

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad Intelectual  
Oficina internacional



(10) Número de Publicación Internacional  
**WO 2015/185774 A1**

(43) Fecha de publicación internacional  
10 de diciembre de 2015 (10.12.2015) **WIPO | PCT**

(51) Clasificación Internacional de Patentes:

*H01L 21/335* (2006.01)    *H01L 51/30* (2006.01)  
*H01L 21/368* (2006.01)    *H01L 51/40* (2006.01)  
*H01L 29/786* (2006.01)    *C30B 29/54* (2006.01)  
*H01L 51/05* (2006.01)    *C30B 7/00* (2006.01)

(21) Número de la solicitud internacional:

PCT/ES2015/070427

(22) Fecha de presentación internacional:

1 de junio de 2015 (01.06.2015)

(25) Idioma de presentación:

español

(26) Idioma de publicación:

español

(30) Datos relativos a la prioridad:

P 201430839 2 de junio de 2014 (02.06.2014) ES

(71) Solicitante: **CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS** [ES/ES]; C/ Serrano, 117, 28006 Madrid (ES).

(72) Inventores: **MAS TORRENT, Marta**; Instituto De Ciencia De Materiales De Barcelona (Icmab), Campus Universidad Autonoma de Barcelona (Bellaterra), 08193 Cerdanyola del Vallès (Barcelona) (ES). **ROVIRA ANGULO, Concepció**; Instituto De Ciencia De Materiales De Barcelona (Icmab), Campus Universidad Autonoma de Barcelona (Bellaterra), 08193 Cerdanyola del Vallès (Barcelona) (ES). **VECIANA MIRÓ, Jaume**; Instituto De Ciencia De Materiales De Barcelona (Icmab), Campus Universidad Autonoma de Barcelona (Bellaterra), 08193

Cerdanyola del Vallès (Barcelona) (ES). **PFATTNER, Raphael**; Instituto De Ciencia De Materiales De Barcelona (Icmab), Campus Universidad Autonoma de Barcelona (Bellaterra), 08193 Cerdanyola del Vallès (Barcelona) (ES). **DEL POZO LEÓN, Freddy Geovanny**; Instituto De Ciencia De Materiales De Barcelona (Icmab), Campus Universidad Autonoma de Barcelona (Bellaterra), 08193 Cerdanyola del Vallès (Barcelona) (ES).

(74) Mandatario: **PONS ARIÑO, Ángel**; Glorieta de Rubén Darío, 4, 28010 Madrid (ES).

(81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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 (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,

[Continúa en la página siguiente]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING AN ORGANIC SEMICONDUCTOR FILM, ORGANIC SEMICONDUCTOR FILM AND ELECTRONIC DEVICE CONTAINING SAME

(54) Título : PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACIÓN DE UNA PELÍCULA ORGÁNICA SEMICONDUCTORA, PELÍCULA ORGÁNICA SEMICONDUCTORA Y DISPOSITIVO ELECTRÓNICO QUE LA CONTIENE

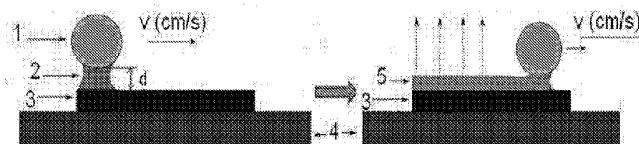


FIG 1

(57) Abstract: The present invention relates to a method comprising: preparing a solution of a mixture having a determined viscosity and comprising a) an organic semiconductor polymer or molecule and b) a polymer binder; depositing the solution on a substrate, wherein the substrate, and optionally the solution, has been preheated before depositing the solution on the substrate; forming a meniscus using a bar; moving the meniscus along the substrate at a determined speed in order to obtain a solid, isotropic organic semiconductor film, wherein the solvent evaporates as the meniscus moves forward. The film obtained can be used to produce an electronic device, particularly a field effect transistor (OFET). The new technique provides good processability of complex mixtures, allowing industrial-scale production of isotropic organic semiconductor films with excellent stability properties.

(57) Resumen: Comprende preparar una disolución de una mezcla que comprende a) una molécula o polímero semiconductor orgánico y b) un polímero ligante a una viscosidad determinada; en un sustrato, depositar la disolución, donde el sustrato, y opcionalmente la disolución, se ha precalentado previa la deposición de la disolución sobre el sustrato;

[Continúa en la página siguiente]



WO 2015/185774 A1

IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, **Publicada:**  
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, — *con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))*  
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD,  
TG).

---

formar un menisco con el soporte de una barra; desplazar el menisco a lo largo del sustrato a una velocidad determinada para obtener una película semiconductor orgánica sólida e isotrópica, donde el disolvente se evapora simultáneamente al avance del menisco. La película obtenida es útil para preparar un dispositivo electrónico, en especial un transistor de efecto de campo (OFET). La nueva técnica permite una buena procesabilidad de mezclas complejas que permite obtener películas semiconductoras orgánicas isotrópicas con excelentes propiedades de estabilidad a escala industrial.

**PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACIÓN DE UNA PELÍCULA ORGÁNICA  
SEMICONDUCTORA, PELÍCULA ORGÁNICA SEMICONDUCTORA Y DISPOSITIVO  
ELECTRÓNICO QUE LA CONTIENE**

5 La presente invención se refiere a una nueva técnica para la fabricación a escala industrial, de manera simple y económica, de películas orgánicas semiconductoras con propiedades de transporte isotrópicas de elevada estabilidad en aire y en agua. La nueva técnica permite una adecuada procesabilidad de diferentes mezclas que comprenden un material orgánico semiconductor y un polímero ligante. Las películas  
10 orgánicas semiconductoras obtenidas presentan propiedades electrónicas mejoradas.

En particular, las películas orgánicas semiconductoras obtenidas son continuas y pueden alcanzar dimensiones de superficie del orden de  $1\text{m}^2$  o superior.

15 La presente invención también se refiere a la película orgánica semiconductora obtenida y a su aplicación en un amplio margen de dispositivos o equipos, en especial, a su aplicación en transistores orgánicos de efecto de campo (OFETs). Por lo tanto, también es objeto de la presente invención un dispositivo o equipo electrónico que comprenda la película orgánica semiconductora obtenida.

20

**Antecedentes de la invención**

En los últimos años se han desarrollado multitud de materiales orgánicos semiconductores con el fin de fabricar dispositivos electrónicos más versátiles y de  
25 bajo coste. Estos materiales orgánicos encuentran aplicación en un amplio margen de dispositivos o equipos que incluyen transistores orgánicos de efecto de campo (OFETs), diodos orgánicos de emisión de luz (OLEDs), foto-detectores tal como fotodiodos o fototransistores, células fotovoltaicas (PV), sensores, elementos de memoria y circuitos lógicos; para nombrar sólo algunos. Generalmente, los materiales  
30 orgánicos semiconductores se encuentran en el dispositivo electrónico en forma de una película delgada, por ejemplo, con un espesor que puede variar de unas pocas decenas de nanómetros a aproximadamente  $1\mu\text{m}$ .

Hasta la fecha, mejorar la movilidad de portadores de carga ha sido uno de los  
35 objetivos perseguidos en los dispositivos electrónicos orgánicos, así como también

mejorar la estabilidad en aire y en agua. La movilidad de portadores de carga se ve afectada por la estructura molecular de la película orgánica semiconductor, aumentando la movilidad de carga cuanto mayor orientación molecular o mayor ordenamiento molecular se consigue en la película orgánica semiconductor durante su fabricación.

Se han descrito diferentes vías para mejorar estos y otros objetivos en los dispositivos electrónicos orgánicos basadas principalmente en la selección del tipo de material orgánico a utilizar, el tipo de disolvente capaz de disolver el material orgánico, o el tipo de polímero a mezclar con la molécula orgánica semiconductor.

Sin embargo, sólo se ha conseguido para mezclas muy concretas.

Así, por ejemplo, la solicitud de patente internacional WO2005055248 describe una combinación específica de un grupo de poliacenos con una resina ligante orgánica (poli( $\alpha$ -metilestireno)) para obtener sobre un sustrato, mediante la técnica de *spin coating*, una película semiconductor de poliaceno.

Por otro lado, la solicitud de patente internacional WO200245184 describe un transistor de efecto de campo orgánico (OFET), los materiales empleados y los procedimientos para su fabricación. Se divulgan polímeros específicos y oligómeros como agentes ligantes orgánicos que combinados con las moléculas semiconductoras orgánicas forman una mezcla útil para la fabricación de un transistor de efecto de campo orgánico. En particular, describe un transistor de efecto de campo con una película que comprende: a) una molécula semiconductor orgánica y b) un agente ligante orgánico que tiene una conductividad inherente inferior a  $10^{-6}$  Scm<sup>-1</sup> y una permeabilidad a 1.000 Hz inferior a 3,3. También describe un procedimiento para la fabricación del transistor de efecto de campo que comprende un recubrimiento de un sustrato con una película líquida obtenida, seguido de la conversión de la película líquida a una película sólida por evaporación del disolvente. Sin embargo, se describe un espesor de película comprendido entre 50  $\mu$ m y 1  $\mu$ m, y la película obtenida es de tan sólo unos pocos centímetros de superficie.

En la tabla 3 de esta solicitud de patente internacional se listan técnicas adecuadas para la fabricación de microestructuras de elevada calidad.

Las propiedades finales de una película semiconductor orgánica para dispositivos electrónicos no sólo dependen de los componentes que conforman la composición semiconductor orgánica sino también de la técnica empleada para la fabricación de la película semiconductor orgánica sobre el sustrato.

Las técnicas más utilizadas en la fabricación de películas orgánicas semiconductoras son:

La técnica de *Spin-coating* (Recubrimiento por centrifugación) que es una de las formas más simples y utilizadas para preparar películas delgadas sobre sustratos planos y centro-simétricos. Se emplea generalmente cuando el material a depositar es de naturaleza polimérica y, no puede ser depositado mediante evaporación térmica sin evitar su descomposición. El material se deposita en el centro del sustrato y se hace girar el sustrato a alta velocidad con el fin de recubrir el sustrato por la fuerza centrífuga. No obstante, con esta técnica pueden surgir en el seno de la película inhomogeneidades como consecuencia, entre varias posibles causas, de utilizar disoluciones de partida demasiado complejas o que contengan impurezas. Además, el espesor final de la película no puede ser monitorizado y es difícil de controlar, y es un proceso no escalable fácilmente y de coste elevado para su escalado.

La técnica de *Solution casting* (Recubrimiento desde una disolución) se utiliza habitualmente cuando, por alguna razón, mediante *spin-coating* no se obtienen películas de características adecuadas, como por ejemplo que sean demasiado delgadas o no continuas y homogéneas. A pesar de que esta técnica conduce a la obtención de recubrimientos de mayor espesor, como contrapartida, son películas menos homogéneas y menos reproducibles. El procedimiento consiste en, una vez preparada la disolución del material y filtrada convenientemente para eliminar impurezas sólidas, se añade sobre un soporte un volumen suficiente para cubrir la totalidad de la superficie. La variante más simple es la de *Drop casting* (Recubrimiento por gota) que se utiliza para depositar películas en sustratos planos. Por lo general, se aplica una cantidad pequeña de material sobre el sustrato, obteniendo una película en el sustrato después de que se evapore el disolvente. Este proceso es muy simple en el modo de aplicar, pero las muestras obtenidas con esta técnica, generalmente, no son homogéneas, además de no ser escalable a escala industrial. Otra variante de este

método es conocida como la técnica *doctor blade*, en la cual se delimita exactamente un grosor constante de la disolución depositada a lo largo de toda la superficie, barriendo con una espátula o cuchilla de precisión. A continuación, se espera el tiempo necesario hasta la completa evaporación del disolvente. En el caso que sea necesario, se eliminan los restos de disolvente de la película mediante la aplicación de calor. Sin embargo, con la técnica del *doctor blade* se obtienen típicamente películas de características electrónicas anisotrópicas.

La técnica de *Spray coating* (Recubrimiento por rocío) es una técnica de deposición donde se rocía una superficie. Habitualmente se emplea gas-aire comprimido para dividir y dirigir las partículas de material sobre la superficie. Aunque dicho proceso es relativamente fácil de escalar y resultan películas uniformes en espesor, por lo general, no proporciona películas cristalinas además de tener otras limitaciones.

La técnica de *Dip coating* (Recubrimiento por inmersión) se utiliza habitualmente para preparar películas sobre un sustrato plano o cilíndrico. Consiste en sumergir el sustrato en una disolución del material a depositar y retirarlo del baño a velocidad controlada. Este proceso puede permitir fabricar películas amorfas y/o cristalinas, pero no es difícilmente escalable y las películas resultantes son anisotrópicas.

El artículo de B. Park et al., *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22, 5641, divulga un procedimiento que consiste en situar una barra a una distancia del sustrato de 0,7 a 0,8 mm e introducir en el espacio que queda definido entre la barra y el sustrato una disolución preparada a partir de 6,13-bis(triisopropilsililetinil)-pentaceno TIPS-PEN y polímero PaMS en un disolvente, y formar un menisco que al desplazarse permite obtener una película orgánica semiconductor en estado líquido. Se requiere de una etapa final de secado durante 60 segundos o más a 100°C para eliminar el disolvente. Es sabido que cuanto mayor tiempo empleado mejor ordenación de las moléculas se consigue en la película orgánica semiconductor y por lo tanto adecuadas propiedades electrónicas en la misma.

La técnica de *Thermal evaporation* (Evaporación térmica) es un método común de deposición de películas orgánicas delgadas. El material se evapora en vacío. El vacío permite que las partículas de vapor viajen directamente al objeto de destino (sustrato), donde se solidifican de nuevo a un estado sólido. La evaporación se utiliza en la

microfabricación, sin embargo, es un método muy costoso y difícilmente escalable.

La técnica de *Zone casting* es una técnica para obtener capas relativamente finas optimizada para preparar películas orientadas altamente cristalinas de materiales orgánicos. Se prepara una disolución del material y, a continuación, se deposita en un sustrato que se mueve unidireccionalmente. Dicho proceso es necesariamente lento (10 – 30 micrómetros/segundo) con el fin de asegurar una cristalización del material durante el movimiento del sustrato que proporciona películas altamente direccionales o anisotrópicas. En dicha técnica, generalmente, se aplica un único material y los espesores alcanzados tienen un grosor mínimo de 100 – 500 nanómetros. Se trata de un proceso difícilmente escalable está limitado a disoluciones de una única molécula orgánica semiconductor, además de presentar otras limitaciones.

También *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6, 7133-7140 divulga una técnica para obtener una película orgánica semiconductor de 6,13-bis(triisopropilsililetinil)-pentaceno TIPS-PEN. El propio autor la califica como una técnica lenta principalmente porque requiere de una evaporación lenta del disolvente a través de una pequeña apertura. Por lo tanto, se trata de una técnica no escalable a escala industrial y posiblemente limitada a disoluciones de una única molécula orgánica semiconductor.

A pesar de las distintas técnicas de fabricación de películas semiconductoras orgánicas para dispositivos electrónicos, la gran mayoría son de aplicación a escala de laboratorio. Otras, están limitadas a un tipo específico de molécula semiconductor orgánica, no siendo aptas para procesar mezclas de moléculas semiconductoras orgánicas o mezclas complejas que incluyan además otros componentes tales como polímeros u otros componentes.

Por lo tanto, a pesar de que algunas técnicas puedan ser escalables, éstas no permiten obtener películas orgánicas semiconductoras continuas de propiedades electrónicas equivalentes o mejoradas a las obtenidas a escala de laboratorio.

Así pues, existe todavía la necesidad de proporcionar una técnica que permita procesar mezclas complejas de materiales semiconductores con otros componentes que sea escalable a escala industrial y que permita obtener películas orgánicas semiconductoras con propiedades electrónicas mejoradas para su utilización en

dispositivos electrónicos. Es deseable proporcionar una técnica que sea sencilla, económica y rápida.

### **Descripción de la invención**

5 Es por lo tanto un objetivo de la presente invención proporcionar una técnica que permita fabricar una película orgánica semiconductor a partir de mezclas complejas sin que ello vaya en detrimento de sus propiedades electrónicas.

10 Es un objetivo adicional que dicha técnica permita obtener la película orgánica semiconductor a escala industrial, recubriendo grandes áreas de sustratos, opcionalmente flexibles, donde la película orgánica semiconductor presente elevada movilidad electrónica, sea estable en aire y en agua, no se degrade con el tiempo de manera que se alarga la vida útil del dispositivo que la contenga, sea simple, rápida, económica y con un elevado grado de reproducibilidad.

15 Es deseable una técnica que proporcione películas semiconductoras orgánicas continuas y de dimensiones de superficie del orden de  $1\text{m}^2$  o superior.

20 Es también un objetivo de la presente invención proporcionar una técnica que permita obtener una película semiconductor orgánica de propiedades isotrópicas y propiedades cristalinas homogéneas, con espesores de película del orden de 10nm a 100nm.

25 Con el procedimiento para la fabricación de una película orgánica semiconductor para dispositivos electrónicos de la invención se consiguen resolver los inconvenientes citados, presentando además otras ventajas que se describirán a continuación con más detalle.

30 De acuerdo con el primer aspecto de la invención, se proporciona un procedimiento escalable a escala industrial para la fabricación de una película orgánica semiconductor continua para dispositivo electrónico orgánico, que comprende:

- i) preparar una disolución de una mezcla que comprende a) una molécula y/o un polímero semiconductor orgánico y b) un polímero ligante en un disolvente, donde la disolución presenta una viscosidad comprendida



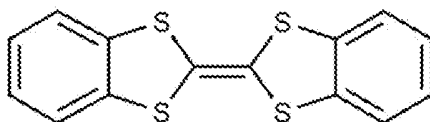
entre 0,1 y 100 g/(s·m);

- ii) en un sustrato, depositar la disolución previamente preparada, donde el sustrato, y opcionalmente la disolución de la mezcla, se precalienta a una temperatura comprendida entre 70°C y 180°C previamente a la deposición de la disolución sobre el sustrato;
- iii) formar un menisco con una barra configurada para tal fin; y
- iv) desplazar el menisco a lo largo de la superficie del sustrato a una velocidad comprendida entre 0,2 y 10 cm/s para obtener una película orgánica semiconductora sólida de propiedades isotrópicas, donde el disolvente se evapora simultáneamente al desplazamiento del menisco.

Sorprendentemente, con dicho procedimiento se proporciona una técnica que permite obtener películas orgánicas semiconductoras con propiedades electrónicas isotrópicas a partir de mezclas complejas que además es escalable a escala industrial sin que ello vaya en detrimento de las propiedades electrónicas tal como la movilidad de portadores de carga de la película orgánica semiconductora obtenida.

En la invención por “mezcla compleja” se entiende una mezcla que comprende a) un componente semiconductor seleccionado entre una molécula orgánica semiconductora, un polímero semiconductor o mezclas de los mismos, y b) un polímero ligante que puede ser aislante o semiconductor. Opcionalmente, la mezcla puede comprender otros materiales tales como una molécula aceptora o dadora de electrones, una molécula sensorial, una biomolécula o nanopartículas inorgánicas.

La molécula semiconductora orgánica se selecciona entre una molécula de un derivado del aceno, una molécula de un derivado del tiofeno, una molécula de un derivado del tetratiafulvaleno, una molécula de un derivado del fullereno, una molécula de un derivado del perileno, una molécula de un derivado del tetracianoquinodimetano, una molécula derivada de la ftalocianina, o una mezcla de las mismas. En una realización, la molécula semiconductora orgánica es dibenzo-tetratiafulvaleno (DB-TTF):



## DB-TTF

El polímero semiconductor se selecciona entre derivados del politiofeno o del polifluoreno, o una mezcla de los mismos preferiblemente poli(3-hexiltiofeno) (P3HT).

5

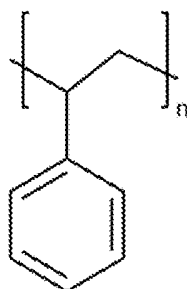
Por "polímero semiconductor" se entiende un polímero conjugado, cuya resistencia eléctrica se puede modular según la concentración de carga en el material, la cual se puede variar bajo el efecto de campo en un transistor, se puede variar mediante la absorción de luz en una célula solar, o también se puede variar mediante el dopaje químico.

10

El polímero ligante de la mezcla tiene la función de ligar, encapsular o aislar el componente semiconductor de la mezcla. Así pues, el polímero ligante también puede denominarse polímero encapsulante o polímero aislante.

15

El polímero ligante se selecciona entre poliestireno, polimetilestireno, polimetilmetacrilato, policarbonato, politriarilamina, politiofeno, policarbazol, polipirrol, polianilina, polifenileno, polifenilvinileno o una mezcla de los mismos. Se prefiere el uso del poliestireno:



20

Poliestireno

En la mezcla, la relación en peso entre a) molécula o polímero semiconductor orgánico y b) polímero ligante está comprendida entre 20:1 y 1:20, preferiblemente entre 1:5 y 5:1. Todos los componentes se mezclan y disuelven en un disolvente adecuado. En general, son preferibles disolventes con un punto de ebullición mayor que 70°C. Preferiblemente, el disolvente se selecciona entre tolueno, clorobenceno, xileno, anisol y orto-diclorobenceno.

25

Es preferible una concentración de la mezcla en la disolución comprendida entre 0,5% y 10% en peso con respecto al peso total de la disolución, preferiblemente entre el 1% y el 4% en peso con respecto al peso total de la disolución.

5 En la técnica propuesta es esencial: la viscosidad de la disolución preparada, y la velocidad de desplazamiento del menisco. La viscosidad de la disolución deberá estar comprendida entre 0,1 y 100 g/(s·m) y la velocidad de desplazamiento del menisco entre 0,2 y 10 cm/s.

10 Preferiblemente, la disolución de la mezcla presenta una viscosidad comprendida entre 0,5 y 2 g/(s·m).

La viscosidad de la disolución puede modificarse variando la composición de la mezcla, la relación entre los componentes que la conforman o la temperatura de la disolución, la temperatura del sustrato o la de ambos a la vez.

15 Es preferible que la temperatura del sustrato no supere los 180°C, siendo preferible una temperatura de trabajo del sustrato comprendida entre 70°C y 110°C. Cuando opcionalmente se caliente la disolución, también es preferible que la temperatura de la disolución no supere los 180°C y todavía más preferiblemente que la temperatura de la disolución esté comprendida entre 70°C y 110°C.

Una vez precalentado el sustrato, y opcionalmente la disolución, o ambos a la vez, se deposita la disolución sobre el sustrato y, a continuación se forma el menisco con el soporte de una barra para tal fin.

20 El menisco que se forma es un menisco cóncavo. Es preferible la utilización de una barra sustancialmente alargada de perfil sustancialmente curvado para la formación del menisco. Un menisco es cóncavo cuando la tangente de la superficie de la disolución forma un ángulo de contacto  $\theta$  inferior a 90° con la superficie de la barra en el punto de contacto.

Los autores de la presente invención han denominado esta nueva técnica con el acrónimo "BAMS" de las siglas en inglés *Bar-Assisted Meniscus Shearing*.

Se cree que la formación del menisco sobre el sustrato con la disolución a una determinada viscosidad, así como la velocidad de desplazamiento del menisco a lo largo de la superficie del sustrato y la temperatura del sustrato, y opcionalmente la de la disolución, durante la formación de la película son los responsables de las propiedades morfológicas y estructurales de la película orgánica semiconductora en estado sólido, que a su vez determinan sus propiedades electrónicas.

Ventajosamente, con la técnica descrita en la presente invención se obtienen películas de mayor superficie con propiedades electrónicas mejoradas con respecto a las propiedades electrónicas que pueden obtenerse con otras técnicas del estado de la técnica cuando se procesan las mismas mezclas complejas.

Ventajosamente, con la nueva técnica se obtiene una película orgánica semiconductora con elevada estabilidad en aire y en agua, elevada movilidad y transporte isotrópico y estable al medio ambiente con el paso del tiempo y estable al estrés de polarización. Además, la nueva técnica es de elevada reproducibilidad y escalable a escala industrial.

Ventajosamente, la nueva técnica no requiere de atmósferas controladas o atmósferas inertes y puede llevarse a cabo en condiciones ambientales de humedad.

El sustrato puede ser orgánico o inorgánico.

El sustrato puede incluir un dieléctrico. El dieléctrico más utilizado en OFETs es el SiO<sub>2</sub> crecido sobre silicio dopado. Así, el sustrato puede ser un sustrato inorgánico de Si/SiO<sub>2</sub>. Sin embargo, en general, es preferible un dieléctrico orgánico, que también puede actuar de sustrato, tal como un derivado del polioxidifenileno, del polietileno, del politetrafluoroetileno, del policarbonato, fluoruro de polivinilideno o del poli(p-xileno).

El sustrato a su vez puede estar anclado en un soporte. El soporte puede ser de cualquier material susceptible de anclar el sustrato.

De acuerdo con el procedimiento de la invención, la disolución se va depositando sobre el sustrato a medida que avanza el menisco a lo largo de la superficie del sustrato. La barra puede estar configurada para dispensar la disolución sobre el

sustrato a medida que ésta avanza sobre el mismo.

De acuerdo con el procedimiento según el primer aspecto de la invención, la película semiconductor orgánica se forma de manera inmediata a medida que se desplaza el menisco a lo largo del sustrato por efecto de la temperatura del sustrato, y opcionalmente la de la disolución, de modo que se obtiene directamente la película semiconductor orgánica en estado sólido sin necesidad de llevar a cabo un tratamiento térmico posterior para evaporar el disolvente. Este modo de formar la película semiconductor orgánica es el responsable de las propiedades que posee la película semiconductor orgánica en estado sólido, que además permite escalar a escala industrial la fabricación de películas orgánicas semiconductoras a partir de mezclas complejas, sin que ello vaya en detrimento de sus propiedades electrónicas.

De hecho, la tensión superficial o las fuerzas intermoleculares del líquido de la disolución junto a las fuerzas de adhesión que se dan entre el líquido y la superficie de la barra dan lugar al fenómeno de la capilaridad. Como efecto, tiene lugar la elevación de la superficie del líquido en la zona de contacto con la superficie de la barra, formando un menisco. Las moléculas del líquido de la disolución y las de la barra se atraen formándose un menisco cóncavo. La concavidad del menisco se origina cuando las fuerzas de adhesión entre las moléculas del líquido y la superficie de la barra de perfil sustancialmente curvado son mayores que las fuerzas de cohesión del líquido de la disolución.

Una vez formado el menisco cóncavo entre la superficie de la disolución depositada y la superficie de la barra, éste puede desplazarse longitudinalmente a lo largo de toda la superficie del sustrato ya bien sea por un desplazamiento de la barra con respecto al sustrato, por un desplazamiento del sustrato con respecto a la barra o por un desplazamiento tanto de la barra como del sustrato en sentidos opuestos desplazándose el menisco en los tres casos a una velocidad comprendida entre 0,2 y 10 cm/s, preferiblemente entre 1cm/s y 10cm/s. Cuando se desplace sólo la barra o sólo el sustrato, será la barra o el sustrato, respectivamente, la o el que se moverá a una velocidad comprendida entre 0,2 y 10 cm/s. Cuando sean ambos a la vez deberá determinarse la velocidad de cada uno de ellos con el objetivo que el menisco se desplace a una velocidad comprendida entre 0,2 y 10 cm/s.

En el desplazamiento del menisco y debido a la viscosidad de la disolución y temperatura del sustrato, y opcionalmente la de la disolución, el rozamiento entre capas adyacentes de la disolución provoca que las capas inferiores que están en contacto con el sustrato no se muevan o lo hagan mucho más lentamente que la superficie ya que se ven arrastradas por efecto de la pequeña resistencia tangencial, mientras que las capas superiores que están en contacto con el menisco fluyen con facilidad a régimen laminar, lo que permite obtener una película orgánica semiconductor a escala industrial de espesor reducido y sobre una gran área del sustrato con propiedades electrónicas isotrópicas. Este comportamiento laminar del fluido participa en el reordenamiento molecular de la estructura de la película a medida que ésta se está formando por evaporación del disolvente simultáneamente al desplazamiento del menisco. La película orgánica semiconductor formada con el desplazamiento del menisco pasa a estado sólido de forma inmediata al evaporarse el disolvente por efecto de la temperatura a medida que se desplaza el menisco.

Por lo tanto, de acuerdo con el procedimiento que aquí se propone, el disolvente se evapora de forma instantánea durante el desplazamiento del menisco de manera que una vez formada la película ésta ya está disponible en estado sólido sin requerir un tratamiento posterior para la evaporación del disolvente.

El menisco tiene una altura de  $100\mu\text{m}$  a  $500\mu\text{m}$ , todavía más preferiblemente de  $275$  a  $325\mu\text{m}$ , en general de alrededor  $300\mu\text{m}$ . Se cree que la altura reducida del menisco y el precalentamiento del sustrato, y opcionalmente de la disolución a una temperatura predeterminada facilitan la evaporación del disolvente de manera simultánea al avance del menisco para formar la película directamente.

Opcionalmente, una vez obtenida la película orgánica semiconductor sólida, puede llevarse a cabo una etapa adicional de post-tratamiento térmico que incluye, por ejemplo, un recocido, curado o reorganización interna de las moléculas.

En un segundo aspecto, la invención se refiere a la película orgánica semiconductor que se obtiene con el procedimiento definido en el primer aspecto de la invención.

La película orgánica semiconductor obtenida es isotrópica y, por lo general, también

cristalina, y presenta propiedades de estabilidad en aire y en agua mejoradas. Las películas orgánicas semiconductoras obtenidas también presentan propiedades de movilidad de portadores de carga mejoradas.

5 El espesor de la película orgánica semiconductora obtenida puede alcanzar un espesor mínimo de 10nm. No existe límite establecido en el espesor máximo aunque, habitualmente, los dispositivos electrónicos requieren espesores de película comprendidos entre 10nm y 300nm.

10 La película orgánica semiconductora obtenida es continua y puede fabricarse con dimensiones del orden de  $m^2$  por lo que se trata de una técnica escalable a escala industrial.

Las propiedades de las películas orgánicas semiconductoras obtenidas son especialmente útiles en su aplicación en un amplio margen de dispositivos o equipos electrónicos.

Los dispositivos OFET resultantes se pueden conectar para fabricar circuitos tales como circuitos de puertas lógicas, circuitos basados en electrónica complementaria, inversores, osciladores y/o parecidos.

Así, un tercer aspecto de la presente invención es un dispositivo o equipo electrónico que comprende sobre un sustrato la película orgánica semiconductora según el segundo aspecto de la presente invención. Estos dispositivos o equipos electrónicos incluyen transistores orgánicos de efecto de campo (OFETs), diodos orgánicos de emisión de luz (OLEDs), foto-detectores tal como fotodiodos o fototransistores, células fotovoltaicas (PV), sensores, elementos de memoria y circuitos lógicos para nombrar sólo algunos. La técnica que aquí se describe permite obtener películas orgánicas semiconductoras con elevadas propiedades electrónicas, isotrópicas y a gran escala sobre grandes áreas de sustratos que pueden ser flexibles.

El sustrato puede incluir cualquier dispositivo de capa subyacente, electrodos o un sustrato separado tal como, por ejemplo, una oblea de silicio o un sustrato polimérico.

35 Los parámetros principales de los transistores de efecto campo aquí descritos se han

obtenido siguiendo el modelo adaptado por Horowitz et. al. (G. Horowitz, R. Hajlaoui, H. Bouchriha, R. Bourguiga and M. Hajlaoui. "The Concept of Threshold Voltage in Organic Field-Effect Transistors". Advanced Materials, 1998, 10, 923.). Para extraer el valor medio de la movilidad electrónica de carga en el régimen de saturación ( $\mu_{FE,sat}$ ), se representa la raíz cuadrada de la corriente entre la fuente y el drenaje ( $I_{SD}$ ) en función del voltaje aplicado a la puerta ( $V_{SG}$ ) a un voltaje fijo entre fuente y drenaje ( $V_{SD}$ ) dentro del régimen de saturación ( $V_{SD} \geq (V_{SG} - V_{TH})$ ). Seguidamente, se realiza un ajuste lineal. La pendiente obtenida se introduce en la ecuación (1) que se incluye a continuación para extraer un valor medio de la movilidad de efecto campo en el régimen de saturación. Mediante el cálculo de la derivada del valor absoluto de la raíz cuadrada de  $I_{SD}$  con respecto a  $V_{SG}$ , la movilidad también puede ser extraída en función de  $V_{SG}$ . La movilidad pico ( $\mu_{pico}$ ) corresponde al valor máximo obtenido a un determinado voltaje aplicado a la puerta ( $V_{SG}$ ).

El método utilizado para extraer el voltaje umbral ( $V_{TH}$ ) consiste en realizar el anterior mencionado ajuste lineal de la raíz cuadrada de la corriente de saturación en función de la tensión de puerta ( $V_{SG}$ ). La intercepción con el eje de  $V_{SG}$  de la línea recta resultante corresponde al voltaje umbral ( $V_{TH}$ ).

Ecuación (1):

$$\mu_{FE,sat} = \left( \frac{\partial \sqrt{I_{SD,sat}}}{\partial V_{SG}} \right)_{V_{SD} = const}^2 \frac{2L}{WC_i}$$

donde:

$\mu_{FE,sat}$  es la movilidad electrónica de carga en el régimen de saturación expresada en  $cm^2/Vs$ .

$I_{SD,sat}$  es la corriente entre la fuente y el drenaje expresada en Amperios (A).

$V_{SG}$  es el voltaje aplicado a la puerta expresada en voltios (V).

$V_{SD}$  es el voltaje fijo entre fuente y drenaje y se expresa en voltios (V).

L es la longitud del canal expresada en micras ( $\mu m$ ).

W es la anchura del canal expresada en micras ( $\mu m$ ).

$C_i$  es la capacitancia del dieléctrico por unidad de área expresada en  $F/cm^2$ .



### Breve descripción de las figuras

Para mejor comprensión de cuanto se ha expuesto se acompañan unos dibujos en los que, esquemáticamente y tan sólo a título de ejemplo no limitativo, se representa un caso práctico de realización.

5

La figura 1 es una representación gráfica esquemática de las etapas del procedimiento según el primer aspecto de la invención, donde en una primera imagen se observa la barra 1 de perfil sustancialmente curvado utilizada para la formación del menisco 2 entre la barra 1 y el sustrato 3. El sustrato 3 se encuentra sobre un soporte 4. La distancia que separa la barra 1 del sustrato 3 se muestra con la referencia "d", que es la altura del menisco formado. En una segunda imagen se muestra la formación de la película semiconductora orgánica 5 simultáneamente al desplazamiento del menisco 2 debido a la evaporación del disolvente por efecto del calentamiento del sustrato 3. La evaporación del disolvente se indica con flechas verticales ascendentes.

15

La figura 2 muestra una vista en planta de los elementos barra 1 y sustrato 3 donde puede observarse que la barra 1 está dispuesta transversalmente al eje longitudinal del sustrato 3. En esta realización, la barra 1 se desplaza a una velocidad  $v$  (cm/s) a lo largo de toda la superficie longitudinal del sustrato 3 para formar la película orgánica semiconductora 5 por el desplazamiento del menisco 2 (no mostrado) a lo largo de toda la superficie del sustrato 3.

20

La figura 3 muestra las características de un transistor de efecto de campo orgánico (OFET) basado en una mezcla de DB-TTF/PS3000 medido bajo condiciones ambientales donde la Figura 3a) muestra las características de Salida, donde  $I_{SD}(A)$  es la corriente entre la fuente y el drenaje expresada en Amperios en función de  $V_{SD}(V)$ , que es el voltaje aplicado entre fuente y drenaje expresado en voltios, a diferentes valores de voltajes fijos aplicados entre la fuente y la puerta  $V_{SG}(V)$ . La Figura 3b) muestra las características de transferencia del dispositivo, donde  $I_{SD}(A)$  es la corriente entre la fuente y el drenaje expresada en Amperios y  $V_{SD}(V)$  es el voltaje fijo entre fuente y drenaje expresado en voltios con respecto variaciones de  $V_{SG}$ .

30

La figura 4 muestra la movilidad electrónica de carga media ( $cm^2/[V.s]$ ) extraída den el régimen de saturación ( $V_{SD} = -50V$ ). Los datos demuestran poca variación y alta reproducibilidad.

35

La figura 5 muestra la movilidad pico ( $\mu_{\text{pico}}$ ) expresada en ( $\text{cm}^2/[\text{V}\cdot\text{s}]$ ) y la tensión umbral ( $V_{\text{TH}}$ ) en función del tiempo de almacenaje (en días) bajo condiciones ambientales de un dispositivo transistor de efecto de campo orgánico con  $L = 75 \mu\text{m}$  y  $W = 75 \text{mm}$ .

5

La figura 6 muestra las características electrónicas de un transistor de efecto de campo orgánico (OFET) basado en la mezcla de DB-TTF/PS3000 después de diferentes tiempos de inmersión en agua, donde la Figura 6a) muestra las características de transferencia de  $I_{\text{SD}}(\text{A})$  con respecto  $V_{\text{SG}}(\text{V})$  y voltaje fijo entre fuente y drenaje  $V_{\text{SD}} = -40\text{V}$  a diferentes tiempos a escala semilogarítmica y la Figura 6b) muestra la movilidad pico ( $\mu_{\text{pico}}$ ) expresada en ( $\text{cm}^2/[\text{V}\cdot\text{s}]$ ) extraída en el régimen de saturación y la tensión umbral ( $V_{\text{TH}}$ ) en función del tiempo expresado en segundos de inmersión en agua, en una gráfica logarítmica. No se observan diferencias significativas de las características eléctricas del dispositivo con el paso del tiempo, en particular, cuando se compara la tensión umbral, la movilidad electrónica y los valores de corrientes.

10

15

La figura 7 muestra las características de transferencia ( $I_{\text{SD}}(\text{A})$  con respecto a la tensión de puerta  $V_{\text{SG}}(\text{V})$ ) medida a diferentes tiempos expresados en segundos después de un estrés de polarización a  $V_{\text{SG}}=-20\text{V}$  y  $V_{\text{SD}}=-5\text{V}$ . El intervalo entre cada medida consecutiva se muestra en la leyenda. Las características de transferencia se tomaron en el régimen de saturación para  $V_{\text{SD}}=-50\text{V}$ . No se observan diferencias significativas de las características eléctricas del dispositivo con el paso del tiempo, en particular, cuando se compara la tensión umbral, la movilidad electrónica y los valores de corrientes. La dirección de la flecha representada en la Figura 7 muestra los resultados con el paso del tiempo.

20

25

La figura 8 muestra las características electrónicas de un OFET basado en una mezcla DB-TTF/PS3000 medido continuamente durante varias horas. Las medidas se llevaron a cabo bajo condiciones ambientales y a oscuras durante más de 12 horas no observándose un cambio significativo en la variación de la tensión umbral, movilidad electrónica y valores de corrientes medidas. La dirección de la flecha representada en la Figura 8 muestra los resultados con el paso del tiempo.

30

La figura 9 muestra las características de salida de un transistor de efecto de campo

con la película semiconductora orgánica de la invención basada en DB-TTF/PS3000 medido al aire (línea continua) y cubierto con agua (línea con cruces), donde  $I_{SD}(A)$  es la corriente entre la fuente y el drenaje y  $V_{SG}(V)$  es el voltaje fijo entre fuente y puerta con respecto variaciones de  $V_{SD}$ . A partir de los resultados mostrados en la figura 9  
5 puede afirmarse que prácticamente no hay diferencias en las corrientes medidas, lo que demuestra la elevada estabilidad del dispositivo en agua.

La figura 10 muestra un inversor fabricado a partir de dos transistores orgánicos de efecto de campo basados en DB-TTF/PS3000 que muestra una ganancia de 300,  
10 donde la tensión de  $V_{entrada}$  y  $V_{salida}$  está expresada en (V), y el voltaje de fuente de alimentación es  $V_{DD}=-40$  V.

#### **Descripción de una realización preferida**

A continuación, se describirá una realización preferida de la invención haciéndose  
15 referencia a elementos concretos de la misma.

#### Transistor de efecto de campo orgánico y composición de la película orgánica semiconductora

En esta realización se describe un transistor de efecto de campo orgánico (OFET) que  
20 comprende una película orgánica semiconductora obtenido de acuerdo con el primer aspecto de la presente invención.

Se preparó una película orgánica semiconductora a partir de una mezcla de dibenzo-  
tetratriafulvaleno (DB-TTF) con poliestireno con un peso molecular promedio en  
25 número de  $M_n \sim 3000$  g/mol (PS3000) en una relación en peso de DB-TTF/PS3000 de 1:2. El poliestireno PS3000 está comercialmente disponible por Sigma-Aldrich, catalogado con la referencia PS GPC 3000 (GPC=*gel permeation chromatography*) con un peso molecular medio  $M_n \sim 3100$  g/mol.

A continuación, se preparó una disolución de la mezcla al 2% en peso con  
30 clorobenceno. Esta disolución se depositó sobre sustratos limpios de Si/SO<sub>2</sub> con electrodos de oro prefabricados, ambos precalentados a una temperatura de 105°C y, a continuación, se recubrió el sustrato asistido por barra a una velocidad de aproximadamente 1 cm/s. Contrariamente a las técnicas conocidas, no fue necesario  
35 añadir una máscara sobre el lecho del recubrimiento para evitar el agrietamiento o

rotura del dispositivo. Todo el procedimiento se llevó a cabo bajo condiciones atmosféricas, es decir, a presión atmosférica y temperatura ambiente del entorno.

Se analizaron las características electrónicas y de estabilidad del transistor de efecto de campo orgánico (OFET).

#### Características OFET

Las características OFET de la película orgánica semiconductor obtenida se midieron al aire. Los resultados mostrados en la Figura 3 confirman las excelentes propiedades electrónicas del OFET. El OFET mostró una movilidad de huecos a saturación ( $\mu_{FE,sat}$ ) de 0,095 cm<sup>2</sup>/Vs, una movilidad pico a saturación ( $\mu_{pico}$ ) de 0,141 cm<sup>2</sup>/Vs y una tensión umbral muy baja ( $V_{TH}$ ) de 0,7V. Por lo tanto, la movilidad de estas mezclas es significativamente mejor comparada con otras reportadas para películas delgadas por evaporación de DB-TTF. Mucho más importante es el bajo valor de  $V_{TH}$  que demuestra sin ambigüedades la elevada estabilidad en condiciones ambientales conseguida en la película orgánica semiconductor. También, se estudió la estabilidad midiendo las características de transferencia durante 12 horas. El hecho que hubiera un cambio insignificante en la tensión umbral pone de relieve la elevada estabilidad de esta mezcla con respecto al dopaje bajo condiciones ambientales. En otras palabras, la película orgánica semiconductor de DB-TTF embebido en un polímero ligante como el poliestireno puede operar con éxito en condiciones ambientales.

#### Reproducibilidad

Se analizó la reproducibilidad del procedimiento de fabricación del dispositivo transistor midiendo 400 dispositivos transistores preparados con la película con longitudes de canal en el intervalo de 100 a 50μm. La Figura 4 ilustra la movilidad de saturación del conjunto de datos, dando una media de la movilidad media de 0,094 ± 0,006 cm<sup>2</sup>/Vs ( $\mu_{pico} = 0,177 \pm 0,011$  cm<sup>2</sup>/Vs) mostrando la alta reproducibilidad de la técnica. Se destaca que cada recubrimiento o formación de película condujo a un 100% de dispositivos que operaron como OFET, lo que significa que la técnica tiene un rendimiento del 100%.

#### Estabilidad al almacenamiento

La estabilidad al almacenamiento de los dispositivos transistor preparados con la

película se analizó midiendo los dispositivos durante varias semanas en almacenaje bajo condiciones ambientales. En la Figura 5 se representa la evolución de la movilidad y la tensión umbral del dispositivo medido 53 días después de su fabricación. Ambos parámetros pueden considerarse constantes a lo largo del tiempo lo que pone de relieve la excelente estabilidad de la película orgánica semiconductora obtenida por la técnica que aquí se describe.

#### Estabilidad en agua

Las películas orgánicas semiconductoras generalmente se degradan muy rápidamente bajo condiciones de humedad. Es por este motivo que existe un elevado interés en el desarrollo de materiales activos estables al agua con el fin de desarrollar sensores químicos o biológicos, que es un campo de la técnica en el cual los dispositivos orgánicos se espera que tengan un fuerte impacto y que abra el camino para nuevas aplicaciones. Se han descrito algunos transistores OFET que trabajan en agua aunque utilizando una capa de encapsulación protectora. En la presente invención, los autores han demostrado que las mezclas preparadas por la técnica aquí descrita muestran una excelente estabilidad cuando se sumergen bajo el agua. Una serie de dispositivos transistor OFET se sumergieron en agua durante diferentes tiempos de inmersión. Después de cada inmersión, el dispositivo transistor se secó con un flujo de  $N_2$  para quitar las gotas de agua y, a continuación, se caracterizó electrónicamente bajo condiciones ambientales. La Figura 6a muestra la gráfica de transferencia semilogarítmica de un dispositivo medido después de diferentes tiempos de inmersión en agua hasta 12 horas. Las gráficas de  $\mu_{\text{pico}}$  y  $V_{\text{TH}}$  respecto al tiempo de inmersión se muestran en la Figura 6b que demuestran claramente la estabilidad de los dispositivos preparados, lo que revela su utilización para la fabricación de (bio)sensores.

#### Estabilidad al estrés de polarización electrónica

La aplicación prolongada de la polarización de la tensión afecta a las características de corriente-voltaje de un OFET. Este efecto se manifiesta principalmente en forma de un cambio en  $V_{\text{TH}}$ , derivada del atrapamiento de los portadores de carga móviles en estados electrónicos localizados generados por un estrés de polarización. La generación de estos estados en OFETs pueden darse por factores extrínsecos tales como la oxidación o humedad, o intrínsecos tales como el desorden electrónico y estructural de las películas orgánicas semiconductoras. En la presente invención se evaluaron los efectos del estrés de polarización aplicando un estrés constante en

fuente-puerta y fuente-drenaje y midiendo las características de transferencia durante un periodo de aproximadamente 90 minutos (Figura 7a). Para  $V_{SG}$  inferiores a -20V la  $V_{TH}$  no pareció mostrar cambios apreciables en el periodo medido.

#### 5 Estabilidad del cambio de la tensión en dispositivos a condiciones ambientales

Con el objetivo de estudiar la estabilidad ambiental, es decir, la estabilidad del cambio de la tensión umbral en dispositivos a condiciones ambientales, se tomaron medidas cada 5 minutos durante un periodo de 12 horas de un juego de dispositivos expuestos a condiciones ambientales. La Figura 8 muestra de forma clara que el cambio de las  
10 características eléctricas del dispositivo son negligibles manifestando la elevada estabilidad medioambiental de la mezcla DB-TTF/PS3000 a una relación 1:2.

#### Propiedades de isotropía

Para analizar las propiedades isotrópicas de la película semiconductora orgánica se  
15 prepararon OFETs con una película semiconductora de DB-TTF/PS10000 siguiendo la misma metodología detallada más arriba para DB-TTF/PS3000, pero en esta realización, el poliestireno tenía un peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) de alrededor de 10000 g/mol. El poliestireno PS10000 está comercialmente disponible por Sigma-Aldrich, también catalogado con la referencia PS GPC 10000 (GPC= *gel permeation chromatography*) con un peso molecular medio  $M_n \sim 8950$  g/mol.  
20

Se midieron las movilidades electrónicas de 20 dispositivos, 10 dispositivos en la dirección paralela al desplazamiento de la barra y 10 dispositivos en la dirección perpendicular al desplazamiento de la barra. Las movilidades electrónicas expresadas  
25 en  $10^{-2} \cdot \text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$  se recogen en la Tabla 1 que sigue:

TABLA 1

Paralela	2,9	4,1	2,3	1,7	1,0	0,9	1,2	2,5	2,9	1,1
Perpendicular	3,3	3,2	1,6	1,3	1,4	0,9	3,8	1,7	1,6	1,7

En base al valor promedio de movilidad electrónica para las dos direcciones, se tiene:  $2,06 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  (dirección paralela) y  $2,05 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  (dirección perpendicular).

30

Con estos valores, puede aplicarse una distribución "t" de *Student* que demuestra que las diferencias entre las dos medias son insignificativas y son estadísticamente equivalentes. Por consiguiente, estos resultados indican que las películas

semiconductoras orgánicas obtenidas por la técnica de acuerdo con la presente invención son isotropas.

#### Circuito inversor

Se conectaron dos transistores fabricados a partir de la mezcla DB-TTF/PS3000 a una relación 1:2 para fabricar un inversor. Un inversor es un circuito que convierte un valor alto de voltaje (entrada) en un valor bajo (salida), o viceversa. La Figura 10 muestra las medidas del inversor que da una ganancia muy alta de alrededor de 300. Esta ganancia tan grande se atribuye a la alta velocidad de apagado y encendido de los dispositivos.

Los autores de la presente invención han realizado ensayos de características OFET, reproducibilidad, estabilidad y isotropía de películas semiconductoras orgánicas obtenidas a partir de otras mezclas de moléculas semiconductoras orgánicas y polímeros por la técnica descrita en la presente invención y en todos los casos los resultados obtenidos fueron equivalentes a los incluidos más arriba para la película semiconductoras orgánica basada en DB-TTF/PS3000.

A continuación, se incluye una Tabla 2 con las diferentes mezclas de molécula semiconductoras orgánica y polímero ligante, y mezclas de polímero semiconductor y polímero ligante ensayadas, así como la movilidad de carga de estas mezclas.

TABLA 2

Molécula semiconductoras orgánica	Polímero o mezcla de polímeros aislantes	Concentración disolución en peso	Relación en peso Molécula semiconductoras orgánica:Polímero	Rango de movilidad ( $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ )
DB-TTF*	Poliestireno GPC 10000	2%	1:1,1:2,1:3	$10^{-2}$
	Poliestireno GPC 3000	2%	1:1,2:3,1:2,1:3	$10^{-1}$
	Poli-alfa metilestireno	1%-2%	1:1,1:2,1:3	$10^{-2}$
	Poli-alfa metilestireno:Polimetilmetacrilato	1%	1:1 (9:1,8:2,7:3;6:4,5:5) (PAMS:PMMA)	$10^{-3} - 10^{-2}$
DT-TTF*	Poliestireno GPC 10000	2%	1:1	$10^{-2}$
	Poliestireno GPC 3000	2%	1:1	$10^{-2}$
	Poli-alfa metilestireno	2%	1:1	$10^{-2} - 10^{-1}$
	Poliestireno GPC 10000:Polí-alfa metilestireno	2%	1:1	$10^{-2}$
	Polimetilmetacrilato:Polí-alfa metilestireno	2%	1:1	$10^{-2} - 10^{-1}$
BET-TTF*	Poliestireno MW 100000	2%	2:1,3:1	$10^{-4}$
TCNQ*	Poliestireno GPC 3000	1%	1:3	$10^{-4}$

TIPS-Pentacene*	Poliestireno GPC 1000	2%	4:1	$10^{-1}$
	Poliestireno GPC 3000	2-4%	4:1	$10^{-1}$
	Poliestireno GPC 10000	2%	4:1	1
	Poliestireno GPC 100000	2%	4:1	1
P3HT*	Poliestireno GPC 3000	2%	1:9	$10^{-2} - 10^{-1}$

Pie de Tabla 2

\*TCNQ=tetracianoquinodimetano

\*BET-TTF= bisetilendio-tetratiafulvaleno

\*DB-TTF= dibenzo-tetratiafulvaleno

\*TIPS-Pentacene = 6,13-Bis(triisopropilsililethinil)pentaceno

\*DT-TTF= ditiofeno-tetratiafulvaleno

\* P3HT = poli(3-hexiltiofeno)

A pesar de que se ha hecho referencia a una realización concreta de la invención, es evidente para un experto en la materia que el transistor de efecto de campo (OFET) descrito es susceptible de numerosas variaciones y modificaciones, y que todos los detalles mencionados pueden ser substituidos por otros técnicamente equivalentes, sin apartarse del ámbito de protección definido por las reivindicaciones adjuntas.



## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de una película orgánica semiconductora continua para dispositivo electrónico orgánico, caracterizado por el hecho de que  
5 comprende:
- i) preparar una disolución de una mezcla que comprende a) una molécula y/o un polímero semiconductor orgánico y b) un polímero ligante, en un disolvente donde la disolución presenta una viscosidad comprendida entre 0,1 y 100 g/(s·m);
  - 10 ii) en un sustrato, depositar la disolución previamente preparada, donde el sustrato, y opcionalmente la disolución de la mezcla, se precalienta a una temperatura comprendida entre 70°C y 180°C previa la deposición de la disolución de la mezcla sobre el sustrato;
  - iii) formar un menisco con una barra configurada para tal fin; y
  - 15 iv) desplazar el menisco a lo largo de la superficie del sustrato a una velocidad comprendida entre 0,2 y 10 cm/s para obtener una película orgánica semiconductora sólida isotrópica, donde el disolvente se evapora simultáneamente al desplazamiento del menisco.
- 20 2. Procedimiento según la reivindicación 1, donde la relación en peso en la mezcla entre a) la molécula y/o el polímero semiconductor orgánico y b) el polímero ligante está comprendida entre 20:1 y 1:20, preferiblemente entre 1:5 y 5:1.
3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la  
25 mezcla se disuelve en un disolvente a una concentración comprendida entre 0,5% y 10% en peso con respecto al peso total de la disolución, preferiblemente entre el 1% y el 4% en peso con respecto al peso total de la disolución.
4. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 3, donde la disolución presenta  
30 una viscosidad comprendida entre 0,5 y 2 g/(s·m).
5. Procedimiento según la reivindicación 1, donde se precalienta el sustrato, y opcionalmente la disolución, a una temperatura comprendida entre 70°C y 110°C.
- 35 6. Procedimiento según la reivindicación 1, donde el menisco tiene una altura

comprendida entre 100 y 500 $\mu\text{m}$ , preferiblemente entre 275 y 325 $\mu\text{m}$ .

7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, donde la molécula semiconductora orgánica se selecciona entre una molécula de un derivado del aceno, una molécula de un derivado del tiofeno, una molécula de un derivado del tetratiafulvaleno, una molécula de un derivado del fullereno, una molécula de un derivado del perileno, una molécula de un derivado del tetracianoquinodimetano, una molécula derivada de la ftalocianina, o una mezcla de las mismas.

8. Procedimiento según la reivindicación 7, donde la molécula semiconductora orgánica es dibenzo-tetratiafulvaleno (DB-TTF).

9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, donde el polímero semiconductor se selecciona entre derivados del politiofeno o del polifluoreno, o una mezcla de los mismos, preferiblemente poli(3-hexiltiofeno) (P3HT).

10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, donde el polímero ligante se selecciona entre poliestireno, polimetilestireno, polimetilmetacrilato, policarbonato, politriarilamina politiofeno, policarbazol, polipirrol, polianilina, polifenileno, polifenilvinileno, fluoruro de polivinilideno o una mezcla de los mismos, preferiblemente poliestireno.

11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 5, donde el sustrato es un derivado del polioxidifenileno, del polietileno, del politetrafluoroetileno, del policarbonato o del poli(p-xileno), preferiblemente Si/SiO<sub>2</sub>.

12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 6, donde el menisco se desplaza a lo largo de la superficie del sustrato por:

- un desplazamiento de la barra con respecto al sustrato, o
- un desplazamiento del sustrato con respecto a la barra, o
- un desplazamiento tanto de la barra como del sustrato, en sentidos opuestos.

13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 ó 3, donde la mezcla comprende además una molécula aceptora o dadora de electrones, una molécula sensorial, una biomolécula o nanopartículas inorgánicas.

14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1, 3, 4 ó 5, donde el disolvente se selecciona entre tolueno, clorobenceno, xileno, anisol y ortodichlorobenceno.
- 5 15. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además una etapa v) de post-tratamiento térmico de la película orgánica semiconductora sólida isotrópica obtenida en la etapa iv).
- 10 16. Película orgánica semiconductora isotrópica para dispositivo electrónico orgánico, caracterizada por el hecho de que se obtiene mediante el procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15.
- 15 17. Película orgánica semiconductora según la reivindicación 16, donde la película orgánica semiconductora isotrópica es continua y con una dimensión de superficie de al menos 50 cm<sup>2</sup>.
18. Película orgánica semiconductora, según cualquiera de las reivindicaciones 16 ó 17, donde la película orgánica semiconductora isotrópica es cristalina.
- 20 19. Película orgánica semiconductora, según cualquiera de las reivindicaciones 16 a 18, donde la película orgánica semiconductora es estable en aire y en agua.
- 25 20. Película orgánica semiconductora, según cualquiera de las reivindicaciones 16 a 19, de espesor comprendido entre 10nm y 300nm.
21. Dispositivo electrónico orgánico que comprende la película orgánica semiconductora isotrópica según cualquiera de las reivindicaciones 16 a 20.
- 30 22. Dispositivo electrónico orgánico según la reivindicación 21, donde el dispositivo es un transistor orgánico de efecto de campo (OFET).
23. Dispositivo electrónico orgánico según las reivindicaciones 21 y 22, donde el dispositivo es un inversor u oscilador, o un circuito electrónico de puertas lógicas o electrónica complementaria.

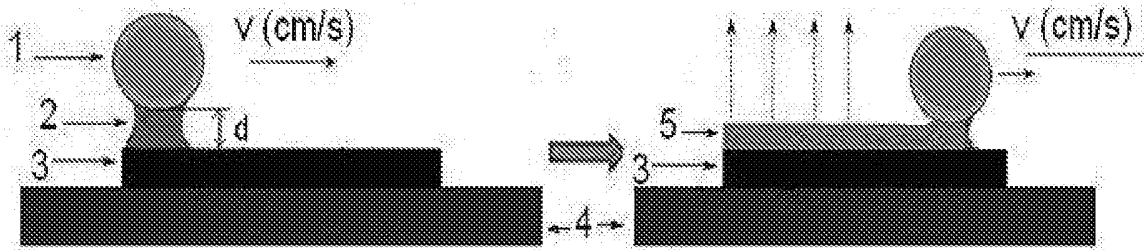


FIG 1

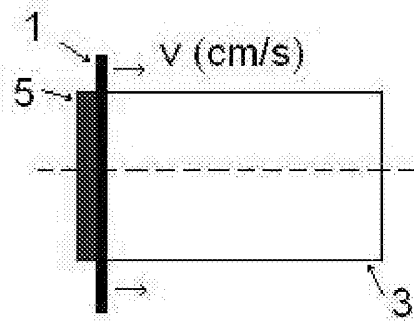
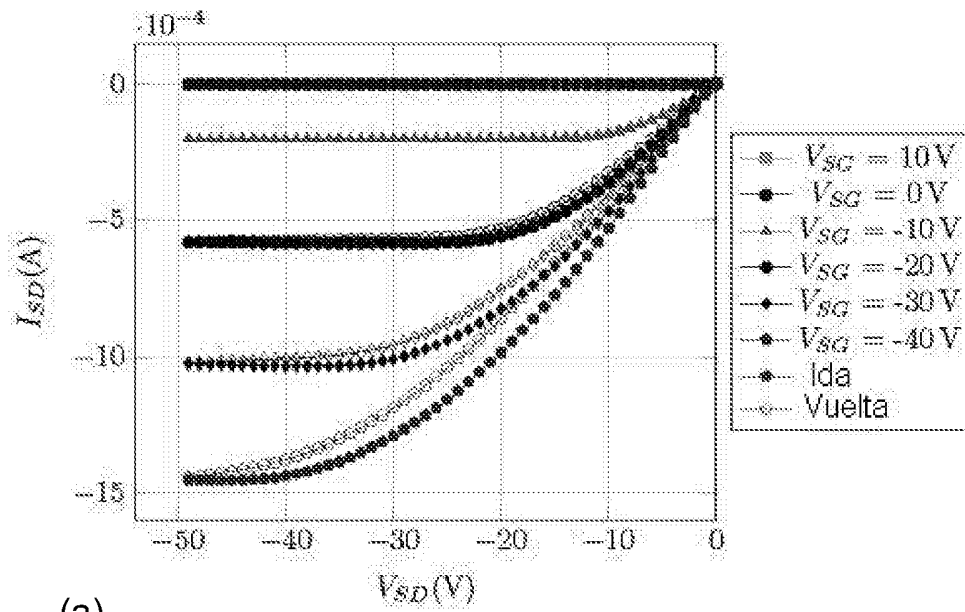
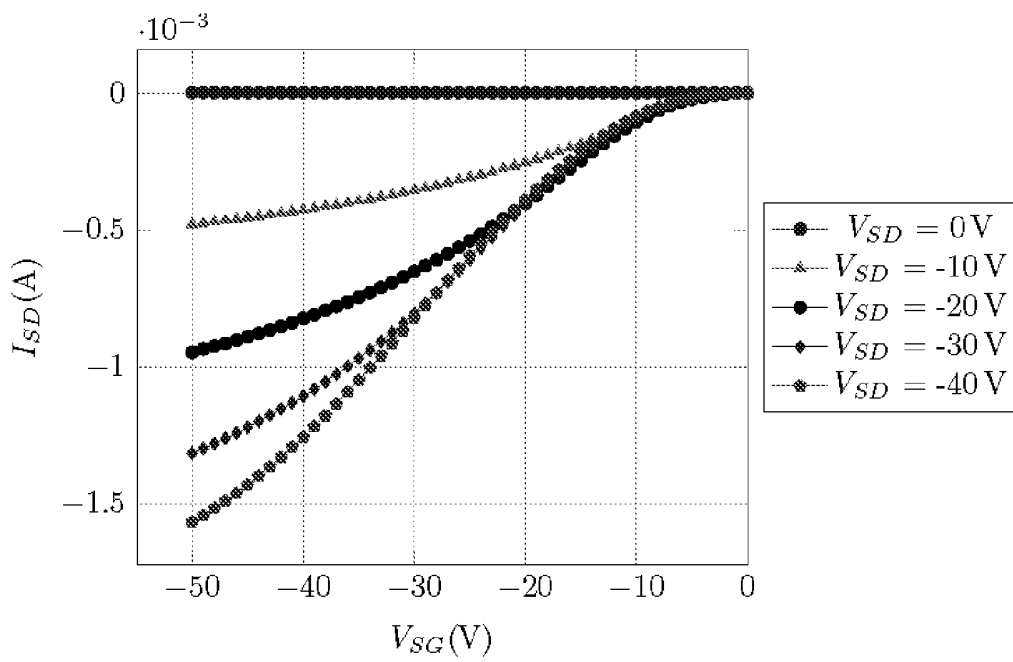


FIG 2



(a)



(b)

**FIG 3**

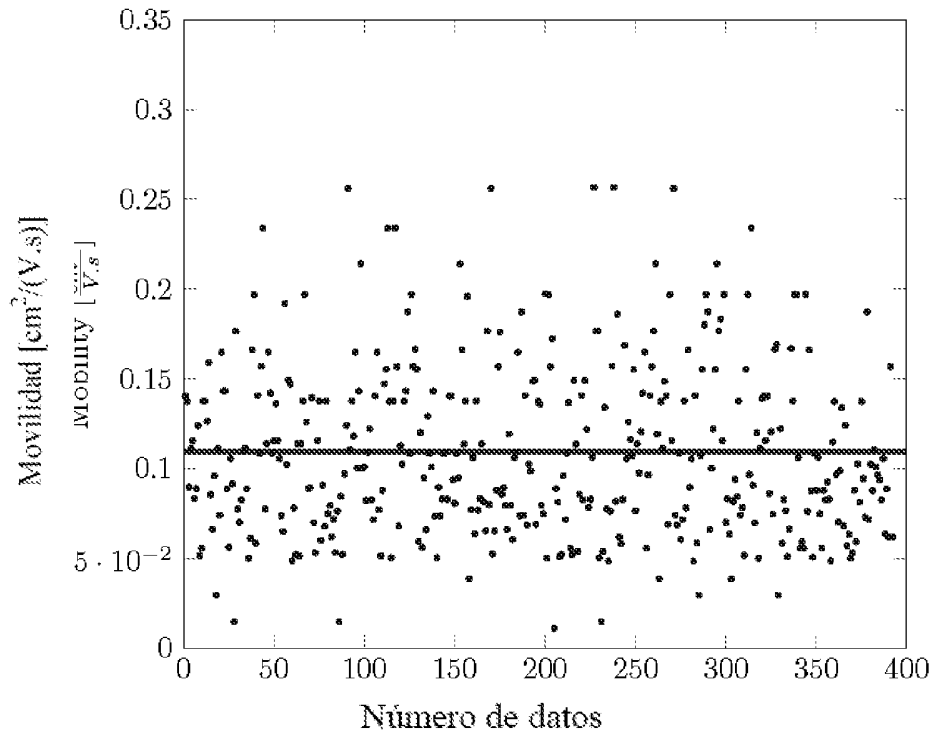


FIG 4

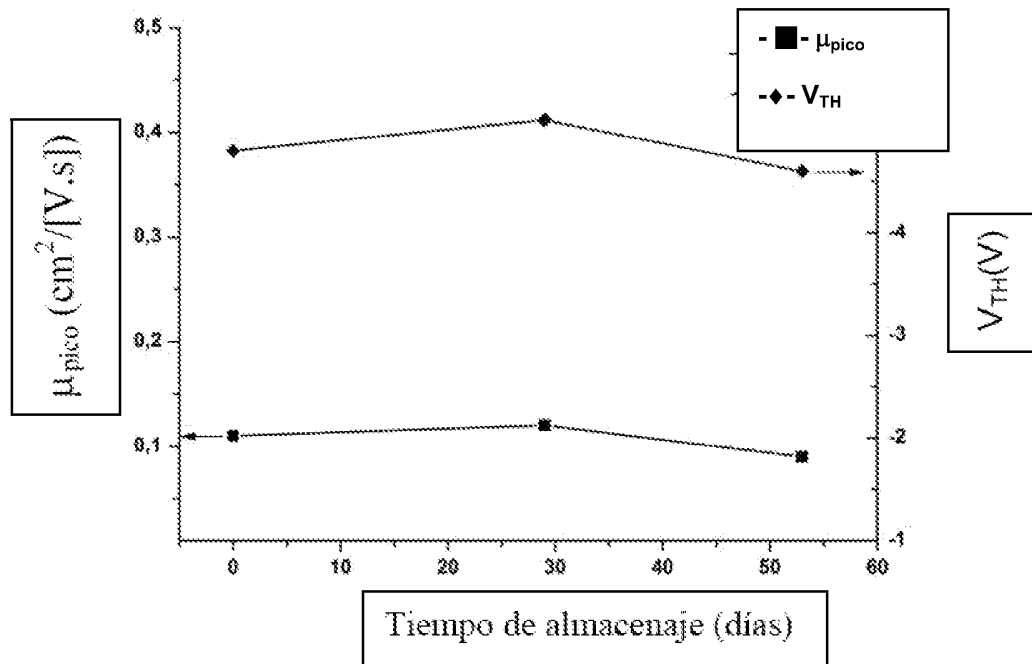
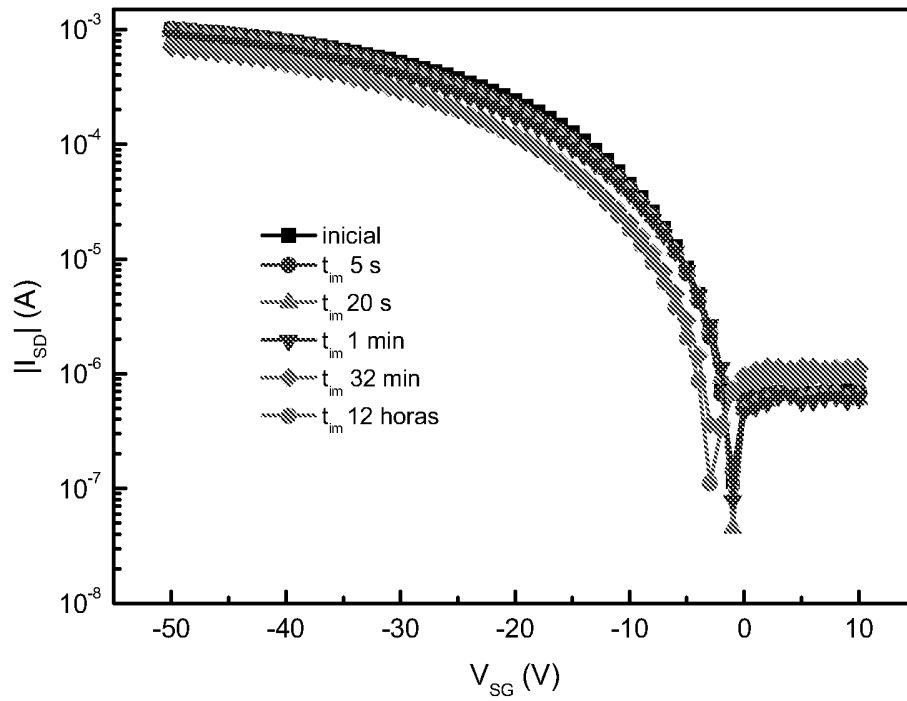
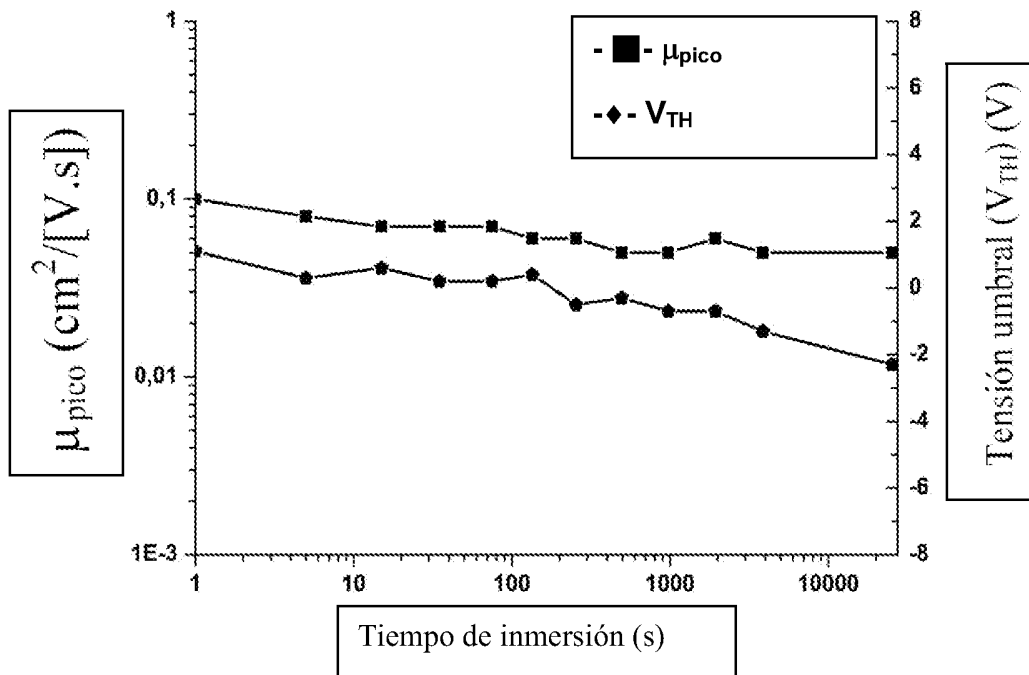


FIG 5

(a)



(b)



**FIG 6**

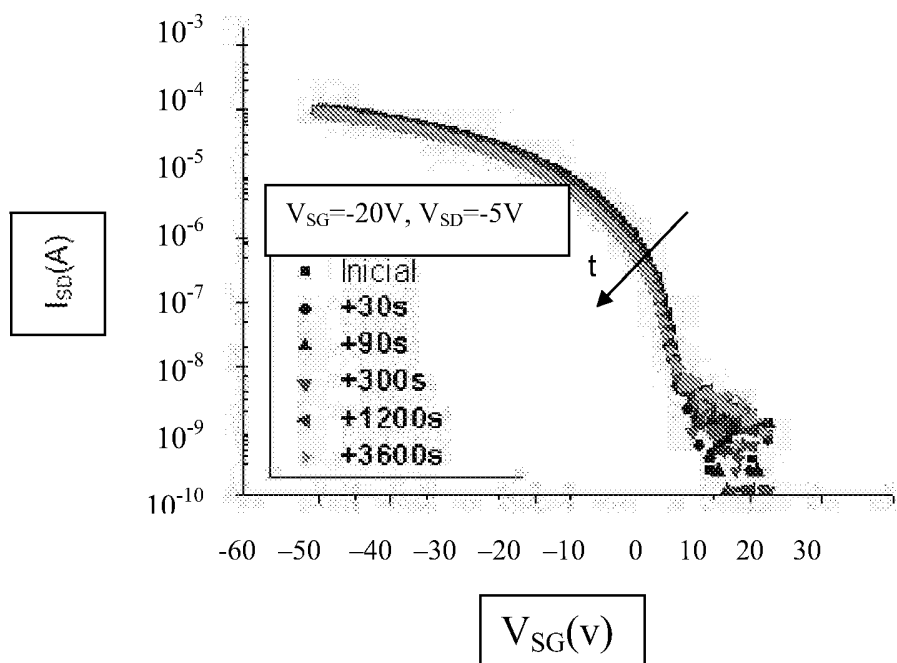


FIG 7

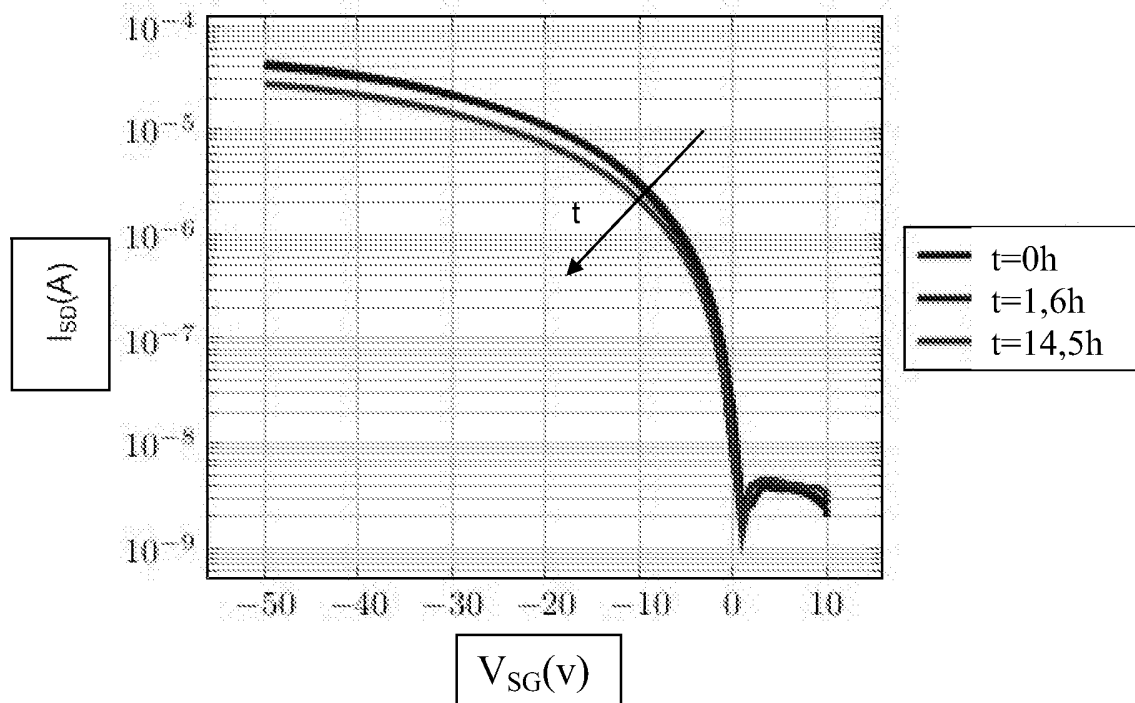


FIG 8



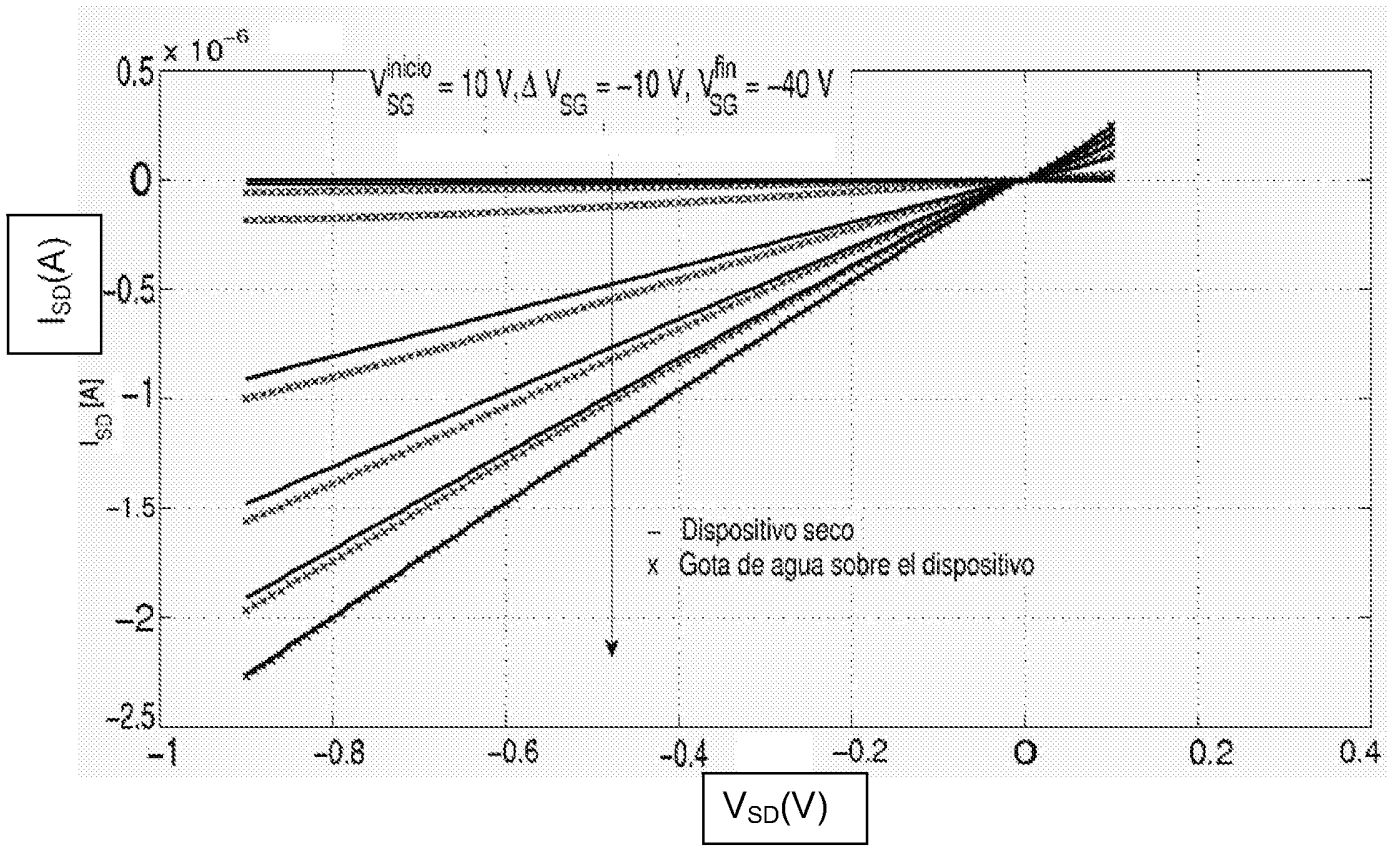


FIG 9

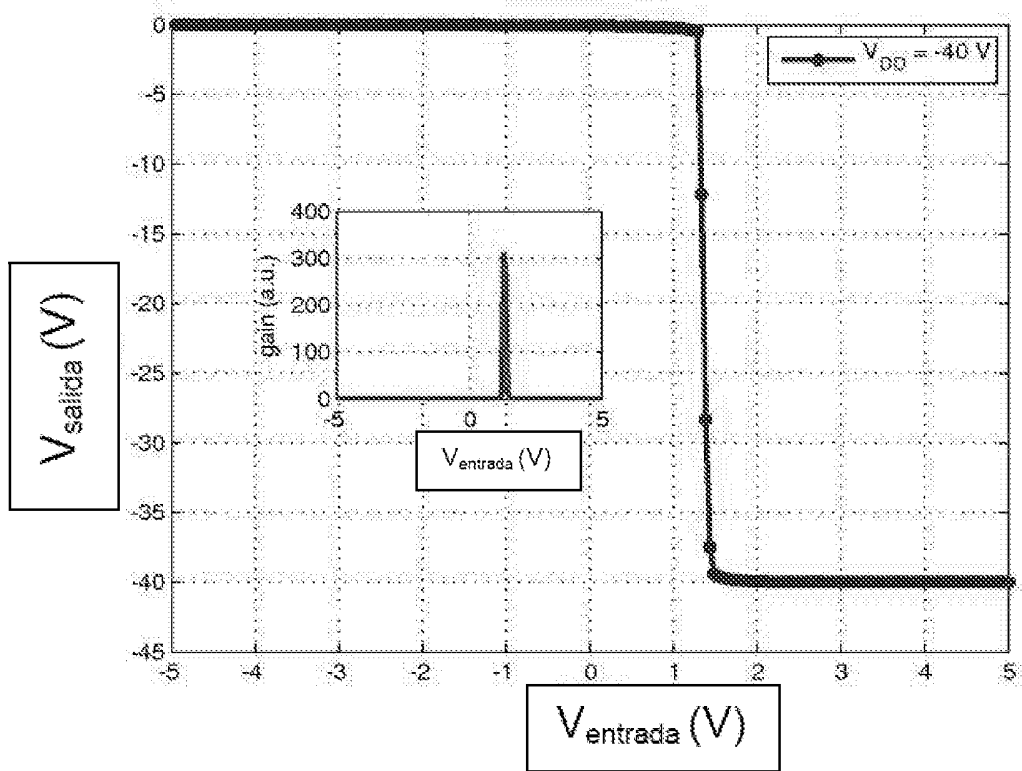


FIG 10

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/ES2015/070427

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L, C30B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC, INVENES, WPI, XPESP, NLP, XPI3E, COMPENDEX, BD-TXT, REGISTRY, CAPLUS

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	B. PARK et al., "High-performance organic thin-film transistors with polymer-blended small-molecular semiconductor films, fabricated using a pre-metered coating process", Journal of Materials Chemistry, 2012, vol. 22, pages 5641-5646	1-23
X	JP 2013207071 A (TOSHIBA) 07-10-2013, 2013 (abstract), World Patent Index [on line]. London (United Kingdom): Derwent Publications Ltd. [retrieved on 10-06-2014]. Retrieved from: EPODOC, EPO, DW 201368, Accession Number: 2013-Q11935	1

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means.</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>
--	--

Date of the actual completion of the international search  
29/07/2015

Date of mailing of the international search report  
(30/07/2015)

Name and mailing address of the ISA/

Authorized officer  
E. Davila Muro

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS  
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)  
Facsimile No.: 91 349 53 04

Telephone No. 91 3495545

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2015/070427

C (continuation).		DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT
Category *	Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	T. MARSZALEK et al., "One-step technique for production of bi-functional low molecular semiconductor-polymer composites for flexible OFET applications", Journal of Materials Chemistry C, 2013, vol. 1, pages 3190-3193	1-23
A	B. PARK et al., "Organic light-emitting devices fabricated using a premetered coating process", Optics Express, 2009, vol. 17, n° 24, pages 21362-21369	1-23
A	J. KIM et al., "Large-scale organic single-crystal thin films and transistor arrays via the evaporation-controlled fluidic channel method", Applied Materials & Interfaces, 2014, vol. 6, pages 7133-7140	1-23
A	WO 2009/003079 A2 (UNIVERSITY OF VERMONT) 31-12-2008, pages 17-20	1-23

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/ES2015/070427

## Information on patent family members

Patent document cited in the search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP2013207071 A	07.10.2013	NONE	
----- WO2009003079 A2 -----	----- 31.12.2008 -----	----- US2008138927 A1 -----	----- 12.06.2008 -----

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2015/070427

## CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

*H01L21/335* (2006.01)

*H01L21/368* (2006.01)

*H01L29/786* (2006.01)

*H01L51/05* (2006.01)

*H01L51/30* (2006.01)

*H01L51/40* (2006.01)

*C30B29/54* (2006.01)

*C30B7/00* (2006.01)

# INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

PCT/ES2015/070427

## A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

Ver Hoja Adicional

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

## B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

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

H01L, C30B

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

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

EPODOC, INVENES, WPI, XPESP, NLP, XPI3E, COMPENDEX, BD-TXT, REGISTRY, CAPLUS

## C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
X	B. PARK et al., "High-performance organic thin-film transistors with polymer-blended small-molecular semiconductor films, fabricated using a pre-metered coating process", Journal of Materials Chemistry, 2012, vol. 22, páginas 5641-5646	1-23
X	JP 2013207071 A (TOSHIBA) 07-10-2013, 2013 (resumen), World Patent Index [en línea]. Londres (Reino Unido): Derwent Publications Ltd. [recuperado el 10-06-2014]. Recuperado de: EPODOC, EPO, DW 201368, Nº de acceso: 2013-Q11935	1

En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos

Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

<p>* Categorías especiales de documentos citados:</p> <p>"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.</p> <p>"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.</p> <p>"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).</p> <p>"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.</p> <p>"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.</p>	<p>"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.</p> <p>"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.</p> <p>"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.</p> <p>"&amp;" documento que forma parte de la misma familia de patentes.</p>
--	--

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.  
29/07/2015

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.  
**30 de julio de 2015 (30/07/2015)**

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional  
OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS  
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)  
Nº de fax: 91 349 53 04

Funcionario autorizado  
E. Davila Muro  
Nº de teléfono 91 3495545

# INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional n°

PCT/ES2015/070427

C (Continuación).		DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES
Categoría *	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones n°
A	T. MARSZALEK et al., "One-step technique for production of bi-functional low molecular semiconductor-polymer composites for flexible OFET applications", Journal of Materials Chemistry C, 2013, vol. 1, páginas 3190-3193	1-23
A	B. PARK et al., "Organic light-emitting devices fabricated using a premetered coating process", Optics Express, 2009, vol. 17, n° 24, páginas 21362-21369	1-23
A	J. KIM et al., "Large-scale organic single-crystal thin films and transistor arrays via the evaporation-controlled fluidic channel method", Applied Materials & Interfaces, 2014, vol. 6, páginas 7133-7140	1-23
A	WO 2009/003079 A2 (UNIVERSITY OF VERMONT) 31-12-2008, páginas 17-20	1-23



# INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

Informaciones relativas a los miembros de familias de patentes

PCT/ES2015/070427

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de Publicación
JP2013207071 A	07.10.2013	NINGUNO	
-----	-----	-----	-----
WO2009003079 A2	31.12.2008	US2008138927 A1	12.06.2008
-----	-----	-----	-----

**CLASIFICACIONES DE INVENCION**

*H01L21/335* (2006.01)

*H01L21/368* (2006.01)

*H01L29/786* (2006.01)

*H01L51/05* (2006.01)

*H01L51/30* (2006.01)

*H01L51/40* (2006.01)

*C30B29/54* (2006.01)

*C30B7/00* (2006.01)