posible usar (redes de) nanotubos de carbón, grafeno, (redes de) nanotubos de metales, como cobre, plata y oro depositados sobre sustratos de cristal o plásticos (como el polietilén-tereftalato, PET, o polietilén-naftalato, PEN, poliimididas, etc). Otra opción es usar tejidos que tengan hilos conductores integrados en su tejido. En los ánodos compuestos de hilos o redes de hilos (incluyendo los tejidos) también se puede usar un material conductor tal como un polímero conductor para rellenar los espacios entre los hilos y así hacerlos conductores.

15

20

Como cátodo es posible utilizar cualquier material que pueda realizar tal función, incluyendo los usados para hacer el ánodo. Preferiblemente, se trata un metal con nivel de trabajo inferior a -4 eV, tal como, por ejemplo, una capa de aluminio metálico. Esto es porque el funcionamiento de los LECs no depende mucho de los niveles de trabajo de los electrodos usados, lo que posibilita preparar dispositivos electroluminescentes parcialmente transparentes.

25

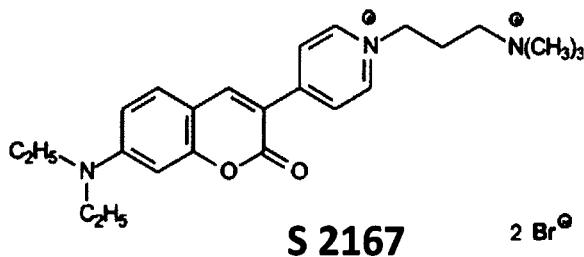
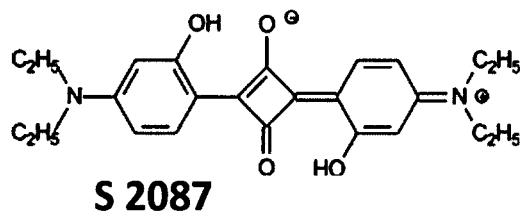
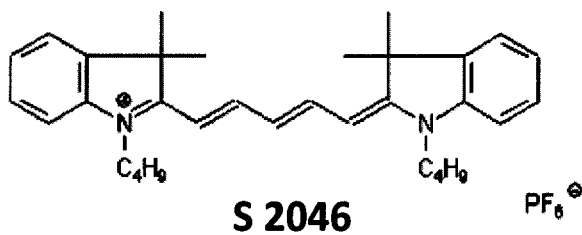
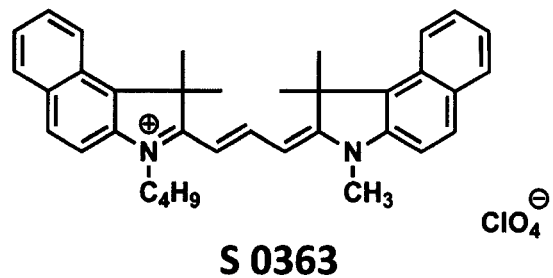
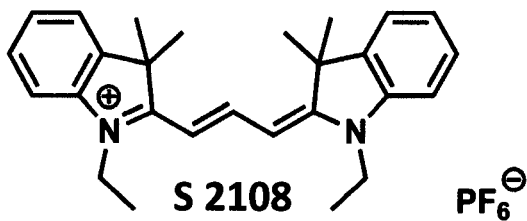
30

La capa de material electroluminiscente contiene, como material mayoritario o único, al menos un colorante orgánico iónico. Este al menos un colorante se encontrará presente en una proporción de al menos el 55%, más preferiblemente al menos el 75%, aún más preferiblemente el 80%, todavía más preferiblemente el 90%, y lo más preferiblemente al menos el 95% en peso con respecto al peso total de la capa de material electroluminiscente.

Los colorantes orgánicos iónicos se seleccionan preferiblemente del grupo de colorantes cianúricos, hemicianúricos y escuarilénicos. Ejemplos ilustrativos de colorantes utilizados en la presente invención se indican a continuación:

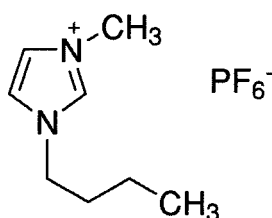
- 5
- S0363, que es el perclorato de 3-butil-2-[3-(1,3-dihidro-1,3,3-trimetil-2H-indol-2-iliden)-propenil]-1,1-dimetil-1H-benzo[e]indol;
 - S2108, que es el hexafluorofosfato de 1-etil-2-[3-(1-etil-3,3-dimetil-1,3-dihidro-indol-2-iliden)-propenil]-3,3-dimetil-3H-indol;
 - S2046, que es el hexafluorofosfato de 1-butil-2-[5-(1-butil-1,3-dihidro-3,3-dimetil-2H-indol-2-iliden)-penta-1,3-dienil]-3,3-dimetil-3H-indol
 - 10 - S2087, que es el 2-(4-(dietilamin)-2-hidroxifenil)-4-(4-(dietiliminio)-2-hidroxi-ciclohexa-2,5-dieniliden)-3-oxociclobut-1-enolate.
 - S2167, que es el dibromuro de 4-(7-(dietilamin)-2-oxo-2H-cromen-3-il)-1-(3-(trimetilamonio)propil) piridinio.

15



En cualquier caso, los inventores son de la opinión que otros muchos compuestos químicos, si bien aún no han sido probados, también podrían ser utilizados como colorantes orgánicos iónicos en la presente invención, y no hay razón para suponer que no pudieran realizar esta función correctamente. Este es el caso, por ejemplo, de los tintes de cianina solubles en agua, solubles en disolventes, etc.

Estos colorantes iónicos forman al menos parte de la capa electroluminiscente, o bien puros o bien mezclados con un líquido iónico (IL), por ejemplo el 1-butil-3-metilimidazolio hexafluorofosfato, de fórmula química:



cuya función es la de aumentar la concentración iónica y facilitar la generación de una capa iónica a las interfases con los electrodos y con ello la inyección de electrones y huecos, y de ahí el arranque del dispositivo. En caso de que esté presente, este líquido iónico se encuentra, en la capa electroluminiscente, en una proporción inferior al 45% en peso, más preferiblemente inferior al 25% en peso, aún más preferiblemente en una proporción inferior al 10% en peso y lo más preferiblemente en una proporción inferior al 5% en peso, sobre el peso total de la capa electroluminiscente.

Preferiblemente, junto a la capa de material electroluminiscente, es posible añadir una capa destinada a mejorar la reproducibilidad del dispositivo. En realizaciones preferidas de la invención, esta capa está confeccionada con un polímero conductor tal como el poli(3,4-etilenedioxitiofeno):poli(estirensulfonato) (PEDOT:PSS), si bien también podrían usarse otros materiales alternativos tales como óxidos metálicos con y son dopaje de átomos de otro metal, o moléculas y polímeros conjugados tales como por ejemplo poliarilaminas, politiofenos, polifluorenos, polifinilenevinileno, polipirroles, etc.

En otras realizaciones, la capa electroluminiscente comprende además al menos un emisor molecular adicional. Por “emisor molecular” se entiende, de manera general, un material molecular que emite luz cuando es excitado vía absorción de luz. Ejemplos ilustrativos de estos emisores moleculares son, entre otros, las moléculas orgánicas y los complejos órgano-metálicos de metales de transición, y pueden tratarse de moléculas neutras o iónicas. En realizaciones preferidas, el o los emisores moleculares adicionales se encuentran presentes en la capa electroluminiscente en una concentración global inferior al 20%, preferiblemente inferior al 10%, y aún más preferiblemente inferior al 5% en peso con respecto al peso total de la capa electroluminiscente. Dado que el emisor molecular adicional está presente en concentraciones más bajas que el tinte orgánico iónico principal, es de esperar que muchos tipos de emisores, tanto fluorescentes como fosforescentes, funcionen para este propósito. De cara a la compatibilidad con el tinte iónico mayoritario, preferiblemente el emisor molecular adicional será también un tinte iónico, aunque diferente del tinte iónico mayoritario. En realizaciones más preferidas, el emisor molecular es un tinte iónico que tiene un ancho de banda óptica inferior al del tinte iónico principal o mayoritario. Alternativamente, también es previsible que puedan utilizarse para este fin otros tipos de tintes, tales como tintes neutros o emisores de elevada polaridad.

Finalmente, el conjunto de ánodo + cátodo + capa de material electroluminiscente colocada entre ambos, así como la capa de material anexo a la capa de material electroluminiscente destinada a mejorar la reproducibilidad del dispositivo cuando está presente, se colocan preferiblemente, para facilitar su manejo, sobre una capa de material sustrato. Esta capa de sustrato es preferiblemente vidrio, aunque podrían utilizarse alternativamente otros materiales tales como plásticos, tejidos, etc. De esta manera es posible construir un dispositivo optoelectrónico luminiscente con unas prestaciones sustancialmente mejoradas con respecto a los conocidos en la técnica anterior. Este dispositivo puede ser, ventajosamente, una celda electroquímica emisora de luz (LEC).

La invención se ilustrará a continuación en base a los siguientes Ejemplos Experimentales, que de ningún modo pueden considerarse limitantes de la invención.

Ejemplos Experimentales

Ejemplo n° 1

En el experimento mostrado a continuación se utiliza un LEC bicapa (Figura 2). Las capas más externas superior e inferior son el cátodo (C) de aluminio y el ánodo (A) de ITO respectivamente. Entre ambas se dispone una capa de unos 100 nm aproximadamente de PEDOT:PSS (P) para homogeneizar el electrodo conductor transparente, mientras que la segunda, de aproximadamente 80 nm, es la capa electroluminiscente (EL). Todas estas capas se encuentran soportadas por una capa sustrato final de vidrio (S).

Este dispositivo electroluminiscente se fabricó de la siguiente manera:

- Al sustrato de vidrio (S) se le aplicó una capa de óxido de indio y estaño mediante una técnica de pulverización catódica y su estructuración usando fotolitografía para generar el patrón del ITO que actúa como ánodo (A);
- El sustrato fue lavado muy cuidadosamente mediante sonicación en baño de agua con jabón, agua e isopropanol, y a continuación fue limpiado introduciéndolo en una lámpara UV generando ozono durante 20 minutos;
- A continuación se aplicó, encima de la capa de ITO (A), una capa de PEDOT:PSS (P) de 90 nanómetros por la técnica de "spin-coating". Esta técnica consiste en aplicar la disolución a través de un filtro sobre el sustrato y hacerlo girar a alta velocidad (de entre 500 y 5000 revoluciones por minuto);
- A continuación se obtuvo la capa activa de material electroluminiscente (EL), también de unos 80 nanómetros, igualmente por la técnica de "spin-coating". Esta capa consistió en el colorante iónico S0363 disuelto en acetonitrilo al que se le añade el líquido iónico 1-butil-3-metilimidazolio hexafluorofosfato en relación 4:1 molar con respecto al colorante iónico S0363;
- Finalmente, utilizando deposición de vapor térmica a alto vacío, se depositó la capa de aluminio, de unos 70 nanómetros de espesor, que hará la función de cátodo (C).

Los resultados, mostrados en la Figura 3, indican que se observa la emisión de una cierta cantidad de luz, si bien dicha cantidad no es muy elevada. Esto es debido posiblemente a la auto-desactivación parcial de los excitones por las propias moléculas del componente activo S0363.

Ejemplo n° 2

Este ejemplo experimental se llevó a cabo en el mismo dispositivo LEC del Ejemplo n° 1 preparado mediante el mismo método de fabricación, si bien en este caso, para la capa EL, se mezcló un colorante de ancho de banda estrecho (S2046, componente minoritario, 0.5%) con un colorante de ancho de banda más amplio (S2108, componente mayoritario, 99.5%), al que se le añade el líquido iónico 1-butil-3-metilimidazolio hexafluorofosfato en relación 4:1 molar con respecto al colorante iónico mayoritario.

Los resultados se muestran en la Figura 4, en la cual se puede observar que los niveles de radiancia, eficiencia y la vida media del dispositivo son muy satisfactorios, incluso superiores a los obtenidos utilizando un único componente activo. Según se cree, el motivo para este resultado es que, en esta configuración, los excitones no son desactivados, incrementando significativamente la radiancia.

Ejemplo n° 3

Este ejemplo experimental se llevó a cabo en el mismo dispositivo LEC del Ejemplo n° 2 preparado mediante el mismo método de fabricación, si bien en este caso, para la capa EL, se mezcló un colorante de ancho de banda estrecho (S2087, un colorante de tipo escuarilénico, componente minoritario, 0.5%) con un colorante de ancho de banda más amplio (S2108, componente mayoritario, 99.5%). al que se le añade el líquido iónico 1-butil-3-metilimidazolio hexafluorofosfato en relación 4:1 molar con respecto al colorante iónico mayoritario. Los resultados se muestran en la Figura 5, en la cual se puede observar que los niveles de radiancia, eficiencia y la vida media del dispositivo son muy satisfactorios. Según se cree, el motivo para este resultado es que, en esta configuración, los excitones no son desactivados, incrementando significativamente la radiancia.

Ejemplo n° 4

Este ejemplo experimental se llevó a cabo en el mismo dispositivo LEC del Ejemplo n° 1 preparado mediante el mismo método de fabricación, si bien en este caso, para la capa EL, se usa

el colorante hemicianúrico (S2167), al que se le añade el líquido iónico 1-butil-3-metilimidazolio hexafluorofosfato en relación 4:1 molar con respecto al colorante iónico S2167.

5 Los resultados, mostrados en la Figura 6, indican que se observa la emisión de una cierta cantidad de luz, si bien dicha cantidad no es muy elevada. Esto es debido posiblemente a la auto-desactivación parcial de los excitones por las propias moléculas del componente activo S2167.

Bibliografía

- 10 [1] Y. Sun, N. C. Giebink, H. Kanno, B. Ma, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Nature* **2006**, 440, 908.
- [2] K. Walzer, B. Maennig, M. Pfeiffer, K. Leo, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 1233.
- [3] Q. Pei, G. Yu, C. Zhang, Y. Yang, A. J. Heeger, *Science* 1995, 269, 1086.
- [4] J. D. Slinker, J. Rivnay, J. S. Moskowitz, J. B. Parker, S. Bernhard, H. D. Abruña, G. G. Malliaras, *J. Mat. Chem.* 2007, 17, 2976.
- 15 [5] R. D. Costa, E. Orti, H. J. Bolink, F. Monti, G. Accorsi, N. Armaroli, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 8178.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Capa electroluminiscente para un dispositivo optoelectrónico luminiscente que comprende al menos un colorante orgánico iónico, caracterizado porque el al menos un colorante orgánico iónico se encuentra en una proporción de al menos un 55% en peso con respecto al peso total de la capa de material electroluminiscente.
- 10 2. Capa electroluminiscente de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el al menos un colorante orgánico iónico se encuentra en una proporción de al menos un 75% en peso con respecto al peso total de la capa de material electroluminiscente.
- 15 3. Capa electroluminiscente de acuerdo con la reivindicación 2, en la que el al menos un colorante orgánico iónico se encuentra en una proporción de al menos un 90% en peso con respecto al peso total de la capa de material electroluminiscente.
- 20 4. Capa electroluminiscente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el al menos un colorante orgánico iónico se selecciona del grupo que consiste en colorantes cianúricos, hemicianúricos y escuarilénicos.
- 25 5. Capa electroluminiscente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además al menos un emisor molecular adicional que tiene un ancho de banda óptica inferior al del colorante orgánico iónico mayoritario.
- 30 6. Capa electroluminiscente de acuerdo con la reivindicación 5, en la que el al menos un emisor molecular adicional se encuentra en una proporción global igual o inferior al 20% en peso con respecto al peso de la capa electroluminiscente.
7. Capa electroluminiscente de acuerdo con las reivindicaciones 5 ó 6, en la que el al menos un emisor molecular adicional es un colorante orgánico iónico diferente del colorante orgánico iónico mayoritario.

8. Capa electroluminiscente de acuerdo con las reivindicaciones 5 ó 6, en la que el al menos un emisor molecular adicional es un colorante orgánico neutro o un emisor de elevada polaridad.
- 5 9. Capa electroluminiscente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además un líquido iónico.
10. Capa electroluminiscente de acuerdo con la reivindicación 9 anterior, en la que el líquido iónico se encuentra en una proporción del 5% en peso con respecto al peso total de la
10 capa de material electroluminiscente.
11. Dispositivo optoelectrónico luminiscente que comprende una capa de material electroluminiscente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores más un ánodo y un cátodo, entre los cuales se encuentra la capa de material
15 electroluminiscente.
12. Dispositivo optoelectrónico luminiscente de acuerdo con la reivindicación 11, en el que el ánodo es de un material conductor al menos parcialmente transparente para la luz.
- 20 13. Dispositivo optoelectrónico luminiscente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 11-12, en el que el cátodo es de un metal con nivel de trabajo inferior a -4 eV.
14. Dispositivo optoelectrónico luminiscente de acuerdo con una cualquiera de las
25 reivindicaciones 11-13, que comprende además una capa de un polímero conductor adyacente a la capa de material electroluminiscente.
15. Dispositivo optoelectrónico luminiscente de acuerdo con una cualquiera de las
30 reivindicaciones 11 a 14 anteriores, que es una celda electroquímica emisora de luz (LEC).

LEC

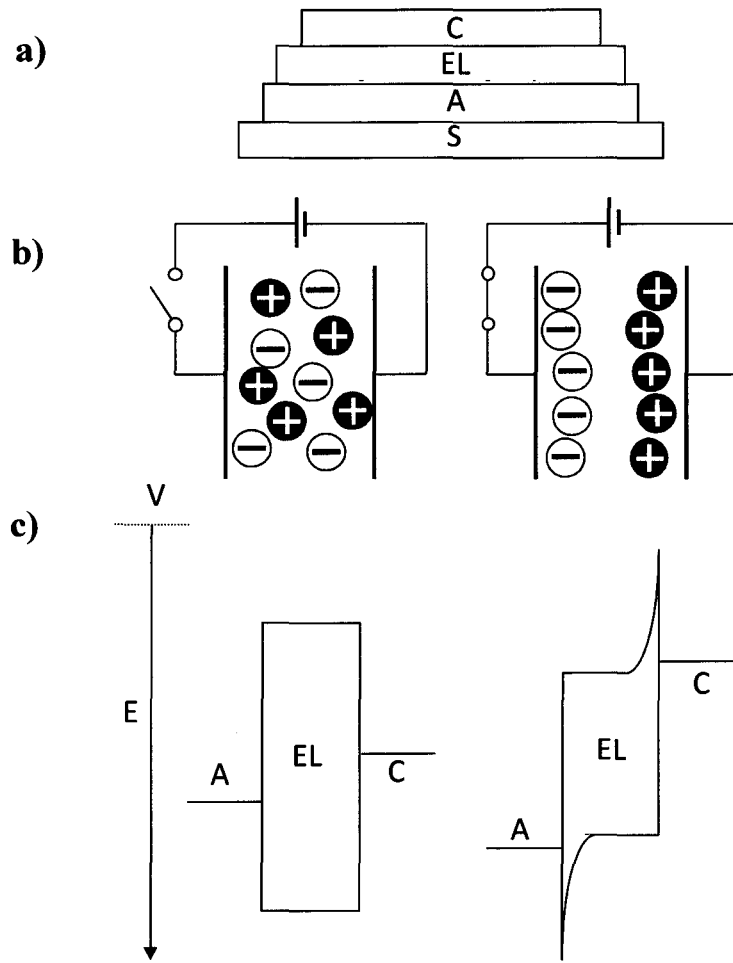


Fig 1

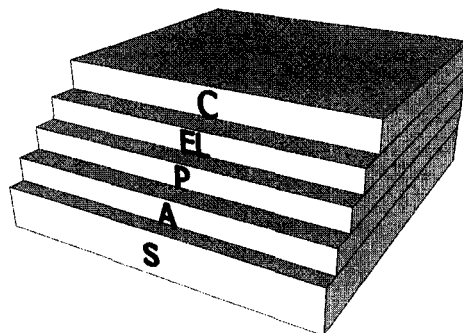


Fig. 2

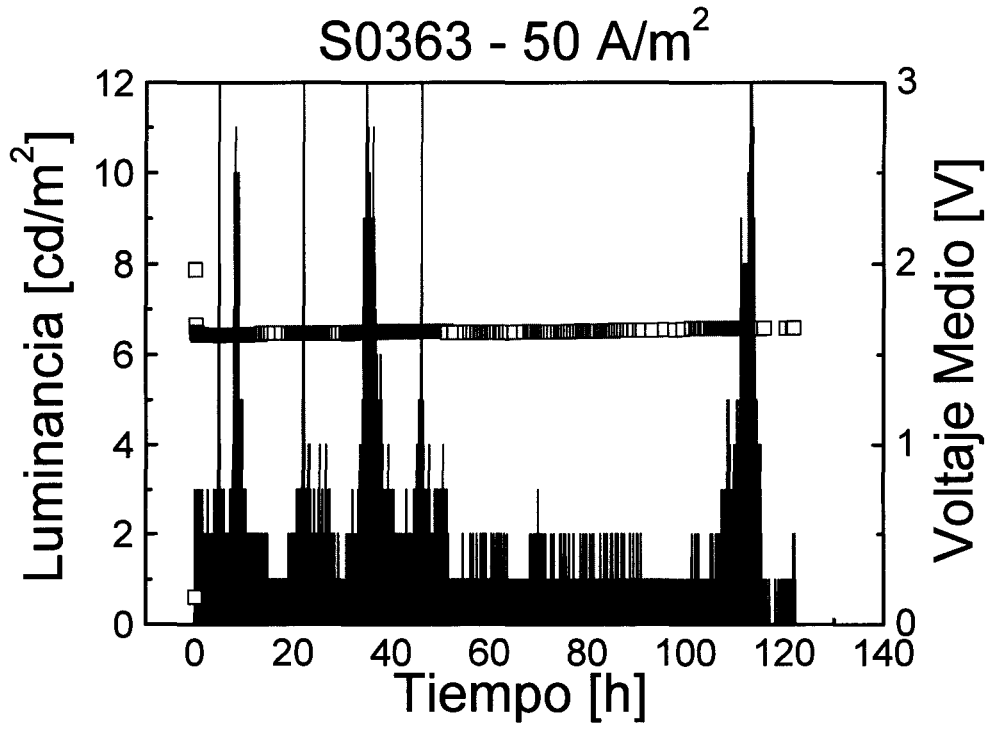


Fig. 3

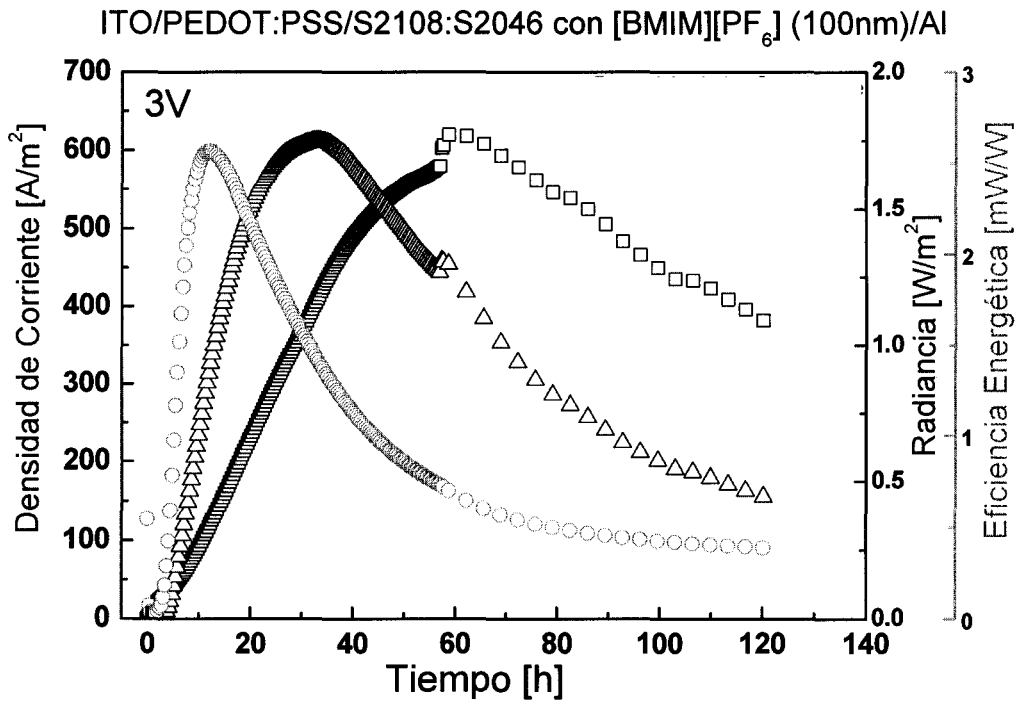


Fig. 4

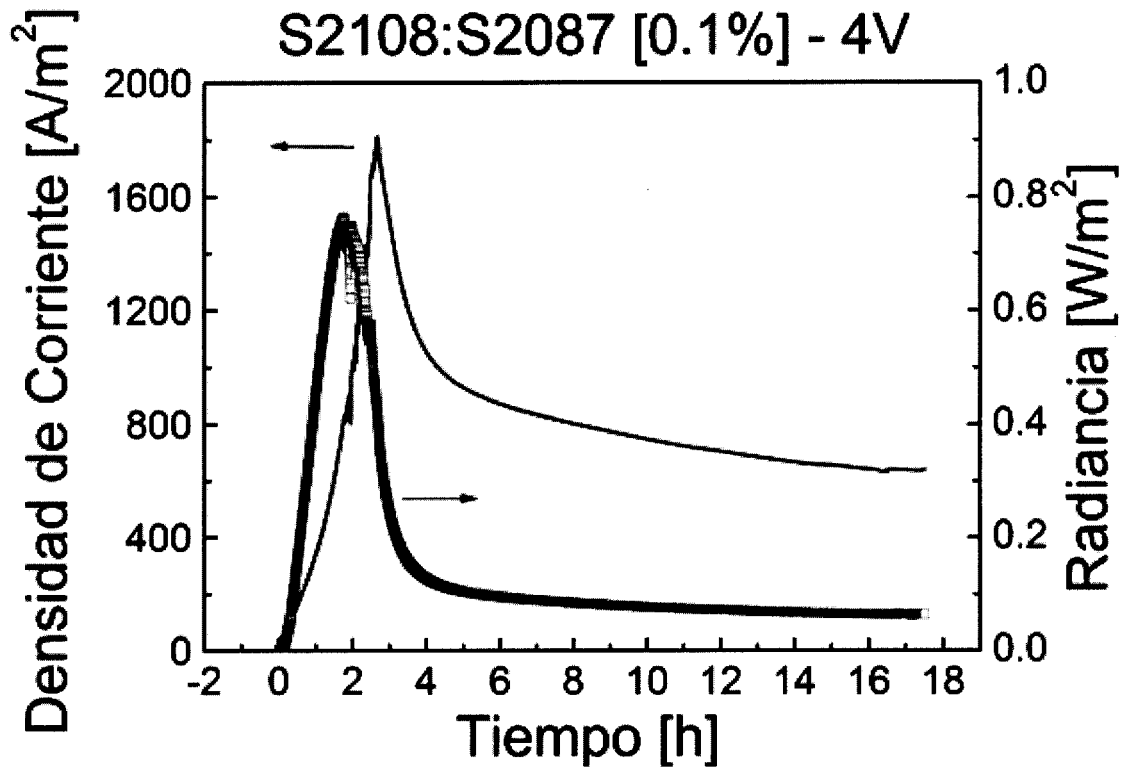


Fig. 5

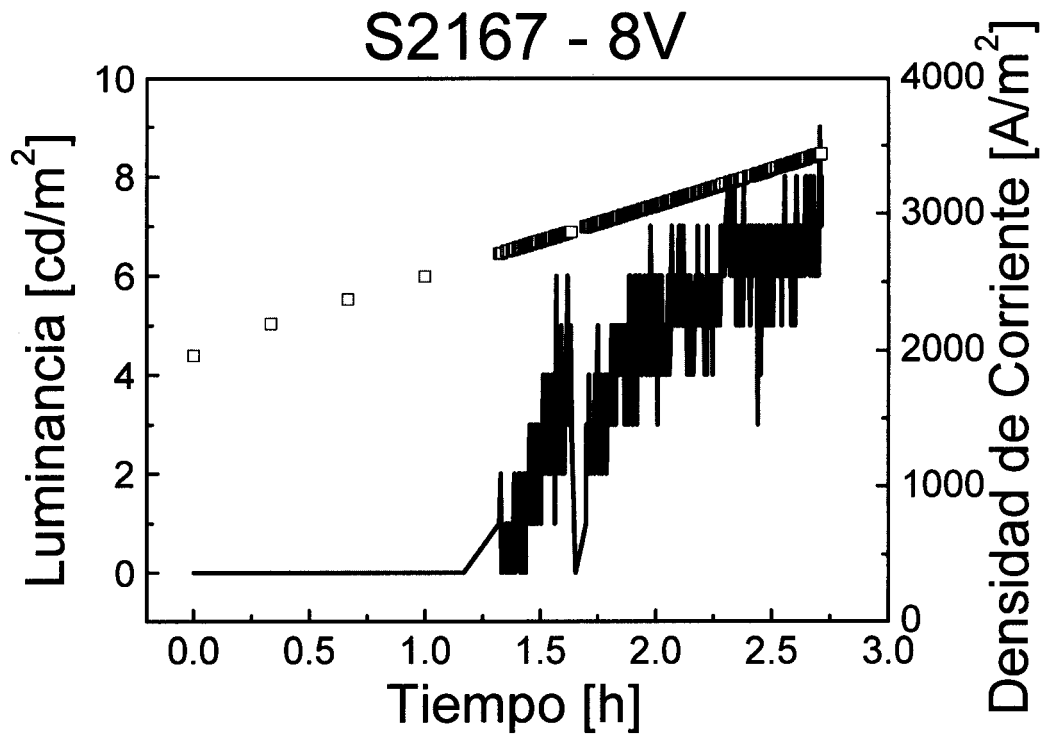


Fig. 6



②① N.º solicitud: 201300194

②② Fecha de presentación de la solicitud: 18.02.2013

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	H. XU et al., "A monolayer organic light-emitting diode using an organic dye salt", Appl. Phys. Lett., 2003, vol. 83, nº 5, páginas 1020-1022.	1-3,11-13
A	C-CH. HO et al., "Phosphorescent sensitized fluorescent solid-state near-infrared light-emitting electrochemical cells", Phys. Chem. Chem. Phys., 2011, vol. 13, nº 39, páginas 17729-17736.	1-15
A	B. ZHANG et al., "Photoluminescence and electroluminescence of squarylium cyanine dyes", Synth. Met., 1997, vol. 91, nº 1-3, páginas 237-241.	1-15
A	S. B. MEIER et al., "Dynamic doping and degradation in sandwich-type light-emitting electrochemical cells", Phys. Chem. Chem. Phys., 2012, vol. 14, nº 31, páginas 10886-10890.	1-15
A	R. D. COSTA et al., "Recent advances in light-emitting electrochemical cells", Pure Appl. Chem., 2011, vol. 83, nº 12, páginas 2115-2128.	1-15

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
09.07.2013

Examinador
E. Dávila Muro

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

H05B33/14 (2006.01)

H01L51/50 (2006.01)

C09K11/06 (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C09K

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, NLP, XPESP, REGISTRY, CAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 09.07.2013

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 4-10,14,15	SI
	Reivindicaciones 1-3,11-13	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 4-10,14,15	SI
	Reivindicaciones 1-3,11-13	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	H. XU et al., Appl. Phys. Lett., 2003, vol. 83, nº 5, pp. 1020-1022.	
D02	C-CH. HO et al., Phys. Chem. Chem. Phys., 2011, vol. 13, nº 39, pp. 17729-17736.	
D03	B. ZHANG et al., Synth. Met., 1997, vol. 91, nº 1-3, pp. 237-241.	

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

La invención se refiere a un dispositivo optoelectrónico luminiscente que consta de un ánodo y un cátodo entre los que se sitúa una capa de material electroluminiscente. La invención también se refiere a la capa de material electroluminiscente que se caracteriza porque comprende al menos un colorante orgánico iónico en una proporción superior al 55% en peso respecto al peso total del material luminiscente.

El documento D01 se considera el más próximo al objeto de la invención ya que divulga un dispositivo electroluminiscente de tipo diodo orgánico emisor de luz (OLED) en el que la capa electroluminiscente está formada íntegramente por un colorante orgánico iónico, sal de tetrafenilborato de *trans*-4-[P-(N-etil-N-hidroxi-etil-amino)estiril]-N-metilpiridinio (ASPT) (ver Figura 1).

En consecuencia, se considera que la invención recogida en las reivindicaciones 1-3,11-13 no presenta novedad ni actividad inventiva con respecto a lo divulgado en el documento D01 (arts. 6.1 y 8.1 LP/1986).

El documento D02 divulga unos dispositivos electroluminiscentes de tipo celda electroquímica emisora de luz (LEC) en los que la capa electroluminiscente comprende un complejo fosforescente de metal de transición catiónico $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dasb})]^+(\text{PF}_6)^-$ (siendo ppy=2-fenilpiridina y dasb=4,5-diaza-9,9'-espirobifluoreno) y dos colorantes orgánicos iónicos fluorescentes carbocianúricos DOTCI y DTTCI que emiten en la zona del infrarrojo próximo. Los colorantes cianúricos están en proporciones del 1,0-1,5% y 1,0-1,2% en peso respecto al peso total del material luminiscente. La capa electroluminiscente también comprende un líquido iónico 1-butil-3-metilimidazolio hexafluorofosfato $[\text{BMIM}^+(\text{PF}_6)^-]$ en una proporción del 20% en peso (ver Figura 1 y página 17730). La diferencia con el objeto de la invención es que los colorantes iónicos aunque son de tipo cianúricos, están en una proporción baja respecto al peso total del material luminiscente.

El documento D03 divulga la aplicación de colorantes iónicos de tipo cianúrico-escaurilénico en dispositivos orgánicos electroluminiscentes con estructura multicapa formada por un compuesto N,N'-difetil-N,N'-bis(3-metilfenil)-1,1'-difetil-4,4'-diamina (TDP) como capa transportadora de carga y un complejo de metal de transición Alq dopado con un colorante orgánico iónico cianúrico-escaurilénico de fórmulas Sq1, Sq2 y Sq3 como capa emisora (ver Figura 2). En D03 no se divulgan datos de las proporciones de estos colorantes en la capa luminiscente.

No se han encontrado en el estado de la técnica documentos que hagan referencia a dispositivos optoelectrónicos luminiscentes en los que la capa luminiscente esté constituida mayoritariamente (superior al 55% en peso) o casi exclusivamente (al menos un 90% en peso) por un colorante iónico cianúrico, hemicianúrico o escaurilénico, ni que cuente con un emisor molecular adicional y además un líquido iónico. Tampoco existen indicios que lleven al experto en la materia a utilizar una capa de material luminiscente con las características recogidas en la invención para elaborar un dispositivo optoelectrónico de tipo celda electroquímica emisora de luz.

En consecuencia, la invención recogida en las reivindicaciones 4-10,14,15 de la invención se considera nueva, que implica actividad inventiva y con aplicación industrial (arts. 6.1 y 8.1 LP/1986).