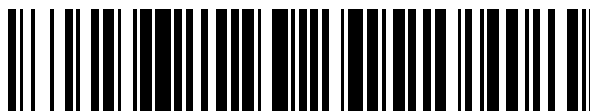


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 379 300**

51 Int. Cl.:

**C08J 7/04** (2006.01)

**C09D 127/12** (2006.01)

**H01L 51/05** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08305408 .0**

96 Fecha de presentación: **21.07.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2022816**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **11.02.2009**

54 Título: **Capa de acoplamiento sobre polímeros fluorados**

30 Prioridad:  
**01.08.2007 FR 0705621**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**24.04.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**24.04.2012**

73 Titular/es:  
**COMMISSARIAT A L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET  
AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES  
BÂTIMENT D "LE PONANT" 25, RUE LEBLANC  
75015 PARIS, FR**

72 Inventor/es:  
**Serbutoviez, Christophe;  
Benwadih, Mohamed y  
Verilhac, Jean-Marie**

74 Agente/Representante:  
**Isern Jara, Jorge**

ES 2 379 300 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**

Capa de acoplamiento sobre polímeros fluorados

**5 Campo de la invención**

La presente invención se refiere a dispositivos que integren capas de polímeros fluorados.

10 Se propone recubrir, por lo menos parcialmente, estas capas con ayuda de una capa adicional llamada de "acoplamiento", que permite el depósito fácil de capas posteriores.

Esta capa de acoplamiento es realizada con ayuda de polímeros que presentan, como mínimo, una función fluorada y, como mínimo, una función ácido o base.

**15 Estado anterior de la técnica**

El recurso a los polímeros fluorados (o fluoropolímeros) ha pasado a ser corriente en diversos campos técnicos.

20 De este modo, los fluoropolímeros son utilizados en la fabricación de componentes electrónicos, tales como transistores orgánicos, para el aislamiento eléctrico y en la fabricación de piezas mecánicas sometidas a condiciones extremas de utilización (de temperatura o por presencia de disolventes agresivos).

25 En el caso particular de la electrónica orgánica, los fluoropolímeros, y en especial el Cytop® (nombre comercial de poli perfluoro butenil vinil éter), presentan propiedades particularmente adaptadas para constituir el dieléctrico de rejilla de un transistor.

El documento US 2006/151781 describe un transistor orgánico de capa delgada que comprende una capa de polímero fluorado entre la capa que aísla la rejilla y la capa semiconductor orgánica.

30 El documento US 2005/104058 describe un dispositivo orgánico con efecto de campo que comprende una capa de polímero fluorado eventualmente recubierta por una capa con constante dieléctrica más elevada.

No obstante, la utilización de estos polímeros fluorados presenta los problemas siguientes, no se resueltos en la actualidad:

- 35
- es imposible depositar por vía húmeda otras capas sobre un fluoropolímero previamente depositado en forma de capa delgada cualquiera que sea el método de depósito utilizado ("spin coating" o diversos métodos de impresión);
  - 40 - es imposible adherir entre sí dos piezas de fluoropolímeros, o de adherir un material plástico sobre un fluoropolímero.

45 Esto hace, por lo tanto, muy difícil la fabricación de dispositivos complejos que comprenden diferentes elementos indispensables para su funcionamiento. Es, por ejemplo, el caso para un transistor completo, en el que la utilización del dieléctrico requiere etapas posteriores de fabricación.

Existe, por lo tanto, una necesidad evidente de desarrollar soluciones técnicas que permitan facilitar y mejorar los depósitos sobre capas a base de polímeros fluorados.

**50 Características de la invención**

La presente invención se basa en la demostración, por parte del solicitante, de que ciertos polímeros fluorados desarrollan aptitudes para adherirse a materiales, y especialmente a polímeros fluorados.

55 En lo esencial, estos polímeros fluorados específicos presentan propiedades adhesivas, son portadores, como mínimo de una función ácido o base.

60 Según un primer aspecto, la presente invención se refiere, por lo tanto, a un dispositivo, especialmente un transistor, que comprende una capa realizada en polímero fluorado, cuya parte, como mínimo superficial, está recubierta, como mínimo, por un polímero que presenta, como mínimo, una función fluorada y, como mínimo, una función ácido o base.

65 Según la invención, la composición que comprende, por lo menos, el polímero, que presenta, como mínimo, una función fluorada y, como mínimo, una función ácido o base, forma una capa de acoplamiento sobre el polímero fluorado. Esta capa de acoplamiento está recubierta por su parte, parcial o totalmente, por una u otras varias capas realizadas con ayuda de materiales de interés.

En otros términos, la invención se refiere a un dispositivo que comprende una capa realizada en polímero fluorado del que, por lo menos una parte de la superficie, está recubierta por una composición que comprende un polímero que presenta, como mínimo, una función fluorada y, como mínimo, una función ácido o base y que forma una capa de acoplamiento sobre dicho polímero fluorado, estando recubierta dicha capa de acoplamiento total o parcialmente por otra capa.

Por definición, el dispositivo está, por lo tanto, constituido en parte por un primer polímero fluorado. Esta parte es la que se llama "capa" en la medida en la que presenta superficies externas que están destinadas, en parte o en su totalidad, a ser recubiertas, como mínimo, por la capa de acoplamiento, según la invención.

Se comprende en este caso por polímero fluorado, un polímero o un copolímero, del que, como mínimo, uno de los monómeros que lo componen contiene, como mínimo, un átomo de flúor (F) por monómero. Este polímero puede ser reticulado o no reticulado.

Estos polímeros se escogen, por ejemplo, dentro de la relación siguiente:

- Teflon<sup>®</sup>: nombre comercial para el politetrafluoroetileno (PTFE) (comercializado por DuPont);
- Cytop<sup>®</sup>: nombre comercial para el poli perfluoro butenil vinil éter (comercializado por ASHAI GLASS);
- Halar<sup>®</sup> (comercializado por SOLVAY SOLEXIS);
- Hyflon<sup>®</sup> (comercializado por SOLVAY SOLEXIS);
- Parylene-F (comercializado, por ejemplo, por ALDRICH).

Se debe observar que se tratan de referencias bien conocidas por los técnicos en el sector de los polímeros, pero cuya fórmula química exacta no se encuentra siempre a disposición.

De esta relación, se escoge de manera ventajosa el Cytop<sup>®</sup>.

Se observará claramente, de la lectura de la siguiente descripción, que este primer polímero fluorado está desprovisto de función ácido o base.

El segundo polímero utilizado para la formación de la capa de acoplamiento, según la invención, es un polímero o un copolímero definido de la forma siguiente:

- por lo menos uno de los monómeros que lo componen contiene, por lo menos, un átomo de flúor (F) por monómero. Por esta razón, se trata, por lo tanto, de un segundo fluoropolímero;
- por lo menos uno de los monómeros que lo componen contiene una función ácido o base. Dentro del marco de la invención, las funciones ácido o base se definen según Brønsted o Lewis.

Son polímeros que responden a esta definición, por ejemplo:

- Nafion<sup>®</sup> (DUPONT);
- Hyfion Ion<sup>®</sup> (SOLVAY SOLEXIS)
- Flemion<sup>®</sup> (ASHAI GLASS).

También en este caso, se trata de referencias bien conocidas por el técnico en la materia en el sector de los polímeros, pero cuya fórmula química exacta no está disponible.

De manera privilegiada, la función ácida es aportada por una función carboxílica, fosfónica, sulfónica, sulfona o Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. La función básica puede ser una amina.

Según una forma de realización ventajosa, el monómero que presenta, como mínimo, una función fluorada, es de la misma naturaleza que el monómero presente en el polímero fluorado. Es, por ejemplo, el caso para el par Teflon<sup>®</sup> (primer fluoropolímero)/ Nafion<sup>®</sup> (segundo fluoropolímero) comprendiendo ambos, monómeros de tetrafluoroetileno.

De manera ventajosa, la función fluorada y la función ácido o base son soportadas por el mismo monómero. Es, por ejemplo, el caso del Nafion<sup>®</sup>, cuyos monómeros de tetrafluoroetileno incorporan grupos perfluorovinil éter terminados por grupos sulfónicos.

Se observa que un polímero de este tipo, portador, como mínimo, de una función fluorada y, como mínimo, una función ácida o base, presenta aptitudes para adherirse tanto a los polímeros fluorados, tales como Teflon<sup>®</sup> o Cytop<sup>®</sup> (o a materiales equivalentes), como a otros materiales, por ejemplo, adhesivos. El Teflon<sup>®</sup> recubierto de esta manera permite entonces la adherencia de una cinta conductora, de otra pieza de Teflon<sup>®</sup> o de otro material (por ejemplo, melaminado), etcétera.

La capa de acoplamiento formada de este modo, que presenta ventajosamente un grosor comprendido entre 20 nm

y 2  $\mu\text{m}$ , puede ser recubierta parcialmente o totalmente por una o varias otras capas realizadas con ayuda de materiales de interés. Se puede tratar de electrodos, materiales semiconductores, dieléctricos, capas de tinta o de adhesivo.

5 Se debe observar que para aplicaciones que se refieren a la electrónica, en particular, es deseable que los grupos ácido o base presentes en el polímero fluorado no se orienten bajo campo eléctrico. Para luchar contra este fenómeno, se recomienda asociar, en la composición que sirve para la formación de la capa de acoplamiento, compuestos de tipo molécula o polímero que establecen enlaces con los lugares de ácido o de base del polímero fluorado. Estos enlaces pueden ser del tipo de interacciones de energía reducida, por ejemplo, enlaces hidrogenados. De manera alternativa, una reacción ácido-base puede tener lugar en solución entre el polímero fluorado y el compuesto.

15 Por otra parte, es previsible mezclar el polímero fluorado portador de las funciones ácido o base directamente con un material de interés, tal como una resina, especialmente de fotolitografías, tintas especialmente conductoras o dieléctricos. Una mezcla de este tipo presenta igualmente una fuerte afinidad para sustratos a base de polímero fluorado. En este caso considerado, la capa dispuesta sobre la capa de acoplamiento puede estar constituida, por ejemplo, por un metal para constituir contactos eléctricos.

20 Según una forma de realización preferente, el dispositivo, según la invención, es un transistor.

La presente invención permite, por lo tanto, modificar la superficie de un fluoropolímero con ayuda de un segundo fluoropolímero y de hacer de este modo la superficie del primer fluoropolímero compatible con procedimientos tales como impresión, "spin coating" o adhesión.

25 Según otro aspecto, la invención se refiere, por lo tanto, a un procedimiento de fabricación de un dispositivo, tal como se ha definido en lo anterior, que comprende:

- en un primer tiempo, el depósito, sobre la totalidad o una parte de la superficie externa de una capa de polímero fluorado, de una composición que comprende un polímero que presenta, como mínimo, una función fluorada y, como mínimo, una función ácido o base, de manera que forma una capa de acoplamiento después de secado;
- en un segundo tiempo, el depósito de un material de interés sobre esta capa de acoplamiento, de manera que forma otra capa (llamada funcional) después de secado.

35 En otras palabras, la invención se refiere a un procedimiento de fabricación de un dispositivo, tal como se ha descrito en lo anterior, que comprende las etapas siguientes:

- una etapa de depósito sobre, como mínimo, una parte de la superficie externa de una capa de polímero fluorado, de una composición que comprende un polímero que presenta, como mínimo, una función fluorada y, como mínimo, una función ácido o base formando una capa de acoplamiento después de secado;
- una etapa de depósito de otra capa sobre esta capa de acoplamiento;

45 El depósito del segundo polímero fluorado sobre el primero se puede hacer por remojo o por "spin coating" o por impresión (chorros de tinta, flexografía, heliografía, etc.). Estas mismas técnicas pueden ser utilizadas para el segundo depósito.

50 El segundo polímero, portador, como mínimo, de una función fluorada y, como mínimo, una función ácido o base, es formulado en general en una composición adaptada a la técnica de depósito utilizada.

Una composición de este tipo puede adoptar la forma de una solución que comprende de 0,3 a 5% en masa del polímero que presenta, como mínimo, una función fluorada y, como mínimo, una función ácido o base.

55 Un disolvente adaptado para la solución de dicho polímero se escoge y se incorpora a la composición. Se puede tratar, por ejemplo, de isopropanol.

De manera típica, después de depósito y secado, este segundo polímero forma una capa delgada cuyo grosor está comprendido entre 20 nm y 2  $\mu\text{m}$ . Este grosor depende especialmente de la concentración de fluoropolímero de la capa en la que se realiza el depósito.

60 Esta composición puede ser enriquecida igualmente con ayuda de uno o varios polímeros o moléculas cuya estructura química es próxima a la estructura de la capa o material que será aplicado sobre el segundo polímero. En efecto, en una etapa posterior del procedimiento de fabricación, un material de interés es ventajosamente destinado a ser depositado sobre la capa formada de este modo.

65 A título de ejemplo, la composición de este tipo tiene la fórmula siguiente (% de masa):

- 4% Nafion 2021;
- 90% isopropanol;
- 4% polivinil fenol;
- 2% melamina.

5 La capa de acoplamiento obtenida con ayuda de esta composición está particularmente adaptada para recibir (y en especial para ser recubierta total o parcialmente) una capa a base de polivinil fenol reticulado por melamina formol. Esta capa permite limitar las fugas eléctricas del apilamiento completo.

10 **Descripción detallada de la invención**

La forma en la que se puede realizar la invención y las ventajas que resultan de la misma se desprenderán mejor de los ejemplos de realización siguientes, que tienen carácter indicativo y no limitativo, con ayuda de las figuras adjuntas.

15 La figura 1 representa el esquema de un transistor obtenido, según los procedimientos de la técnica anterior.

La figura 2 representa el esquema de un transistor obtenido, según la presente invención, que presenta una capa de acoplamiento.

20 La figura 3 representa el esquema de un transistor obtenido, según la presente invención, que presenta una capa de acoplamiento y una capa adicional de dieléctrico.

25 La figura 4 representa la sección de dos piezas de polímero fluoradas adheridas entre sí con ayuda de capas de acoplamiento, según la invención.

**Primera aplicación: transistores orgánicos**

30 Está admitido en la actualidad que, para obtener transistores orgánicos que presenten poca histéresis y fuertes movilidades, es necesario que el dieléctrico de la rejilla esté constituido por un polímero que representa un valor reducido de  $\epsilon$  (llamado bajo K) (J. Veres y otros "Gate Insulators in Organic Field-Effect Transistors", Chem. Mater. 2004, 16, 4543-4555).

35 Entre los polímeros con bajo K utilizados frecuentemente para la fabricación de los transistores orgánicos, son preferibles los materiales fluoropolímeros. No obstante, la integración de estos materiales en la fabricación de transistores no es fácil. El problema más importante observado es que es imposible depositar sobre estos materiales, por métodos por vía líquida ("spin coating" o impresión), las otras capas que constituyen el apilamiento de un transistor.

40 La figura 1 muestra las diferentes etapas en la fabricación de un transistor orgánico, según la técnica anterior.

Para la rejilla alta se depositan sucesivamente sobre un sustrato (1):

- dos electrodos (2), llamados fuente y drenaje;
- un material semiconductor (3);
- 45 - una capa de polímero fluorado (4) que corresponde al primer fluoropolímero;
- el segundo electrodo (2) llamado rejilla.

Para la rejilla baja:

- un electrodo (2), llamado rejilla;
- 50 - una capa de polímero fluorado (4) que corresponde al primer fluoropolímero;
- segundos electrodos (2), llamados fuente y drenaje.
- el material semiconductor (3).

55 Por las dificultades antes mencionadas de depósitos sobre la capa de polímero fluorado (4), existe un defecto de adherencia (5) entre esta capa y la capa superior, es decir, el electrodo (2) y/o el material semiconductor (3). Se comprueba además un defecto de uniformidad de las capas.

Gracias a la presente invención, es posible depositar tintas conductoras por serigrafía o por impresión de chorros de tinta. Entonces, es posible imprimir, por ejemplo, la rejilla o la fuente y el drenaje de un transistor.

60 La figura 2 muestra la colocación de una capa de acoplamiento (6), según la invención, entre la capa de fluoropolímero (4) y los electrodos (2) y/o el material semiconductor (3).

65 Sobre esta capa de acoplamiento (6) es también posible depositar otros dieléctricos (7) en forma de capa delgada, tales como poliimididas o silsesquioxano o PVP (polivinilfenol) melamino formol, tal como se ha mostrado en la figura 3. También, en este caso, ese depósito puede ser realizado con ayuda de técnicas clásicas del tipo "spin coating" o

métodos de impresión.

**Segunda aplicación: motivos sobre tejidos o sustratos hidrófobos**

5 Una capa de acoplamiento, según la invención, puede ser utilizada para la impresión de motivos sobre tejidos o sustratos hidrófobos, cuya hidrofobicidad está asegurada por un polímero fluorado básico.

10 En este caso, el sustrato es tratado por un polímero que presenta, por lo menos, una función fluorada y, por lo menos, una función ácido o base, por remojo o por métodos de impresión de tipo flexografía, heliografía, chorros de tinta. Después de secado, la superficie resulta compatible con los métodos clásicos de impresión.

**Tercera aplicación: adhesión de dos piezas de polímeros fluorados**

15 Una capa de acoplamiento, según la invención, puede ser utilizada para el encolado de una pieza moldeada o mecanizada en un fluoropolímero, con un segundo material que puede ser no forzosamente un fluoropolímero.

20 En este caso, tal como se ha mostrado en la figura 4, las piezas de fluoropolímero (4) están revestidas de un polímero que presenta, como mínimo, una función fluorada y, como mínimo, una función ácido o base (6), por remojo. Sus interfaces resultan compatibles con adhesivos del tipo cianoacrilato o epoxi/amina, epoxi catiónico, acrílico UV (8). Entonces, es posible obtener una ruptura cohesiva de la unión de adhesivo.

**Cuarta aplicación: asociación del polímero portador de, como mínimo, una función fluorada y, como mínimo, una función ácido o base con otros compuestos.**

25 Ejemplo 1:

30 Resina de fotolitografía S1818 (SHIPLEY) es añadida al 5% en masa de una solución de Nafion<sup>®</sup> 2021 (DUPONT). Esta mezcla es depositada por "spin coating" (torniquete) sobre un sustrato de polietileno naftalénico, previamente revestida por una capa de fluoropolímero Cytop<sup>®</sup>. La resina es recocida, expuesta y revelada, según las condiciones recomendadas por el fabricante de la misma. Entonces, es posible proceder a las etapas de grabado de la capa de Cytop<sup>®</sup>.

Ejemplo 2:

35 Resina conductora de serigrafía 5025 (DUPONT) es añadida al 8% en masa en una solución de Nafion<sup>®</sup> 2021 (DUPONT). La mezcla obtenida de este modo es serigrafiada sobre una capa de fluoropolímero de tipo Cytop<sup>®</sup> a través de una plantilla apropiada. Entonces es posible imprimir, por ejemplo, la rejilla del transistor directamente sobre un dieléctrico a base de fluoropolímero.

40 Ejemplo 3:

45 Tinta conductora para impresión por chorros de tinta TEC-IJ-010 (INKTECK) es añadida al 0,2% en masa a una solución de Nafion<sup>®</sup> 2021 (DUPONT). La mezcla obtenida de este modo es compatible con el cabezal de impresión de chorros de tinta de 60 micras comercializado por MICROFAB. Después de la impresión de chorros de tinta y recocido a 100°C durante 20 minutos, esta mezcla sobre una capa de fluoropolímero de tipo Cytop<sup>®</sup>, se obtiene una capa conductora. Esta mezcla permite imprimir, por ejemplo, la rejilla del transistor sobre un dieléctrico a base de fluoropolímero.

50 Ejemplo 4:

55 Un transistor orgánico con configuración de rejilla alta es fabricado utilizando como semiconductor P3HT (poli[3-n-hexiltiofen-2,5-diilo] y como dieléctrico, el fluoropolímero Cytop<sup>®</sup>. Los electrodos de fuente y drenaje son de oro. A una solución compuesta por 1 g de Nafion<sup>®</sup> 2021 (DUPONT) y 20 g de isopropanol, se añaden 0,05 g de poli 4-vinilpiridina. Esta mezcla es impresa por serigrafía sobre la superficie del fluoropolímero Cytop<sup>®</sup>. La rejilla del transistor es impresa con una tinta que contiene nanopartículas de plata, tal como la tinta AG-IJ-G-100-S. Este transistor, después de aplicación de un campo eléctrico constante sobre la rejilla, presenta curvas de envejecimiento eléctrico compatibles para aplicaciones de electrónica orgánica.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Dispositivo que comprende una capa realizada en polímero fluorado del que, por lo menos, una parte de la superficie está recubierta por una composición que comprende un polímero que presenta, como mínimo, una función fluorada y, como mínimo, una función ácido o base y que forma una capa de acoplamiento sobre dicho polímero fluorado, estando recubierta dicha capa de acoplamiento total o parcialmente por otra capa.
- 10 2. Dispositivo, según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la función ácido es aportada por una función carboxílica, fosfónica, sulfónica, sulfona o  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ .
3. Dispositivo, según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la función base es aportada por una amina.
- 15 4. Dispositivo, según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** el monómero que presenta, por lo menos, una función fluorada es de la misma naturaleza que el monómero presente en el polímero fluorado.
5. Dispositivo, según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** la función fluorada y la función ácida o base son soportadas por el mismo monómero.
- 20 6. Dispositivo, según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el polímero fluorado es politetrafluoroetileno (PTFE).
- 25 7. Dispositivo, según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la composición que forma la capa de acoplamiento comprende además un compuesto susceptible de interactuar con las funciones ácido o base del polímero.
8. Dispositivo, según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la composición que forma la capa de acoplamiento comprende además una resina, una tinta o un dieléctrico.
- 30 9. Dispositivo, según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la capa de acoplamiento presenta un grosor comprendido entre 20 nm y 2  $\mu\text{m}$ .
10. Dispositivo, según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el dispositivo es un transistor.
- 35 11. Dispositivo, según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la capa que recubre total o parcialmente la capa de acoplamiento es un electrodo, un material semiconductor, un dieléctrico, una capa de tinta o una capa de adhesivo.
- 40 12. Procedimiento de fabricación de un dispositivo, según una de las reivindicaciones 1 a 11, que comprende las etapas siguientes:
- una etapa de depósito sobre, como mínimo, una parte de la superficie externa de una capa de polímero fluorado, de una composición que comprende un polímero que presenta, como mínimo, una función fluorada y, como mínimo, una función ácido o base, formando una capa de acoplamiento después de secado;
  - una etapa de depósito de otra capa sobre esta capa de acoplamiento.
- 45 13. Procedimiento de fabricación, según la reivindicación 12, **caracterizado porque** los depósitos son realizados por remojo, por "spin coating" o por impresión.
- 50 14. Procedimiento de fabricación, según la reivindicación 12 ó 13, **caracterizado porque** la composición que comprende un polímero que presenta, como mínimo, una función fluorada y, como mínimo, una función ácido o base, contiene un disolvente, ventajosamente isopropanol.

