

(12) PEDIDO INTERNACIONAL PUBLICADO SOB O TRATADO DE COOPERAÇÃO EM MATÉRIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organização Mundial da Propriedade
Intelectual

Secretaria Internacional



(10) Número de Publicação Internacional

WO 2010/111764 A2

(43) Data de Publicação Internacional
7 de Outubro de 2010 (07.10.2010)

PCT

(51) Classificação Internacional de Patentes : Sem
classificação

(21) Número do Pedido Internacional :
PCT/BR2010/000141

(22) Data do Depósito Internacional :
5 de Abril de 2010 (05.04.2010)

(25) Língua de Depósito Internacional : Português

(26) Língua de Publicação : Português

(30) Dados Relativos à Prioridade :
PI0901577-9 1 de Abril de 2009 (01.04.2009) BR

(71) Requerente (para todos os Estados designados, exceto US) : **UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO - UFPE** [BR/BR]; Av. Prof. Moraes Rego, 1235, 50670-901 Recife - PE (BR).

(72) Inventores; e

(75) Inventores/Requerentes (para US unicamente) :
AZEVEDO, Walter Mendes de [BR/BR]; Universidade Federal de Pernambuco, Av. Professor Luiz Freire, s/n, Centro de Ciências Exatas e da Natureza - DQF, 50670-901 Recife - PE (BR). **JUNIOR, Eronides Felisberto da Silva** [BR/BR]; Universidade Federal de Pernambuco, Av. Professor Luiz Freire, s/n, 50670-901 Recife - PE (BR). **FELIZ, Jorlandio Francisco** [BR/BR]; Universidade Federal de Pernambuco, Av. Professor Luiz Freire, s/n, 50670-901 Recife - PE (BR). **VASCONCELOS, Elder Alpes de** [BR/BR]; Universidade Federal de Pernambuco, Av. Professor Luiz Freire, s/n, 50670-901 Recife - PE (BR).

(81) Estados Designados (sem indicação contrária, para todos os tipos de proteção nacional existentes) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Estados Designados (sem indicação contrária, para todos os tipos de proteção regional existentes) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasiático (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), Europeu (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicado:

- sem relatório de pesquisa internacional; será republicado após receção do mesmo (Regra 48.2(g))
- a data de depósito do pedido internacional cai dentro do prazo de dois meses a contar da data de expiração do período de prioridade (Regra 26bis.3)

(54) Title : VARISTOR-TYPE, NANOSTRUCTURED SEMICONDUCTOR DEVICE MADE OF CONDUCTING POLYMER, ZINC OXIDE AND METALS

(54) Título : DISPOSITIVO SEMICONDUTOR NANOESTRUTURADO DO TIPO VARISTOR CONSTITUIDO DE POLÍMERO CONDUTOR E ÓXIDO DE ZINCO E METAIS

(57) Abstract : The present invention relates to a semiconducting nanodevice comprising a heterojunction made of a conducting polymer (PANI) and zinc oxide (ZnO). Electronic devices having specific electric characteristics can be obtained by controlling the doping properties, the degree of oxidation of the conducting polymer and the physical dimensions of the zinc oxide films. This technology can be used to produce a semiconducting p-n junction having with rectifier diode characteristics, as well as a varistor-type device with controlled breakdown voltages, and having unprecedented features for which protection is sought. The device comprises a metallic film made of either gold or aluminium, a thin polyaniline film of various thicknesses and sizes, a zinc oxide film of various thickness and sizes, and finally metallic contacts made of aluminium or gold as depicted in figure 1. The electric characteristics of these new devices are improved over those of commercially available devices, since they constitute organic hybrid devices which are cheaper and easier to produce. Another important aspect is the possibility to control the breakdown voltage of the device by varying the degree of doping and the thickness of the active components.

(57) Resumo : Refere-se a presente invenção a um dispositivo nanométrico semicondutor constituído de uma heterojunção polímero condutor (PANI) e óxido de zinco (ZnO), cujo monitoramento das propriedades de dopagem e do grau de oxidação do polímero condutor e das dimensões físicas dos filmes de óxidos de zinco consegue-se obter dispositivos eletrônicos com características elétricas específicas, com esta tecnologia é possível obter uma junção do tipo p-n semicondutora com características de diodo retificador como também obter um dispositivo do tipo Varistor com tensões de ruptura controlada, cujas características inéditas estamos solicitando privilégio de invenção. O dispositivo é composto de um filme metálico, ouro ou alumínio, um filme fino de polianilina de espessura e tamanhos variados, um filme de óxido de zinco de espessura e tamanhos e finalmente contatos metálicos de alumínio ou ouro conforme mostra figura (1). As características elétricas destes novos dispositivos são superiores aos dispositivos comerciais devido ao fato de ser um dispositivo híbrido orgânico o que torna esta tecnologia mais barata e mais acessível de ser produzido. Outro aspecto importante é a possibilidade do controle da tensão de ruptura do dispositivo que é obtida em função do grau de dopagem e da espessura dos componentes ativos.



WO 2010/111764 A2

DISPOSITIVO SEMICONDUTOR NANOESTRUTURADO DO TIPO VARISTOR CONSTITUIDO DE POLIMERO CONDUTOR E OXIDO DE ZINCO E METAIS

Refere-se a presente invenção a um dispositivo nanométrico semicondutor constituído de uma heterojunção polímero condutor (Polianilina - PANI) e óxido de zinco (ZnO), que através do monitoramento das propriedades de dopagem do polímero condutor e das dimensões físicas dos filmes de óxidos de zinco consegue-se obter vários dispositivos eletrônicos com características elétricas específicas, dependendo do conjunto de parâmetros é possível com esta tecnologia obter uma junção semicondutora do tipo p-n com características retificadoras como também obter um dispositivo com características elétricas de um Varistor cujas características inéditas estamos solicitando privilegio de invenção. O dispositivo conforme mostrado na figura 1 e 2 é composto de um suporte que pode ser vidro, plástico ou qualquer outro material (1), onde sobre este é depositado um filme fino de um metal podendo ser ouro (5), sobre este filme é feita uma deposição via spin coating de um filme fino de polianilina com espessura típica de 300 nm (4), sobre este filme são depositados eletrodos de óxido de zinco de espessura e tamanhos variados de modos a conferir as propriedades desejadas (3), finalmente contatos metálicos de alumínio ou ouro (2) são depositados no topo desta estruturas de filmes. As características elétricas destes novos dispositivos comparam-se aos dispositivos encontrados na literatura com uma característica superior devido ao fato de ser um dispositivo híbrido orgânico o que torna esta tecnologia mais barata e mais acessível de ser produzido em um país em desenvolvimento. Outro aspecto importante é o fato de ser possível controlar as tensões de trabalho do dispositivo em função do grau de dopagem e da espessura dos componentes dos dispositivos, sendo assim é possível preparar uma gama de dispositivos com variadas tensões de trabalho.

A presente proposta refere-se a um sistema híbrido orgânico inorgânico com características elétricas específicas que depende de parâmetros de fabricação e que pode ser utilizado como um diodo retificador ou Varistor. A característica principal desta invenção é o fato de que foi possível obter um dispositivo com resposta elétrica de um varistor controlando-se o estado de dopagem do polímero condutor, este fato físico inédito permite pela primeira vez o desenvolvimento de um dispositivo eletrônico híbrido com estas características que antes só era possível com dopagem no substrato inorgânico do ZnO.

O ZnO é um material semicondutor amplamente estudado há diversos anos que têm sido estrategicamente aplicado em diversas áreas tais como: abrasivos,

revestimentos de freios, produtos odontológicos, lubrificantes, pigmentos em tintas para proteção UV, dispositivos eletrônicos, dispositivos optoeletrônicos, etc. O ZnO é transparente na região UV – Visível do espectro eletromagnético devido a seu gap direto de ~ 3.37 eV. Esta característica torna o ZnO excelente para o desenvolvimento de dispositivos nesta região do espectro. Por outro lado a sua alta energia de ligação de exciton faz dele um forte candidato para aplicações em dispositivos emissores de luz, pois quanto maior for essa energia de ligação maior será a eficiência de emissão de luz. É importante mencionar também que sobre condições específicas de deposição e/ou crescimento e usando técnicas de processamento apropriadas, é possível, utilizando-se o ZnO como material precursor, a obtenção de diversos tipos de heteroestruturas, tais como: nanoanéis, nanohélices, nanomolas, nanocintas, nanoarcs, nanofios, nanoestrelas. Trabalhos recentes mostram que estas nanoestruturas, devido a sua grande razão volume/área, são ideais para o desenvolvimento de sensores de gás e sensores químicos. Estas características torna ZnO um material interessante do ponto de vista de aplicações avançadas.

Os óxidos condutores transparentes, comumente designados pela sigla inglesa TCO (Transparent Conducting Oxide), têm se distinguido substancialmente entre os materiais em parte por causa de seu uso corriqueiro como eletrodos transparentes. Muitos dispositivos eletrônicos, como células fotovoltaicas, LEDs (Diodos Emissores de Luz) necessitam de uma camada condutora transparente para melhorar a eficiência no seu funcionamento. Neste caso, o TCO é utilizado em forma de filmes finos, funcionando como contatos elétricos transparentes. Conseqüentemente as propriedades elétricas, óticas e químicas de filmes de TCO convencionais consistindo de óxidos metálicos dopados e não dopados, tais como, ZnO, In_2O_3 , SnO_2 e CdO estão sendo intensamente estudadas nos últimos anos. Com o objetivo de se obter filmes finos para aplicações específicas, novas técnicas de produção destes materiais têm sido ativamente desenvolvidas e estudadas nos últimos anos. Dependendo da técnica utilizada filmes finos de TCO são obtidos na forma amorfa ou policristalina com resistividade da ordem de $10^{-3} \Omega\cdot\text{cm}$. Dentre várias técnicas de deposição, as mais utilizadas são: sputtering, evaporação térmica resistiva, Physical Vapor Deposition (PVD) Metal-Organic Chemical Vapour Deposition (MOCVD), pulsed laser deposition (PLD), eletroquimicamente, Spray pyrolysis, entre outras. Os filmes obtidos exibem, em geral, uma transmitância igual ou superior a 80% no intervalo de comprimento de onda visível do espectro eletromagnético e concentração de portadores da ordem de 10^{20} cm^{-3} e alta energia de band gap. Para maximizar a transmitância e a resistividade dos

filmes finos, que são propriedades importantes para aplicação em dispositivos os processos requerem um controle fino de certas variáveis. No caso das técnicas de vaporização térmica resistiva e sputtering, por exemplo, as variáveis de processo que afetam a qualidade dos filmes produzidos são: fluxo de oxigênio (O_2) dentro da câmara (se a quantidade de O_2 for excessiva, aumentará a resistividade e se por outro lado à quantidade de O_2 for ínfima a transmitância será deficiente), temperatura do substrato (permite maior adesão do filme e pode melhorar a resistividade) e taxa de deposição (influência na homogeneidade do filme).

Devido ao fato de ser um semicondutor de gap largo e ter alta energia de ligação de exciton, o ZnO desperta muita atenção em aplicações como dispositivos. Por exemplo, um dispositivo produzido com material de gap largo pode exibir alta tensão de ruptura, baixo geração de ruído e pode operar em altas temperaturas e alta potência. Dessa forma o desempenho de dispositivos eletrônicos produzidos com este material é diferente em baixos e altos campos elétricos. Por outro lado, as propriedades elétricas de filmes de ZnO, na maioria das vezes, são difíceis de se quantificar, pois elas dependem fortemente da metodologia de síntese e/ou deposição e /ou crescimento, conseqüentemente refletindo-se na qualidade das amostras produzidas. Do ponto de vista da concentração de portadores, varia muito de acordo com a qualidade dos filmes, mas usualmente é aproximadamente 10^{16} cm^{-3} . O maior valor já publicado para o ZnO dopado do tipo-n é $\approx 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ e quando os seus portadores majoritários são buracos, ou seja, dopado do tipo-p pode chegar a $\approx 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

Os polímeros orgânicos condutores por outro lado são caracterizados pela presença de uma conjugação π estendida, na sua cadeia principal e por propriedades específicas, tais como: baixas energias de transições óticas, baixos potenciais de ionização, altas afinidades eletrônicas. Portanto, eles são mais facilmente oxidados e reduzidos do que os polímeros convencionais. Estes materiais são sintetizados pela polimerização, via acoplamento oxidativo, de um monômero em solução, contendo, geralmente, anéis aromáticos ou ligações múltiplas carbono-carbono. O processo de polimerização pode ser químico ou eletroquímico, e o nível de condutividade destes materiais, situa-se na faixa de 10^{+2} a $10^{-11} \text{ S.cm}^{-1}$, além disso estes materiais combinam as características dos plásticos com as propriedades elétricas, ópticas e magnéticas dos metais ou semicondutores e se apresentam como um material alternativo para substituir os semicondutores inorgânicos na eletrônica devido a sua diversidade e facilidade de síntese, preparação de filmes finos a partir de uma solução do polímero por "spin coating" ou "dip coating", e principalmente devido ao seu baixo

custo. As propriedades mecânicas (flexibilidade, resistência e elasticidade) destes materiais permitem a sua utilização na fabricação de novos dispositivos eletrônicos formados completamente de material plástico. Além disto apresentam propriedades eletrocromicas e suas propriedades luminescentes são comparáveis ou superiores às dos semicondutores inorgânicos, possibilitando assim a sua utilização na fabricação LEDs, na fabricação de dispositivos de junção, diodos Schottky e FETs. Entre os polímeros condutores a polianilina tem se destacado em parte devido as suas propriedades elétricas poderem ser reversivelmente controladas pela mudança do estado de oxidação da cadeia principal ou pela protonação dos átomos de nitrogênio imina da cadeia polimérica. Além disso, a forma condutora da polianilina apresenta uma excelente estabilidade térmica e ambiental.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO:

A presente invenção refere-se a um processo original de fabricação de filmes finos nanoestruturados de oxido de zinco, polímeros condutores e filmes metálicos, para o desenvolvimento de heterojunções com propriedades elétricas distintas, ou seja, diodos retificadores caracterizados por conduzir eletricidade somente em uma das polarizações como também heterojunções com propriedades de um Varistor, dispositivo caracterizado por conduzir eletricidade tanto na polarização direta quanto na reversa. Isto é, possuem propriedades de resistores variáveis, de forma que à medida que aumenta-se a diferença de potencial aplicada ao varistor, sua resistência elétrica diminui.

O dispositivo é constituído de uma estrutura em forma de um sanduíche como mostra as figuras 1 e 2, composto de um suporte que pode ser plástico, vidro ou qualquer outro substrato que serve de suporte mecânico para a confecção do dispositivo (1), sobre este suporte é depositada através de evaporação térmica um filme metálico que pode ser ouro o qual serve de contato elétrico (5), sobre esta superfície é depositada um filme nanométrico de polianilina através da técnica spin-coating (4), ou outra técnica de produção de nanofilmes, em seguida um contato nanométrico de oxido de zinco através da técnica evaporação térmica é depositado sobre esta superfície (3) e finalmente um nanofilme de alumínio ou ouro (2) é depositado para fazer o segundo contato elétrico da heterojunção como mostra a figura 2, esta configuração possibilita a caracterização elétrica dos dispositivos, como mostram os resultados das figuras 3-5. Figura 3 mostra as Curvas características I x V da heterojunção Al/ZnO/PANI/Au. para dispositivos processados com ZnO em forma de contato com espessura típica de 100 nm e a PANI no estado dopado, observa-se que

esta resposta elétrica é característica de um dispositivo do tipo p-n. com características retificadoras.

Figura 4 mostra um segundo tipo de curvas características I x V obtidas com os dispositivos processados com o ZnO em forma de contato com espessuras de 100 nm, 200 nm e 350 nm, respectivamente, onde em (d) é mostrado a comparação das curvas I x V características destes três dispositivos, em todos os casos a PANI encontra-se no estado desdopado. Observa-se que neste caso o dispositivo apresenta uma resposta elétrica característica de um dispositivo do tipo Varistor, ou seja, o dispositivo conduz nas duas polarizações (direta e reversa) com uma tensão de ruptura que varia entre $\pm$ 40 volts dependendo das condições de fabricação do dispositivo apresentando coeficiente de não linearidade (α) em torno de 15. Observa-se que as curvas I x V tem características não lineares e apresentam um alto grau de simetria independente da espessura do contato de ZnO utilizado. Visto que uma das propriedades mais importantes de um varistor é sua característica I x V não linear, percebe-se o potencial para aplicação dessas heterojunções com varistores. Em um dispositivo tipo varistor o ideal é que o mesmo apresente alto valor de coeficiente de não linearidade α (coeficiente que define a não linearidade de um varistor).

Figura 5. mostra a comparação das curvas I x V entre um varistor comercial de 11 V e dois dispositivos processados a base de ZnO e PANI. (a) Heterojunção com o ZnO com espessura típica de 100nm e a PANI no estado desdopado, (b) Varistor comercial e (c) Heterojunção com o ZnO com espessura típica de 200nm e a PANI no estado desdopado. Podemos concluir que o nosso dispositivo tem características semelhantes ao comercial com um adicional de que é possível modificar a tensão de ruptura do dispositivo de acordo com os parâmetros de fabricação. O fundamento desta invenção tem como base o fato do polímero condutor polianilina pode ser preparada em diversos estados de dopagem e grau de oxidação. Quando o polímero encontra-se no estado dopado o dispositivo tem características de uma junção p-n, por outro lado quando o polímero encontra-se no dispositivo no estado semi dopado ou desdopado a heterojunção apresenta característica de um dispositivo Varistor. As propriedades elétricas dos varistores convencionais não só dependem de fatores como estequiometria da superfície do óxido, metodologia de preparação do pó, temperatura e atmosfera de calcinação, mas principalmente da grande área específica devido à baixa densificação do óxido. Além disso, o processo de fabricação dos varistores convencionais envolve altas temperaturas de processamento (em torno de 1200 °C), conseqüentemente, o controle preciso de altas temperaturas é difícil, e envolve

também maior gasto de energia. A voltagem de varistores convencionais é determinada através da espessura do material (geralmente é processado em formato cilíndrico) e do tamanho de grão do material (por exemplo, ZnO), onde cada contorno de grão comporta-se como um microvaristor de 2 a 3V. Dessa forma, a relação que determina a voltagem de um varistor comercial é dada pela equação $V_n = (3V)n$, onde n é o número médio de contorno de grão entre os eletrodos, por outro lado a espessura do Varistor D é dado por $D = (n + 1)d$ onde d é o tamanho médio dos grãos.

Com relação a heterojunção ZnO/PANI apresentada nesta patente o controle da voltagem do varistor (tensão de ruptura) é feita através do controle da espessura do ZnO, ou seja, aumentando a espessura do ZnO aumenta-se a tensão de ruptura, idêntico ao varistor convencional, entretanto a nossa metodologia permite um controle extra da tensão de ruptura, além de controlarmos a voltagem do varistor através da espessura do ZnO é possível também controlá-la através da dopagem do polímero. Com a PANI no seu estado desdopado (completamente isolante) é possível obter varistores com tensão ruptura de até 40 V. Por outro lado, quando a PANI está no estado natural (estado que apresenta condutividade baixa) é possível obter varistores com voltagem de 5 V.

REIVINDICAÇÕES

- 5 1) **DISPOSITIVO SEMICONDUTOR NANOESTRUTURADO DO TIPO VARISTOR** caracterizado por ser constituído de polímero condutor, óxido de zinco e metais.
- 2) **DISPOSITIVO SEMICONDUTOR NANOESTRUTURADO DO TIPO VARISTOR** de acordo com a reivindicação 1 caracterizado pelo polímero condutor ser maciço ou constituído de filmes desses compostos.
- 10 3) **DISPOSITIVO SEMICONDUTOR NANOESTRUTURADO DO TIPO VARISTOR** de acordo com a reivindicação 2 caracterizado pelo polímero condutor apresentar diversos estados de dopagem e espessura.
- 4) **DISPOSITIVO SEMICONDUTOR NANOESTRUTURADO DO TIPO VARISTOR** de acordo com a reivindicação 1 caracterizado pelo óxido de zinco ser produzido na forma de filmes finos ou material maciço
- 15 5) **DISPOSITIVO SEMICONDUTOR NANOESTRUTURADO DO TIPO VARISTOR** de acordo com a reivindicação 4 caracterizado pela estrutura do dispositivo conter óxido de zinco em diversas espessuras.
- 6) **DISPOSITIVO SEMICONDUTOR NANOESTRUTURADO DO TIPO VARISTOR** de acordo com a reivindicação 5 caracterizado pela espessura dos filmes de óxido de zinco está contido no intervalo de medida de 90 a 300 nanômetros incluindo seus limites.
- 20 7) **DISPOSITIVO SEMICONDUTOR NANOESTRUTURADO DO TIPO VARISTOR** segundo reivindicação 3, caracterizado pelo polímero condutor encontrar-se no estado desdopado.
- 25 8) **DISPOSITIVO SEMICONDUTOR NANOESTRUTURADO DO TIPO VARISTOR** segundo reivindicação 3, caracterizado pelo polímero condutor ser a polianilina.
- 9) **PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE DISPOSITIVO SEMICONDUTOR DO TIPO VARISTOR DE TENSÃO VARIÁVEL** caracterizado pelo controle da dopagem do polímero condutor ser o que determina as características elétricas do dispositivo.
- 30 10) **PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE DISPOSITIVO SEMICONDUTOR NANOESTRUTURADO DO TIPO VARISTOR** composto por um suporte de material plástico ou vítreo que serve de suporte mecânico para a confecção
- 35

do dispositivo, sobre este suporte é depositada através de evaporação térmica um filme metálico o qual serve de contato elétrico, sobre esta superfície é depositada um filme nanométrico de polianilina através da técnica spin-coating, ou outra técnica de produção de nanofilmes, em seguida um contato nanométrico de óxido de zinco através da técnica evaporação térmica é depositado sobre esta superfície e finalmente outro nanofilme metálico é depositado para fazer o segundo contato elétrico da heterojunção

- 11) **PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE DISPOSITIVO SEMICONDUTOR NANOESTRUTURADO DO TIPO VARISTOR** de acordo com a reivindicação 11 caracterizado pelo filme metálico ser de ouro.
- 12) **PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE DISPOSITIVO SEMICONDUTOR NANOESTRUTURADO DO TIPO VARISTOR CONSTITUÍDO DE POLÍMERO CONDUTOR E ÓXIDO DE ZINCO E METAIS** acordo com a reivindicação 11 caracterizado pelo filme metálico ser de alumínio.

Figuras da Patente

Figura 1

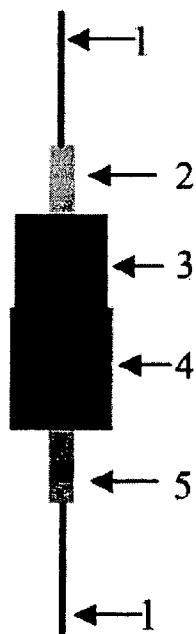


Figura 2.

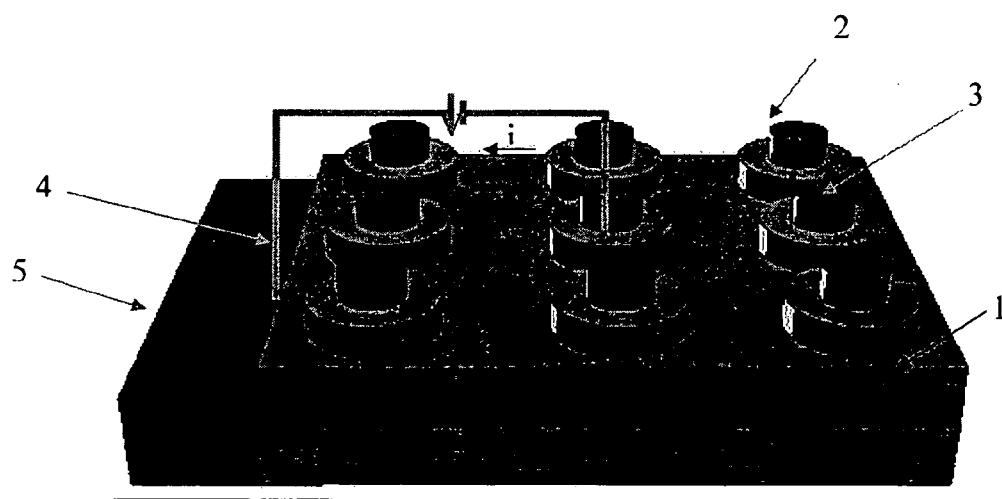


Figura 3

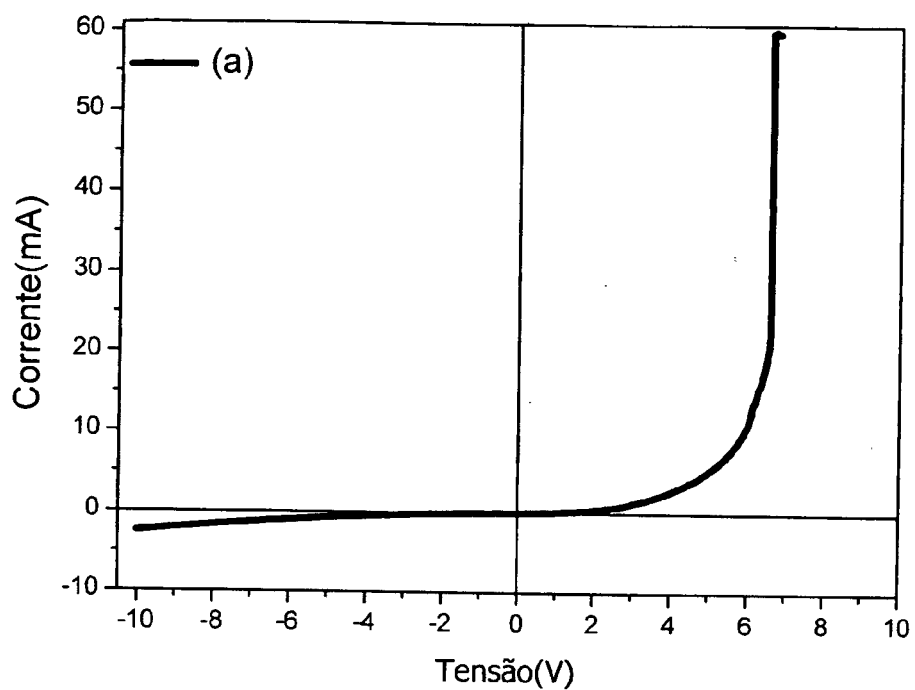


Figura 4

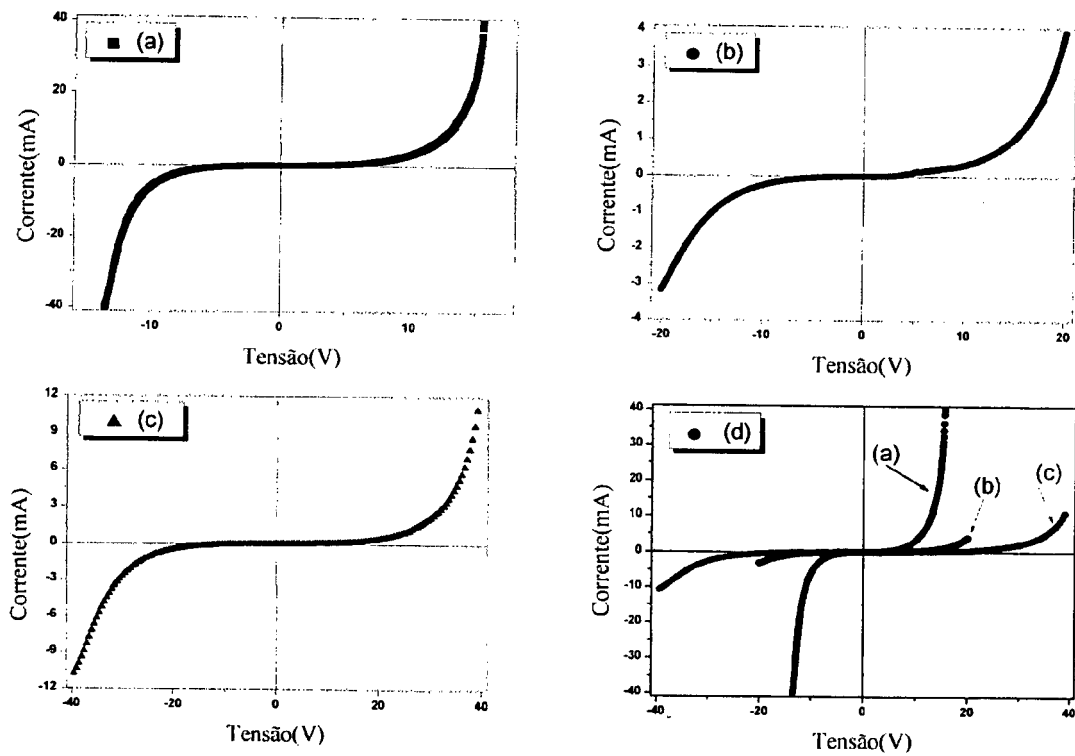


Figura 5.