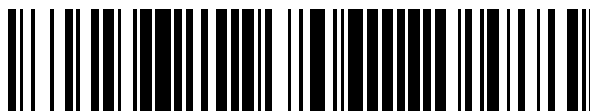


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 370 857**

51 Int. Cl.:
H01L 51/05 (2006.01)
H01L 51/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07728760 .5**
96 Fecha de presentación: **03.05.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2022105**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **11.02.2009**

54 Título: **MÉTODO PARA PRODUCIR TRANSISTORES ORGÁNICOS DE EFECTO DE CAMPO.**

30 Prioridad:
04.05.2006 US 417149
17.10.2006 US 550229

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
23.12.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
23.12.2011

73 Titular/es:
BASF SE
67056 LUDWIGSHAFEN, DE y
THE BOARD OF TRUSTEES OF THE LELAND
STANFORD JUNIOR UNIVERSITY

72 Inventor/es:
KÖNEMANN, Martin;
ERK, Peter;
LING, Mang-Mang y
BAO, Zhenan

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 370 857 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método para producir transistores orgánicos de efecto de campo

Antecedentes de la invención

Campo de la invención

5 La presente invención se relaciona con un método para producir un transistor orgánico de efecto de campo

Descripción del estado del arte relacionado

10 En el campo de la microelectrónica hay una necesidad constante por desarrollar elementos cada vez más pequeños para dispositivos que pueden ser reproducidos en forma conveniente y económica con el porcentaje de fracaso más bajo posible. Los circuitos integrados digitales modernos se basan en transistores de efecto de campo (FET), que confían en un campo eléctrico para controlar la conductividad de un "canal" en un material semiconductor. Los transistores orgánicos de efecto de campo (OFET) permiten la producción de sustratos flexibles o irrompibles para circuitos integrados que tienen grandes áreas de actividad. Como los OFET permiten la producción de circuitos complejos, tienen una gran área de aplicaciones potenciales (por ejemplo en circuitos de excitación de pantallas de píxeles).

15 Los métodos para la fabricación de circuitos integrados (IC) son bien conocidos en el arte, por ejemplo por medio de técnicas litográficas.

DE-A-32 35 526 divulga diimidias perileno-3,4,9,10-tetracarboxílicas, que están sustituidas sobre el núcleo de perileno con al menos un grupo seleccionado de entre grupos alcoxi, alquiltio, ariloxi, ariltio, =SO₂ y -SO₂-R. Además, pueden estar sustituidas sobre el núcleo de perileno con al menos un grupo cloro o bromo.

20 DE-A-34 34 059 divulga diimidias perileno-tetracarboxílicas cloradas preparadas por medio de cloración de diimidias perileno-tetracarboxílicas con cloruro de sulfurilo en un líquido orgánico inerte en presencia de un catalizador. El núcleo de perileno tiene 2, 3, 4 ó 5 ó 6 grupos cloro. Los sustituyentes de los átomos de nitrógeno de la diimidias son, independientemente entre sí, ya sea a) un alquilo C₁ - C₁₈ de cadena recta o ramificada que está sustituido o no por ciano, hidroxilo, cicloalquilo, alquilcarbonilo, alquencilcarbonilo o cicloalquilcarbonilo y en el cual la cadena de alquilo puede también estar interrumpida por O o S, o b) cicloalquilo C₅ - C₁₈, que está sustituido o no por alquilo, carboalcoxi o trifluorometilo.

25

DE-A-195 47 209 divulga dianhídridos perileno-3,4,9,10-tetracarboxílicos 1,7-disustituidos y ácidos perileno-3,4,9,10-tetracarboxílicos donde los sustituyentes se seleccionan de entre ariloxi, ariltio, hetariloxi o hetariltio sustituidos o no sustituidos. También se divulgan diimidias 1,7-dibromoperileno-3,4,9,10-tetracarboxílicas como intermediarias para estos compuestos.

30

US 5.986.099 divulga diimidias cuaterileno-tetracarboxílicas sustituidas, en donde el núcleo aromático puede tener hasta 12 sustituyentes, entre otros halógeno.

US 2005/0222416 A1 divulga diimidias terileno-tetracarboxílicas 1,6,9,14-tetrasustituidas en donde los sustituyentes son entre otros bromo.

35 DE-A-101 48 172 describe diimidias naftaleno-1,4,5,8-tetracarboxílicas 2,6-sustituidas fluorescentes, en donde los sustituyentes son independientemente hidrógeno, halógeno, amino, -NHR o -OR, siendo al menos uno de los sustituyentes diferente de hidrógeno o halógeno. También se divulgan diimidias 2,6-dicloro-naftaleno-1,4,5,8-tetracarboxílicas y diimida 2,6-dibromo-naftaleno-1,4,5,8-tetracarboxílica que se emplean como intermediarias. Las diimidias naftaleno-1,4,5,8-tetracarboxílicas divulgadas se utilizan entre otros como colorantes fluorescentes y colorantes láser.

40

H. Langhals y S. Kirner divulgan en Eur. J. Org. Chem. 2000, 365 - 380 colorantes fluorescentes sobre la base de bisimidias perileno-tetracarboxílicas de núcleo ampliado. El único compuesto concreto sustituido con halógeno divulgado es 1-bromo-N, N'-bis(1-hexilheptil)-perileno-3,4,9,10-bis(dicarboximida).

45 H. Tian divulga en Tet. Let. 46, 2005, 4443 - 4447 la bromación de perileno-tetracarboxílico bisanhídrido que produce el derivado tetrabromado. Con relación a la correspondiente tetrabromodiimida no se describe aislamiento y caracterización.

D. Zhu divulga en Org. Let. 2006, 8, 5, 867 la correspondiente tetrabromoperileno-diimida con sustituyentes etilhexilo.

Ninguna de las referencias anteriormente citadas en la literatura describe el uso de derivados de ácidos rileno tetracarboxílicos como semiconductores orgánicos de tipo n para la producción de los OFET.

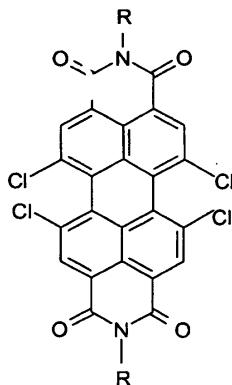
5 M. J. Ahrens, M. J. Fuller y M. R. Wasielewski, Chem. Mater. 2003, 15, páginas 2684 - 2686, divulga perileno-3,4-dicarboximidias cianuradas y perileno-3,4,9,10-bis(dicarboximida) como oxidantes cromóforos superficiales para fotónicos y electrónicos orgánicos.

B. A. Jones et al., Angew. Chem. 2004, 116, páginas 6523 - 6526, describe diciano-perileno-3,4,9,10-bis(dicarboximidias) como semiconductores de tipo n estables al aire de alta movilidad.

10 US 2005/0176970 A1 divulga el uso de perileno-3,4-dicarboximidias y perileno-3,4,9,10-bis(dicarboximida) con uno o más unidades estructurales que quitan electrones o grupos como semiconductores de tipo n. Los compuestos con sustituyentes de bromo sobre el núcleo de perileno se emplean únicamente como intermediarios en la síntesis de las moléculas objetivo.

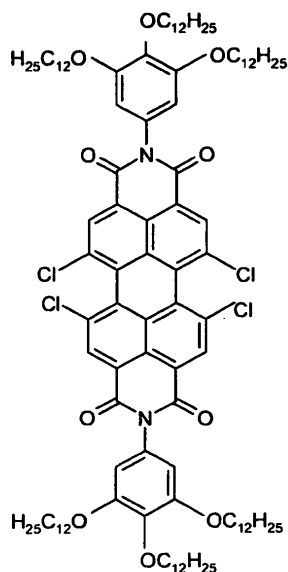
Los compuestos empleados como semiconductores de tipo n de acuerdo con los tres últimos documentos mencionados de la literatura no tienen sustituyentes halógeno.

15 ChemPhysChem 2004, 5, 137 - 140 describe estudios sobre propiedades estructurales, electroquímicas y de transporte de carga de bisimidias de perileno sustituidas con cuatro cloros de la fórmula



donde R = $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$, $4\text{-(}n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{)C}_6\text{H}_4$, $2,6\text{-(}i\text{-C}_3\text{H}_7\text{)}_2\text{C}_6\text{H}_3$. Este documento no enseña un método para la producción de los OFET.

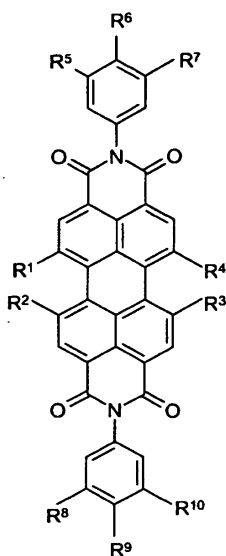
20 J. Mater. Chem., 2005, 15, 1270 - 1276 (Wuerthner, Muellen et al.), reporta un incremento en el tiempo de vida del portador de carga en un derivado de bisimida de perileno de cristal líquido por sustitución del núcleo aromático con cloro. El derivado de bisimida de perileno empleado tiene la siguiente estructura



Este documento tampoco enseña un método para la producción de los OFET.

5 US 2005/0017237 describe dispositivos electrónicos que incluyen una capa semiconductora con base en compuestos del tipo rileno. El único ejemplo concreto de un transistor de película fina incluye una diimida perileno-tetracarboxílica con núcleo aromático no sustituido.

US 2003/0181721 A1 (Wuerthner) divulga diimidias perileno-tetracarboxílicas tetrasustituidas de la fórmula



donde

10 R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son independientemente hidrógeno, cloro, bromo, ariloxi sustituido o no sustituido, ariltio, arilamino, hetariloxi o hetariltio, R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 y R^{10} son independientemente hidrógeno o alquilo, alcoxi o alquiltio de cadena larga con la condición de que al menos cuatro de estos radicales no sean hidrógeno.

15 También se menciona en términos muy generales que tales perilimidias son útiles para aplicaciones electrónicas, optoelectrónicas y fotónicas tales como materiales para transporte de carga en diodos luminiscentes y diodos fotovoltaicos, fotoconductores y transistores. Este documento tampoco enseña un método para la producción de los OFET. Los únicos compuestos sustituidos con halógeno concretos divulgados tienen núcleos aromáticos sustituidos por cuatro radicales cloro o cuatro radicales bromo y se utilizan únicamente como intermediarios en la síntesis de las moléculas objetivo.

D. Schlettwein et al comparan en Organic Electronics 5 (2004), 237 - 249 las propiedades eléctricas de películas finas de 1,6,7,12-tetracloro-N,N'-dimetilperileno-3,4,9,10-biscarboximida preparadas por medio de deposición física de vapor con aquellas del correspondiente compuesto no clorado. La conductividad específica de las películas finas del sustrato no clorado es aproximadamente 100 veces más alta que aquella del compuesto no clorado.

- 5 DE 195 47 210 divulga dianhídridos de perileno-3,4,9,10-tetracarboxílicos 1,7-disustituídos y ácidos perileno-3,4,9,10-tetracarboxílicos donde los sustituyentes están enlazados a través de un grupo espaciador 1,2-etileno, 1,2-etenileno o 1,2-etinileno.

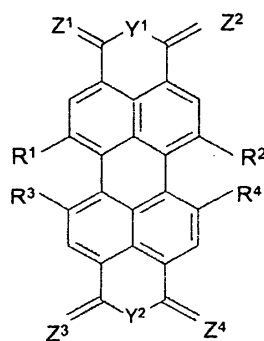
Resumen de la invención

- 10 La invención provee un método para la producción de un transistor orgánico de efecto de campo, que comprende las etapas de:

a) proveer un sustrato que contiene una estructura de compuerta, un electrodo fuente y un electrodo de drenaje localizados sobre el sustrato, y

b) aplicar un compuesto semiconductor orgánico tipo n al área del sustrato donde la estructura de compuerta, el electrodo fuente y el electrodo de drenaje están localizados,

- 15 en donde el compuesto semiconductor orgánico tipo n se selecciona de los compuestos de la fórmula I



(I)

en donde

R¹, R², R³ and R⁴ son independientemente hidrógeno, cloro o bromo, con la condición de que al menos uno de estos radicales no sea hidrógeno.

- 20 Y¹ es NR^a, en donde R^a es hidrógeno,

Y² es NR^b, en donde R^b es hidrógeno,

Z¹, Z², Z³ y Z⁴ son O.

- 25 El método de acuerdo con la invención puede ser utilizado para proporcionar una amplia variedad de dispositivos. Tales dispositivos pueden incluir dispositivos eléctricos, dispositivos ópticos, dispositivos optoelectrónicos (por ejemplo dispositivos semiconductores para comunicaciones y otras aplicaciones tales como diodos emisores de luz, moduladores electroabsortivos y láseres), dispositivos mecánicos y combinaciones de los mismos. Se pueden utilizar dispositivos funcionales ensamblados a partir de transistores obtenidos de acuerdo con el método de la presente invención para producir diferentes arquitecturas IC. Además, al menos un compuesto de la fórmula (I) puede ser empleado en dispositivos semiconductores convencionales, tales como, diodos emisores de luz (LED), inversores, sensores, y transistores bipolares. Un aspecto de la presente invención incluye el uso del método de la invención para fabricar un dispositivo electrónico a partir de componentes semiconductores tipo p y/o tipo n adyacentes. Esto incluye cualquier dispositivo que puede ser elaborado por el método de la invención que alguien capacitado en el arte elaboraría preferiblemente utilizando semiconductores. Los ejemplos de tales dispositivos incluyen, pero no se limitan a, transistores de efecto de campo (FET), transistores de unión bipolar (BJT), diodos túnel, superretículos dopados de modulación, inversores complementarios, dispositivos emisores de luz, dispositivos
- 30
- 35

sensores de luz, formadores de imágenes de sistema biológico, detectores o sensores biológicos y químicos, detectores térmicos o de temperatura, uniones Josephine (*Josephson?*), fuentes de luz a escala nano, fotodetectores tales como fotodetectores sensibles a la polarización, compuertas, inversores, compuertas AND, NAND, NOT, OR, TOR, y NOR, cerrojos, flip-flops, registros, interruptores, circuitos de reloj, dispositivos de memoria

5 dinámica o estática y redes, máquinas de estado, distribuciones de compuertas, y cualquier otro dispositivo lógico dinámico o secuencial o digital incluidos circuitos programables.

Un tipo especial de dispositivo electrónico en un inversor. En lógica digital un inversor es una compuerta lógica que invierte la señal digital llevada sobre su entrada. También es llamada compuerta NOT. La tabla de verdad de la compuerta es la siguiente: entrada 0 = salida 1; entrada 1 = salida 0. En la práctica, un circuito inversor saca un voltaje que representa el nivel lógico opuesto a su entrada. La electrónica digital son circuitos que operan con niveles de voltaje fijos correspondientes a una lógica 0 ó 1. Un circuito inversor sirve como la compuerta lógica básica para intercambio entre aquellos dos niveles de voltaje. La implementación determina el voltaje real, pero los niveles comunes incluyen (0, +5V) para circuitos TTL. Los tipos comunes incluyen resistencia - drenaje, utilizando un transistor (de tipo opuesto) y un resistor; y CMOS (semiconductor complementario de óxido metálico), que utiliza dos transistores por circuito inversor. La calidad del desempeño de in inversor digital puede ser medida utilizando la Curva de Transferencia de Voltaje (VTC), es decir un gráfico de voltaje de entrada versus el de salida. A partir de dicho gráfico, se pueden obtener parámetros del dispositivo incluidos tolerancia al ruido, ganancia, y niveles lógicos de funcionamiento. Idealmente, la curva de transferencia de voltaje (VTC) aparece como una función de etapa invertida (es decir conmutación precisa entre encendido y apagado) pero en dispositivos reales, existe una región de transición gradual. La pendiente de esta región de transición es una medición de calidad: entre más empinada (cerca al infinito) las pendientes, más precisa la conmutación. La tolerancia al ruido se puede medir comparando la entrada mínima con la salida máxima para cada región de operación (encendido / apagado). El voltaje de salida V_{OH} puede ser una medida de la intensidad de la señal de conducción cuando se conectan en cascada muchos dispositivos juntos. El inversor digital es considerado el bloque base de construcción para toda la electrónica digital. La memoria (registro de 1 bit) se construye como un cerrojo alimentando la salida de dos inversores seriales juntos. Los multiplexores, decodificadores, máquinas de estado, y otros dispositivos digitales sofisticados todos confían en el inversor.

10

15

20

25

Breve descripción de los dibujos

La FIG. 1 muestra un aparato para la purificación de compuestos semiconductores orgánicos por medio de transporte físico de vapor. El aparato de acuerdo con la figura 1 es adecuado para preparar cristales individuales de los compuestos semiconductores orgánicos.

30

La FIG. 2 muestra la estructura de una estructura inversora que contiene diimida 1,6,7,12-tetracloroperilentetracarboxílica como transistor de tipo n y pentaceno como transistores de tipo p.

La FIG 3 (a) y 3 (b) muestran características típicas de corriente - voltaje del pentaceno y de la diimida 1,6,7,12-tetracloroperilentetracarboxílica.

35

La FIG 4 muestra que la ganancia más alta para un inversor TC-PTCDI para $V_{dd} = 40$ V es aproximadamente 12, el margen de ruido es de 4,5 V y la oscilación del voltaje de salida es aproximadamente de 33 V.

La FIG 5 muestra la histéresis para TC-PTCDI.

Descripción detallada de modalidades preferidas de la invención

Para los propósitos de la presente invención, el término "alquilo" abarca grupos alquilo ramificados y de cadena recta. Estos grupos son preferiblemente grupos alquilo $C_1 - C_{30}$ ramificados o de cadena recta, más preferiblemente grupos alquilo $C_1 - C_{20}$, particularmente preferiblemente grupos alquilo $C_1 - C_{12}$. Ejemplos de grupos alquilo son, en particular, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, tert-butilo, n-pentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, n-nonilo, n-decilo, n-undecilo, n-dodecilo, n-tridecilo, n-tetradecilo, n-hexadecilo, n-octadecilo y n-eicosilo.

40

La expresión "alquilo" también abarca grupos alquilo cuya cadena carbonada puede ser interrumpida por uno o más grupos no adyacentes seleccionados entre -O-, -S-, -NR^e-, -CO- y/o -SO₂-, donde R^e es preferiblemente hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, heterocicloalquilo, arilo o hetarilo.

45

La expresión "alquilo" también abarca grupos alquilo sustituidos. Los grupos alquilo sustituidos pueden tener generalmente uno o más de uno (por ejemplo 1, 2, 3, 4, 5 o más de 5) sustituyentes. Los sustituyentes se seleccionan preferiblemente de entre cicloalquilo, heterocicloalquilo, arilo, hetarilo, halógeno, hidróxido, mercapto, COOH, carboxilato, SO₃H, sulfonato, NE¹E², nitro y ciano, en donde E¹ y E² son, independientemente uno del otro, hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, heterocicloalquilo, arilo o hetarilo. Carboxilato es un derivado de una función ácido

50

5 carboxílico, en particular un carboxilato metálico, una función éster carboxílico o una función carboxamida. Sulfonato es un derivado de una función ácido sulfónico, en particular un sulfonato metálico, una función éster del ácido sulfónico o una función sulfonamida. Los sustituyentes cicloalquilo, heterocicloalquilo, arilo y hetarilo del grupo alquilo pueden ser por su parte sustituidos o no sustituidos; los sustituyentes adecuados son los sustituyentes mencionados más adelante para estos grupos.

Lo dicho anteriormente con relación al alquilo también aplica para todas las unidades estructurales alquilo en alcoxi, alquilamino, alquiltio, alquilsulfinilo, alquilsulfonilo, etc.

10 Alquilo sustituido con arilo ("Arilalquilo") porta al menos un grupo arilo sustituido o no sustituido como se define más adelante. La unidad estructural alquilo en "Arilalquilo" puede portar al menos un sustituyente adicional y/o su cadena carbonada puede estar interrumpida por uno o más grupos no adyacentes seleccionados de entre -O-, -S-, -NR^e-, -CO- y/o -SO₂-. Arilalquilo es preferiblemente fenil alquilo C₁ - C₁₀, en particular fenil alquilo C₁ - C₄, por ejemplo bencilo, 1-fenetilo, 2-fenetilo, 1-fenprop-1-ilo, 2-fenprop-1-ilo, 3-fenprop-1-ilo, 1-fenbut-1-ilo, 2-fenbut-1-ilo, 3-fenbut-1-ilo, 4-fenbut-1-ilo, 1-fenbut-2-ilo, 2-fenbut-2-ilo, 3-fenbut-2-ilo, 4-fenbut-2-ilo, 1-(fenmet)-et-1-ilo, 1-(fenmetil)-1-(metil)-et-1-ilo o 1-(fenmetil)-1-(metil)-prop-1-ilo; preferiblemente bencilo o 2-fenetilo.

15 Para los propósitos de la presente invención, alqueno abarca grupos alqueno ramificados y de cadena recta los cuales, dependiendo de la longitud de la cadena, pueden portar uno o más dobles enlaces (por ejemplo 1, 2, 3, 4 o más de 4). Se da preferencia a grupos alqueno C₂ - C₁₈, más preferiblemente grupos alqueno C₂ - C₁₂. "Alqueno" también abarca grupos alqueno sustituidos que pueden portar, por ejemplo, 1, 2, 3, 4, 5 o más de 5 sustituyentes. Los ejemplos de sustituyentes adecuados incluyen cicloalquilo, heterocicloalquilo, arilo, heteroarilo, halógeno, hidroxilo, mercapto, COOH, carboxilato, SO₃H, sulfonato, NE³E⁴, nitro y ciano, donde E³ y E⁴ son, independientemente uno del otro, hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, heterocicloalquilo, arilo o hetarilo.

25 Ejemplos de alqueno son etenilo, 1-propenilo, 2-propenilo, 1-butenilo, 2-butenilo, 3-butenilo, 1-pentenilo, 2-pentenilo, 3-pentenilo, 4-pentenilo, 1-hexenilo, 2-hexenilo, 3-hexenilo, 4-hexenilo, 5-hexenilo, Penta-1,3-dien-1-ilo, hexa-1,4-dien-1-ilo, hexa-1,4-dien-3-ilo, hexa-1,4-dien-6-ilo, hexa-1,5-dien-1-ilo, hexa-1,5-dien-3-ilo, hexa-1,5-dien-4-ilo, hepta-1,4-dien-1-ilo, hepta-1,4-dien-3-ilo, hepta-1,4-dien-6-ilo, hepta-1,4-dien-7-ilo, hepta-1,5-dien-1-ilo, hepta-1,5-dien-3-ilo, hepta-1,5-dien-4-ilo, hepta-1,5-dien-7-ilo, hepta-1,6-dien-1-ilo, hepta-1,6-dien-3-ilo, hepta-1,6-dien-4-ilo, hepta-1,6-dien-5-ilo, hepta-1,6-dien-2-ilo, octa-1,4-dien-1-ilo, octa-1,4-dien-2-ilo, octa-1,4-dien-3-ilo, octa-1,4-dien-6-ilo, octa-1,4-dien-7-ilo, octa-1,5-dien-1-ilo, octa-1,5-dien-3-ilo, octa-1,5-dien-4-ilo, octa-1,5-dien-7-ilo, octa-1,6-dien-1-ilo, octa-1,6-dien-3-ilo, octa-1,6-dien-4-ilo, octa-1,6-dien-5-ilo, octa-1,6-dien-2-ilo, deca-1,4-dienilo, deca-1,5-dienilo, deca-1,6-dienilo, deca-1,7-dienilo, deca-1,8-dienilo, deca-2,5-dienilo, deca-2,6-dienilo, deca-2,7-dienilo, deca-2,8-dienilo, etc. Las observaciones anteriores aplican en forma análoga a alquenilo, alqueniltio, etc.

35 Para los propósitos de la presente invención, el término "cicloalquilo" abarca tanto grupos cicloalquilo sustituidos como no sustituidos, preferiblemente grupos cicloalquilo C₃ - C₈ como ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo o ciclooctilo, en particular cicloalquilo C₅ - C₈. Los grupos cicloalquilo sustituidos pueden portar, por ejemplo, 1, 2, 3, 4, 5 o más de 5 sustituyentes que se seleccionan preferiblemente independientemente de alquilo y sustituyentes como se definió anteriormente para "alquilo". Los grupos cicloalquilo sustituidos portan preferiblemente uno o más, por ejemplo 1, 2, 3, 4 ó 5, grupos alquilo C₁ - C₆.

40 Los ejemplos de grupos cicloalquilo preferidos son ciclopentilo, 2- y 3-metilciclopentilo, 2- y 3-etilciclopentilo, ciclohexilo, 2-, 3- y 4-metilciclohexilo, 2-, 3- y 4-etilciclohexilo, 3- y 4-propilciclohexilo, 3- y 4-isopropilciclohexilo, 3- y 4-butilciclohexilo, 3- y 4-sec.-butilciclohexilo, 3- y 4-tert.-butilciclohexilo, cicloheptilo, 2-, 3- y 4-metilcicloheptilo, 2-, 3- y 4-etilcicloheptilo, 3- y 4-propilcicloheptilo, 3- y 4-isopropilcicloheptilo, 3- y 4-butilcicloheptilo, 3- y 4-sec.-butilcicloheptilo, 3- y 4-tert.-butilcicloheptilo, ciclooctilo, 2-, 3-, 4- y 5-metilciclooctilo, 2-, 3-, 4- y 5-etilciclooctilo, 3-, 4- y 5-propilciclooctilo.

45 Para los propósitos de la presente invención, el término "arilo" abarca radicales hidrocarbonados aromáticos monocíclicos o policíclicos que pueden ser sustituidos o no sustituidos. Arilo es preferiblemente fenilo, naftilo, indenilo, fluorenilo, antraceno, fenantreno, naftaceno, criseno, pirenilo sustituido o no sustituido, etc., y en particular fenilo o naftilo. Arilo, cuando está sustituido, puede portar - dependiendo del número y del tamaño de los sistemas anulares - uno o más (por ejemplo 1, 2, 3, 4, 5 o más de 5) sustituyentes que son preferiblemente seleccionados independientemente uno del otro de entre alquilo, alcoxi, cicloalquilo, heterocicloalquilo, arilo, hetarilo, halógeno, hidroxilo, mercapto, COOH, carboxilato, SO₃H, sulfonato, NE⁵E⁶, nitro y ciano, donde E⁵ y E⁶ son, independientemente uno del otro, hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, heterocicloalquilo, arilo o hetarilo. Arilo es en particular fenilo el cual, cuando está sustituido, generalmente puede portar 1, 2, 3, 4 ó 5, preferiblemente 1, 2 ó 3, sustituyentes.

55 Arilo, que puede ser sustituido o no sustituido, es preferiblemente 2-, 3- y 4-metilfenilo, 2,4-, 2,5-, 3,5- y 2,6-dimetilfenilo, 2,4,6-trimetilfenilo, 2-, 3- y 4-etilfenilo, 2,4-, 2,5-, 3,5- y 2,6-dietilfenilo, 2,4,6-trietilfenilo, 2-, 3- y 4-propilfenilo, 2,4-, 2,5-, 3,5- y 2,6-dipropilfenilo, 2,4,6-tripropilfenilo, 2-, 3- y 4-isopropilfenilo, 2,4-, 2,5-, 3,5- y 2,6-

- 5 diisopropilfenilo, 2,4,6-triisopropilfenilo, 2-, 3- y 4-butilfenilo, 2,4-, 2,5-, 3,5- y 2,6-dibutilfenilo, 2,4,6-tributilfenilo, 2-, 3- y 4-isobutilfenilo, 2,4-, 2,5-, 3,5- y 2,6-diisobutilfenilo, 2,4,6-triisobutilfenilo, 2-, 3- y 4-sec-butilfenilo, 2,4-, 2,5-, 3,5- y 2,6-di-sec-butilfenilo, 2,4,6-tri-sec-butilfenilo, 2-, 3- y 4-tert.-butilfenilo, 2,4-, 2,5-, 3,5- y 2,6-di-tert.-butilfenil y 2,4,6-tri-tert.-butilfenil; 2-, 3- y 4-metoxifenilo, 2,4-, 2,5-, 3,5- y 2,6-dimetoxifenilo, 2,4,6-trimetoxifenilo, 2-, 3- y 4-etoxifenilo, 2,4-, 2,5-, 3,5- y 2,6-dietoxifenilo, 2,4,6-trietoxifenilo, 2-, 3- y 4-propoxifenilo, 2,4-, 2,5-, 3,5- y 2,6-dipropoxifenilo, 2-, 3- y 4-isopropoxifenilo, 2,4-, 2,5-, 3,5- y 2,6-diisopropoxifenil y 2-, 3- y 4-butoxifenil; 2-, 3- y 4-cianofenil.

Halógeno es flúor, cloro, bromo o yodo.

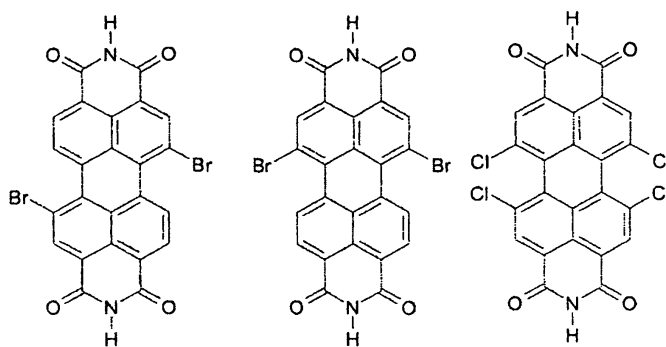
De acuerdo con una modalidad preferida se emplea un compuesto de fórmula I, donde 1, 2, 3 ó 4 de los residuos R¹, R², R³ y R⁴ son cloro.

- 10 De acuerdo con una modalidad preferida adicional se emplea un compuesto de fórmula I, donde R¹, R², R³ y R⁴ son cloro.

De acuerdo con una modalidad preferida adicional se emplea un compuesto de fórmula I, 1, 2, 3 o 4 de los residuos R¹, R², R³ y R⁴ son bromo.

De acuerdo con una modalidad preferida adicional se emplea un compuesto de fórmula I, R¹, R², R³ y R⁴ son bromo.

- 15 Se prefieren especialmente los compuestos de las fórmulas:



Etapa a)

- 20 La Etapa a) del método para producir un OFET comprende proveer un sustrato con al menos un sitio preformado para un transistor localizado sobre el sustrato. (Se entenderá que cuando se dice que un elemento tal como una capa, región o sustrato está "sobre" otro elemento, puede estar directamente sobre el otro elemento o elementos intervinientes que pueden estar presentes también). En una modalidad especial el sustrato contiene un patrón de transistores orgánicos de efecto de campo, comprendiendo cada transistor:

- un semiconductor orgánico (S) localizado sobre el sustrato;
- 25 - una estructura de compuerta posicionada para controlar la conductividad de una porción de canal de los cristalitas; y
- una fuente conductora y electrodos de drenaje localizados en extremos opuestos de la porción del canal.

En una modalidad especial adicional un sustrato contiene un patrón de transistores orgánicos de efecto de campo, cada transistor que contiene al menos un compuesto semiconductor orgánico (S) de la fórmula I localizado sobre el sustrato forma o hace parte de un circuito integrado.

- 30 Cualquier material adecuado para la producción de dispositivos semiconductores puede ser utilizado como el sustrato. Los sustratos adecuados incluyen, por ejemplo, metales (preferiblemente metales de los grupos 8, 9, 10 ó 11 de la tabla periódica, por ejemplo Au, Ag, Cu), materiales oxidantes (como vidrio, cuarzo, cerámicos, SiO₂), semiconductores (por ejemplo Si dopado, Ge dopado), aleaciones metálicas (por ejemplo a base de Au, Ag, Cu, etc.), aleaciones semiconductoras, polímeros (por ejemplo cloruro de polivinilo, poliolefinas, como polietileno y polipropileno, poliésteres, fluoropolímeros, poliamidas, poliuretanos, polialquil(met)acrilatos, poliestireno y mezclas y compuestos de los mismos), sólidos inorgánicos (por ejemplo cloruro de amonio), y combinaciones de los mismos.
- 35

El sustrato puede ser un sustrato sólido flexible o rígido con una geometría plana o curvada, dependiendo de los requerimientos de la aplicación deseada.

5 Un sustrato típico para dispositivos semiconductores incluye una matriz (por ejemplo una matriz de cuarzo o polimérica) y, opcionalmente, una capa superior dieléctrica (por ejemplo SiO₂). El sustrato también incluye generalmente electrodos, tal como los electrodos fuente y de drenaje de los OFET, que están usualmente localizados sobre el sustrato (por ejemplo depositados sobre la superficie no conductora de la capa superior dieléctrica). El sustrato también incluye electrodos de compuerta conductores de los OFET que están típicamente localizados por debajo de la capa superior dieléctrica (es decir, el dieléctrico de la compuerta). De acuerdo con una modalidad especial, los electrodos fuente y de drenaje se depositan parcialmente sobre el semiconductor orgánico en vez de únicamente sobre el sustrato. Desde luego, el sustrato puede contener componentes adicionales que son usualmente empleados en dispositivos semiconductores o IC, tal como aislantes, estructuras resistivas, estructuras capacitivas, pistas metálicas, etc.

Etapa b)

15 La aplicación de compuestos semiconductores de tipo n (S) se puede llevar a cabo por medio de métodos conocidos utilizando técnicas litográficas. Son adecuadas la impresión offset, impresión flexográfica, grabado al aguafuerte, impresión por chorro de tinta, electrofotografía, transporte/deposición físico de vapor (PVT/PVD), deposición química en fase de vapor, transferencia láser, deposición por goteo, etc.

20 Una modalidad especial para la aplicación del compuesto orgánico semiconductor a áreas específicas del sustrato hace uso de una fuerza impulsora que provoca que los átomos se acomoden en la forma deseada (técnica de automontaje). Se conocen diferentes métodos para el automontaje de microobjetos sobre sustratos. Una primera técnica adecuada es el automontaje fluido, en donde a los compuestos semiconductores (S) se les da forma (por ejemplo forma de cristales) para que coincidan los sitios del receptor o "agujeros" que han sido grabados en el sustrato. Los compuestos (S), que están suspendidos en un portador líquido que es dispensado sobre el sustrato, caen hacia los sitios del receptor y, con la ayuda del flujo de fluido y/o vibración acústica, auto-orientación dentro de los agujeros por gravedad y/o fuerza capilar. Una técnica adecuada adicional de automontaje hace uso de superficies estampadas. Para obtener modificaciones químicas se puede estampar la superficie del sustrato en regiones de enlazamiento y/o de no enlazamiento (por ejemplo regiones hidrófobas/hidrofílicas), por ejemplo utilizando impresión por microcontacto. Una técnica de automontaje adecuada adicional hace uso de cargas estampadas. De acuerdo con este método, se estampa la superficie del sustrato en regiones con cargas positivas y/o negativas. Los compuestos orgánicos semiconductores (S) se pueden estampar en regiones seleccionadas a través de interacciones electrostáticas. Una técnica adecuada adicional de automontaje hace uso de topografía estampada. De acuerdo con este método, se elimina la humedad de una dispersión de compuestos orgánicos semiconductores sobre un sustrato que ha sido estampado con un arreglo de plantillas (tales como agujeros cilíndricos). Cuando se permite que la dispersión pierda humedad lentamente, la fuerza capilar conduce a un montaje de las partículas semiconductoras en las plantillas. Una técnica adicional adecuada de automontaje hace uso de la estampación de objetos a través de los campos eléctricos o magnéticos aplicados. Se fabrican previamente los contactos eléctricos o magnéticos. Por medio de la adición de un campo magnético o eléctrico externo, se pueden alinear los compuestos orgánicos semiconductores (S) o colocarlos en ciertas regiones de los sustratos.

40 Una modalidad preferida de la etapa b) del método de acuerdo con la invención comprende:

- depositar sobre áreas de la superficie del sustrato donde se localizan una estructura de compuerta, un electrodo fuente y un electrodo de drenaje, al menos un compuesto (C1) capaz de enlazarse a la superficie del sustrato y de enlazar al menos un compuesto orgánico semiconductor (S) de la fórmula I, y

45 - aplicar al menos un compuesto orgánico semiconductor (S) a la superficie del sustrato para permitir que al menos una porción del compuesto aplicado se enlace a las áreas de la superficie del sustrato modificado con (C1).

Las áreas libres de la superficie del sustrato obtenidas después de deposición de (C1) pueden ser dejadas sin modificación o ser recubiertas, por ejemplo con al menos un compuesto (C2) capaz de enlazarse a la superficie del sustrato y evitar el enlazamiento de al menos un compuesto orgánico semiconductor (S) de la fórmula I.

Una modalidad preferida adicional de la etapa b) del método de acuerdo con la invención comprende:

50 - depositar sobre áreas de la superficie del sustrato donde no se localiza una estructura de compuerta, un electrodo fuente y un electrodo de drenaje, al menos un compuesto (C2) capaz de enlazarse a la superficie del sustrato y evitar el enlazamiento de al menos un compuesto orgánico semiconductor (S) de la fórmula I, y

- aplicar al menos un compuesto orgánico semiconductor (S) a la superficie del sustrato para permitir que al menos una porción del compuesto aplicado se enlace a las áreas de la superficie del sustrato no modificado con (C2).

Las áreas libres de la superficie del sustrato obtenidas después de deposición de (C2) pueden ser dejadas sin modificación o ser recubiertas, por ejemplo con al menos un compuesto (C1) capaz de enlazarse a la superficie del sustrato y de enlazar al menos un compuesto orgánico semiconductor (S) de la fórmula I.

Para los propósitos de la presente solicitud, el término "enlazamiento" se entiende en un sentido amplio. Éste cubre cada tipo de interacción de enlazamiento entre un compuesto (C1) y/o un compuesto (C2) y la superficie del sustrato y cada tipo de interacción de enlazamiento entre un compuesto (C1) y un compuesto orgánico semiconductor (S), respectivamente. Los tipos de interacción de enlazamiento incluyen la formación de enlaces químicos (enlaces covalentes), enlaces iónicos, interacciones de coordinación, interacciones de Van der Waals (por ejemplo interacciones dipolo - dipolo), etc. y combinaciones de los mismos. En una modalidad preferida, las interacciones de enlazamiento entre el compuesto (C1) y el compuesto orgánico semiconductor (S) es una interacción no covalente.

Los compuestos adecuados (C2) son compuestos con una afinidad menor con el compuesto orgánico semiconductor (S) que el sustrato no tratado o, si está presente, (C1). Si un sustrato está recubierto únicamente con al menos un compuesto (C2), es crítico de la fuerza de la interacción de enlazamiento de (C2) y el sustrato con el compuesto orgánico semiconductor (S) difiera en un grado suficiente de tal manera que el compuesto orgánico semiconductor (S) se deposite esencialmente sobre áreas del sustrato no estampadas con (C2). Si un sustrato es recubierto con al menos un compuesto (C1) y al menos un compuesto (C2), es crítico que la fuerza de la interacción de enlazamiento de (C1) y (C2) con el compuesto orgánico semiconductor (S) difiera en un grado suficiente de tal manera que el compuesto orgánico semiconductor (S) se deposite esencialmente sobre áreas del sustrato estampadas con (C1). En una modalidad preferida la interacción entre (C2) y el compuesto orgánico semiconductor (S) es una interacción repulsiva. Para el propósito de la presente solicitud, el término "interacción repulsiva" se entiende en un sentido amplio y cubre cada tipo de interacción que evite la deposición del compuesto cristalino sobre áreas del sustrato estampado con el compuesto (C2).

En una primera modalidad preferida, el compuesto (C1) se enlaza a la superficie del sustrato y/o al compuesto orgánico semiconductor (S) de la fórmula I a través de interacciones covalentes. De acuerdo con esta modalidad, el compuesto (C1) contiene al menos un grupo funcional, capaz de reaccionar con un grupo funcional complementario del sustrato y/o del compuesto orgánico semiconductor (S).

En una segunda modalidad preferida el compuesto (C1) está enlazado a la superficie del sustrato y/o al compuesto orgánico semiconductor (S) de la fórmula I a través de interacciones iónicas. De acuerdo con esta modalidad, el compuesto (C1) contiene al menos un grupo funcional capaz de interacción iónica con la superficie del sustrato y/o un compuesto (S).

En una tercera modalidad preferida el compuesto (C1) está enlazado a la superficie del sustrato y/o al compuesto orgánico semiconductor (S) a través de interacciones dipolo, por ejemplo fuerzas de Van der Waals.

La interacción entre (C1) y el sustrato y/o entre (C1) y el compuesto orgánico semiconductor (S) de la fórmula I es preferiblemente una interacción hidrofílica - hidrofílica atractiva o una interacción hidrófoba - hidrófoba atractiva. La interacción hidrofílica - hidrofílica y la interacción hidrófoba - hidrófoba pueden incluir, entre otras cosas, la formación de pares iónicos o enlaces de hidrógeno y pueden involucrar fuerzas adicionales de van der Waals. La hidrofiliidad o la hidrofobicidad se determinan por medio de afinidad con el agua. Los compuestos predominantemente hidrofílicos o superficies de material tienen un alto nivel de interacción con agua y generalmente con otros compuestos hidrofílicos o superficies de material, mientras que compuestos predominantemente hidrófobos o materiales no se humedecen o se humedecen solo ligeramente por el agua y líquidos acuosos. Una medición adecuada para evaluar las propiedades hidrofílicas/hidrófobas de la superficie de un sustrato es la medición del ángulo de contacto del agua sobre la superficie respectiva. De acuerdo con la definición general, una "superficie hidrófoba" es una superficie sobre la cual el ángulo de contacto del agua es $> 90^\circ$. Una "superficie hidrofílica" es una superficie sobre la cual el ángulo de contacto con el agua es $< 90^\circ$. Los compuestos o las superficies de material modificadas con grupos hidrofílicos tienen un ángulo de contacto menor que el compuesto o los materiales no modificados. Los compuestos o las superficies de material modificadas con grupos hidrófobos tienen un ángulo de contacto mayor que los compuestos o materiales no modificados.

Los grupos hidrofílicos adecuados para los compuestos (C1) (así como (C2) y/o (S)) son aquellos seleccionados de los grupos hidrofílicos ionogénicos, iónicos, y no iónicos. Los grupos iónicos o ionogénicos son preferiblemente grupos de ácido carboxílico, grupos de ácido sulfónico, grupos que contienen nitrógeno (aminas), grupos carboxilato, grupos sulfonato, y/o grupos que contienen nitrógeno protonado o cuaternizado. Los grupos hidrofílicos no iónicos adecuados son por ejemplo grupos de óxido de polialquileno. Los grupos hidrófobos adecuados para los compuestos (C1) (así como (C2) y/o (S)) son aquellos seleccionados de los grupos hidrocarbonados anteriormente

mencionados. Estos son preferiblemente radicales alquilo, alqueno, cicloalquilo, o arilo, que pueden ser opcionalmente sustituidos, por ejemplo por 1, 2, 3, 4, 5 o más de 5 átomos de flúor.

5 Con el propósito de modificar la superficie del sustrato con una plétera de grupos funcionales, y se activada con ácidos o bases. Además, la superficie del sustrato puede ser activada por oxidación, irradiación con haces de electrones o por medio de tratamiento con plasma. Además, las sustancias que contienen grupos funcionales puede ser aplicadas a la superficie del sustrato a través de deposición química en fase de vapor (CVD).

Los grupos funcionales adecuados para interacción con el sustrato incluyen:

- silanos, ácidos fosfónicos, ácidos carboxílicos, y ácidos hidroxámicos:

10 Los compuestos adecuados (C1) que incluyen un grupo silano son alquiltriclorosilanos, tales como n-(octadecil)triclorosilano (OTS); compuestos con grupos trialcoxisilano, por ejemplo trialcoxiaminoalquilsilanos como trietoxiaminopropilsilano y N[(3-trietoxisilil)-propil]-etilen-diamina; trialcoxialquil-3-glicidiletersilanes tal como trietoxipropil-3-glicidiletersilano; trialcoxialilsilanos tal como aliltrimetoxisilano; trialcoxi(isocianatoalquil)silanos; trialcoxisilil(met)acriloxialcanos y trialcoxisilil(met)acrilamidoalcanos, tal como 1-trietoxisilil-3-acriloxipropano. (Estos grupos son preferiblemente empleados para enlazarse con superficies de óxido metálico tales como dióxido de silicio, óxido de aluminio, óxido de zinc indio, óxido de estaño indio y óxido de níquel).

- grupos funcionales que contienen aminas, fosfinas y azufre, especialmente tioles:

(Estos grupos se emplean preferiblemente para enlazarse con sustratos metálicos tales como oro, plata, paladio, platino y cobre y con superficies semiconductoras tales como arseniuro de silicio y de galio).

20 En una modalidad preferida, el compuesto (C1) se selecciona de alquiltioles C₈ - C₃₀ y en particular hexadecano tiol. En una modalidad preferida adicional el compuesto (C1) se selecciona de ácidos mercaptocarboxílicos, ácidos mercaptosulfónicos y las sales de metal alcalino o de amonio de los mismos. Ejemplos de estos compuestos son el ácido mercaptoacético, el ácido 3-mercaptopropiónico, el ácido mercaptosuccínico, el ácido 3-mercapto-1-propanosulfónico y las sales de metal alcalino o de amonio de los mismos, por ejemplo las sales de sodio o de potasio. En una modalidad preferida adicional el compuesto (C1) se selecciona de alquiltriclorosilanos, y es en particular n-(octadecil)triclorosilano (OTS).

25 Adicionalmente o como una alternativa a la deposición de dicho compuesto (C1) sobre el sustrato, se puede poner en contacto el sustrato con al menos un compuesto (C2) capaz de enlazarse con la superficie del sustrato así como de interacción con el compuesto orgánico semiconductor (S) para evitar la deposición de (S) sobre áreas del sustrato no estampadas con el compuesto (C1). De acuerdo con una modalidad adecuada, se seleccionan los compuestos (C2) a partir de los compuestos con una interacción hidrofílica-hidrófoba con (S).

30 De acuerdo con una modalidad preferida, se emplea el compuesto orgánico semiconductor (S) de la fórmula I en la forma de cristales, más preferiblemente en la forma de cristalitas. Para el propósito de la invención, el término "cristalito" se refiere a cristales individuales pequeños con una dimensión máxima de 5 milímetros. Los ejemplos de cristalitas tienen dimensiones máximas de 1 mm o menos y preferiblemente tienen dimensiones más pequeñas (frecuentemente menores a 500 µm, en particular menores a 200 µm, por ejemplo en el rango del 0,01 a 150 µm, preferiblemente en el rango de 0,05 a 100 µm), de tal manera que tales cristalitas puedan formar patrones finos sobre el sustrato. Aquí, un cristalito individual tiene un dominio cristalino único, pero los dominios pueden incluir una o más grietas, siempre y cuando las grietas no separen al cristalito en más de un dominio cristalino. Los tamaños de partícula establecidos y las propiedades cristalográficas de los cristalitas se pueden determinar por medio de análisis directo de rayos X. Durante la preparación de dispositivos semiconductores preferiblemente se emplean condiciones apropiadas por ejemplo tratamiento del sustrato, temperatura, tasa de evaporación etc. para obtener películas que tengan alta cristalinidad y granos grandes.

Las partículas del compuesto semiconductor (S) pueden ser de forma regular o irregular. Por ejemplo, las partículas pueden estar presentes en forma esférica o virtualmente esférica o en forma de agujas.

45 Preferiblemente se emplea el semiconductor orgánico (S) en la forma de partículas con una relación longitud/ancho (L/W) de al menos 1,05, más preferiblemente de al menos 1,5, especialmente de al menos 3.

50 En un transistor orgánico de efecto de campo (OFET), un canal hecho de un cristal orgánico semiconductor único tendrá típicamente mayor movilidad que un canal hecho de un semiconductor orgánico policristalino. La alta movilidad es el resultado del hecho de que el canal de cristal único no tiene límites de grano. Los límites de grano disminuyen la conductividad y movilidad de los canales del OFET hechos de películas orgánicas semiconductoras policristalinas.

El cristal orgánico semiconductor en general y especialmente en cristalitas pueden ser obtenidos por sublimación de los compuestos de la fórmula I. Un método preferido hace uso de transporte/deposición físico de vapor (PVT/PVD) como se definen más detalladamente a continuación. R. A. Laudise et al describen métodos adecuados en "Physical vapor growth of organic semiconductors" Journal of Crystal Growth 187 (1998) páginas 449 - 454 y en "Physical vapor growth of centimeter-sized crystals of α -hexathiophene" Journal of Crystal Growth 182 (1997) páginas 416 - 427. Ambos artículos de Laudise et al se incorporan aquí en su totalidad como referencia. Los métodos descritos por Laudise et al incluyen pasar un gas inerte sobre un sustrato orgánico semiconductor que es mantenido a una temperatura suficientemente alta para que el semiconductor orgánico se evapore. Los métodos descritos por Laudise et al también incluyen enfriamiento del gas saturado con semiconductor orgánico para provocar que los cristalitas del semiconductor orgánico se condensen espontáneamente.

Los compuestos de la fórmula I con suficiente solubilidad en disolventes orgánicos pueden ser purificados por medio de recristalización o por medio de cromatografía en columna. Los solventes adecuados para cromatografía en columna son por ejemplo hidrocarburos halogenados, como cloruro de metileno. Los compuestos de la fórmula I con baja solubilidad en disolventes orgánicos pueden ser recristalizados a partir de ácido sulfúrico.

En una modalidad alternativa, la purificación de los compuestos de fórmula I se puede llevar a cabo por medio de sublimación. Se prefiere una sublimación fraccionada. Para sublimación fraccionada, la sublimación y/o la deposición del compuesto se efectúa por medio del uso de un gradiente de temperatura. Preferiblemente el compuesto de la fórmula I sublima por calentamiento en una corriente de gas portador. El gas portador fluye dentro de una cámara de separación. Una cámara de separación adecuada incluye diferentes zonas de separación operadas a diferentes temperaturas. Preferiblemente se emplea el así llamado horno de tres zonas. Un método adecuado adicional y aparato para sublimación fraccionada están descritos en la Patente de los Estados Unidos No. 4.036.594.

En una modalidad adicional, se somete un compuesto orgánico semiconductor de la fórmula I a purificación y/o cristalización por medio de transporte físico de vapor. El transporte físico de vapor (PVT) y la deposición física de vapor (PVD) son técnicas de vaporización/recubrimiento que involucran transferencia de material a nivel atómico. Los procesos PVD se realizan bajo condiciones de vacío e involucran las siguientes etapas:

- Evaporación

- Transporte

- Deposición

El proceso es similar a la deposición química en fase de vapor (CVD) excepto porque CVD es un proceso químico en donde se expone el sustrato a uno o más precursores volátiles, que reaccionan y/o se descomponen sobre la superficie del sustrato para producir el depósito deseado. Sorprendentemente se encontró que los compuestos de la fórmula I PUEDEN ser sometidos a una CVT esencialmente sin descomposición y/o la formación de subproductos indeseados. El material depositado se obtiene con alta pureza y en la forma de cristales con excelente pureza, homogeneidad y tamaño para uso como semiconductores tipo n. Un aspecto es el crecimiento del cristal por transporta físico en fase de vapor en donde se calienta un material fuente sólido por encima de su temperatura de vaporización y se permite que el vapor cristalice enfriando por debajo de la temperatura de cristalización del material. Se pueden recolectar los cristales obtenidos y después de eso aplicarlos a áreas específicas de un sustrato por medio de técnicas conocidas, como se menciona más arriba. Un aspecto adicional es un método para estampar la superficie de un sustrato con al menos un compuesto orgánico semiconductor de la fórmula I por medio de CVD. De acuerdo con este aspecto, se utiliza preferiblemente un sustrato con una superficie que tenga un patrón preseleccionado de sitios de disposición localizados sobre él. Los sitios de deposición pueden formarse a partir de cualquier material que permita deposición selectiva sobre la superficie del sustrato. Los compuestos adecuados son los compuestos C1 anteriormente mencionadas, que son capaces de enlazarse con la superficie del sustrato y de enlazarse al menos con un compuesto de la fórmula I.

Se describirá ahora la invención en forma detallada con base en la figura acompañante y los siguientes ejemplos.

EJEMPLOS

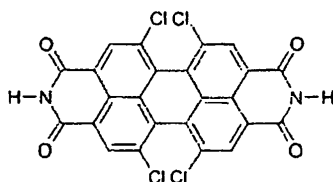
Ejemplos

Procedimiento general para purificación de compuestos orgánicos semiconductores por medio de transporte físico en fase de vapor:

En el aparato de acuerdo con la figura 1, se cultivaron cristales individuales de compuestos orgánicos semiconductores por medio de transporte físico horizontal en fase de vapor en una corriente de gas argón de alta pureza. El gradiente de temperatura era aproximadamente de 5°C/cm. Se calentó el material de partida a 510°C. Se utilizaron los cristales individuales obtenidos para la fabricación de los OFET.

5 **Ejemplo 1**

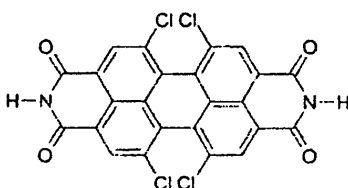
Uso de diimida del ácido 1,6,7,12-Tetracloroperilentetracarbónico



10 Se sintetizó el compuesto de acuerdo con procedimientos conocidos. Se produjeron cristales individuales de 1 mm por medio de deposición física de vapor en el aparato de acuerdo con la figura 1 por medio del procedimiento general. Se emplearon los cristales individuales obtenidos para construir un OFET sobre un sustrato que contiene una capa de SiO₂ de 300 nm como material dieléctrico. El transistor obtenido tenía una relación W/L de 7, una capacidad C de 10 nF/cm² y una movilidad de 0,014 cm²/Vs con una relación encendido/apagado de 58048.

Ejemplo 2

Uso de diimida 1,6,7,12-tetracloroperilentetracarboxilica



15 Se sintetizó el compuesto de acuerdo con procedimientos conocidos.

Se purificó el compuesto tres veces con un horno de tres zonas:

primer horno

T1 = 340° C, T2 = 290° C, T3 = 250° C nivel de vacío 2,7 x 10⁻⁶ torr,

20 iniciando con 0,24 g produciendo 0,15 g en el área T2 y produciendo 0,10 g en el área T3

segundo horno

T1= 320° C. T2 = 290° C, T3 = 250° C nivel de vacío 3,2 x 10⁻⁶ torr,

iniciando con 0,15 g produciendo 0,08 g en el área T2 y produciendo 0,05 g en el área T3

tercer horno

25 T1 = 300° C, T2 = 290° C, T3 = 250° C nivel de vacío 2 x 10⁻⁶ torr,

iniciando con 0,08 g produciendo 0,05 g en el área T2

Se evaporó el material en T2 puede purificación en el tercer horno sobre SiO₂ pretratado con octadeciltriclorosilano con una temperatura de sustrato 90° C. Se midió una movilidad de 0,08 cm²/Vs con una relación encendido/apagado de 9112.

Ejemplo 3

Se utilizó el material purificado del ejemplo 2 sobre un sustrato pretratado con OTS a 125° C. Se establecieron una movilidad de 0,11 cm²/Vs y una relación encendido/apagado de 4470000.

Ejemplo 4

5 Se utilizó el material purificado del ejemplo 2 sobre un sustrato pretratado con OTS a 150°C. Se establecieron una movilidad de 0,10 cm²/Vs y una relación encendido/apagado de 1810000.

Ejemplo 5

Se utilizó el material purificado del ejemplo 2 sobre un sustrato pretratado con OTS a 200°C. Se establecieron una movilidad de 0,11 cm²/Vs y una relación encendido/apagado de 4470000.

10 **Ejemplo 6**

Uso de diimida 1,6,7,12-tetracloroperilentetracarboxilica en inversores

Se purificaron diimida 1,6,7,12-tetracloroperilentetracarboxilica (TC-PTCDI) y pentaceno por medio de tres sublimaciones al vacío consecutivas utilizando un horno con tres zonas de temperatura (Lindberg/Blue Thermo Electron Corporation) bajo alto vacío (menos de 5 x 10⁻⁶ Torr). Se colocó el material de partida en la primera zona de temperatura. Se programaron las tres zonas de temperatura a 340° C, 270° C y 250° C para la diimida 1,6,7,12-tetracloroperilentetracarboxilica y 249° C, 160° C y 100° C para pentaceno, respectivamente. Se utilizó un sustrato de silicio n⁺⁺ altamente dopado como un electrodo común de compuerta. Se utilizó dióxido de silicio que creció térmicamente (300 nm, capacitancia C_i = 10 nF/cm²) como la capa dieléctrica. Se limpiaron los sustratos enjuagando con acetona seguido por alcohol isopropílico y luego se los trató con octadecil-trimetoxisilano (C₁₈H₃₇Si(OCH₃)₃.OTS). Se dejaron caer unas pocas gotas de OTS puro en la parte superior de un bloque de cuarzo precalentado (~100° C) dentro de un desecador al vacío. Se evacuó inmediatamente el desecador (~25 mmHg) y se trató el sustrato de SiO₂/Si con el OTS para producir una superficie hidrófoba. Finalmente, se hornearon luego los sustratos a 110°C durante 15 min, se lavó con isopropanol y se secó con una corriente de aire. Para la producción de transistores de tipo n de contacto superior se depositó o una capa de TC-PTCDI (espesor de 45 nm) en la parte superior de los sustratos a una presión menor a 2 x 10⁻⁶ torr con una tasa de deposición de 1,0 Å/s utilizando un sistema de deposición de película fina al vacío (Angstrom Engineering, Inc., Canadá). Se mantuvieron los sustratos aproximadamente a 150° C durante la deposición de la película fina. Se encontró que la temperatura elevada del sustrato conduce a un tamaño de grano mayor y por lo tanto una mayor movilidad del portador de carga. El área para la película tipo n es aproximadamente de 1 cm por 2 cm. Se cubrió el resto del área por medio de una máscara fina de vidrio durante la deposición de la película del semiconductor tipo p. Para la producción de transistores de tipo p de contacto superior, se depositó una capa de pentaceno (espesor de 45 nm) en la parte superior de los sustratos con una presión menor a 2 x 10⁻⁶ torr con una tasa de deposición de 1,0 Å/s mientras se cubren las películas finas de derivados de perileno que ya habían sido depositadas. Se mantuvieron los sustratos a 60°C durante la deposición de la película fina. Se utilizaron máscaras de sombra con diferentes longitudes de canal (L) y de ancho (W) para evaporación de oro (aproximadamente 40 nm) para elaborar tanto transistores de película fina con contacto superior de tipo p y de tipo n. Con el propósito de hacer coincidir la corriente de fuente/drenaje de ambos tipos de transistores para lograr condiciones de operación óptimas para los inversores, se utilizaron W/L de 10 (es decir, W/L = 2000 μm/200 μm) y 50 (es decir, W/L = 2500 μm/50 μm) para transistores tipo p y n, respectivamente. Para formar un inversor, se conectaron ambos electrodos de drenaje de cada uno de los transistores del tipo p y de tipo n utilizando un alambre de aluminio con ambos extremos unidos a los electrodos de oro con un metal blando tal como indio.

La estructura final del inversor se muestran en la Figura 2. Se elaboraron los OTFT con una relación W/L de 20 como referencias. Se midieron las características eléctricas de los dispositivos OTFT y de los inversores correspondientes utilizando un analizador de parámetros de semiconductores Keithley 4200-SCS en un ambiente de laboratorio. Se extrajeron los parámetros clave de dispositivos para transistores tales como la movilidad de los portadores de carga a partir de las características del voltaje de compuerta (V_g) de la corriente fuente - drenaje (I_d). Los parámetros para el inversor tales como ganancia, margen de ruido y oscilación del voltaje de salida fueron extraídos de las curvas de transferencia del voltaje de salida (V_{salida}) versus el voltaje de entrada (V_{entrada}). Las características típicas de corriente - voltaje del pentaceno y TC-PTCDI se muestran en las Figuras 3(a) y 3(b). Las nulidades extraídas para los TFT de pentaceno estaban alrededor de 0,5 cm²/Vs. la relación encendido/apagado era de 1,2 x 10⁵ y el voltaje de umbral era de - 8,7 V. Las movilidades tipo n, la relación encendido/apagado y el voltaje de umbral para TC-PTCDI eran de 0,10 cm²/Vs, 1,2 x 10⁵, 4,8 V. La excelente estabilidad al aire tanto de los materiales tipo n y tipo p permite que los TFT trabajen muy bien al aire. Como se muestra en la Figura 4, para V_{dd} = 40 V, la ganancia más alta para el inversor TC-PTCDI es aproximadamente de 12, el margen de ruido es de 4,5 V y la oscilación del voltaje de salida es aproximadamente de 33 V. Aquí se define la oscilación del voltaje de salida como la diferencia entre los valores máximo y mínimo del voltaje de salida. Los valores correspondientes son 9, 4 V,

y 27 V para $V_{dd} = 30$ V, y 11, 7.5 V, y 47 V para $V_{dd} = 50$ V. El voltaje de salida inicia desde valores cercanos al voltaje aplicado V_{dd} , y luego cae dramáticamente hasta valores muy bajos. La histéresis se muestra en la Figura 5. Se observó una histéresis menor y podrían existir diferentes causas para esto. Tanto las cargas móviles en el dieléctrico de la compuerta, el atrapamiento de carga en la interfaz dieléctrico/semiconductor, y/o el acoplamiento imperfecto entre los transistores de canal p y n podrían conducir a histéresis. No observamos ninguna histéresis para transistores de pentaceno mientras que los transistores de canal n que operan con un V_{ds} de 40 V y 50 V exhiben una histéresis muy pequeña pero observable, posiblemente debido al atrapamiento de carga en la interfaz semiconductor/aislante.

Procedimiento general para la fabricación de elementos semiconductores

10 I. Preparación de sustratos semiconductores por medio del uso de deposición física de vapor (PVD)

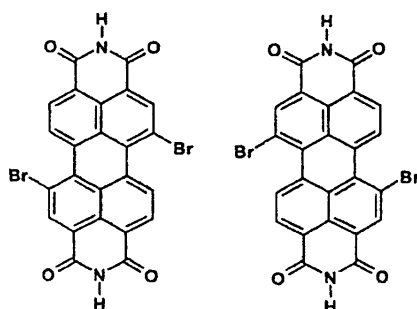
Se utilizaron obleas de silicio con dopaje n (2,5 x 2,5 cm, conductividad $< 0,004 \Omega^{-1} \text{ cm}$) con una capa de óxido crecido térmicamente como dieléctrico (capacidad por unidad de área $C_i = 10 \text{ nF/cm}^2$) como sustratos. Se limpiaron las superficies del sustrato por medio de lavado con acetona seguido por isopropanol. Luego se modificaron las superficies del sustrato por tratamiento con n-octadecil-trimetoxisilano (OTS, $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$). Para este propósito, se cargaron unas pocas gotas de OTS (disponible con Aldrich Chem. Co.) sobre la superficie del sustrato precalentado (aproximadamente 100°C). Se evacuó inmediatamente el desecador (25 mm Hg) y se dejaron los sustratos al vacío durante 5 horas. Finalmente, se hornearon los sustratos a 110°C durante 15 minutos, se lavó con isopropanol y se secó con una corriente de aire. Los compuestos de la fórmula I fueron depositados al vacío sobre las superficies del sustrato como películas finas que tienen un espesor de aproximadamente 40 nm. La tasa de deposición fue de $1,0 \text{ \AA/s}$ a 10^{-5} torr. Se fabricaron dispositivos de contacto superior por medio de deposición de una fuente de oro y electrodos de drenaje sobre las películas semiconductoras orgánicas a través de una máscara de sombra. La longitud del canal era de $2000 \mu\text{m}$ y el ancho del canal de $200 \mu\text{m}$. Se midieron las características eléctricas de los OFET por medio del uso de un analizador de parámetros del semiconductor Keithley 4200-SCS.

25 II. Preparación de sustratos semiconductores por medio del uso de recubrimiento por centrifugación - Top-Contact Bottom-Gate Devices

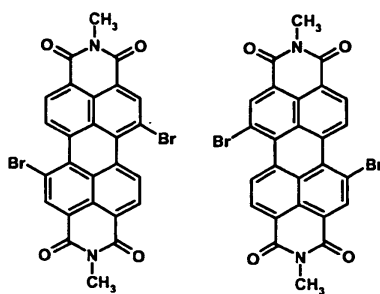
Se utilizaron obleas de silicio con dopaje n (2,5 x 2,5 cm, conductividad $< 0,004 \Omega^{-1} \text{ cm}$) con una capa de óxido crecido térmicamente como dieléctrico (capacidad por unidad de área $C_i = 10 \text{ nF/cm}^2$) como sustratos. Se limpiaron las superficies del sustrato por medio de lavado con acetona seguido por isopropanol. Luego se modificaron las superficies del sustrato por tratamiento con n-octadecil-trimetoxisilano (OTS, $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$) como se describió anteriormente para técnica de deposición física de vapor. Los compuestos de la fórmula I FUERON recubiertos por centrifugación (800 rpm, 30 s) sobre las obleas como películas delgadas. Se utilizaron diclorometano, triclorometano o tetrahidrofurano como disolventes. Se depositaron electrodos SD de contacto superior sobre las muestras recubiertas por centrifugación.

Ejemplo 7

35 La siguiente mezcla de isómeros



fue sintetizada de acuerdo con procedimientos conocidos y purificada por medio de sublimación al vacío en tres zonas utilizando un horno de tres zonas y se la procesó en OFETS utilizando deposición en fase de vapor de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente. Se utilizó el material purificado sobre un sustrato pretratado con OTS a 125°C . Se encontró una movilidad de $1,6 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$.



5 fue sintetizada de acuerdo con procedimientos conocidos y purificada por medio de sublimación al vacío de tres zonas utilizando un horno de tres zonas y procesada en OFETS utilizando deposición en fase de vapor de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente. Se utilizó el material purificado sobre un sustrato pretratado con OTS a 125°C. Se encontró una movilidad de $3,4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

Ejemplo 24

10 Se purificó el compuesto del ejemplo 7 por medio de sublimación al vacío de tres zonas utilizando un horno de tres zonas y procesó en OFETS utilizando deposición en fase de vapor de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente. Se produjeron cristales individuales por deposición física de vapor y se los procesó en los OFET de acuerdo con el ejemplo 11.

Se emplearon los cristales individuales obtenidos para construir un OFET sobre un sustrato que comprende una capa de SiO_2 de 300 nm como material dieléctrico. El transistor obtenido tenía una relación W/L de 9, una capacidad C_i de 10 nF/cm^2 y una movilidad de $9,4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ con una relación de encendido/apagado de 4509 y el voltaje de umbral V_{th} era de 19,4 V.

15 Los OTFT: movilidad = $2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

Ejemplo 25

20 Se purificó la mezcla cis/trans del ejemplo 9 por medio de sublimación al vacío de tres zonas utilizando un horno de tres zonas y procesó o dentro de OFETS utilizando deposición en fase de vapor de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente. Se utilizó el material purificado sobre un sustrato pretratado con OTS a 125°C. Se encontró una movilidad de $2,1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

Ejemplo 26

25 Se purificó la mezcla cis/trans del ejemplo 10 por medio de sublimación al vacío de tres zonas utilizando un horno de tres zonas y procesó o dentro de OFETS utilizando deposición en fase de vapor de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente.

Se utilizó el material purificado sobre un sustrato pretratado con OTS a 125°C. Se encontró una movilidad de $1,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

Se utilizó también el material purificado sobre un sustrato pretratado con OTS a 150° C. Se encontró una movilidad de $2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

30 Ejemplo 27

Se purificó el compuesto del ejemplo 7 por medio de sublimación al vacío de tres zonas utilizando un horno de tres zonas y procesó en OFETS utilizando deposición en fase de vapor de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente. Se utilizó el material purificado sobre un sustrato pretratado con OTS a 150° C. Se encontró una movilidad de $1,5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

35 Ejemplo 28

Se purificó el compuesto del ejemplo 6 por medio de sublimación al vacío de tres zonas utilizando un horno de tres zonas y procesó en OFETS utilizando deposición en fase de vapor de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente. Se utilizó el material purificado sobre un sustrato pretratado con OTS a 150° C. Se encontró una movilidad de $2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

5 Ejemplo 29

Se purificó el ácido 1,6,7,12-Tetracloroperileno-3,4:9,10-tetracarboxílico dianhídrido (TC-PTCDA) por medio de sublimación al vacío de tres zonas utilizando un horno de tres zonas y procesó en OFETS utilizando deposición en fase de vapor de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente.

10 Se utilizó el material purificado sobre un sustrato pretratado con OTS a 80°C. Se encontró una movilidad de $7,0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

Se utilizó el material purificado sobre un sustrato pretratado con OTS a 125°C. Se encontró una movilidad de $1,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

Ejemplo 30

15 Se purificó una mezcla de ácido 1,6 dibromo-3,4:9,10-perilenotetracarboxílico dianhídrido y ácido 1,7 dibromo-3,4:9,10-perilenotetracarboxílico dianhídrido (DBr-PTCDA) en una relación 15:85 por medio de sublimación al vacío de tres zonas utilizando un horno de tres zonas y procesó en OFETS utilizando deposición en fase de vapor de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente.

Se utilizó el material purificado sobre un sustrato pretratado con OTS a 125°C. Se encontró una movilidad de $7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

20 Ejemplo 31

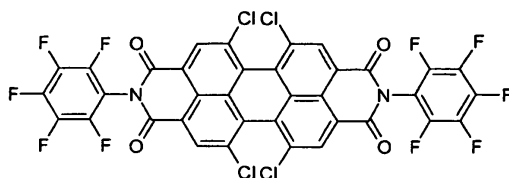
Se purificó el compuesto del ejemplo 2 ya sea por medio de cromatografía o por medio de cristalización. Se empleó el material obtenido para construir un OFET utilizando deposición en fase de vapor de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente.

25 El compuesto del ejemplo 2, purificado por cromatografía fue utilizado sobre un sustrato pretratado con OTS a 150° C. Se encontró una movilidad de $8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

El compuesto del ejemplo 2, purificado por cristalización fue utilizado sobre un sustrato pretratado con OTS a 150° C. Se encontró una movilidad de $1,8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

Ejemplo 32

Diimida N,N'-Bis(pentafluorofenil)-1,6,7,12-tetracloroperileno-3,4:9,10-tetracarboxílico



30

35 Se trató una mezcla de 230 mg (0,433 mmol) de ácido 1,6,7,12-tetracloroperileno-3,4:9,10-tetracarboxílico dianhídrido, 600 mg de pentafluoroanilina, 8 ml de N-metilpirrolidona (NMP) (destilada y seca), 200 ml de ácido acético y 50 mg de acetato de zinc (seco) en un baño de ultrasonido durante 10 min y luego calentada bajo atmósfera de argón sobre 150°C aproximadamente durante 10 h y adicionalmente 3 - 4 h sobre 170 °C. Se permitió que se enfriara la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente y se recogió la mezcla sólida en diclorometano y vertió sobre HCl 2 N. Se extrajo la mezcla de reacción con diclorometano varias veces, se secaron y concentraron las fases orgánicas combinadas. Se purificó el residuo por medio de cromatografía en columna utilizando diclorometano. Rendimiento: 200 mg (53%).

ES 2 370 857 T3

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 8.79 (s, 4H)

HR-MS (ESI (modo negativo, triclorometano): 892,84628 (M+Cl⁻), calculado: 892,84595 (C₃₆H₄Cl₅F₁₀N₂O₄);

electroquímica: (CH₂Cl₂, TBAHFP 0,1 M, versus Ferroceno):

$$E_{1/2}^{\text{rojo}} (\text{PBI/PBI}^{\cdot-}) = -0.69 \text{ V}$$

5

$$E_{1/2}^{\text{rojo}} (\text{PBI/PBI}^{2\cdot-}) = -0.89 \text{ V}$$

10 Se purificó diimida N,N'-Bis(pentafluorofenil)-1,6,7,12-tetracloroperileno-3,4:9,10-tetracarboxílica por medio de sublimación al vacío de tres zonas utilizando el horno de tres zonas (T1, T2, T3) (330°C, 260°C, 194°C), nivel de vacío: 1,1 x 10⁻⁵ torr. Se recolectó el material utilizado de la segunda zona de temperatura (T2) después de la tercera purificación.

Se procesó el compuesto en OFETS utilizando deposición en fase de vapor de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente. Se utilizó el compuesto sobre un sustrato pretratado con OTS a 125°C. Se encontró una movilidad de 0,012 cm²/Vs.

15 Se llevaron a cabo mediciones de estabilidad al aire sobre películas finas de diimida N,N'-bis(pentafluorofenil)-1,6,7,12-tetracloroperileno-3,4:9,10-tetracarboxílica (100 nm) depositadas en diferentes temperaturas del sustrato (temperatura ambiente, 90°C, y 125°C) sobre sustratos tratados con OTS. Se obtuvieron los siguientes resultados:

	Temperatura del sustrato durante la deposición de la película fina	Temperatura ambiente	90°C	120°C
Dentro de la caja de guantes	Movilidad (cm ² /Vs)	1,6 x 10 ⁻³	0,012	0,022
	Relación de encendido/apagado	41412	734515	1,08 x 10 ⁶
	V _{th} (V)	21,9	11,2	7,54
Fuera de la caja de guantes	Movilidad (cm ² /Vs)	1,5 x 10 ⁻³	0,009	0,021
	Relación de encendido/apagado	2517	1,17 x 10 ⁶	275346
	V _{th} (V)	27,3	23,5	38,6

20 Los dispositivos no mostraron una disminución significativa de los valores iniciales. Esto demuestra que la diimida N,N'-bis(pentafluorofenil)-1,6,7,12-tetracloroperileno-3,4:9,10-tetracarboxílica es un semiconductor de tipo n estable al aire con buenas propiedades de aplicación.

Se procesó también la diimida N,N'-Bis(pentafluorofenil)-1,6,7,12-tetracloroperileno-3,4:9,10-tetracarboxílica utilizando la técnica de recubrimiento centrífugo de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente. Se utilizó el compuesto sobre un sustrato pretratado con OTS. Se encontró una movilidad de 5,41 x 10⁻⁵ cm²/Vs.

REIVINDICACIONES

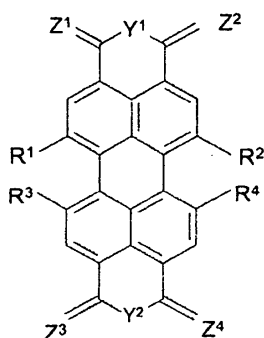
1. Un método para producir un transistor orgánico de efecto de campo, que comprende las etapas de:

a) proveer un sustrato que contiene una estructura de compuerta, un electrodo fuente y un electrodo de drenaje localizados sobre el sustrato, y

5 b) aplicar un compuesto semiconductor orgánico tipo n al área del sustrato donde la estructura de compuerta, el electrodo fuente y el electrodo de drenaje están localizados,

caracterizado porque

el compuesto orgánico semiconductor de tipo n se selecciona de los compuestos de la fórmula I



(I)

10 en donde

R¹, R², R³ and R⁴ son independientemente hidrógeno, cloro o bromo, con la condición de que al menos uno de estos radicales no sea hidrógeno.

Y¹ es NR^a, en donde R^a es hidrógeno,

Y² es NR^b, en donde R^b es hidrógeno,

15 Z¹, Z², Z³ y Z⁴ son O.

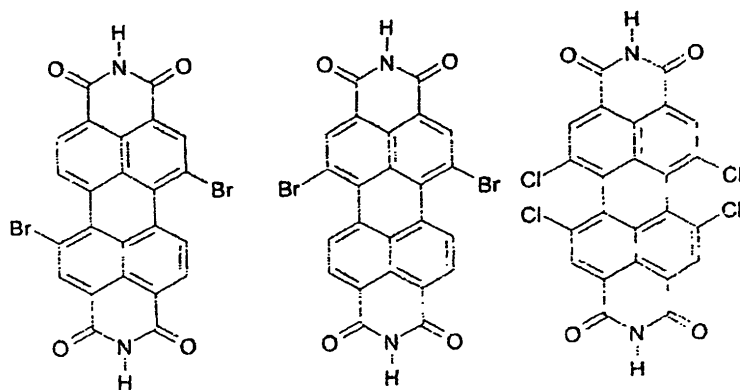
2. Un método como el reivindicado en la reivindicación 1, en donde 1, 2, 3, ó 4 de los residuos R¹, R², R³ y R⁴ son cloro.

3. Un método como el reivindicado en la reivindicación 1, en donde R¹, R², R³ y R⁴ son cloro.

20 4. Un método como el reivindicado en la reivindicación 1, en donde 1, 2, 3, ó 4 de los residuos R¹, R², R³ y R⁴ son bromo.

5. Un método como el reivindicado en la reivindicación 1, en donde R¹, R², R³ y R⁴ son bromo.

6. Un método como el reivindicado en la reivindicación 1, en donde el compuesto I se selecciona de entre los compuestos de las fórmulas:



7. Un método como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el compuesto orgánico semiconductor de la fórmula I se emplea en la forma de cristales.

- 5 8. Un método como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde se emplea un compuesto orgánico semiconductor de la fórmula I que resulta de la purificación por sublimación, transporte físico de vapor, recristalización a partir de disolventes orgánicos o de ácido sulfúrico o una combinación de dos o más de estos métodos.

FIG. 1

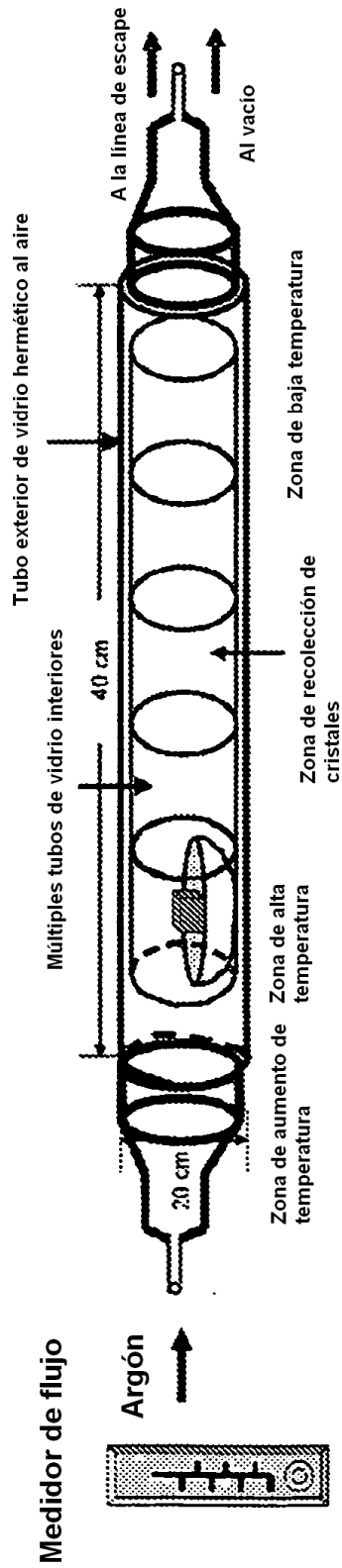
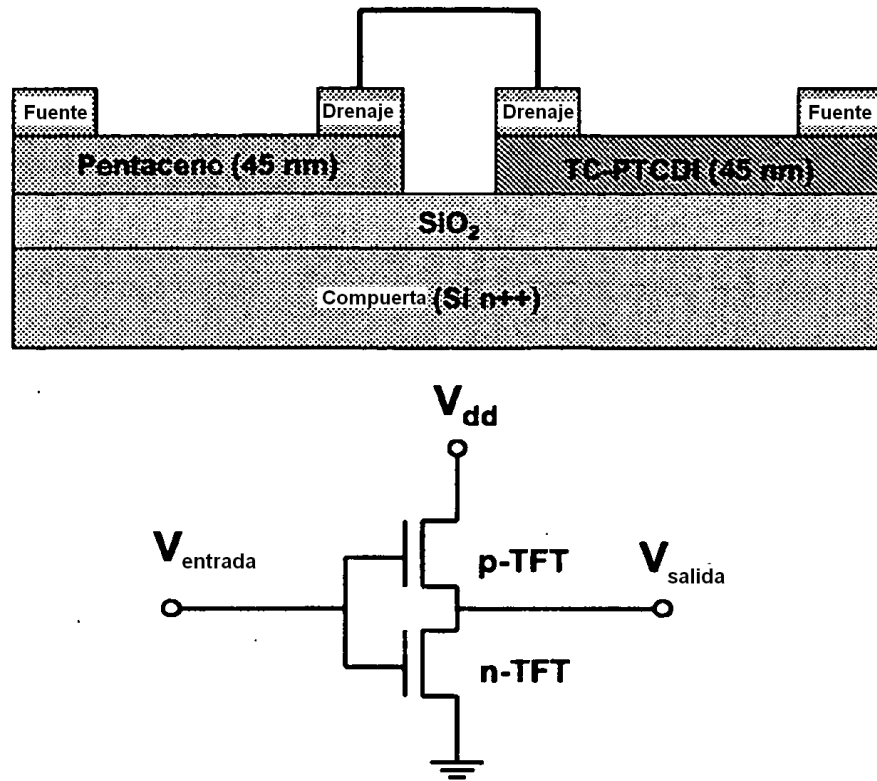


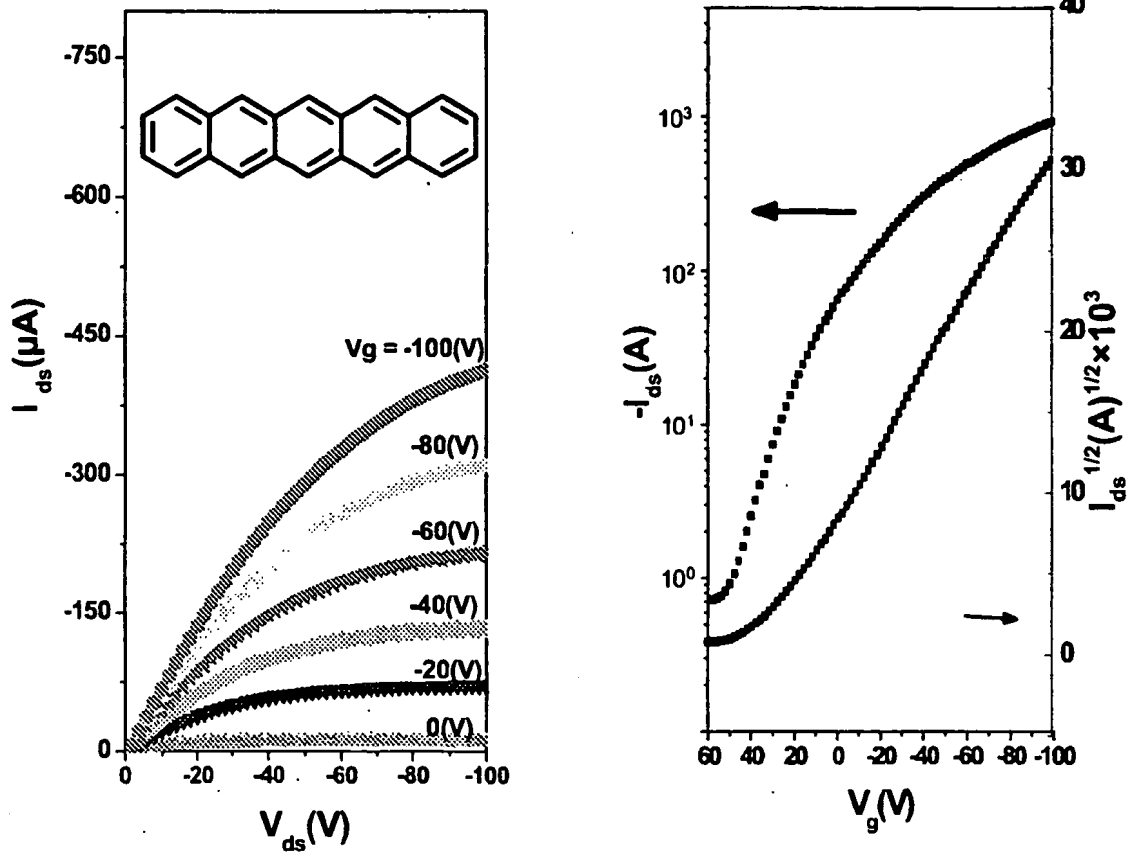
FIG. 2



TC-PTCDI: diimida 1,6,7,12-tetracloroperilentetracarboxílica

FIG.3

(a)



(b)

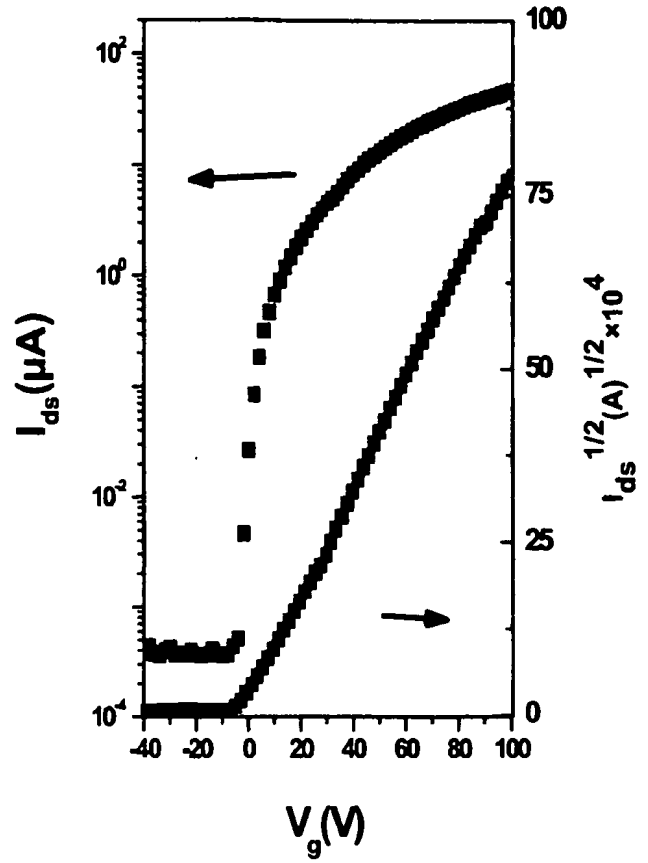
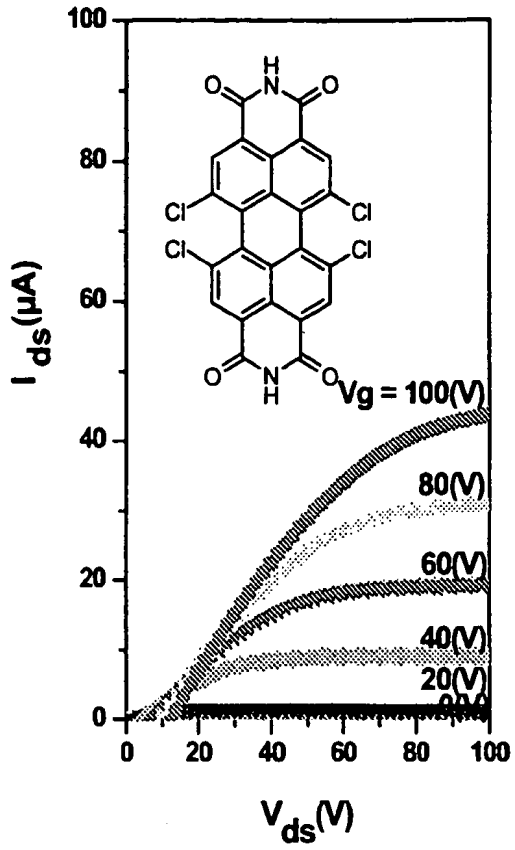


FIG. 4

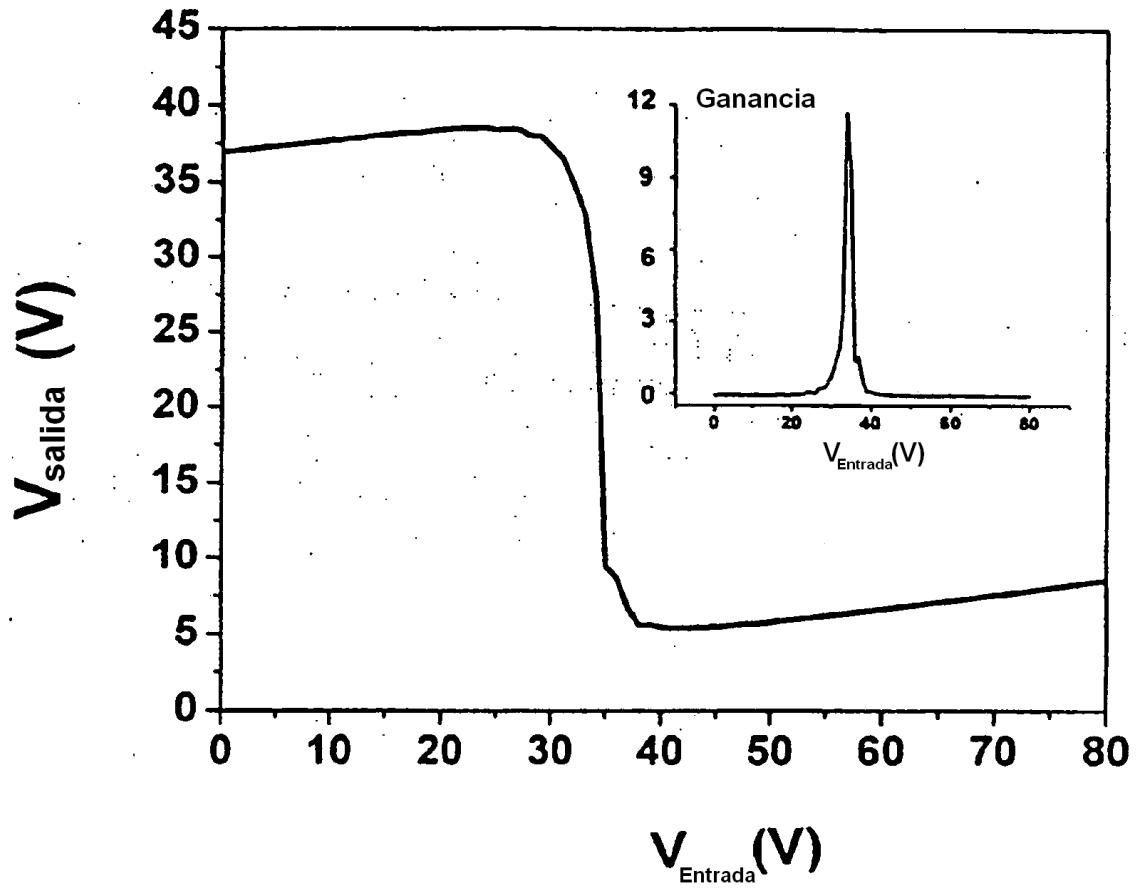
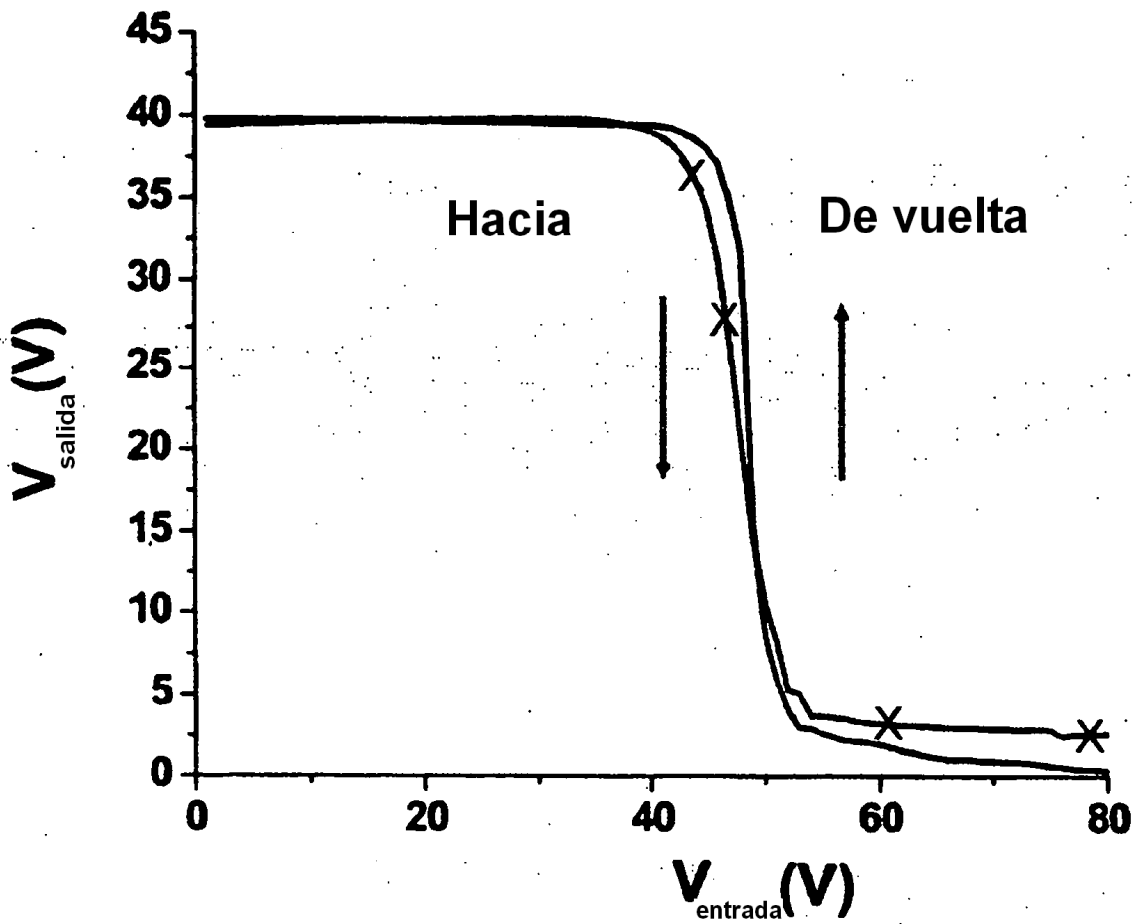


FIG. 5



la curva marcada con x representa la curva de histéresis hacia
 la curva no marcada representa la curva de histéresis de vuelta