



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 362 532**

⑫ Número de solicitud: 200931217

⑤ Int. Cl.:
C07D 209/10 (2006.01)
C07D 209/30 (2006.01)
C07D 209/82 (2006.01)
H01L 31/0256 (2006.01)

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

⑫ Fecha de presentación: **21.12.2009**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **07.07.2011**

⑭ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
07.07.2011

⑦ Solicitante/s: **Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)** (Titular al 50 %)
c/ Serrano, 117
28006 Madrid, ES
Universidad de Barcelona (Titular al 40 %) y
Universidad Politécnica de Catalunya (Titular al 10 %)

⑧ Inventor/es: **Castellanos Ortega, Sonia;**
Puigdollers González, Joaquim;
Alcubilla González, Ramón;
Velasco Castrillo, Dolores y
Julià Bargés, Luis

⑦ Agente: **Pons Ariño, Ángel**

⑤ Título: **Radicales orgánicos como componentes semiconductores.**

⑤ Resumen:
Radicales orgánicos como componentes semiconductores.
La presente invención se refiere al uso de radicales orgánicos, que se sintetizan a partir de derivados del carbazol y otros poliheterociclos con el radical libre estable tris (2,4,6-triclorofenil)metilo (TTM), como semiconductores.

ES 2 362 532 A1

DESCRIPCIÓN

Radicales orgánicos como componentes semiconductores.

- 5 La presente invención se refiere al uso de radicales orgánicos, que se sintetizan a partir de derivados del carbazol y otros poliheterociclos con el radical libre estable tris(2,4,6-triclorofenil)metilo (TTM), como semiconductores.

Estado de la técnica anterior

- 10 La electrónica orgánica es una rama de la electrónica la cual basa su funcionamiento y arquitectura en los compuestos orgánicos o compuestos basados en el carbono. Esta electrónica basada en el átomo de carbono presenta un sin número de materias primas a diferencia de la electrónica inorgánica, la cual solo tiene como alternativa de materia prima el silicio, el germanio, arseniuro de galio y unos pocos elementos más.

- 15 Los compuestos orgánicos semiconductores se presentan como materiales moleculares tanto cristalinos como amorfos o bien como polímeros (amorfo). En ambos casos su principal característica es la de tener una configuración de enlaces dobles y/o triples conjugada, la cual es la base para el transporte electrónico.

- 20 Los materiales moleculares están enlazados intermolecularmente por fuerzas muy débiles, como las de Van der Waals y London, lo cual conduce a una ausencia de bandas de conducción estables. Por lo tanto, la conducción en estos materiales orgánicos mayoritariamente es debida al transporte electrónico por efecto túnel o Hopping (saltos cuánticos).

- 25 En los polímeros orgánicos, los monómeros están enlazados mediante enlaces covalentes conjugados, lo cual les permite la formación de bandas de conducción semejantes a las de los semiconductores inorgánicos. Sin embargo, los polímeros orgánicos presentan irregularidades, que interrumpen la conducción por bandas de energía. Por lo tanto, en los polímeros orgánicos la conducción se da por bandas de energía dentro de las cadenas individuales o dentro de los segmentos de cadenas poliméricas que no presentan irregularidades, pero entre las cadenas o entre las interrupciones, la conducción se da, como en el caso de los cristales orgánicos, es decir, por saltos cuánticos o hopping.

- 30 En los semiconductores orgánicos la transferencia de energía se da mediante defectos electrónicos como polarones, solitones, bipolarones y excitones, los cuales se denominan cuasi partículas, las cuales en el campo inorgánico no tienen mucha trascendencia.

- 35 Los cristales semiconductores presentan movilidades mayores a los polímeros, pero la obtención de mono dominios de grandes dimensiones resulta inviable, lo que imposibilita su utilización en dispositivos de gran área.

- 40 Los semiconductores orgánicos poliméricos por su característica de ser solubles en solventes orgánicos y poder ser depositados en grandes áreas permite la fabricación de dispositivos de gran área como pantallas, papel electrónico, etc.

- 45 Los semiconductores orgánicos, al necesitar de procesamientos menos cuidadosos y caros que los semiconductores inorgánicos, y al poder ser depositados por técnicas menos complejas, permiten la fabricación de dispositivos electrónicos a más bajo coste y el diseño de plantas de ensamblaje menos complejas y costosas.

- 50 En la actualidad la electrónica orgánica es utilizada en nuevas áreas tecnológicas, donde la electrónica tradicional no es viable, como dispositivos de gran área, dispositivos flexibles, dispositivos electroluminiscentes de bajo consumo de energía, músculos artificiales, nervios artificiales, entre otras, con lo cual se apodera de una franja considerable del mercado electrónico.

- 55 Los materiales orgánicos, además de presentar características conductoras muy importantes, también muestran propiedades optoelectrónicas muy interesantes para la industria electrónica, como es el caso de la electroluminiscencia, que consiste en excitar eléctricamente un átomo o molécula que, durante la desexcitación emiten luz. Esta propiedad de los materiales orgánicos, es una de las mas estudiadas por la industria electrónica, y es en su estudio donde mayores avances se han alcanzado en el campo de los materiales orgánicos, como es el caso de los OLED (Organic Light Emisión Diode), con los cuales se fabrican en la actualidad, una gran variedad de productos, entre los que destacan el papel electrónico, las pantallas flexibles y los vidrios inteligentes entre otros.

- 60 Otra aplicación extensamente estudiada en los semiconductores orgánicos es en células fotovoltaicas. Estas células son dispositivos electrónicos que permiten transformar la energía luminosa en energía eléctrica. Las células fotovoltaicas orgánicas utilizan a menudo películas de poli (naftalato de etileno) (PEN), como revestimientos de protección en la superficie, cuya función principal es evitar la oxidación de los materiales orgánicos: el O₂ es una impureza que actúa como un centro de recombinación electrón-hueco, degradando el rendimiento de los componentes electrónicos. Bajo estas capas de protección se encuentran una o varias uniones *p-n* entre materiales donantes y materiales aceptores de electrones, como en las células solares clásicas de semiconductores minerales.

La investigación actual en estas células solares se centra en los derivados de politiofenoles como polímeros tipo *p* sobre todo el poli(3-hexiltiofeno) (P3HT). (M. Valadares, I. Silvestre, H.D.R. Calado, B.R.A. Neves, P.S.S. Guimarães,

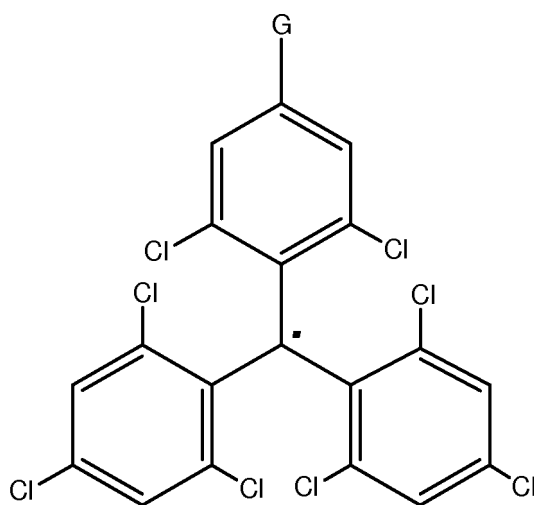
L.A. Curya (2009) *Mat. Sci. Eng. C* 29, 571-574), con derivados del fullereno como aceptores (tipo *n*) tales como el [6,6]-fenil-C61-butilato de metilo (PCBM). Otras uniones *p/n* se están investigando, sobre todo a base de *p*-fenileno-vinileno (PPV) como donante, como MEH-PPV/PCBM o MDMO-PPV/PCBM, (S. Chambon, A. Rivaton, J.-L. Gardette, M. Firon (2007). *Sol. Energ. Mat. Sol. C* 91 394-398) o a la vez como donantes y como aceptores, tales como el MDMO-PPV/PCNEPV. (M. Mandoc, W. Veurman, J. A. Koster, M. M. Koetse, J. Sweelssen, B. Boer, P. W. M. Blom (2007). *J. Appl. Phys.* 101, 104512).

Descripción de la invención

La presente invención se refiere al uso de radicales orgánicos como materiales semiconductores.

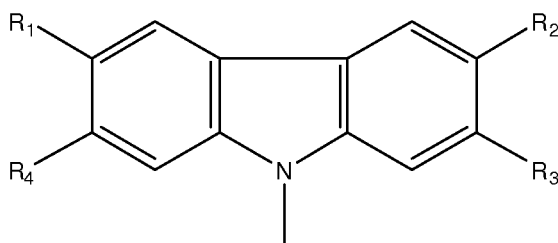
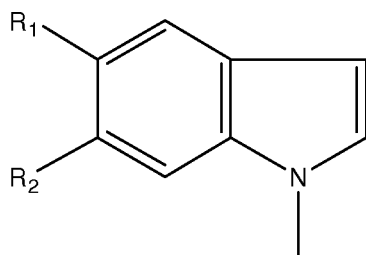
Dichos radicales con propiedades semiconductoras son transportadores tanto de electrones como de cargas positivas o huecos. Estos materiales moleculares están formados por una raíz rica en electrones y dadora de carga y otra aceptora de electrones y constituida concretamente por un carbono trivalente (radicalario). El carácter ambipolar de estos materiales es debido a la gran estabilidad que presentan tanto la especie reducida como la especie oxidada.

Un primer aspecto de la presente invención se refiere al uso de un compuesto de fórmula (I)



Fórmula (I)

donde G se selecciona del siguiente grupo:



donde R_1 - R_4 se seleccionan independientemente entre hidrógeno, alquilo C_1 - C_{20} , $-COR_5$, $-OR_6$, $-CN$ o halógeno, donde R_5 y R_6 son alquilo C_1 - C_{20} igual o diferente,

para la fabricación de materiales semiconductores.

Preferiblemente R_1 - R_4 es alquilo C_1 - C_8 y más preferiblemente es etilo.

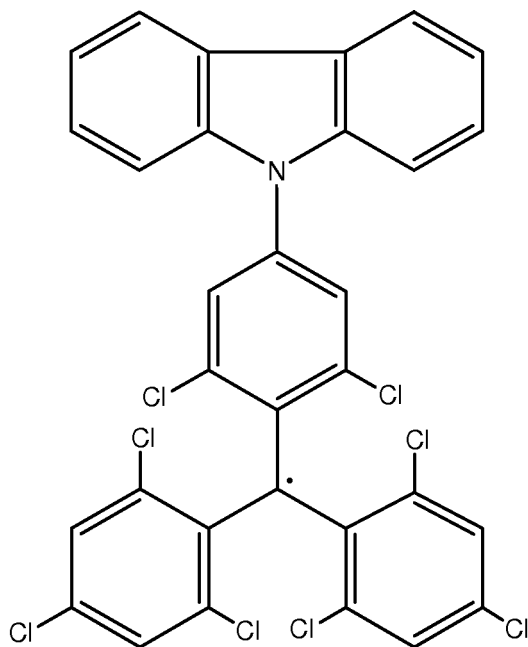
En una realización preferida R_1 - R_4 es un halógeno que se selecciona entre Br o Cl.

En otra realización preferida R_1 - R_4 es COR_5 donde el grupo R_5 es un alquilo C_1 - C_8 , y en una realización más preferida R_2 se selecciona entre metilo, propilo, hexilo o heptilo.

Preferiblemente R_1 - R_4 es OR_6 , donde el grupo R_6 es un alquilo C_1 a C_4 , siendo más preferiblemente metilo o etilo.

R_1 - R_4 preferiblemente es CN.

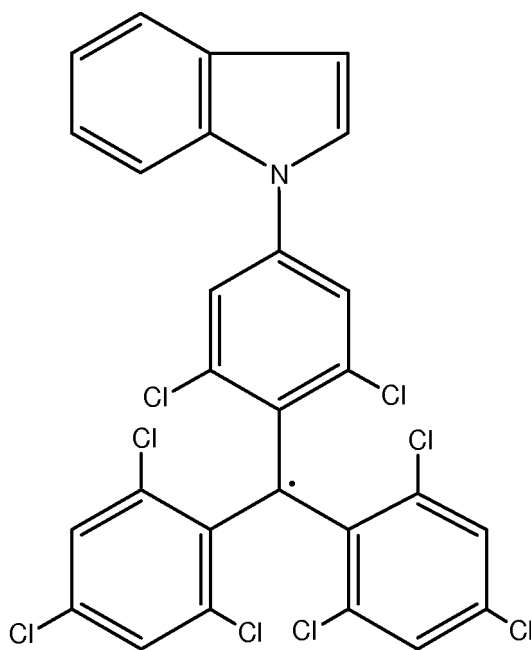
Un segundo aspecto de la presente invención se refiere al uso del compuesto de fórmula (II):



Fórmula (II)

para la fabricación de materiales semiconductores.

Un tercer aspecto de la presente invención se refiere al uso del compuesto de fórmula (III)



Fórmula (III)

para la fabricación de materiales semiconductores.

Los materiales orgánicos se sintetizan a partir de derivados del carbazol, indol y otros poliheterociclos anclados al radical libre estable tris(2,4,6-triclorofenil)metilo (TTM). Estos radicales libres tienen la particularidad de ser muy estables en estado sólido y en solución, son coloreados absorbiendo en la región ultravioleta-visible del espectro electrónico y presentan carácter de semiconductor ambivalente, es decir, son materiales semiconductores tanto de electrones como de huecos o cargas positivas.

Los materiales semiconductores obtenidos a partir de los compuestos de la presente invención se emplean preferiblemente en dispositivos electrónicos.

Entre estos dispositivos electrónicos, destacan los siguientes ejemplos, aunque no de forma limitativa: transistores orgánicos de efecto de campo (OFETs), diodos orgánicos emisores de luz (OLEDs) y células solares fotovoltaicas orgánicas.

La existencia de un centro radicalario estable en estos materiales presenta la oportunidad de diseñar y preparar nuevos compuestos con propiedades no solo ópticas y electrónicas sino también magnéticas. En estos radicales libres estables, además de los niveles HOMO (banda de conducción) y LUMO (banda de valencia) existentes en todos los materiales moleculares, existe un nivel de energía intermedia llamado SOMO (Single Occupied Molécula Orbital). En otras palabras, en los radicales libres el orbital molecular de menor energía que puede aceptar un electrón del donador no es el LUMO, sino el orbital SOMO. Por lo tanto, esta patente proporciona un método para producir materiales de banda intermedia y su uso en dispositivos de células solares por intercalación en el material fotoactivo que conforma la célula solar. Por otro lado, la gran versatilidad de estos materiales es debida principalmente al vasto campo sintético que presenta la química orgánica que se traduce en que las propiedades que presentan los compuestos puedan ser moduladas convenientemente a través de la introducción de diversos grupos orgánicos, en función de la aplicación a que van a ser destinados.

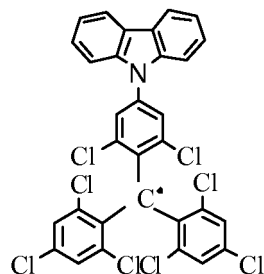
Los semiconductores ambipolares estables, capaces de conducir electrones y cargas positivas, representan un gran avance hacia el diseño de nuevos circuitos electrónicos basados exclusivamente en moléculas orgánicas. Además del uso de estos materiales radicalarios en la fabricación de células solares, otras aplicaciones que se contemplan son como dispositivos en transistores de efecto de campo en capa fina, dispositivos emisores de luz, de aplicaciones tales como en teléfonos celulares, o en cámaras digitales, transistores emisores de luz, etc.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra “comprende” y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

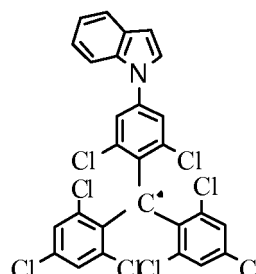
Ejemplos

A continuación se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores, que pone de manifiesto la especificidad y efectividad de los compuestos sintetizados a partir del carbazol y del indol anclados al radical TTM como semiconductores.

Los resultados de los ejemplos la presente invención son referidos a los compuestos de fórmula (II) y (III):



Fórmula (II)



Fórmula (III)

Radical (4-N-carbazolil-2,6-diclorofenil)bis(2,4,6-triclorofenil)metilo (II).

Radical (4-N-indolil-2,6-diclorofenil)bis(2,4,6-triclorofenil)metilo (III).

ES 2 362 532 A1

Los valores de movilidad de carga fueron medidos usando la técnica del tiempo de vuelo xerográfico (“xerographic time of flight”) (XTOF). El campo eléctrico dentro de la muestra de material en capa fina fue creado por la carga de una corona. La iluminación con láser de pulsos de N2 (337 nm) generaba transportadores de carga en la superficie de la capa produciendo un decrecimiento hasta el 1-5% del potencial inicial antes de la iluminación. La velocidad de decrecimiento del potencial superficial, dU/dt , se midió con la sonda de capacitancia conectada al electrómetro de banda de frecuencia ancha.

El tiempo de transición fue determinado por el bucle que aparece en la gráfica en la escala lineal de la curva dU/dt respecto al tiempo. La movilidad de carga fue calculada según la fórmula

$$\mu = d^2/U_0 t$$

donde d es la anchura de la capa y U_0 es el potencial de superficie inicial antes del pulso láser.¹

En todos los casos estudiados, la movilidad μ puede venir dada aproximadamente por la fórmula

$$\mu = \mu_0 \exp(\alpha \sqrt{E})$$

donde μ_0 es la movilidad a campo cero, α el parámetro de Pool-Frenkel y E es la fuerza del campo eléctrico. La dependencia de la movilidad respecto al campo eléctrico se debe al formalismo de desorden en la muestra.²

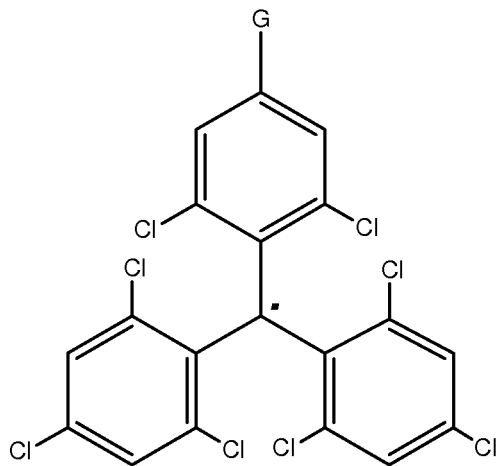
Las medidas de XTOF revelan que ambos radicales, II y III, se comportan como sólidos moleculares amorfos transportadores de carga de tipo bipolar. Los valores de movilidad de carga tanto para huecos como para electrones, los valores del parámetro de Pool-Frenkel (α) encontrados para los radicales II y III tanto puros como mezclados con una matriz de policarbonato (PCZ) (mezcla 1:1) a un campo de $64 \cdot 10^4 \text{ V cm}^{-1}$.

TABLA 1

	Huecos			Electrones		
	μ_0 ($\text{cm}^2/\text{V s}$)	μ ($\text{cm}^2/\text{V s}$)	α	μ_0 ($\text{cm}^2/\text{V s}$)	μ ($\text{cm}^2/\text{V s}$)	α
IV puro	$8 \cdot 10^{-5}$	$4.6 \cdot 10^{-4}$	0.0023	$7.5 \cdot 10^{-4}$	$4.7 \cdot 10^{-3}$	0.0025
V puro	$1.4 \cdot 10^{-4}$	$7.2 \cdot 10^{-4}$	0.0021	$2.0 \cdot 10^{-3}$	$7.8 \cdot 10^{-3}$	0.0017
PZC:IV (1:1)	$3 \cdot 10^{-7}$	$1.7 \cdot 10^{-6}$	0.0022	$1.6 \cdot 10^{-5}$	$6.5 \cdot 10^{-5}$	0.0017
PZC:V (1:1)	$2.2 \cdot 10^{-7}$	$1.6 \cdot 10^{-6}$	0.0022	$2.2 \cdot 10^{-4}$	$2.6 \cdot 10^{-4}$	0.0002

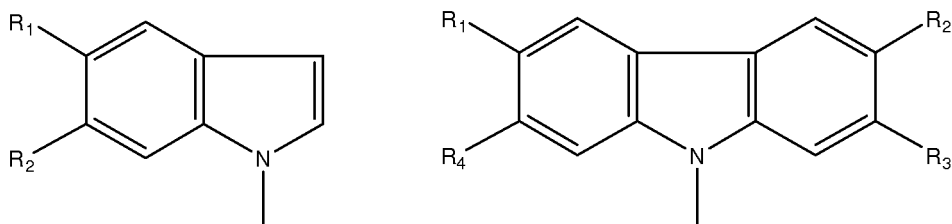
REIVINDICACIONES

1. Uso de un compuesto de fórmula (I)



Fórmula (I)

donde G se selecciona del siguiente grupo:



donde

R₁-R₄ se seleccionan independientemente entre hidrógeno, alquilo C₁-C₂₀, -COR₅, -OR₆, -CN o halógeno;

donde R₅ y R₆ son un grupo alquilo C₁-C₂₀ igual o diferente,

para la fabricación de materiales semiconductores.

2. Uso del compuesto según la reivindicación 1, donde R₁ a R₄ es alquilo C₁-C₈.

3. Uso del compuesto según la reivindicación 2, donde R₁ a R₄ es etilo.

4. Uso del compuesto según la reivindicación 1, donde R₁ a R₄ se selecciona entre Br o Cl.

5. Uso del compuesto según la reivindicación 1, donde R₁ a R₄ es COR₅, donde el grupo R₅ es un alquilo C₁-C₈.

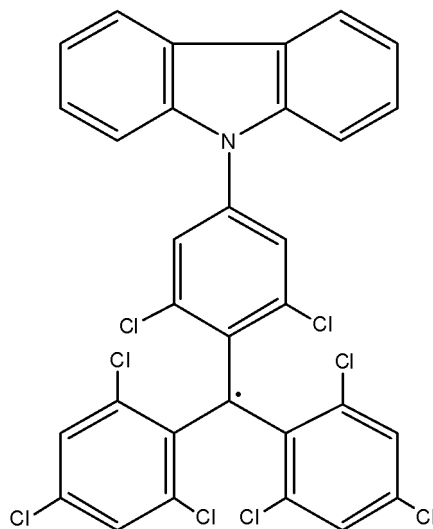
6. Uso del compuesto según la reivindicación 5, donde R₅ se selecciona entre metilo, propilo, hexilo o heptilo.

7. Uso del compuesto según la reivindicación 1, donde R₁ a R₄ es -OR₆, donde el grupo R₆ es un alquilo C₁-C₄.

8. Uso del compuesto según la reivindicación 7, donde R₆ se selecciona entre metilo o etilo.

9. Uso del compuesto según la reivindicación 1, donde R₁ a R₄ es CN.

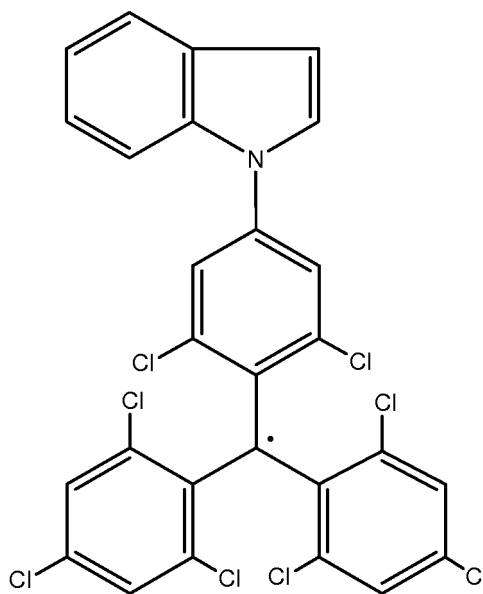
10. Uso de un compuesto de fórmula (II):



Fórmula (II)

para la fabricación de materiales semiconductores.

11. Uso de un compuesto de fórmula (III)



Fórmula (III)

para la fabricación de materiales semiconductores.



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 200931217

②② Fecha de presentación de la solicitud: 21.12.2009

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	D. VELASCO et al., "Red organic light-emitting radical adducts of carbazole and tris(2,4,6-trichlorotriphenyl)methyl radical that exhibit high thermal stability and electrochemical amphotericity", J. Org. Chem., 2007, vol. 72, nº 20, páginas 7523-7532.	1-10
X	S. CASTELLANOS et al., "Taking advantage of the radical character of tris(2,4,6-trichlorophenyl)methyl to synthesize new paramagnetic glassy molecular materials", J. Org. Chem., 2008, vol. 73, nº 10, páginas 3759-3767.	1-10
X	M. LOPEZ et al., "Light-emitting persistent radicals for efficient sensor devices of solvent polarity", Tetrahedron Lett., 2008, vol. 49, nº 41, páginas 5196-5199.	1-11
A	V. M. DOMINGO et al., "Incorporation of stable organic radicals of the tris(2,4,6-trichlorophenyl)methyl radical series to pyrrole units as models for semiconducting polymers with high spin multiplicity. I. [2,6-Dichloro-4-[2,5-bis(5-methyl-2-thienyl)-1-pyrrolyl]phenyl]bis(2,4,6-trichlorophenyl)methyl radical as precursor of a disjoint heterospin diradical with a triplet or a nearly degenerate singlet-triplet ground state", J. Org. Chem., 2000, vol. 66, nº 21, páginas 6847-6855.	1-11
A	T. KURATA et al., "An unpaired electron-based hole-transporting molecule: Triarylamine-combined nitroxide radicals", Chem. Commun., 2007, páginas 2986-2988.	1-11

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

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

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

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

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

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
18.04.2011

Examinador
E. Dávila Muro

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C07D209/10 (2006.01)

C07D209/30 (2006.01)

C07D209/82 (2006.01)

H01L31/0256 (2006.01)

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

C07D, H01L

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

INVENES, EPODOC, XPESP, WPI, CAPLUS,

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 18.04.2011

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-11	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1-11	NO

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

Base de la Opinión.-

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

1. Documentos considerados.-

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

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	D. VELASCO et al., J. Org. Chem., 2007, vol. 72, nº 20, páginas 7523-7532.	
D02	S. CASTELLANOS et al., J. Org. Chem., 2008, vol. 73, nº 10, páginas 3759-3767	
D03	M. LOPEZ et al., Tetrahedron Lett., 2008, vol. 49, nº 41, páginas 5196-5199.	

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

La invención se refiere al uso de compuestos de fórmula general I para fabricar materiales semiconductores. Los compuestos de fórmula I son aductos del radical tris(2,4,6-triclorofenil)metilo (TTM) con derivados heterocíclicos, sustituidos o no, de carbazol (compuestos de fórmula II) e indol (compuestos de fórmula III).

El documento D01 divulga la síntesis y caracterización de derivados de carbazol sustituidos con el radical TTM. Se preparan mediante acoplamiento del *N*-H-carbazol 2,6-disustituido con grupos OCH₃, Br, CN, CH₂CH₃ con el radical TTM en presencia de carbonato de cesio en DMF, dando los compuestos 2-7 derivados del (4-*N*-carbazolil-2,6-diclorofenil)-bis(2,4,6-triclorofenil)metilo (compuesto 1). Se estudian las propiedades electroquímicas y luminescentes de estos aductos paramagnéticos, destacando su elevada estabilidad térmica y potenciales aplicaciones como quimiosensores en procesos redox y/o diodos emisores de luz (OLED) (ver páginas 7525 y 7530).

El documento D02 divulga también la síntesis y propiedades de aductos derivados de carbazol con el radical TTM. En este caso, se introducen dos y tres unidades de carbazol en el radical TTM (compuestos 2 y 3). También se preparan aductos de carbazol y TTM con cadenas hidrocarbonadas largas en las posiciones 3 y 6 del carbazol (compuestos 5-7). Algunos de ellos forman cristales amorfos estables a temperatura ambiente. Se destacan las propiedades electroquímicas y luminescentes de todos estos compuestos y se hace referencia al uso potencial de los mismos en la preparación de materiales orgánicos semiconductores (página 3766).

El documento D03 divulga la preparación y estudio de las propiedades luminescentes del radical aducto [4-(*N*-indolil)-2,6-diclorofenil]-bis(2,4,6-triclorofenil)metilo (compuesto 2) y su comparación con el radical TTM sustituido con un carbazol (compuesto 1). En el documento se destacan las propiedades de estabilidad térmica, electroluminiscencia y conductividad de electrones y huecos de ambos aductos (indol-TTM y carbazol-TTM) y su potencial utilización como componentes de diodos o sensores de polaridad (ver página 5198).

Aunque no se ha encontrado divulgado en el estado de la técnica anterior el uso de radicales orgánicos derivados del TTM con derivados de indol o carbazol para la fabricación de materiales semiconductores como realizaciones concretas y con datos experimentales, a la vista de lo descrito en D01-D03 sería obvio para el experto en la materia ensayar dichos compuestos como potenciales materiales semiconductores a la vista de sus propiedades de estabilidad térmica, luminiscencia y anfotericidad electroquímica. Esta posibilidad, además, ya queda sugerida de manera explícita en el documento D02.

Consecuentemente, el objeto de las reivindicaciones independientes 1, 10 y 11 así como las dependientes 2-9 se considera que carecen de actividad inventiva (art. 8.1 LP 11/1986).