

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 450 169**

51 Int. Cl.:

H01L 51/05 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.03.2005 E 05709076 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.12.2013 EP 1922773**

54 Título: **Transistores orgánicos de efecto de campo basados en imida/diimida y un método de producción de estos**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.03.2014

73 Titular/es:

**TURKIYE SISE VE CAM FABRIKALARI A.S.
(100.0%)
IS KULELERI, KULE 3, 4. LEVENT
34130 ISTANBUL, TR**

72 Inventor/es:

**ICLI, SIDDIK;
SARICIFTCI, SERDAR;
ERTEN, SULE ;
BIRENDRA, SINGH;
YILDIRIM, TEOMAN y
KUBAN, BAHA**

74 Agente/Representante:

TOMAS GIL, Tesifonte Enrique

ES 2 450 169 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

Transistores orgánicos de efecto de campo basados en imida/diimida y un método de producción de estos.

[0001] En la electrónica orgánica, se ha hecho mucho progreso en los últimos años en el desarrollo de semiconductores orgánicos basados en FET, OFET. Información relacionada se puede encontrar en Applied Physics Letters por Th. B. Singh et al. Appl. Phys. Lett. 85, 5409 (2004); Nanoelectronics and Information Technology: Advanced Electronics Materials and Novel Devices, edited by R. Waser (2003) y C. D. Dimitrakopoulos and D. J. Masecaro, IBM J. Res. Dev., 45, 11 (2001); G. Horowitz, Adv. Funct. Mater., 13, 53 (2003).

[0002] Ha habido un interés creciente en investigaciones en OFET con movilidad alta (μ) utilizando el gran campo de la química de materiales (véase V. Podzorov, S. E. Sisoiev, E. Loginova, V. M. Pudalov y M. E. Gershenson, Appl. Phys. Lett., 83, 3504 (2003)).

[0003] Transistores orgánicos de efecto de campo OFET entre los dispositivos electrónicos orgánicos generales son de gran interés para dispositivos de conmutación, monitores flexibles, tarjetas inteligentes y en la amplia área de los sensores. La ventaja de estos dispositivos es la combinación de solución procesable y fabricaciones de coste potencialmente inferior tal como impresión sobre la tecnología del dispositivo existente.

[0004] Aplicaciones de OFET que utilizan producción a bajo coste y cobertura de área grande tal como identificación por radiofrecuencia, identificativos inteligentes, sistema electrónico integrado textil, etc. son conocidos. Como referencia, véase J. A. Rogers, Z. Bao, K. Baldwin, A. Dodabalapur, B. Crone, V. R. Raju, V. Kuck, H. Katz, K. Amundson, J. Ewing and P. Drzaic, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 98, 4835 (2001).

[0005] Schroeder et al. (Schroeder, R., Majewski, L. A., Grell, M.: "Improving organic transistor performance with Schottky contact", Applied Physics Letters, AIP, American Institute of Physics, Melville, NY, US, vol. 84, no. 6, February 9, 2004, p. 1004-1006) revelan OFET oro/pentaceno con contactos no óhmicos.

[0006] Chua et al. (Chua, L., Zaumseil, J., Chang, J., Ou, E., Ho, P., Siringhaus, H., Friend, R.: "General observation of n-type field-effect behaviour in organic semiconductors", Nature, Nature Publishing Group, London, GB, vol. 434, no. 7030, March 10, 2005, p. 194-199) describen el uso de dieléctrico de compuerta libre de hidroxilo tal como diviniltetrametilsiloxano-bis(benzociclobuteno) para producir conducción de canal-n de transistor de efecto de campo en polímeros conjugados.

[0007] El documento WO 03/052841 A1 describe un dispositivo orgánico de efecto de campo al igual que un proceso de fabricación de un dispositivo orgánico de efecto de campo que incluye las etapas de depósito de una solución de una capa de semiconductor orgánico y depósito de una solución de una capa de material aislante de baja permitividad formando al menos una parte de un aislante de compuerta, de manera que el material aislante de permitividad baja está en contacto con la capa de semiconductor orgánico. El material aislante de permitividad baja es de permitividad relativa de 1,1 a debajo de 3,0.

[0008] Los OFET imprimibles de gran área procesados por solución tienen un gran potencial en aplicaciones futuras.

[0009] En la presente invención, transistores orgánicos de efecto de campo ambipolares de canal-n procesados por solución (OFET) que tienen movilidades altas basados en N,N'-bis-(deshidroabietil)-3,4,9,10-perilenebis(dicarboximida), N-(ciclohexil)perilene-3,4,9,10-tetracarboxilic-3,4-anhídrido-9,10-imida o N,N'-bis-(butil)-1,4,5,8-naftalenbis(dicarboximida), que absorben en la región visible (< 530 nm), son descritos.

[0010] La síntesis, diseño y aplicación de transistores orgánicos de efecto de campo de canal-n (OFET) basados en el derivado N,N'-bis-(deshidroabietil)-3,4,9,10-perilene diimida (PDI) ha mostrado movilidad electrónica, $\mu \approx 7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ y agujero $\mu \approx 8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. El canal-n basado en N-(ciclohexil)perilene-3,4,9,10-tetracarboxilic-3,4-anhídrido-9,10-imida menos soluble, estable al aire, mostraba una movilidad de $\mu \approx 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

[0011] FotOFETs, que funcionan bajo irradiaciones solares, pueden también ser construidos con imidas/diimidas de perileno.

[0012] H. E. Katz publica los OFET basados en NDI, construidos por deposición de fase de vapor. Para referencia véase a) H. E. Katz, J. Johnson, A. J. Lovinger and W. Li, J. Am. Chem. Soc., 122, 7787 (2000) b) H. E. Katz, W. Li, A. J. Lovinger, US Patent (2002), (Agere Systems Guardian Corp., USA), USXXAM US 6387727 B1 20020514.

[0013] La invención está descrita a continuación y en dibujos adjuntos aquí donde:

Figura 1 es un esquema de la estructura del dispositivo OFET de canal-n en modo escalonado.

Figura 2 muestra las estructuras moleculares empleadas en OFET; a) polímero dieléctrico BCB, b) polímero dieléctrico PVA (Mowiol), c) semiconductor N,N'-bis-(deshidroabietil)-3,4,9,10-perilenebis(dicarboximida), d) semiconductor N-(ciclohexil)perilene-3,4,9,10-tetracarboxilic-3,4-anhídrido-9,10-imida, y e) semiconductor N,N'-bis-(butil)-1,4,5,8-naftalenbis(dicarboximida).

Figura 3 es las características de salida I_{ds} vs. V_{ds} , y transferencia, I_{ds} vs. V_{gs} , del transistor de OFET con N,N'-bis-(butil)-1,4,5,8- naftalenbis(dicarboximida) como una capa de semiconducción activa.

Figura 4 muestra las imágenes de AFM de una fina película de N,N'-bis-(butil)-1,4,5,8-naftalenbis(dicarboximida) recubierta por rotación encima de una película de PVA.

5 Figura 5 muestra las curvas de salida I_{ds} vs. V_{ds} características de OFET, de OFET ambipolar con N,N'-bis-(deshidroabietil)-3,4,9,10-perilenbis(dicarboximida) como una capa de semiconducción activa.

Figura 6 muestra las características de transferencia I_{ds} vs. V_{gs} de N,N'-bis-(deshidroabietil)-3,4,9,10-perilenbis(dicarboximida) FET que muestra una corriente de realce de electrones a voltaje de compuerta positivo y corriente de realce de agujero a voltaje de compuerta negativo.

10 Figura 7 muestra una imagen AFM de N,N'-bis-(deshidroabietil)-3,4,9,10-perilenbis(dicarboximida) ambipolar en la película recubierta de PVA.

15 [0014] Transistores orgánicos de efecto de campo de canal-n procesados por solución (OFET) basados en N,N'-bis(butil)-1,4,5,8- naftaleno diimida, NDI, derivados, construidos como una referencia para PDI-OFET; fuerte capacidad aceptora de electrones y buena solubilidad han sido descritas. OFET basados en NDI mostraron movilidades hasta $0,05 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y accionados ambos en condiciones inertes y con aire. La movilidad de n-butil NDI es superior a la publicada para la película fina de derivado de alquilo de OFET de NDI $0,03 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Las naftalen diimidias absorben en la gama UV, $< 380 \text{ nm}$. La estructura cristalina de NDI en el dispositivo OFET se prueba en las imágenes de microscopía de fuerza atómica (AFM).

20 [0015] Una vista esquemática del dispositivo se muestra en Figura 1. El proceso de fabricación del dispositivo comienza con el grabado del óxido de indio y estaño electroconductor (ITO) en el sustrato de vidrio. Después de modelar el ITO y limpiarlo en el baño ultrasónico, una capa dieléctrica de PVA (alcohol de polivinilo) con peso molecular medio de 127 000 (Mowiol® 40-88) de Sigma-Aldrich® se recubre por rotación a partir de una solución acuosa con una proporción del 10 % en peso. Una solución de PVA altamente viscosa da una película transparente por recubrimiento por rotación a 1500 r.p.m. que produce $2 \mu\text{m}$ de película gruesa que forma la capa dieléctrica. El mismo experimento fue conducido con diviniltetrametildisiloxano-bis(benzociclobuteno) BCB como capa dieléctrica. BCB fue usado tal como se recibió de Dow Chemicals y la polimerización fue realizada según el procedimiento estándar que está descrito en Lay-Lay Chua, Peter K. H. Ho, Henning Sirringhaus and R.H. Friend, Appl. Phys. Lett., 84, 3400 (2004).

25 [0016] La fuente superior y electrodo de drenaje, LiF/Al ($0,6/60 \text{ nm}$) fueron evaporados al vacío ($2 \times 10^{-6} \text{ mbar}$) a través de una máscara de sombra. La longitud del canal, L del dispositivo es $35 \mu\text{m}$ con anchura de canal, $W = 1,4 \text{ mm}$ que resulta en la proporción W/L de ≈ 40 . De la medición de espesor dieléctrico, $d = 2 \mu\text{m}$; $\epsilon_{BCB} = 2,6$, capacidad dieléctrica $C_{BCB} = 1,2 \text{ nF/cm}^2$ fue estimada. Todo transporte del dispositivo y caracterización eléctrica se efectuó tanto en aire como bajo entorno de argón. Instrumentos Keithley® 236 and Keithley® 2400 Source-Measurements Units fueron usados para las mediciones de voltaje de corriente estable. La morfología de superficie y el espesor del dieléctrico fueron determinados con un microscopio de fuerza atómica Digital Instrument® 3100 (AFM) y un perfilómetro de superficie de Dektak®.

30 [0017] Como se muestra en la figura 7, la capa de semiconductor de deshidroabietil perilen diimida tiene una superficie muy homogénea con aspereza de $< 5 \text{ nm}$, una capa recubierta por rotación a espesor de 150 nm . Perilen diimidias y monoimidias absorben en la región visible $< 530 \text{ nm}$. En un estudio reciente, se comprobó que las primeras pocas monocapas junto a la capa dieléctrica dominan el transporte de carga. Véase F. Dinelli, M. Murgia, P. Levy, M. Cavallini, F. Biscarini, D. M. de Leeuw, Phys. Rev. Lett., 92, 116802 (2004).

35 [0018] LiF/Al ha sido seleccionado como drenaje y electrodo fuente ya que se espera que forme contacto óhmico en imidas aromáticas. Véase a) V. D. Mihailetschi, J. K. J. van Duren, P. W. M. Blom, J. C. Hummelen, R. A. J. Janssen, J. M. Kroon, M. T. Rispens, W. J. H. Verhees and M. M. Wienk, Adv. Func. Mater. 13, 43 (2003). b) G. J. Matt, N. S. Sariciftci and T. Fromherz, Appl. Phys. Lett. 84, 1570 (2004).

40 [0019] Las figuras 3 y 5 muestran las típicas características de transistor y transferencia de un dispositivo con una curva bien saturada existiendo tensión de corte en la tensión drenaje manantial $V_{ds(sat)}^3 V_{gs}$ (tensión de compuerta). Para el mismo dispositivo (figuras 3 y 5) las características de transferencia a diferente V_{ds} han sido medidas.

[0020] Como se ha visto en las figuras 3 y 5, según la ecuación (1): (S. M. Sze, Physics of Semiconductor Devices, Wiley, New York, 1981)

$$I_{ds} = \frac{\mu W C_{BCB}}{2L} (V_g - V_t)^2$$

- [0021] El derivado N,N'-bis(deshidroabietil)-3,4,9,10-perilen diimida (PDI) ha mostrado movilidad electrónica de $\mu = 7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ y movilidad de agujero $8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. N-(ciclohexil)perilen-3,4,9,10-tetracarboxilic-3,4-anhídrido-9,10-imida basado en canal-n, de baja solubilidad, estable en aire, mostró movilidad de electrón $\mu_e = 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.
- 5 N,N'-bis(butil)-1,4,5,8-naftaleno diimida, NDI, derivado, construido como una referencia para PDI-OFET; fuerte capacidad electrón aceptora y buena solubilidad han sido representadas. OFET basados en NDI mostraron movilidades de electrón μ hasta $0,05 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ y operados tanto en condiciones inertes como en aire. La movilidad de n-butilo NDI es superior a la película delgada proporcionada NDI OFET $0,03 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (H. E. Katz, J. Johnson, A. J. Lovinger and W. Li, J. Am. Chem. Soc, 122, 7787 (2000)).

10

REIVINDICACIONES

1. Método para construir un transistor orgánico de efecto de campo (OFET), procesado por solución, ambipolar, estable al aire que incluye las etapas de:

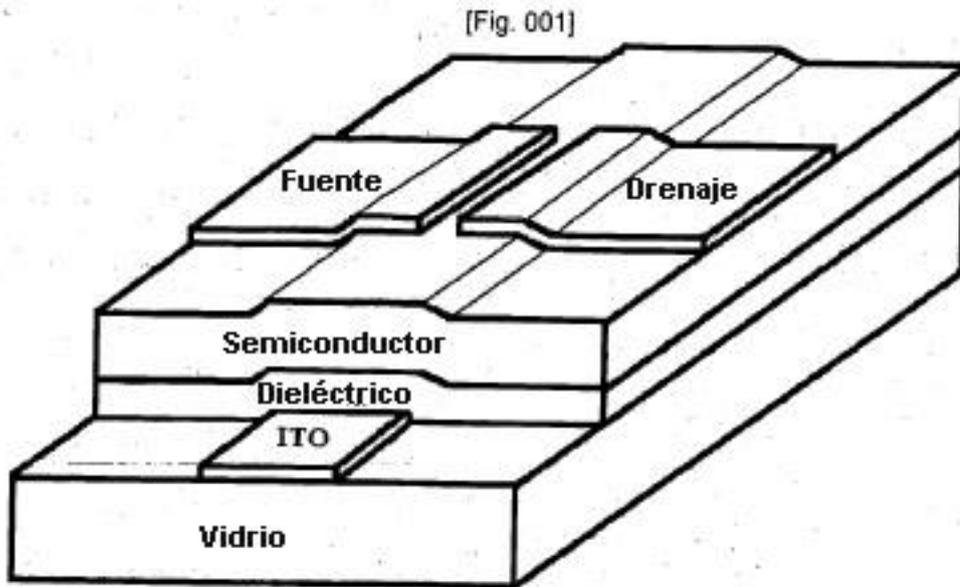
a) modelar óxido de indio y estaño electroconductor (ITO) en un sustrato de vidrio y limpiar el ITO modelado;

5 b) recubrir por rotación una película transparente de PVA (alcohol de polivinilo) como una capa dieléctrica encima del ITO;

10 c) recubrir por rotación el sustrato de ITO/vidrio cubierto con PVA con una capa de semiconductor N,N'-bis-(deshidroabietil)-3,4,9,10-perilenbis(dicarboximida); o recubrir por rotación el sustrato de ITO/vidrio cubierto con PVA con una capa de semiconductor N-(ciclohexil)perilen-3,4,9,10-tetracarboxílico-3,4-anhídrido-9,10-imida; o recubrir por rotación el sustrato de vidrio con una capa de semiconductor de N,N'-bis-(butil)-1,4,5,8-naftalenbis (dicarboximida);

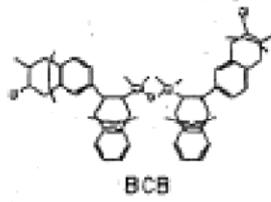
d) evaporar la fuente de LiF/Al y electrodos de drenaje encima de la capa de semiconductor al vacío a través de una máscara de sombra, donde la fuente LiF/Al y electrodos de drenaje tienen un espesor de 0,6 nm/60 nm, respectivamente, una longitud de canal de 35 μm , y una anchura de canal de 1,4 mm.

15 2. Transistor orgánico de efecto de campo (OFET) de canal-n con una capa semiconductor de imida/diimida aromática recubierta por rotación que absorbe en la región visible producido por el método según la reivindicación 1.



[Fig. 002]

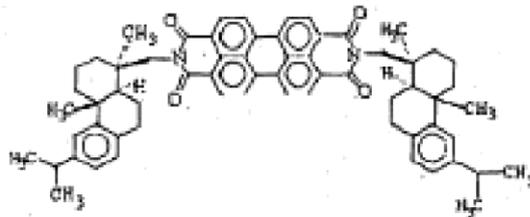
a)



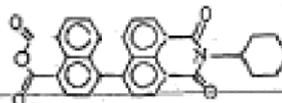
b)



c)



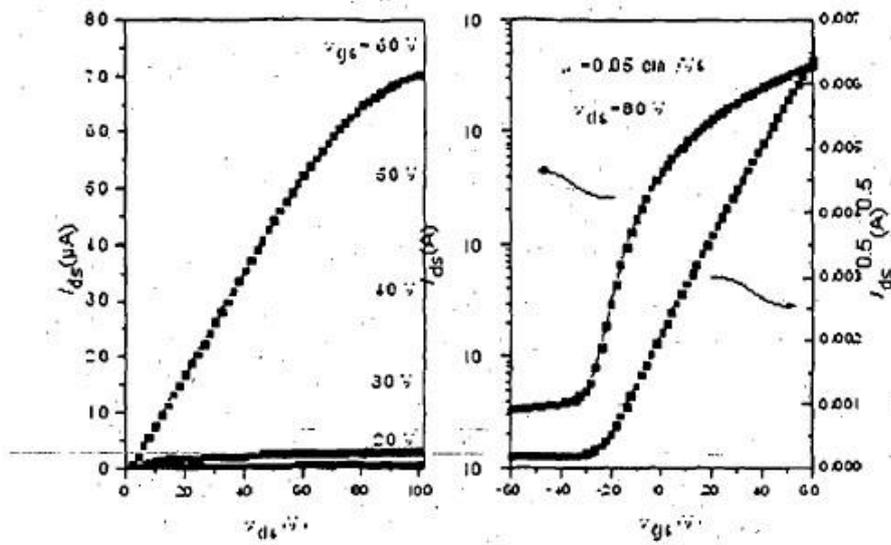
d)



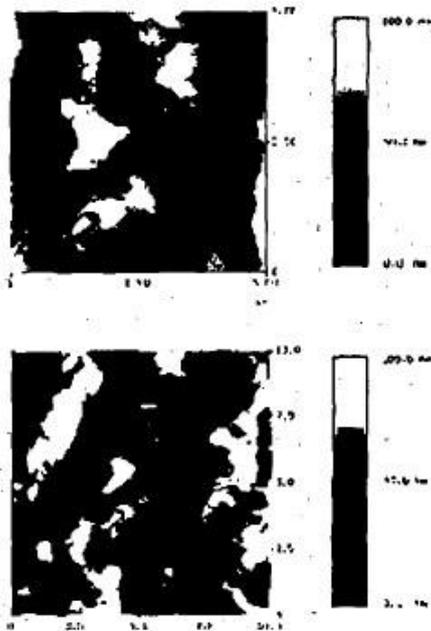
e)



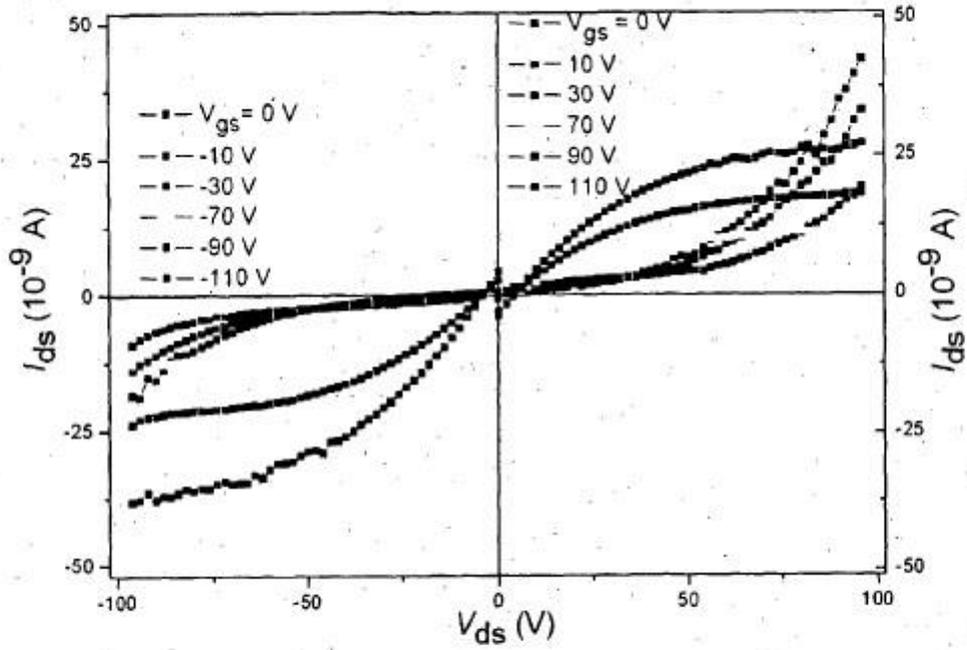
[Fig. 003]
 Vidrio/ITO/PVA_{MOWIOL}/Naftalen diimida/LiFAI



[Fig. 004]



[Fig. 005]



[Fig. 006]

