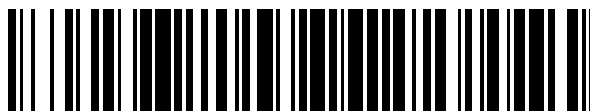


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 598 905**

51 Int. Cl.:

H01L 51/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.05.2012 PCT/GB2012/051213**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.12.2012 WO12164282**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.05.2012 E 12726835 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.09.2016 EP 2715818**

54 Título: **Composiciones semiconductoras orgánicas**

30 Prioridad:

31.05.2011 GB 201109075

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

30.01.2017

73 Titular/es:

**SMARTKEM LIMITED (100.0%)
Floor 10 Hexagon Tower, Delaunays Road,
Blackley
Manchester, Greater Manchester M9 8ZS, GB**

72 Inventor/es:

GRIFFITHS, RUSSELL JON

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 598 905 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

Composiciones semiconductoras orgánicas

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a composiciones semiconductoras orgánicas y películas y dispositivos semiconductoras orgánicas que comprenden dichas composiciones semiconductoras orgánicas. La invención también tiene que ver con métodos de preparación de dichas composiciones y películas semiconductoras orgánicas y usos de las mismas. La invención tiene aplicación particularmente en el campo de dispositivos tales como transistores de efecto campo orgánicos (OFETs), circuitos integrados, diodos emisores de luz orgánicos (OLEDs), fotodetectores, células fotovoltaicas orgánicas (OPV), sensores, láseres, elementos de memoria y circuitos lógicos.

10 Fundamentos de la invención

En años recientes, ha habido un creciente interés en materiales semiconductores orgánicos como una alternativa a los semiconductores basados en silicio convencionales. Los materiales semiconductores orgánicos tienen varias ventajas sobre los basados en silicio, tales como bajo coste y facilidad de fabricación además de una flexibilidad aumentada, robustez mecánica, buena compatibilidad con una amplia variedad de sustratos flexibles y peso ligero. Ofrecen así la posibilidad de producir dispositivos electrónicos más convenientes y de alto rendimiento.

15 Los compuestos de poliaceno en particular se han mostrados prometedores en este campo de la tecnología. El documento WO 2005/055248 por ejemplo, describe una formulación de película semiconductoras orgánica que comprende un aglutinante orgánico que tiene una permisividad (ϵ) a 1000 Hz de 3,3 o menos, y un compuesto de poliaceno. Sin embargo el método para preparar OFETs descrito en el documento WO 2005/055248 en la práctica es limitado y solo es útil para producir OFETs de puerta superior. Una desventaja más del documento WO 2005/055248 que se supera por la presente invención, es que usa frecuentemente disolventes clorados indeseables. Las composiciones semiconductoras de mayor rendimiento descritas en el documento WO 2005/055248 que tienen movilidades $\geq 1,0 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$, incorporaban 1,2-diclorobenceno como el disolvente (página 54, Tabla 5 y ejemplos 14, 21 y 25). Además estos disolventes no son unos que serían industrialmente útiles en un procedimiento de impresión y estos están además dañando el medioambiente. Por lo tanto sería deseable usar disolventes más benignos para la fabricación de estas composiciones semiconductoras. Además, se pensaba generalmente que solo los aglutinantes poliméricos con una permisividad de menos de 3,3 podrían usarse ya que cualquier polímero con una mayor permisividad daba por resultado una reducción muy significativa en los valores de movilidad del dispositivo OFET. Esto se demuestra adicionalmente en el documento WO2008/128618 que describe el uso de un poli(alfa-metilestireno) que tiene una permisividad de 2,6 a 1000 Hz para obtener un transistor de película fina de alta movilidad.

35 Esta reducción en el valor de la movilidad puede verse adicionalmente en el documento WO 2007/078993 que describe el uso de compuestos de pentaceno 2,3,9,10-sustituídos en combinación con un polímero que tiene una constante dieléctrica a 1000 Hz de más de 3,3. Estas composiciones se presentan para mostrar valores de movilidad de entre 10^{-2} y $10^{-7} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ que son demasiado bajos para ser útiles industrialmente.

El documento US2007/146426 describe aglutinantes de aislamiento que tienen estructuras químicas muy diferentes a los aglutinantes de la presente invención. Dichos aglutinantes cuando se usan en combinación con un poliaceno producirían transistores que tienen movilidades muy bajas.

40 Yang Yunseok et al; Influence Of The Dielectric Constant Of A Polyvinyl Phenol Insulator On The Field – Effect Mobility Of A Pentacene Based Thin-Film Transistor; Applied Physics Letter, AIP, Instituto Americano de Físicas, Vol. 87 (15), pág. 152105, describe polímeros de alta permisividad como la película aislante puerta pero no describe polímeros de alta permisividad como un componente en una película semiconductoras orgánica formulada.

El documento WO2009/155106 describe un intervalo de moléculas de pentaceno sustituido, aunque no combina éstas con polímeros semiconductores de alta permisividad.

45 Myung-Ho Chung et al; Polymer Binder Effects on the Electrical Characteristics of 6,13-bis(triisopropylsilyl ethynyl)-pentacene Thin-Film Transistors in Different Solvents; Thin Solid Films, Vol. 518(22), págs. 6289-6294; describe transistores de película fina de pentaceno hechos de aglutinantes orgánicos que tienen baja permisividad.

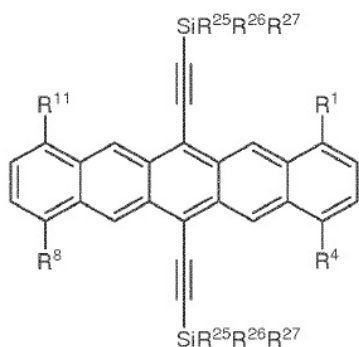
50 El documento WO2012/160383 describe formulaciones de película semiconductoras orgánica que contienen moléculas de poliaceno soluble y aglutinantes poliméricos semiconductores. El ejemplo 2b describe una combinación de un aglutinante semiconductor de 2,4-dimetoxipolitriarilamina que se formula con 1,4,8,11-tetrametil-bis-trietilsililetinilpentaceno. El polímero de 2,4-dimetoxipolitriarilamina tiene un Mn de 3471 g/mol, n es 11,5, y el polímero tiene una constante dieléctrica de 3,9 y una polidispersión de 2,6. El 1,4,8,11-tetrametil-bis-trietilsililetinilpentaceno y el aglutinante semiconductor de 2,4-dimetoxipolitriarilamina se formulan en una relación de 2:1 en bromobenceno al 2% en peso de contenido total en sólidos. Este ejemplo del documento WO2012/160383 forma la base para la aclaración en la reivindicación 1 en esta memoria.

55

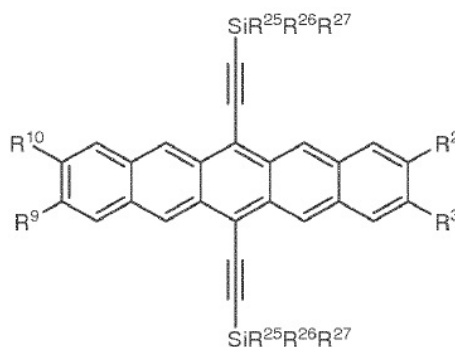
Por lo tanto, la presente invención busca proporcionar composiciones semiconductoras orgánicas, que superen los problemas mencionados anteriormente, proporcionando compuestos de poliaceno en combinación con aglutinantes orgánicos que tienen un valor de permisividad aceptable, que muestra altos valores de movilidad y que son solubles en un intervalo de disolventes no clorados.

5 **Compendio de la invención**

La presente invención se refiere a una composición semiconductora orgánica que comprende un compuesto de poliaceno y un aglutinante orgánico, en donde el aglutinante orgánico es un aglutinante semiconductor que tiene una permisividad a 1000 Hz de entre 3,4 y 8,0; en donde dicho compuesto de poliaceno es de las Fórmulas (4) o (5):

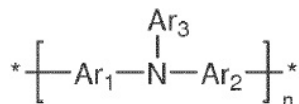


Fórmula (4)



Fórmula (5)

- 10 en donde R²⁵, R²⁶ y R²⁷ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en metilo, etilo e isopropilo; y en donde R¹, R², R³, R⁴, R⁸, R⁹, R¹⁰ y R¹¹ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆ y ariloxi C₆-C₂₀; y en donde dicho aglutinante orgánico comprende una unidad de Fórmula (6):

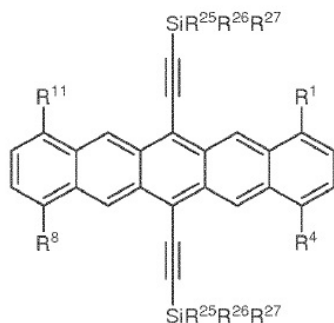


Fórmula (6)

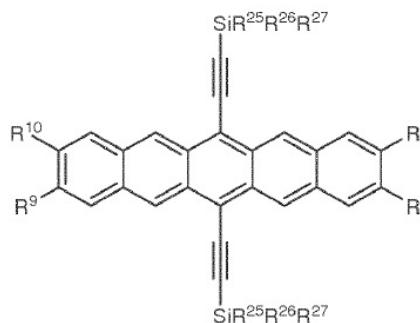
- 15 en donde Ar₁, Ar₂ y Ar₃, que pueden ser iguales o diferentes, cada uno representa, independientemente de si están en diferentes unidades de repetición, un grupo aromático C₆₋₄₀ opcionalmente sustituido (mononuclear o polinuclear), en donde al menos uno de Ar₁, Ar₂ y Ar₃ se sustituye con al menos uno o más grupo(s) más polar(es) o de polarización, y n = 1 a 20; con la condición de que la composición no sea una composición que contenga componentes (a) y (b), en donde (a) es un polímero de 2,4-dimetoxi-politriarilamina que tiene un Mn de 3471 g/mol, en que n es 11,5, teniendo dicho polímero una constante dieléctrica de 3,9 y una polidispersión de 2,6; y en donde (b) es 1,4,8,11-tetrametil-bis-trietilsililetinilpentaceno; en donde (a) y (b) están en una relación de 2:1 en bromobenceno al 2% en peso de contenido total de sólidos.

Compuestos de poliaceno

Las composiciones según la presente invención contienen compuestos de poliaceno de Fórmulas (4) o (5):



Fórmula (4)



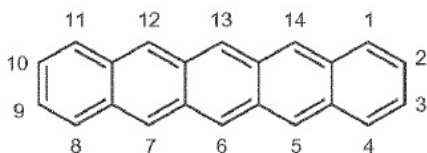
Fórmula (5)

5 en donde R^{25} , R^{26} y R^{27} se seleccionan independientemente del grupo que consiste en metilo, etilo e isopropilo; en donde R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^8 , R^9 , R^{10} y R^{11} se seleccionan independientemente del grupo que consiste en alquilo C_1 - C_6 , alcoxi C_1 - C_6 y ariloxi C_6 - C_{20} . Preferiblemente R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^8 , R^9 , R^{10} y R^{11} se seleccionan independientemente del grupo que consiste en grupos metilo, etilo, propilo, n-butilo, isobutilo, t-butilo, metoxi, etoxi, propiloxi y butiloxi.

10 En algunas realizaciones preferidas, cuando R^1 , R^4 , R^8 y R^{11} son iguales y son grupos metilo o metoxi, R^{25} , R^{26} y R^{27} son iguales y son grupos etilo o isopropilo. En una realización preferida, cuando R^1 , R^4 , R^8 y R^{11} son grupos metilos, R^{25} , R^{26} y R^{27} son grupos etilo. En aún otra realización preferida, cuando R^1 , R^4 , R^8 y R^{11} son grupos metilo, R^{25} , R^{26} y R^{27} son grupos isopropilo. En una realización más preferida, cuando R^1 , R^4 , R^8 y R^{11} son grupos metoxi, R^{25} , R^{26} y R^{27} son grupos etilo. En aún otra realización preferida, cuando R^1 , R^4 , R^8 y R^{11} son grupos metoxi, R^{25} , R^{26} y R^{27} son grupos isopropilo.

15 En algunas realizaciones preferidas cuando R^2 , R^3 , R^9 y R^{10} son iguales y son grupos metilo o metoxi, R^{25} , R^{26} y R^{27} son iguales y son grupos etilo o isopropilo. En una realización preferida, cuando R^2 , R^3 , R^9 y R^{10} son grupos metilo, R^{25} , R^{26} y R^{27} son grupos etilo. En aún otra realización preferida, cuando R^2 , R^3 , R^9 y R^{10} son grupos metilo, R^{25} , R^{26} y R^{27} son grupos isopropilo. En una realización más preferida, cuando R^2 , R^3 , R^9 y R^{10} son grupos metoxi, R^{25} , R^{26} y R^{27} son grupos etilo. En aún otra realización preferida, cuando R^2 , R^3 , R^9 y R^{10} son grupos metoxi, R^{25} , R^{26} y R^{27} son grupos isopropilo.

Los sustituyentes "R" (que es R^1 , R^2 , etc.) indican a los sustituyentes en las posiciones de pentaceno según la nomenclatura convencional:



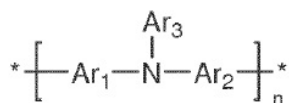
20 Los compuestos de poliaceno según la presente invención pueden sintetizarse mediante cualquier método conocido en el conocimiento general común de un experto en la técnica. En una realización preferida, los métodos descritos en los documentos US 2003/0116755 A, US 3.557.233, US 6.690.029, WO 2007/078993, WO 2008/128618 y *Organic Letters*, 2004, Volumen 6, número 10, páginas 1609-1612 pueden emplearse para la síntesis de compuestos de poliaceno según la presente invención.

25 Preferiblemente, los compuestos de poliaceno según la presente invención tienen una conductividad eléctrica en el intervalo de 10^3 a 10^8 siemens por centímetro, preferiblemente entre 500 a 10^7 , más preferiblemente entre 300 a 10^6 , más preferiblemente entre 250 a 10^5 , más preferiblemente entre 10 a 10^5 siemens por centímetro, más preferiblemente más que 10^4 o 10^3 siemens por centímetro.

30 Aglutinantes orgánicos

35 Las composiciones según la presente invención comprenden aglutinantes orgánicos que son aglutinantes semiconductores que tienen una permisividad a 1000 Hz de entre 3,4 y 8. En una realización preferida, los aglutinantes orgánicos tienen una permisividad a 1000 Hz de entre 3,4 y 6,0, o entre 4,0 y 6,0 y más preferiblemente entre 3,4 y 4,5. La permisividad de los aglutinantes orgánicos puede medirse usando cualquier método estándar conocido por los expertos en la técnica. En una realización preferida, la permisividad se determina por el método descrito en el documento WO 2004/102690 o usando el método descrito en esta memoria, preferiblemente usando el método descrito en esta memoria.

Los aglutinantes orgánicos según la presente invención son los que comprenden una unidad de Fórmula (6):



Fórmula (6)

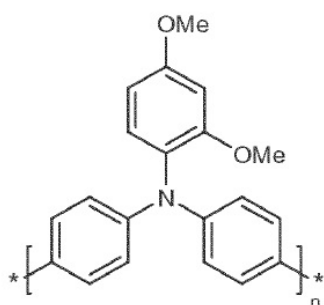
- 5 en donde Ar₁, Ar₂ y Ar₃, que pueden ser iguales o diferentes, cada uno representa, independientemente de si está en diferentes unidades de repetición, un grupo aromático C₆₋₄₀ opcionalmente sustituido (mononuclear o polinuclear), en donde al menos uno de Ar₁, Ar₂ y Ar₃ está sustituido con al menos uno o más grupo(s) polar(es) o de polarización, y n = 1 a 20, preferiblemente 1 a 10 y más preferiblemente 1 a 5. Preferiblemente, al menos uno de Ar₁, Ar₂ y Ar₃ está sustituido con 1, 2, 3 o 4, más preferiblemente 1, 2 o 3, más preferiblemente 1 o 2, preferiblemente 1 o más grupo(s) polar(es) o de polarización.
- 10 En una realización preferida, el uno o más grupo(s) polar(es) o de polarización se selecciona(n) independientemente del grupo que consiste en grupo nitro, grupo nitrilo, grupo alquilo C₁₋₄₀ sustituido con un grupo nitro, un grupo nitrilo, un grupo cianato, un grupo isocianato, un grupo tiocianato o un grupo tioisocianato; grupo alcoxi C₁₋₄₀ opcionalmente sustituido con un grupo nitro, un grupo nitrilo, un grupo cianato, un grupo isocianato, un grupo tiocianato o un grupo tioisocianato; grupo ácido carboxílico C₁₋₄₀ opcionalmente sustituido con un grupo nitro, un grupo nitrilo, un grupo cianato, un grupo isocianato, un grupo tiocianato o un grupo tioisocianato; éster de ácido carboxílico C₂₋₄₀ opcionalmente sustituido con un grupo nitro, un grupo nitrilo, un grupo cianato, un grupo isocianato, un grupo tiocianato o un grupo tioisocianato; ácido sulfónico opcionalmente sustituido con un grupo nitro, un grupo nitrilo, un grupo cianato, un grupo isocianato, un grupo tiocianato o un grupo tioisocianato; éster de ácido sulfónico opcionalmente sustituido con un grupo nitro, un grupo nitrilo, un grupo cianato, un grupo isocianato, un grupo tiocianato o un grupo tioisocianato; grupo amino opcionalmente sustituido con un grupo nitro, un grupo nitrilo, un grupo cianato, un grupo isocianato, un grupo tiocianato o un grupo tioisocianato; y combinaciones de los mismos.
- 15 En una realización más preferida, el uno o más grupo(s) polar(es) o de polarización se selecciona(n) independientemente del grupo que consiste en grupo nitro, grupo nitrilo, grupo alquilo C₁₋₁₀ sustituido con un grupo nitrilo, un grupo cianato, o un grupo isocianato; grupo alcoxi C₁₋₂₀, grupo ácido carboxílico C₁₋₂₀, éster de ácido carboxílico C₂₋₂₀; éster de ácido sulfónico; grupo cianato, grupo isocianato, grupo tiocianato, grupo tioisocianato, y un grupo amino; y combinaciones de los mismos.
- 20 Más preferiblemente el grupo polar o de polarización se selecciona del grupo que consiste en grupo cianoalquilo C₁₋₄, grupo alcoxi C₁₋₁₀, grupo nitrilo y combinaciones de los mismos.
- 25 Más preferiblemente el grupo polar o de polarización se selecciona del grupo que consiste en cianometilo, cianoetilo, cianopropilo, cianobutilo, metoxi, etoxi, propoxi, butoxi, nitrilo, NH₂ y combinaciones de los mismos. Preferiblemente al menos uno de Ar₁, Ar₂ y Ar₃ está sustituido con 1 o 2 grupos polares o más polarizantes que pueden ser iguales o diferentes.
- 30 En el contexto de Ar₁, Ar₂ y Ar₃, un grupo aromático mononuclear tiene solo un anillo aromático, por ejemplo fenilo o fenileno. Un grupo aromático polinuclear tiene dos o más anillos aromáticos que pueden estar condensados (por ejemplo naftilo o naftileno), unidos individualmente de forma covalente (por ejemplo bifenilo) y/o una combinación de anillos aromáticos tanto condensados como unidos individualmente. Preferiblemente cada Ar₁, Ar₂ y Ar₃ es un grupo aromático que está sustancialmente conjugado sobre sustancialmente todo el grupo.
- 35 Preferiblemente, Ar₁, Ar₂ y Ar₃, se seleccionan independientemente del grupo que consiste en arilo C₆₋₂₀, aralquilo C₇₋₂₀ y alcarilo C₇₋₂₀, cualquiera de los cuales puede estar sustituido con 1, 2 o 3 grupos independientemente seleccionados de alcoxi C₁₋₄, cianoalquilo C₁₋₄, CN y mezclas de los mismos, y n = 1 a 10.
- 40 Preferiblemente, Ar₁, Ar₂ y Ar₃, se seleccionan independientemente del grupo que consiste en arilo C₆₋₁₀, aralquilo C₇₋₁₂ y alcarilo C₇₋₁₂, cualquiera de los cuales puede estar sustituido con 1, 2 o 3 grupos seleccionados independientemente de alcoxi C₁₋₂, cianoalquilo C₁₋₃, CN y mezclas de los mismos, y n = 1 a 10.
- 45 Preferiblemente, Ar₁, Ar₂ y Ar₃, se seleccionan independientemente del grupo que consiste en fenilo, bencilo, tolilo y naftilo, cualquiera de los cuales puede estar sustituido con 1, 2 o 3 grupos independientemente seleccionados de metoxi, etoxi, cianometilo, cianoetilo, CN y mezclas de los mismos, y n = 1 a 10.
- Preferiblemente, Ar₁, Ar₂ y Ar₃, son todos fenilo que pueden estar independientemente sustituidos con 1, 2 o 3 grupos seleccionados de metoxi, etoxi, cianometilo, cianoetilo, CN y mezclas de los mismos, y n = 1 a 10.

Preferiblemente, Ar₁, Ar₂ y Ar₃, son todos fenilo que pueden estar independientemente sustituidos con 1 o 2 grupos seleccionados de metoxi, cianometilo, CN y mezclas de los mismos, y n = 1 a 10.

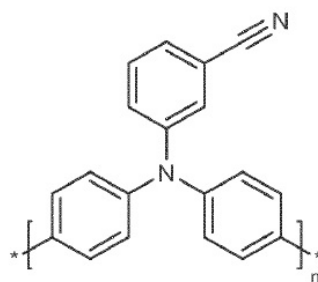
5 En una realización más preferida, el aglutinante orgánico puede ser un copolímero aleatorio o en bloque de diferentes monómeros de triarilamina. En tal caso, cualquier compuesto como se define por la Fórmula (6) puede combinarse con un compuesto diferente de Fórmula (6) para proporcionar el copolímero aleatorio o en bloque según la presente invención. Por ejemplo, el aglutinante orgánico puede ser un copolímero de una triarilamina nitro-

10 sustituida con una triarilamina sustituida con 2,4-dimetilo. La relación de los monómeros en los polímeros puede alterarse para permitir el ajuste de la permisividad respecto a un homopolímero. Además, preferiblemente el aglutinante orgánico (6) puede mezclarse con aglutinantes orgánicos que no cumplen con la definición de (6), mientras la permisividad promedio de las composiciones está entre 3,4 y 8,0.

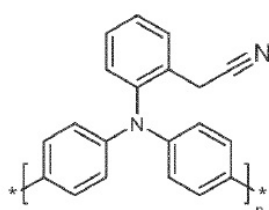
En una realización incluso más preferida de la presente invención, el aglutinante orgánico comprende al menos una unidad que tiene las estructuras (G) a (J):



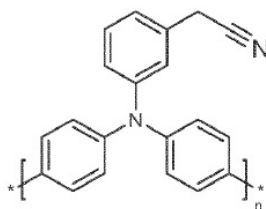
Compuesto (G)



Compuesto (H)



Compuesto (I)



Compuesto (J)

15 Los aglutinantes orgánicos según la presente invención tienen preferiblemente un peso molecular promedio en número (Mn) de entre 300 y 20.000, más preferiblemente entre 1600 y 5000, más preferiblemente entre 500 y 4000, incluso más preferiblemente entre 450 y 3000 y aún más preferiblemente entre 500 y 2000.

20 Preferiblemente, las composiciones semiconductoras orgánicas según la presente invención contienen menos del 10% en peso, más preferiblemente menos del 5% en peso, más preferiblemente menos del 1% de aglutinantes orgánicos que tienen una permisividad a 1000 Hz de menos de 3,4. En una realización preferida, la permisividad se determina mediante el método descrito en el documento WO 2004/102690 o usando el método descrito en esta memoria, preferiblemente usando el método descrito en esta memoria.

Los aglutinantes orgánicos según la presente invención tienen preferiblemente un valor de movilidad de carga mayor que $\mu=1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, y más preferiblemente mayor que $\mu=1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Composiciones semiconductoras orgánicas

25 La composición semiconductora orgánica puede comprender un compuesto de poliaceno según las Fórmulas (4) o (5) en combinación con un aglutinante orgánico que comprende una unidad de Fórmula (6). Preferiblemente, el aglutinante orgánico que comprende una unidad de Fórmula (6) tiene una permisividad a 1000 Hz de entre 3,4 y 8,0, preferiblemente entre 3,4 y 6,5 y más preferiblemente entre 3,4 y 4,5.

30 Una composición semiconductora orgánica preferida adicionalmente puede comprender un compuesto de poliaceno según cualquiera de las Fórmulas (4) o (5) en combinación con cualquiera de los aglutinantes orgánicos que comprenden al menos una unidad que tiene las estructuras (G) a (J).

La concentración del compuesto de poliáceno, el aglutinante orgánico y el disolvente presentes en la composición variarán dependiendo del método de recubrimiento de disolución preferido, por ejemplo las composiciones de impresión de chorro de tinta necesitan composiciones de baja viscosidad, baja carga de sólidos, mientras que los procedimientos de impresión serigráfica necesitan composiciones de alta viscosidad, alta carga de sólidos. Después de la deposición de la composición semiconductor-aglutinante, el disolvente se evapora para proporcionar la película semiconductor que tiene 1-99,9% en peso del aglutinante y 0,1 a 99% en peso del semiconductor de poliáceno (en el estado impreso o seco) en base al peso total de la composición; preferiblemente la película semiconductor que tiene 25 a 75% en peso del aglutinante y 25 a 75% en peso del semiconductor de poliáceno.

En la composición antes de la deposición, uno o más de los compuestos de poliáceno descritos anteriormente se presentan preferiblemente a una concentración de al menos 0,1% en peso en base al peso total de la composición. El límite superior de la concentración del compuesto de poliáceno en la composición está a menudo cerca del límite de solubilidad de ese compuesto en el disolvente particular a la temperatura de la composición durante su aplicación a un sustrato tal como en la fabricación de un dispositivo electrónico. Las composiciones típicas de la presente invención comprenden uno de los compuestos de poliáceno a una concentración que oscila de aproximadamente 0,1% en peso a aproximadamente 20,0% en peso en base al peso total de la composición, más típicamente, de aproximadamente 0,5% en peso a aproximadamente 10,0% en peso, más típicamente 0,5 a 5,0% en peso.

En la composición anterior a la deposición, uno o más de los aglutinantes orgánicos descritos anteriormente están presentes preferiblemente a una concentración de al menos 0,1% en peso en base a un peso total de la composición. Las composiciones preferidas de la presente invención comprenden uno de los aglutinantes orgánicos a una concentración que oscila de aproximadamente 0,1% en peso a aproximadamente 20,0% en peso, más típicamente, de aproximadamente 0,5% en peso a aproximadamente 10,0% en peso, más típicamente 0,5 a 5,0% en peso.

En la composición impresa o seca, uno o más de los compuestos de poliáceno descritos anteriormente están presentes preferiblemente a una concentración de al menos 10% en peso en base a un peso total de la composición, preferiblemente entre 10 y 90% en peso, más preferiblemente entre 20 y 80% en peso, más preferiblemente entre 30 y 70% en peso, más preferiblemente entre 40 y 60% en peso.

En la composición impresa o seca, uno o más de los aglutinantes orgánicos descritos anteriormente están presentes preferiblemente a una concentración de al menos 10% en peso en base a un peso total de la composición, preferiblemente entre 10 y 90% en peso, más preferiblemente entre 20 y 80% en peso, más preferiblemente entre 30 y 70% en peso, más preferiblemente entre 40 y 60% en peso.

En una realización preferida, uno o más disolventes pueden estar presente en las composiciones semiconductoras orgánicas. Los disolventes adecuados incluyen, aunque no están limitados a, disolventes orgánicos tales como cetonas, hidrocarburos aromáticos, disolventes fluorados, y similares. Preferiblemente el disolvente se selecciona del grupo de disolventes hidrocarbonados aromáticos que incluyen benceno, tolueno, xileno, etilbenceno, butilbenceno, anisol, bromomesitileno y tetrahidronaftaleno o de tetrahidrofurano, isoforona, butilciclohexano y ciclohexanona. Las mezclas de disolventes también pueden utilizarse. Las mezclas de disolventes adecuadas incluyen, aunque no están limitadas a composiciones de los disolventes anteriores en conjunto con disolventes tales como dimetilformamida, dimetilacetamida, dimetilsulfóxido, metiletilcetona, diclorometano, diclorobenceno, alcohol de furfurilo, dimetoxietano y acetato de etilo. Dichas composiciones (antes de la deposición) contienen preferiblemente un disolvente adecuado en una cantidad de más de 50% en peso en base al peso total de la composición, preferiblemente entre 60 y 95% en peso en base al peso total de la composición.

En aún otra realización preferida, uno o más componentes adicionales de la composición pueden estar presentes en la composición semiconductor orgánica. Los componentes adicionales de la composición adecuados incluyen, aunque no están limitados a, un aditivo polimérico, un modificador reológico, un tensioactivo, otro semiconductor que es un compañero de transferencia de agujero complementario para el compuesto de poliáceno o una combinación de los mismos. En algunas realizaciones ejemplares, las composiciones comprenden un aditivo polimérico seleccionado del grupo que consiste en poliestireno, poli(alfa-metilestireno), poli(pentafluoroestireno), poli(metacrilato de metilo), poli(4-cianometilestireno), poli(4-vinilfenol), o cualquier otro polímero adecuado descrito en la Publicación de Solicitud de Patente de EE.UU. núm. 2004/0222412 A1 o Publicación de Solicitud de Patente de EE.UU. núm. 2007/0146426 A1. En algunas realizaciones deseadas, el aditivo polimérico comprende poliestireno, poli(alfa-metilestireno), poli(pentafluoroestireno) o poli(metacrilato de metilo). En algunas realizaciones ejemplares, las composiciones comprenden un tensioactivo seleccionado de tensioactivos fluorados o fluorotensioactivos. Cuando están presentes, cada componente adicional de composición está presente independientemente en una cantidad de más de 0 a aproximadamente 50% en peso en base al peso total de la composición. Preferiblemente, cada componente adicional de composición está presente independientemente en una cantidad que oscila de aproximadamente 0,0001 a aproximadamente 10,0% en peso en base al peso total de la composición. Por ejemplo, cuando un polímero está presente en la composición, el aditivo polimérico está presente típicamente en una cantidad de más de 0 a aproximadamente 5,0% en peso, preferiblemente de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 3,0% en peso en base al peso total de la composición. Por ejemplo, cuando un tensioactivo está presente en la composición, el tensioactivo está presente preferiblemente en una cantidad de más de 0 a

aproximadamente 1,0% en peso, más típicamente, de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 0,5% en peso en base al peso total de la composición.

5 La composición semiconductor orgánica según la presente invención tiene preferiblemente un valor de movilidad de carga de al menos $0,5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, preferiblemente entre $0,5$ y $8,0 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, más preferiblemente entre $0,5$ y $6,0 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, más preferiblemente entre $0,8$ y $5,0 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, más preferiblemente entre 1 y $5,0 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, más preferiblemente entre $1,5$ y $5,0 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, más preferiblemente entre 2 y $5,0 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. El valor de movilidad de carga de la composición semiconductor puede medirse usando cualquier método estándar conocido por los expertos en la técnica, tales como las técnicas descritas en *J. Appl. Phys.*, 1994, Volumen 75, página 7954 y el documento WO 2005/055248, preferiblemente por las descritas en el documento WO 2005/055248.

10 La composición semiconductor orgánica según la presente invención puede prepararse mediante cualquier método conocido en el conocimiento general común de un experto en la técnica. En una realización preferida, la composición semiconductor orgánica se prepara mediante el método descrito en el documento WO 2005/055248 o usando el método descrito en esta memoria, preferiblemente usando el método descrito en esta memoria.

15 Preferiblemente, la composición semiconductor orgánica según la presente invención son composiciones semiconductoras que tienen una permisividad a 1000 Hz de entre 3,4 y 8. En una realización preferida, las composiciones tienen una permisividad a 1000 Hz de entre 4,0 y 7, más preferiblemente entre 4,0 y 6,5, más preferiblemente entre 4,0 y 6 e incluso más preferiblemente entre 3,4 y 4,5.

20 Preferiblemente, la composición semiconductor orgánica según la presente invención tiene una conductividad eléctrica en el intervalo de 10^3 a 10^8 siemens por centímetro, preferiblemente entre 500 a 10^7 , más preferiblemente entre 300 a 10^6 , más preferiblemente entre 250 a 10^5 , más preferiblemente entre 10 a 10^5 siemens por centímetro, más preferiblemente más que 10^4 o 10^3 siemens por centímetro.

Películas semiconductoras orgánicas

Las composiciones semiconductoras orgánicas según la presente invención pueden depositarse en una variedad de sustratos, para formar películas semiconductoras orgánicas.

25 La película semiconductor orgánica según la presente invención puede prepararse usando un método que comprende las etapas de:

(i) mezclar la composición semiconductor orgánica según la presente invención con un disolvente para formar una formulación de película semiconductor;

(ii) depositar dicha formulación en un sustrato; y

30 (iii) opcionalmente eliminar el disolvente para formar una película semiconductor orgánica.

35 Los materiales de sustrato útiles incluyen, aunque no están limitados a, películas poliméricas tales como poliamidas, policarbonatos, poliimidas, policetonas, poli(tereftalato de etileno) (PET) y poli(naftalato de etileno) (PEN), y sustratos inorgánicos tales como sílice, alúmina, obleas de silicio y vidrio. La superficie de un sustrato dado puede tratarse, por ejemplo, por reacción de la funcionalidad química inherente a la superficie con reactivos químicos tales como silanos o exposición de la superficie al plasma, para alterar las características superficiales.

40 Antes de la deposición de la composición semiconductor orgánica en el sustrato, la composición puede combinarse con uno o más disolvente para facilitar la etapa de deposición. Los disolventes adecuados incluyen cualquier disolvente que sea capaz de disolver tanto el aglutinante orgánico como el compuesto de poliaceno, y que en la evaporación desde la mezcla de disolución, da una película libre de defectos, coherente. Los disolventes adecuados para el aglutinante orgánico y/o el compuesto de poliaceno pueden determinarse preparando un diagrama de contorno para el material como se describe en la norma ASTM Método D 3132 a la concentración a la que se empleará la mezcla. El material se añade a una amplia variedad de disolventes como se describe en el método ASTM.

45 Los disolventes adecuados incluyen, aunque no están limitados a, tetrahidrofurano, anisol, morfolina, tolueno, o-xileno, m-xileno, p-xileno, 1,4-dioxano, acetona, metiletilcetona, acetato de etilo, acetato de n-butilo, dimetilformamida, dimetilacetamida, dimetilsulfóxido, tetralina, decalina y/o mezclas de los mismos. Preferiblemente, no se usan disolventes clorados.

50 Las proporciones de aglutinante orgánico a compuesto de poliaceno en la formulación de película semiconductor según la presente invención son típicamente 20:1 a 1:20 en peso, preferiblemente 10:1 a 1:10, más preferiblemente 5:1 a 1:5, aún más preferiblemente 3:1 a 1:3, más preferiblemente 2:1 a 1:2 y especialmente 1:1.

De acuerdo con la presente invención se ha encontrado además que el nivel del contenido en sólidos en la formulación de película semiconductor orgánica es también un factor para alcanzar los valores de movilidad

mejorados para dispositivos electrónicos tales como OFETs. El contenido en sólidos de la formulación se expresa normalmente como sigue:

$$\text{Contenido en sólidos (\%)} = \frac{a + b}{a + b + c} \times 100$$

en donde: a = masa de poliaceno, b = masa de aglutinante y c = masa de disolvente.

- 5 El contenido en sólidos de la formulación es preferiblemente 0,1 a 10% en peso, más preferiblemente 0,5 a 5% en peso.

10 Los métodos de deposición convencionales adecuados incluyen, aunque no están limitados a, recubrimiento giratorio, recubrimiento por cuchilla, recubrimiento de bandas rollo a rollo, y recubrimiento por inmersión, además de procedimientos de impresión tales como impresión por chorro de tinta, impresión serigráfica y litografía de impresión indirecta. En una realización deseada, la composición resultante es una composición imprimible, incluso de forma más deseable, una composición imprimible con chorro de tinta.

15 Una vez que la composición se deposita en una superficie de sustrato, el disolvente puede eliminarse para formar una película semiconductor orgánica. Cualquier método adecuado puede usarse para eliminar el disolvente. Por ejemplo, el disolvente puede eliminarse por evaporación o secado. Típicamente, al menos aproximadamente 80 por ciento del disolvente se elimina para formar la película semiconductor. Por ejemplo, al menos aproximadamente 85 por ciento en peso, al menos aproximadamente 90 por ciento en peso, al menos aproximadamente 92 por ciento en peso, al menos aproximadamente 95 por ciento en peso, al menos aproximadamente 97 por ciento en peso, al menos aproximadamente 98 por ciento en peso, al menos aproximadamente 99 por ciento en peso, o al menos aproximadamente 99,5 por ciento en peso del disolvente se elimina.

20 El disolvente a menudo puede evaporarse a cualquier temperatura adecuada. En algunos métodos, la mezcla disolvente se evapora a temperatura ambiente. En otros métodos, el disolvente se evapora a una temperatura mayor o menor que la temperatura ambiente. Por ejemplo, una platina que soporta el sustrato puede calentarse o enfriarse a una temperatura mayor o menor que la temperatura ambiente. En otros métodos aún preferidos, algo o la mayoría del disolvente puede evaporarse a temperatura ambiente, y cualquier disolvente restante puede evaporarse a una temperatura mayor que la temperatura ambiente. En los métodos donde el disolvente evapora a una temperatura mayor que la temperatura ambiente, la evaporación puede llevarse a cabo bajo una atmósfera inerte, tal como una atmósfera de nitrógeno.

25 De forma alternativa, el disolvente puede eliminarse por aplicación de presión reducida (es decir, a una presión que es menor que la presión atmosférica) tal como a través del uso de un vacío. Durante la aplicación de presión reducida, el disolvente puede eliminarse a cualquier temperatura adecuada tal como las descritas anteriormente.

30 La velocidad de eliminación del disolvente puede afectar a la película semiconductor resultante. Por ejemplo, si el procedimiento de eliminación es demasiado rápido, puede darse un pobre apilamiento de cristales pi-pi de las moléculas semiconductoras durante la cristalización. Un pobre empaquetado de las moléculas semiconductoras puede ser perjudicial para el rendimiento eléctrico de la película semiconductor. El disolvente puede evaporarse totalmente por sí mismo de un modo incontrolado (es decir, sin limitaciones de tiempo), o las condiciones pueden controlarse para controlar la velocidad de evaporación. Para minimizar el pobre empaquetado de moléculas, el disolvente puede evaporarse mientras se ralentiza la velocidad de evaporación cubriendo la película depositada. Dichas condiciones pueden llevar a una película semiconductor que tiene una cristalinidad relativamente alta.

35 Después de la eliminación de una cantidad deseada de disolvente para formar la película semiconductor, la película semiconductor puede templarse por exposición a calor o vapores de disolvente, es decir, por templado térmico o templado por disolvente.

40 La película semiconductor orgánica según la presente invención tiene preferiblemente un valor de movilidad de carga de al menos $0,5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, preferiblemente entre $0,5$ y $8,0 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, más preferiblemente entre $0,5$ y $6,0 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, más preferiblemente entre $0,8$ y $5,0 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, más preferiblemente entre 1 y $5,0 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, más preferiblemente entre $1,5$ y $5,0 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, más preferiblemente entre 2 y $5,0 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. El valor de movilidad de carga de la película semiconductor puede medirse usando cualquier método estándar conocido por los expertos en la técnica, tales como las técnicas descritas en *J. Appl. Phys.*, 1994, Volumen 75, página 7954 y el documento WO 2005/055248, preferiblemente por las descritas en el documento WO 2005/055248.

45 Preferiblemente, la(s) película(s) semiconductor(s) orgánica(s) de la presente invención son películas semiconductoras que tienen una permisividad a 1000 Hz de entre 3,4 y 8. En una realización preferida, la(s) película(s) tiene(n) una permisividad a 1000 Hz de entre 4,0 y 7, más preferiblemente entre 4,0 y 6,5, e incluso más preferiblemente entre 3,4 y 4,5.

50 Preferiblemente, la(s) película(s) semiconductor(s) orgánica(s) según la presente invención tiene(n) una conductividad eléctrica en el intervalo de 10^3 a 10^{-8} siemens por centímetro, preferiblemente entre 500 a 10^{-7} , más

preferiblemente entre $300 \text{ a } 10^{-6}$, más preferiblemente entre $250 \text{ a } 10^{-5}$, más preferiblemente entre $10 \text{ a } 10^{-5}$ siemens por centímetro, más preferiblemente mayor que 10^{-4} o 10^{-3} siemens por centímetro.

Dispositivos electrónicos

- 5 La invención proporciona adicionalmente un dispositivo electrónico que comprende la composición semiconductor orgánica según la presente invención. La composición puede usarse, por ejemplo, en forma de una capa o película semiconductor. Adicionalmente, la invención proporciona preferiblemente un dispositivo electrónico que comprende la película semiconductor orgánica según la presente invención.

El espesor de la capa o película puede estar entre 0,05 y 20 micras, preferiblemente entre 0,05 y 10 micras, entre 0,05 y 5 micras y entre 0,1 y 2 micras.

- 10 El dispositivo electrónico puede incluir, sin limitación, transistores de efecto campo orgánicos (OFETS), diodos emisores de luz orgánicos (OLEDs), fotodetectores, células fotovoltaicas orgánicas (OPV), sensores, láseres, elementos de memoria y circuitos lógicos.

Dispositivos electrónicos ejemplares de la presente invención pueden fabricarse por deposición o disolución de la composición semiconductor orgánica descrita anteriormente en un sustrato.

15 Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es una representación del contacto superior/puerta del fondo

La Figura 2 es una representación del contacto del fondo/puerta del fondo

La Figura 3 es una representación del contacto superior/puerta superior

La Figura 4 es una representación del contacto del fondo/puerta superior

- 20 Etiquetas – A: sustrato; B: electrodo puerta; C: película dieléctrica; D: película semiconductor; E: electrodo fuente; F: electrodo puerta

Descripción detallada de la invención

General

El término “aproximadamente” en relación a un valor numérico x significa, por ejemplo, $x \pm 10\%$.

- 25 La palabra “sustancialmente” no excluye “completamente”, por ejemplo, una composición que está “sustancialmente libre” de Y puede estar completamente libre de Y. Donde sea necesario, la palabra “sustancialmente” puede omitirse de la definición de la invención.

- 30 “Peso molecular” de un material polimérico (que incluye materiales monoméricos o macroméricos), como se usa en esta memoria, se refiere al peso molecular promedio en número a menos que se anote específicamente otra cosa o a menos que las condiciones de ensayo indiquen otra cosa.

Un “polímero” significa un material formado polimerizando y/o reticulando uno o más monómeros, macrómeros y/u oligómeros y que tienen dos o más unidades de repetición.

- 35 Un “aglutinante semiconductor” como se usa en esta memoria se refiere a un aglutinante orgánico que está entre un conductor y un aislante en su capacidad para conducir corriente eléctrica. Preferiblemente, según la presente invención, un material, composición o película semiconductor es una que tiene una conductividad eléctrica en el intervalo de $10^3 \text{ a } 10^{-8}$ siemens por centímetro, más preferiblemente entre $500 \text{ a } 10^{-7}$, más preferiblemente entre $300 \text{ a } 10^{-6}$, más preferiblemente entre $250 \text{ a } 10^{-5}$, más preferiblemente entre $10 \text{ a } 10^{-5}$ siemens por centímetro, más preferiblemente mayor que 10^{-4} o 10^{-3} siemens por centímetro. La conductividad del material o de la composición se mide según la norma ASTM D4308-10. El mismo ensayo puede usarse para medir la conductividad de las composiciones, películas y compuestos de poliaceno de la presente invención.

- 40 Como se usa en esta memoria, el término grupo “alquilo” se refiere a un radical hidrocarbonado monovalente saturado lineal o ramificado, que tiene el número de átomos de carbono como se indica. Por medio de ejemplo no limitante, los grupos alquilo adecuados incluyen, metilo, etilo, propilo, n-butilo, t-butilo, iso-butilo y dodecanilo.

- 45 Como se usa en esta memoria, el término grupo “alcoxi” incluye sin limitación, metoxi, etoxi, 2-metoxietoxi, t-butoxi, etc.

Como se usa en esta memoria, el término grupo “amino” incluye, sin limitación, dimetilamino, metilamino, metilfenilamino, fenilamino, etc.

El término “carbilo” se refiere a cualquier resto radical orgánico monovalente o multivalente que comprende al menos un átomo de carbono distinto sin ningún átomo que no sea carbono ($-C\equiv C$), o combinado opcionalmente con al menos un átomo que no es carbono tal como N, O, S, P, Si, Se, As, Te o Ge (por ejemplo carbonilo, etc.).

5 El término grupo “hidrocarburo” indica un grupo carbilo que contiene adicionalmente uno o más átomos de H y opcionalmente contiene uno o más heteroátomos.

Un grupo carbilo o hidrocarbilo que comprende 3 o más átomos de carbono puede ser lineal, ramificado y/o cíclico, incluyendo anillos espiro y/o condensados.

10 Los grupos carbilo o hidrocarbilo preferidos incluyen alquilo, alcoxi, alquilcarbonilo, alquilcarboniloxi, alcoxicarboniloxi, cada uno de los cuales está opcionalmente sustituido y tiene 1 a 40, preferiblemente 1 a 18 átomos de carbono, además arilo opcionalmente sustituido, derivado de arilo o ariloxi que tiene 6 a 40, preferiblemente 6 a 18 átomos de carbono, además alquilariloxi, arilcarbonilo, ariloxicarbonilo, arilcarboniloxi y ariloxicarboniloxi, cada uno de los cuales está opcionalmente sustituido y tiene 7 a 40, más preferiblemente 7 a 25 átomos de carbono.

15 El grupo carbilo o hidrocarbilo puede ser un grupo acíclico saturado o insaturado, o un grupo cíclico saturado o insaturado. Los grupos acíclicos o cíclicos insaturados se prefieren, especialmente los grupos alquenilo y alquinilo (especialmente etinilo).

20 En los poliácenos de la presente invención, los sustituyentes opcionales en los grupos carbilo o hidrocarbilo C_1 - C_{40} dichos para R_1 - R_{14} etc. se seleccionan preferiblemente de: sililo, sulfuro, sulfonilo, formilo, amino, imino, nitrilo, mercapto, ciano, nitro, halo, alquilo C_{1-4} , arilo C_{6-12} , alcoxi C_{1-4} , hidroxilo y/o todas las combinaciones químicamente posibles de los mismos. Los más preferibles entre estos sustituyentes opcionales son sililo y arilo C_{6-12} y el más preferible es sililo.

25 “Grupo alquilo sustituido” se refiere a un grupo alquilo que tiene uno o más sustituyentes en él, en donde cada uno del uno o más sustituyentes comprende un resto monovalente que contiene uno o más átomos distintos de carbono e hidrógeno o bien solo (por ejemplo, un halógeno tal como F) o en combinación con carbono (por ejemplo, un grupo ciano) y/o átomos de hidrógeno (por ejemplo, un grupo hidroxilo o un grupo ácido carboxílico).

30 “Grupo alquenilo” se refiere a un grupo monovalente que es un radical de un alqueno, que es un hidrocarburo con al menos un doble enlace carbono-carbono. El alquenilo puede ser lineal, ramificado, cíclico o combinaciones de los mismos y contiene típicamente 2 a 30 átomos de carbono. En algunas realizaciones, el alquenilo contiene 2 a 20, 2 a 14, 2 a 10, 4 a 10, 4 a 8, 2 a 8, 2 a 6, o 2 a 4 átomos de carbono. Los grupos alquenilo ejemplares incluyen, aunque no están limitados a, etenilo, propenilo y butenilo.

35 “Grupo alquenilo sustituido” se refiere a un grupo alquenilo que tiene (i) uno o más dobles enlaces C-C, y (ii) uno o más sustituyentes en él, en donde cada uno de los uno o más sustituyentes comprende un resto monovalente que contiene uno o más átomos distintos de carbono e hidrógeno o bien solo (por ejemplo, un halógeno tal como F) o en combinación con carbono (por ejemplo, un grupo ciano) y/o átomos de hidrógeno (por ejemplo, un grupo hidroxilo o un grupo ácido carboxílico).

40 “Grupo alquinilo” se refiere a un grupo monovalente que es un radical de un alquino, un hidrocarburo con al menos un triple enlace carbono-carbono. El alquinilo puede ser lineal, ramificado, cíclico o combinaciones de los mismos y contiene típicamente 2 a 30 átomos de carbono. En algunas realizaciones, el alquinilo contiene 2 a 20, 2 a 14, 2 a 10, 4 a 10, 4 a 8, 2 a 8, 2 a 6, o 2 a 4 átomos de carbono. Los grupos alquinilo ejemplares incluyen, aunque no están limitados a, etinilo, propinilo y butinilo.

45 “Grupo alquinilo sustituido” se refiere a un grupo alquinilo que tiene (i) uno o más triples enlaces C-C, y (ii) uno o más sustituyentes en él, en donde cada uno de los uno o más sustituyentes comprende un resto monovalente que contiene uno o más átomos distintos de carbono e hidrógeno o bien solo (por ejemplo, un halógeno tal como F) o en combinación con carbono (por ejemplo, un grupo ciano) y/o átomos de hidrógeno (por ejemplo, un grupo hidroxilo o un grupo ácido carboxílico o un grupo sililo).

“Grupo cicloalquilo” se refiere a un grupo monovalente que es un radical de una estructura anular que consiste en 3 o más átomos de carbono en la estructura anular (es decir, solo átomos de carbono en la estructura anular y uno de los átomos de carbono de la estructura anular es el radical).

50 “Grupo cicloalquilo sustituido” se refiere a un grupo cicloalquilo que tiene uno o más sustituyentes en él, en donde cada uno del uno o más sustituyentes comprende un resto monovalente que contiene uno o más átomos (por ejemplo, un halógeno tal como F, un grupo alquilo, un grupo ciano, un grupo hidroxilo, o un grupo ácido carboxílico).

55 “Grupo cicloalquilalquilenilo” se refiere a un grupo monovalente que es una estructura anular que consiste en 3 o más átomos de carbono en la estructura anular (es decir, solo átomos de carbono en el anillo), en donde la estructura anular está unida a un grupo alquilo acíclico (típicamente, de 1 a 3 átomos de carbono, más típicamente, 1 átomo de carbono) y uno de los átomos de carbono del grupo alquilo acíclico es el radical. “Grupo cicloalquilalquilenilo

sustituido" se refiere a un grupo cicloalquilalquileo que tiene uno o más sustituyentes en él, en donde cada uno del uno o más sustituyentes comprende un resto monovalente que contiene uno o más átomos (por ejemplo, un halógeno tal como F, un grupo alquilo, un grupo ciano, un grupo hidroxilo, o un grupo ácido carboxílico).

5 "Grupo arilo" se refiere a un grupo monovalente que es un radical de un compuesto carbocíclico aromático. El arilo puede tener un anillo aromático o puede incluir hasta 5 estructuras anulares carbocíclicas que están conectadas a o condensadas al anillo aromático. Las otras estructuras anulares pueden ser aromáticas, no aromáticas, o combinaciones de las mismas. Ejemplos de grupos arilo preferidos incluyen, aunque no están limitados a, fenilo, 2-tolilo, 3-tolilo, 4-tolilo, bifenilo, 4-fenoxifenilo, 4-fluorofenilo, 3-carbometoxifenilo, 4-carbometoxifenilo, terfenilo, antrilo, naftilo, acenaftilo, antraquinonilo, fenantrilo, antraceno, pirenilo, perilenilo y fluorenilo.

10 "Grupo arilo sustituido" se refiere a un grupo arilo que tiene uno o más sustituyentes en la estructura anular, en donde cada uno del uno o más sustituyentes comprende un resto monovalente que contiene uno o más átomos (por ejemplo, un halógeno tal como F, un grupo alquilo, un grupo ciano, un grupo hidroxilo, o un grupo ácido carboxílico).

15 "Grupo arilalquileo" se refiere a un grupo monovalente que es una estructura anular aromática que consiste en 6 a 10 átomos de carbono en la estructura anular (es decir, solo átomos de carbono en la estructura anular), en donde la estructura anular aromática está unida a un grupo alquilo acíclico que tiene uno o más átomos de carbono (típicamente, de 1 a 3 átomos de carbono, más típicamente, 1 átomo de carbono) y uno de los carbonos del grupo alquilo acíclico es el radical.

20 "Grupo arilalquileo sustituido" se refiere a un grupo arilalquileo que tiene uno o más sustituyentes en él, en donde cada uno del uno o más sustituyentes comprende un resto monovalente que contiene uno o más átomos (por ejemplo, un halógeno tal como F, un grupo alquilo, un grupo ciano, un grupo hidroxilo, o un grupo ácido carboxílico).

"Grupo acetilo" se refiere a un radical monovalente que tiene la fórmula $-C(O)CH_3$.

"Anillo heterocíclico" se refiere a una estructura anular saturada, parcialmente saturada o insaturada que comprende al menos uno de O, N, S y Se en la estructura anular.

25 "Anillo heterocíclico sustituido" se refiere a un anillo heterocíclico que tiene uno o más sustituyentes unidos a uno o más miembros de la estructura anular, en donde cada uno del uno o más sustituyentes comprende un resto monovalente que contiene uno o más átomos (por ejemplo, un halógeno tal como F, un grupo alquilo, un grupo ciano, un grupo hidroxilo, o un grupo ácido carboxílico).

"Anillo carbocíclico" se refiere a una estructura anular saturada, parcialmente saturada o insaturada que comprende solo carbono en la estructura anular.

30 "Anillo carbocíclico sustituido" se refiere a un anillo carbocíclico que tiene uno o más sustituyentes unidos a uno o más miembros de la estructura anular, en donde cada uno del uno o más sustituyentes comprende un resto monovalente que contiene uno o más átomos (por ejemplo, un halógeno tal como F, un grupo alquilo, un grupo ciano, un grupo hidroxilo, o un grupo ácido carboxílico).

35 "Grupo éter" se refiere a un radical $-R_a-O-R_b$ en donde R_a es un hidrocarburo alquileo, arileno, alquilarileno o arilalquileo ramificado o no ramificado y R_b es un hidrocarburo alquilo, arilo, alquilarilo o arilalquilo ramificado o no ramificado.

40 "Grupo éter sustituido" se refiere a un grupo éter que tiene uno o más sustituyentes en él, en donde cada uno del uno o más sustituyentes comprende un resto monovalente que contiene uno o más átomos distintos de carbono e hidrógeno o bien solos (por ejemplo, un halógeno tal como F) o en combinación con carbono (por ejemplo, un grupo ciano) y/o átomos de hidrógeno (por ejemplo, un grupo hidroxilo o un grupo ácido carboxílico).

A menos que se defina otra cosa, un "sustituyente" o "sustituyente opcional" se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en halo (I, Br, Cl, F), CN, NO₂, NH₂, -COOH y OH.

Ejemplos de la presente invención

45 Los siguientes ejemplos de la presente invención son meramente ejemplares y no deberían verse como limitantes del alcance de la invención.

Medida de la capacitancia del aglutinante polimérico

50 El aglutinante polimérico se diluyó con tetralina para disminuir su viscosidad y hacer posible el obtener un espesor de película de ~1 micra cuando se recubre de forma giratoria para el intervalo de velocidad giratoria de 1000-2000 rpm/s. La disolución de aglutinante polimérico se recubrió de forma giratoria a 500 rpm durante 10 segundos, seguido por 1500 rpm durante 30 segundos, en sustratos de cristal de 2,54x2,54 cm (1x1 pulgadas) recubiertos con ITO y limpios.

5 Para limpiar los sustratos recubiertos con ITO se sumergieron en una disolución al 3% de DECon 90 y se pusieron en un baño ultrasónico (temperatura del agua >65°C), se lavaron con agua desionizada, se sumergieron en agua desionizada y se pusieron en un baño ultrasónico (temperatura del agua >65°C), se lavaron una vez más con agua desionizada, se sumergieron en alcohol isopropílico y después se pusieron en un baño ultrasónico (temperatura del agua >65°C), y después se secaron de forma giratoria.

Después de la deposición del aglutinante polimérico el sustrato se templó en un plato caliente a 120°C durante 5 minutos.

10 El sustrato se cubrió entonces con una máscara de sombra de capacitancia, y los electrodos superiores se depositaron por evaporación de oro usando un método de deposición térmica. Para determinar el espesor exacto de la película aglutinante polimérica, el espesor se midió usando un perfilómetro Dektak 3030 (disponible de Veeco, Plainview NY) en tres posiciones diferentes y se promedió; estos valores se usaron posteriormente para calcular las constantes dieléctricas de los aglutinantes poliméricos.

15 Las medidas de capacitancia se llevaron a cabo entonces usando un analizador de impedancia Agilent 43961A y una estación de prueba. Para mejorar el contacto eléctrico entre el electrodo posterior de ITO y el electrodo de prueba externo, se aplicó una pasta de plata conductora. La muestra que se medía se colocó en una caja metálica en el plato metálico para asegurar la mínima influencia desde el medio externo.

20 Antes de que se obtuviera cada conjunto de medidas, el analizador se calibró usando el Kit de Ensayo de Impedancia 43961A como una compensación la rutina se llevó a cabo para representar la capacitancia interna del analizador y la fijación del ensayo. El calibrado de medida se llevó a cabo con circuito abierto y en corto; la constante dieléctrica se calculó usando la siguiente ecuación:

$$C = \epsilon \times \epsilon_0 \times (A/d).$$

En donde C es la capacitancia (Faradios), A es el área (m²), d es el espesor de recubrimiento (m), ϵ es la constante dieléctrica (permisividad), y ϵ_0 es la permisividad del espacio libre y se toma como $8,8854 \times 10^{-12}$ F/m.

25 Como una muestra de referencia, se ensayó una muestra de poliestireno (Mw ~350.000) que tenía un espesor de 1 μ m. La constante dieléctrica medida y calculada de la referencia de poliestireno era $\epsilon = 2,55$ a 10.000 Hz, que concuerda bien con el valor presentado ($\epsilon \sim 2,5$), referido a J. R. Wunsch, Polystyrene-Synthesis, Production and Applications, *Rapra Review Reports*, 2000, Volumen 10, núm. 4, página 32.

Método de fabricación de OTFT

30 Un sustrato (o bien cristal o un sustrato de polímero tal como PEN) se estampa con electrodos de drenaje fuente de Au o bien mediante un procedimiento de evaporación térmica a través de una máscara de sombra o por fotolitografía (una película de adhesión o bien de Cr o de Ti se deposita en el sustrato antes de la deposición de Au). Los electrodos de Au pueden entonces limpiarse opcionalmente usando un procedimiento de limpieza de plasma de O₂. Una disolución de semiconductor orgánico en el aglutinante se aplica entonces por recubrimiento rotatorio (la muestra se inunda con la disolución y el sustrato se gira entonces a 500 rpm durante 5 segundos después 1500 rpm durante 1 minuto). El sustrato recubierto se seca entonces al aire en una etapa caliente. El material dieléctrico, por ejemplo 3% en peso de PTFE-AF 1600 (Sigma-Aldrich cat. núm. 469610) disuelto en FC-43 se aplicó entonces al sustrato por recubrimiento giratorio (muestra inundada después girada a 500 rpm durante 5 segundos después 1500 rpm durante 30 segundos). El sustrato se secó entonces al aire en una etapa caliente (100°C durante 1 minuto). Un electrodo puerta (Au) se define entonces sobre el área del canal por evaporación a través de una máscara de sombra.

La movilidad del OTFT para los aglutinantes se caracteriza colocando en una estación de prueba manual conectada a un analizador semiconductor Keithley SCS 4200. El voltaje drenaje fuente (V_{DS}) se ajusta a -2V (lineal) o -40V (saturación) y el voltaje en la puerta (V_G) se barre de +20V a -60V. La corriente de drenaje se mide y la movilidad se calcula a partir de la transconductancia.

45 La movilidad del OTFT para las formulaciones se caracteriza colocando en una estación de prueba semi-auto conectada a un analizador semiconductor Keithley SCS 4200. El voltaje drenaje fuente (V_{DS}) se ajusta a -2V y el voltaje de la puerta (V_G) se barre de +20V a -40V. La corriente de drenaje se mide y la movilidad se calcula a partir de la transconductancia.

50 En régimen lineal, cuando $|V_G| > |V_{DS}|$, la corriente fuente-drenaje varía linealmente con V_G . Así la movilidad del efecto campo (μ) puede calcularse a partir del gradiente (S) de I_{DS} frente a V_G dado por la ecuación 1 (donde C_i es la capacitancia por unidad de área, W es la anchura del canal y L es la longitud del canal):

$$S = \frac{\mu W C_i V_{DS}}{L} \quad \text{Ecuación 1}$$

En el régimen de saturación, la movilidad se determina encontrando la pendiente de $I_{DS}^{1/2}$ frente a V_G y resolviendo para la movilidad (Ecuación 2)

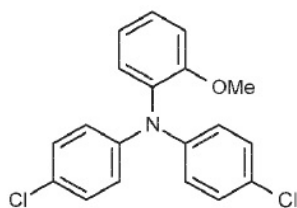
$$I_{DS} \approx \frac{WC_1 \mu (V_{GS} - V_T)^2}{2L} \quad \text{Ecuación 2}$$

Método para determinar el peso molecular y la distribución de peso molecular

- 5 El análisis de cromatografía por permeación en gel (GPC) se llevó a cabo en un instrumento Waters Alliance 2695 junto con un detector de índice refractivo (RI) Waters 2414, usando una columna Agilent PL de gel de 5 μm Mixta-D de 300 x 7,5 mm eluyendo con tetrahidrofurano. El calibrado se realizó usando patrones de poliestireno Agilent "EasiVial" (PL2010-0400).

Ejemplos

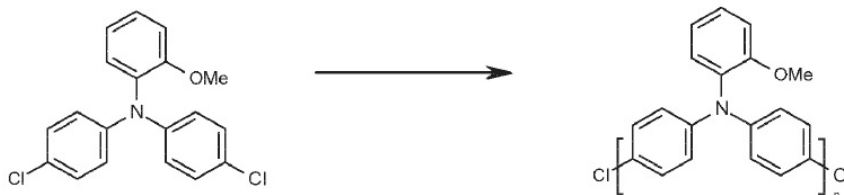
- 10 1. Preparación de bis(N-4-clorofenil)-2-metoxifenilamina (Compuesto 1) (Comparativo)



Compuesto 1

- 15 Una mezcla de 2-metoxianilina (Sigma-Aldrich A88182, 20,0 g, 162 mmoles, 1 equiv), 1-cloro-4-yodobenceno (96,8 g, 406 mmoles, 2,5 equiv), polvo de cobre (31,0 g, 488 mmoles, 3,0 equiv), carbonato de potasio (80,8 g, 585 mmoles, 3,6 equiv), 18-corona-6 (10,7 g, 0,25 equiv, 40,6 mmoles) y o-diclorobenceno (40 mL) se cargaron a un matraz de fondo redondo de 500 mL purgado con nitrógeno equipado con un aparato Dean-Stark (que incluye un condensador) y un termómetro. La mezcla de reacción se calentó a 190°C con agitación. La reacción se monitorizó por cromatografía en capa fina (consumo de la anilina /apariciencia del producto). Cuando la reacción se completó (48 horas), la mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente. La mezcla se filtró después a través de un filtro Whatman GF/F para eliminar los sólidos inorgánicos. La torta de filtrado se lavó con diclorometano (200 mL). El filtrado se
- 20 añadió entonces a un embudo de separación que contenía agua (100 mL). La mezcla se agitó entonces y las fases orgánica y acuosa se separaron. La fase orgánica se secó sobre MgSO_4 , se filtró y se concentró para dar un aceite viscoso marrón oscuro. La mezcla se purificó entonces por cromatografía de columna rápida (gradiente de elución: 20%-50% de diclorometano en heptano) para dar un sólido de color crudo. La recrystalización desde metanol dio el producto como un sólido incoloro (25,1 g, 73,0 mmoles, 45%). ^1H RMN (500 MHz, CDCl_3) 7,37-7,00 (12H, m, aromático), 3,79 (3H, s, OCH_3).
- 25

2. Preparación de aglutinante de alto peso molecular (Oligómero 1) (Comparativa)



Oligómero 1

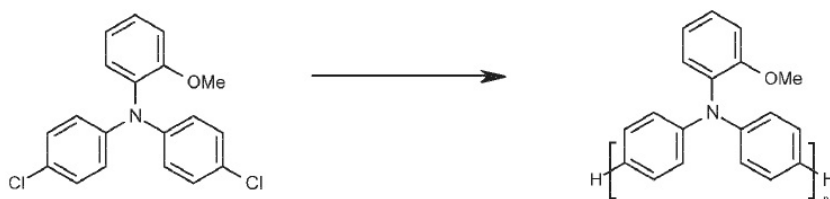
- 30 Un matraz de fondo redondo de 500 mL seco por llama equipado con un condensador, termómetro y entrada de nitrógeno se cargó con cloruro de níquel (II) (0,20 g, 1,54 mmoles), polvo de zinc (10,80 g, 165 mmoles), 2,2'-bipiridilo (0,35 g, 2,24 mmoles), trifetilfosfina (7,80 g, 29,7 mmoles) y N,N-dimetilacetamida anhidra (200 mL). La mezcla se calentó a 70°C, en cuyo punto la mezcla de reacción se vuelve marrón oscura/roja de color (característico de la formación de una especie de níquel (0)). La mezcla se agitó a 70°C durante unos 30 minutos adicionales. Después se añadió bis(N-4-clorofenil)-2-metoxifenilamina (Compuesto 1, 20,0 g, 58,1 mmoles) en una única carga. Después de aproximadamente 90 minutos empezó a precipitar material sólido a partir de la mezcla de reacción. Se
- 35 añadieron tolueno (70 mL) y otra carga de cloruro de níquel (II) (0,2 g, 1,54 mmoles) y la mezcla de reacción se agitó a 70°C toda la noche. La mezcla de reacción se dejó enfriar y se filtró entonces a través de un papel de filtro Whatman de Grado 1. El sólido filtrado se disolvió entonces en tolueno (100 mL). Después se añadió ácido

clorhídrico concentrado en gotas para destruir el exceso de zinc. Las fases se separaron entonces y la fase orgánica se concentró para dar un semisólido amarillo claro. Este se disolvió en THF (100 mL) y se vertió en MeOH (100 mL). El sólido precipitado se recogió por filtración y se secó (16,1 g, $n_{av} = 35$, $M_n = 9555$).

2.1 Purificación

- 5 El sólido obtenido anteriormente se purificó por cromatografía de columna (gel de sílice 60; eluyente de diclorometano al 50% en heptano). Las fracciones en columna se concentraron entonces, se disolvieron en THF (60 mL) y se vertieron en MeOH (150 mL). El sólido precipitado se recogió por filtración y se secó (14,0 g, $n_{av} = 42$, $M_n = 11466$). La cromatografía/precipitación se repitió dos veces más (13,5 g, $n_{av} = 48$, $M_n = 13104$).

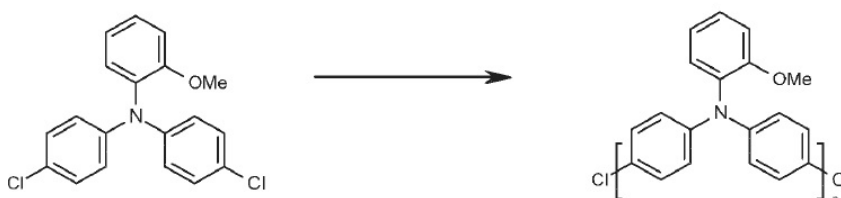
2.2 Reducción (Oligómero 2) (Comparativo)



Oligómero 2

- 10 Se cargaron formiato de amonio (45,0 g), Pd/C (10% de Pd, 14,0 g) y agua (60 mL) a un matraz de fondo redondo de 500 mL. El oligómero 1 en tolueno (120 mL) se añadió entonces y la mezcla se calentó gradualmente a 85°C durante 8 horas. La mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente toda la noche. Se añadió más formiato de amonio (20,0 g) y Pd/C (7,0 g) y la mezcla se calentó a 85°C durante 8 horas. La mezcla se dejó entonces enfriar a temperatura ambiente toda la noche. El catalizador se eliminó entonces por filtración a través de un tapón de Celite.
- 15 La fase orgánica se separó, se secó sobre $MgSO_4$, se filtró y se concentró. La mezcla se purificó entonces por cromatografía de columna secuencial (gel de sílice 60, eluyente de diclorometano al 50% en heptano) y precipitación (se disolvió en 60 mL de THF, se vertió en 150 mL de MeOH y se filtró) tres veces. El sólido final se secó (12,8 g, $n_{av} = 48$, $M_n = 13104$).

- 20 3. Preparación de aglutinante de bajo peso molecular (Oligómero 3)



Oligómero 3

- 25 Un matraz de fondo redondo de 500 mL seco por llama equipado con un condensador, termómetro y entrada de nitrógeno se cargó con cloruro de níquel (II) (0,20 g, 1,54 mmoles), polvo de zinc (10,80 g, 165 mmoles), 2,2'-bipiridilo (0,35 g, 2,24 mmoles), trifenilfosfina (7,80 g, 29,7 mmoles) y N,N-dimetilacetamida anhidra (150 mL). La mezcla se calentó a 70°C, en cuyo punto la mezcla de reacción se vuelve marrón oscura/rojo de color (característica de la formación de una especie de níquel (0)). La mezcla se agitó a 70°C durante unos 30 minutos adicionales. Se añadió entonces bis(N-4-clorofenil)-2-metoxifenilamina (Compuesto 1, 20,0 g, 58,1 mmoles) en una sola carga. Después de 2 horas se añadió tolueno (200 mL) y la reacción se enfrió a temperatura ambiente. Se añadió ácido clorhídrico concentrado en gotas para destruir el zinc en exceso. La fase orgánica se separó y el disolvente se eliminó *al vacío*. El aceite en bruto obtenido se disolvió entonces en THF (60 mL) y se vertió en MeOH (150 mL). El sólido precipitado se recogió por filtración y se secó (15,5 g, $n_{av} = 11$, $M_n = 3003$). El material se purificó después como se describe a continuación.
- 30

3.1 Purificación

- 35 El sólido obtenido anteriormente se purificó por cromatografía de columna (gel de sílice 60; eluyente de diclorometano al 50% en heptano). Las fracciones de la columna se concentraron entonces, se disolvieron en THF

(60 mL) y se vertieron en MeOH (150 mL). El sólido precipitado se recogió por filtración y se secó (12,4 g, $n_{av} = 14$). La cromatografía/precipitación se repitió dos veces más (11,5 g, $n_{av} = 14$, $M_n = 3822$).

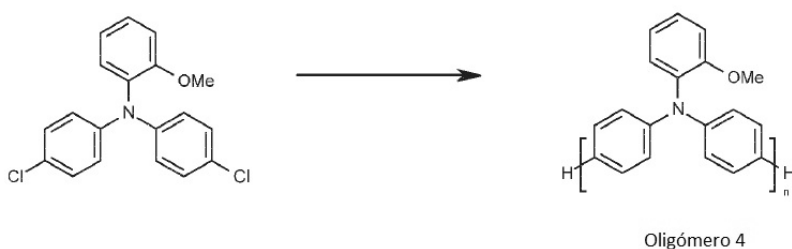
El oligómero 3 tenía una permisividad de $3,5 \text{ Fm}^{-1}$ a 1000 Hz.

Formulación 1

- 5 El oligómero 3 y el poliaceno 1, (1,4,8,11-tetrametil-6,13-bis(trietilsililetinil)pentaceno) (relación 1:1 en peso) se disolvieron en 1,2,3,4-tetrahidronaftaleno al 2% de sólidos totales y se recubrieron de forma giratoria (500 rpm durante 5 s, después 1500 rpm durante 60 s) en electrodos fuente/drenaje de Au estampados (50 nm de espesor de Au tratado con una disolución 10 mM de pentafluorobenzenotiol en alcohol isopropílico). El fluoropolímero dieléctrico Cytop (Asahi Chemical Co.) se recubrió de forma giratoria encima (500 rpm durante 5 s después 1500 rpm durante 20 s). Finalmente un electrodo puerta de Au se depositó por evaporación de máscara de sombra.

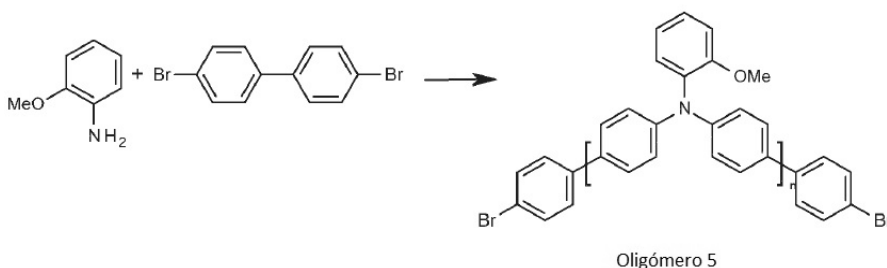
La movilidad fue $2,5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ (movilidad lineal, longitud de canal $L = 30 \text{ }\mu\text{m}$).

3.2 Reducción (Oligómero 4)



- 15 Se cargaron formiato de amonio (45,0 g), Pd/C (10% de Pd, 14,0 g) y agua (60 mL) a un matraz de fondo redondo de 500 mL. El oligómero 4 en tolueno (120 mL) se añadió entonces y la mezcla se calentó gradualmente a 85°C durante 8 horas. La mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente toda la noche. Se añadió más formiato de amonio (20,0 g) y Pd/C (7,0 g) y la mezcla se calentó a 85°C durante 8 horas. La mezcla se dejó entonces enfriar a temperatura ambiente toda la noche. El catalizador se eliminó entonces por filtración a través de un tapón de Celite. La fase orgánica se separó, se secó sobre MgSO_4 , se filtró y se concentró. La mezcla se purificó después por cromatografía de columna secuencial (gel de sílice 60, eluyente de diclorometano al 50% en heptano) y precipitación (se disolvió en 60 mL de THF, se vertió en 150 mL de MeOH y se filtró) tres veces. El sólido final se secó (10,2 g, $n_{av} = 14$, $M_n = 3822$).

- 20 4. Preparación del oligómero 2-metoxi-politriarilamina polimerizando 2-metoxianilina con 4,4'-dibromobifenilo (Oligómero 5)

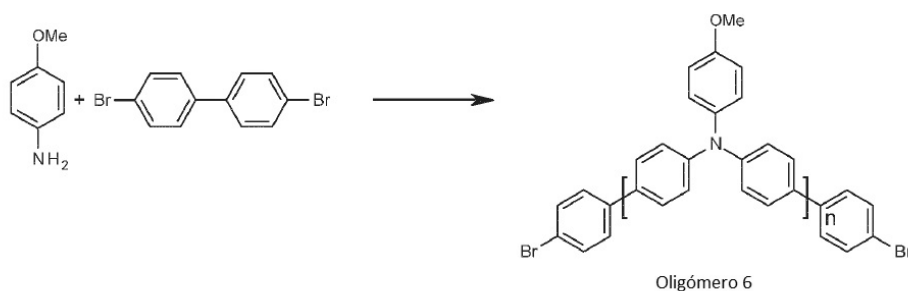


- 25 Una mezcla de 2-metoxianilina (Sigma-Aldrich A88182, 1,54 g, 12,5 mmoles), 4,4'-bifenilo (Sigma-Aldrich 229237, 7,80 g, 25 mmoles, 2 eq.) *tert*-butóxido sódico (NaO^tBu) (5,05 g, 105 mmoles) en tolueno (50 mL) se desgasificó pasando una corriente de nitrógeno a través de la disolución durante 15 minutos. Pd_2dba_3 (Sigma-Aldrich 328774, 0,06 g, 0,15% en moles) y $\text{P}(\text{tBu})_2\text{-o-bifenilo}$ (Sigma-Aldrich 638439, 0,07 g, 0,65% en moles) se añadieron luego y la mezcla se calentó a 85°C . Después de aproximadamente 1 hora el HPLC confirmó la presencia de oligómeros. Se añadió una carga adicional de 2-metoxianilina (3,08 g, 25,0 mmoles) y NaO^tBu (5,05 g, 105 mmoles). Después de otras 2 horas se añadieron 4,4'-bifenilo (7,80 g), Pd_2dba_3 (0,06 g) y $\text{P}(\text{tBu})_2\text{-o-bifenilo}$ (0,07 g) y la mezcla se agitó a 85°C toda la noche. Después de un tiempo de reacción total de 21 horas la mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente. La mezcla se vertió en agua (150 mL) y se filtró a través de un filtro GF/A y la torta se lavó con THF (50 mL). La fase orgánica del filtrado se separó y la fase acuosa se extrajo con THF (3x30 mL). Las fases orgánicas se combinaron, se secaron (MgSO_4), se filtraron y se concentraron para dar un semisólido marrón (15,37 g). El producto en bruto se disolvió en THF (50 mL) y se añadió en gotas en metanol (100 mL). El sólido precipitado se

recogió por filtración bajo succión usando un embudo Buchner, se lavó con metanol (20 mL) y se secó (12,3 g). El sólido se purificó por cromatografía de columna seca eluyendo con diclorometano. Las fracciones que contenían producto se concentraron (11,7 g), el producto se disolvió en THF (50 mL) y se añadió en gotas en metanol (100 mL). El sólido precipitado se recogió por filtración usando un embudo Buchner y después se secó en un horno de vacío (40°C) toda la noche para dar el producto como un sólido amorfo amarillo claro (9,35 g) que se caracterizó como sigue: GPC: $M_n = 2036$ Daltons, $N_{av} = 7$.

El oligómero 5 tenía una permisividad de $3,4 \text{ Fm}^{-1}$ a 1000 Hz; una movilidad de $6,3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ (movilidad lineal) y $2,4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ (movilidad de saturación) a una longitud de canal, $L = 40 \text{ }\mu\text{m}$.

4.1: Preparación de oligómero 4-metoxi-politriarilamina (2) polimerizando 4-metoxianilina con 4,4'-dibromobifenilo (Oligómero 6)



Una mezcla de 4-metoxianilina (Sigma-Aldrich A88255, 3,08 g, 25,0 mmoles), 4,4'-bifenilo (15,60 g, 50 mmoles, 2 eq.), *tert*-butóxido sódico (10,10 g, 105 mmoles) en tolueno (50 mL) se desgasificó pasando una corriente de nitrógeno a través de la disolución durante 15 minutos. Después se añadieron Pd_2dba_3 (0,12 g, 0,3% en moles) y $\text{P}(\text{tBu})_2\text{-o-bifenilo}$ (0,14 g, 1,3% en moles) y la mezcla se calentó a 85°C. Después de aproximadamente 1 hora, el HPLC confirmó la presencia de oligómeros. Una carga adicional de 4-metoxianilina (6,16 g, 50,0 mmoles) y NaO^iBu (10,10 g, 105 mmoles) se añadió entonces. Después de unas 2 horas adicionales, se añadieron 4,4'-bifenilo (15,6 g), Pd_2dba_3 (0,12 g) y $\text{P}(\text{tBu})_2\text{-o-bifenilo}$ (0,14 g) y la mezcla se agitó a 85°C toda la noche. Después de un tiempo de reacción total de 18 horas la mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente. La mezcla se vertió entonces en agua (~300 mL), se filtró a través de un filtro GF/A y la torta se lavó con THF (50 mL). La fase orgánica del filtrado se separó y la fase acuosa se extrajo con THF (3x30 mL). Las fases orgánicas se combinaron, se secaron (MgSO_4) y se filtraron y se concentraron para dar un semisólido marrón (19,79 g). El producto en bruto se disolvió en THF (50 mL) y se añadió en gotas en metanol (100 mL). El sólido precipitado se recogió por filtración bajo succión usando un embudo Buchner y se lavó con metanol (30 mL) (16,41 g). El sólido se purificó por cromatografía de columna seca (eluyente: diclorometano/THF). Las fracciones que contenían producto se concentraron (14,4 g), el producto se disolvió en THF (50 mL) y se añadió en gotas en metanol (100 mL). El sólido precipitado se recogió por filtración usando un embudo Buchner. El material se purificó usando cromatografía de columna seca, eluyendo con diclorometano (DCM; 7,30 g). El producto se disolvió entonces en THF (50 mL) y se precipitó en metanol (100 mL). El sólido se recogió por filtración y se secó entonces en un horno de vacío (40°C) toda la noche para dar el producto como un sólido amorfo amarillo claro (6,40 g) que se caracterizó como sigue: GPC $M_n = 1307$ Daltons, $N_{av} = 5$.

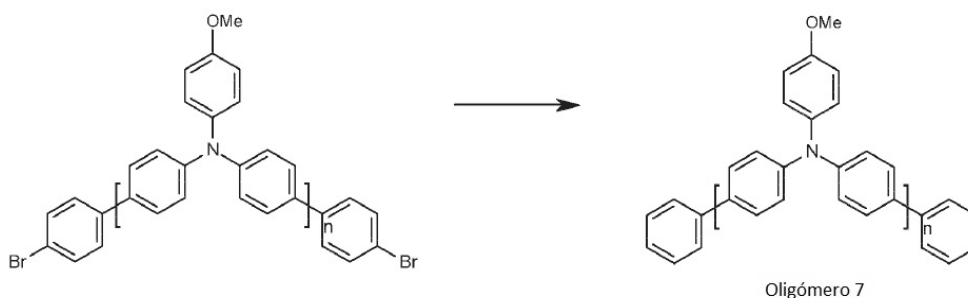
El oligómero 6 tenía una permisividad de $3,5 \text{ Fm}^{-1}$ a 1000 Hz; una movilidad de $4,2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ (movilidad lineal) y $1,0 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ (movilidad de saturación) a una longitud de canal, $L = 40 \text{ }\mu\text{m}$.

Formulación 2

El oligómero 6 y el poliáceno 1, (1,4,8,11-tetrametil-6,13-bis(trietilsililetinil)pentaceno) (relación 1:1 en peso) se disolvieron en 1,2,3,4-tetrahidronaftaleno al 2% en sólidos totales y se recubrieron de forma giratoria (500 rpm durante 5 s, después 1500 rpm durante 60 s) en electrodos fuente/drenaje de Au estampados (50 nm de espesor de Au tratado con una disolución 10 mM de pentafluorobenzenotiol en alcohol isopropílico). El fluoropolímero dieléctrico Cytop (Asahi Chemical Co.) se recubrió de forma giratoria encima (500 rpm durante 5 s después 1500 rpm durante 20 s). Finalmente un electrodo puerta de Au se depositó por evaporación de máscara de sombra.

La movilidad fue $4,00 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ (movilidad lineal, longitud de canal $L = 30 \text{ }\mu\text{m}$).

6. Reducción del oligómero 4-metoxi-politriarilamina para proporcionar Oligómero 7



5 Se disolvió 4-metoxi polímero (Oligómero 6, 2,50 g) en tolueno (20 mL) en un matraz de tres cuellos equipado con un condensador. Se añadieron formiato de amonio (10,0 g, 159 mmoles) y Pd en carbón activo (10% de Pd, 2,5 g) y la mezcla se calentó a 65°C. Después de 14 horas se añadió una carga adicional de formiato de amonio (10,0 g, 159 mmoles) y Pd en carbón activo y la mezcla se agitó a 65°C durante unas 6 horas adicionales. La mezcla se dejó enfriar, se añadió agua (20 mL) y la fase orgánica se separó. La fase orgánica se secó sobre MgSO₄, se filtró y se concentró para dar un semisólido coloreado en crema (2,31 g). El sólido se disolvió en THF (30 mL) y el oligómero precipitó vertiéndolo lentamente en metanol (60 mL) con agitación. El sólido precipitado se recogió por filtración. El sólido se purificó después por cromatografía de columna seca (eluyente 1:1 DCM:THF) tres veces. La mezcla se disolvió como entonces en THF (30 mL) y se precipitó en metanol (60 mL) y se recogió por filtración (2,20 g), que se caracterizó como sigue: GPC Mn = 1313 Daltons, N_{av} = 5.

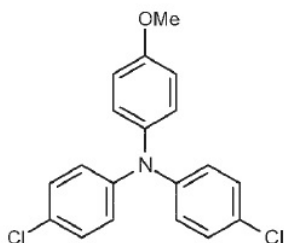
El oligómero 7 tenía una permisividad de 3,5 Fm⁻¹ a 1000 Hz.

Formulación 3

15 El oligómero 7 y el poliaceno 1 (1,4,8,11-tetrametil-6,13-bis(trietilsililetinil)pentaceno) (relación 1:1 en peso) se disolvieron en 1,2,3,4-tetrahidronaftaleno al 2% de sólidos totales y se recubrieron en forma giratoria (500 rpm durante 5 s, después 1500 rpm durante 60 s) en electrodos fuente/drenaje de Au estampados (50 nm de espesor de Au tratado con una disolución 10 mM de pentafluorobencenotiol en alcohol isopropílico). El fluoropolímero dieléctrico Cytop (Asahi Chemical Co.) se recubrió de forma giratoria encima (500 rpm durante 5 s, después 1500 rpm durante 20 s). Finalmente un electrodo puerta de Au se depositó por evaporación de máscara de sombra.

20 La movilidad fue 4,5 cm²V⁻¹s⁻¹ (movilidad lineal, longitud de canal L = 30 μm) y 4,1 cm²V⁻¹s⁻¹ (movilidad lineal, longitud de canal L = 4 μm).

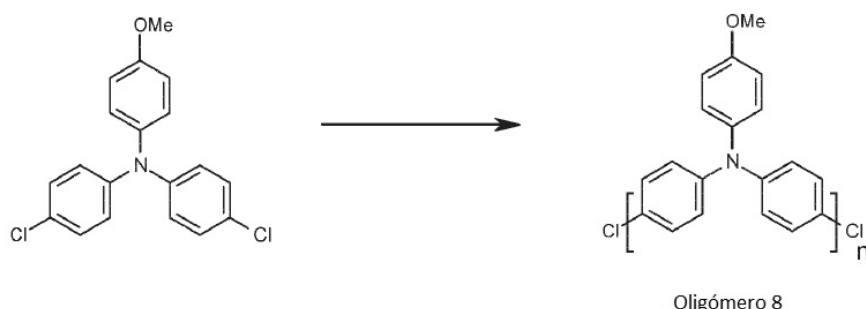
7. Preparación de bis(N-4-clorofenil)-4-metoxifenilamina (Compuesto 2)



Compuesto 2

25 Una mezcla de 4-metoxianilina (60,50 g, 491 mmoles), 1-cloro-4-yodobenceno (292,87 g, 1228 mmoles), carbonato de potasio anhidro (244,40 g, 1770 mmoles), polvo de cobre (93,66 g, 1474 mmoles), 18-corona-6 éter (32,46 g, 123 mmoles) y orto-diclorobenceno anhidro (o-DCB, 100 mL), se cargó a un matraz con reborde de 700 mL, equipado con una trampa de Dean-Stark, termómetro, agitador suspendido y condensador de agua, y se purgó con nitrógeno durante 10 minutos. La mezcla se calentó a 170°C y se agitó. Después de 72 horas la mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente y después se filtró a través de un papel de filtro GF/A. La torta se lavó con DCM (800 mL) y los filtrados combinados se lavaron con agua (grado HPLC, 250 mL x 2). Las fases acuosas combinadas se extrajeron de nuevo con DCM (200 mL x 2), se combinaron y se secaron sobre MgSO₄. La torta de filtrado se lavó con DCM (150 mL x 2) y los filtrados combinados se concentraron *al vacío* para dar un semisólido marrón (227,12 g). El producto en bruto se disolvió en heptano (200 mL) y se purificó por cromatografía de columna seca (gradiente de elución: heptano-10% de DCM: heptano) dio un aceite viscoso amarillo claro, 101,87 g. ¹H RMN (500 MHz, CDCl₃) 7,16 (4H, d, J = 8,8 Hz), 7,02 (2H, d, J = 8,8 Hz), 6,93 (4H, d, J = 8,8 Hz), 6,84 (2H, d, J = 8,8 Hz), 3,80 (3H, s, OCH₃).

8. Preparación del Oligómero 8 4-metoxi-politriarilamina polimerizando el monómero de amina (como se prepara en el Ejemplo 2(c))



5 Un matraz con reborde de 500 mL, equipado con un termómetro, agitador suspendido y condensador de agua, se secó por llama bajo purga de nitrógeno a 100°C, después se dejó enfriar a temperatura ambiente. Se cargaron cloruro de níquel (II) (0,098 g, 0,76 mmoles), polvo de zinc (5,92 g, 90,61 mmoles), 2'-bipiridilo (0,18 g, 1,13 mmoles), trifenilfosfina (3,94 g, 15,03 mmoles) y DMAc anhidro (90 mL) y la suspensión gris se agitó a 20°C durante 15 minutos. La mezcla se calentó entonces a 70°C. El color vino del catalizador se forma mientras la temperatura aumenta. La agitación se continuó a 70°C durante unos 20 minutos adicionales para dejar al catalizador estabilizarse, después se añadió una disolución del monómero 4-metoxi (Ejemplo 2(c), 10 g) en DMAc anhidro (10 mL) al matraz con reborde y la agitación continuó durante 4,5 h. Después de 4 h, los sólidos comenzaron a precipitar. La mezcla se dejó enfriar a 25°C. Se añadió tolueno (210 mL) y la mezcla agitada se enfrió entonces en un baño de hielo/agua a 15°C, después se añadió ácido clorhídrico concentrado (37%, 35 mL) en gotas (exotermo a 30°C). La mezcla se agitó durante 10 minutos, se filtró y el filtrado se transfirió a un embudo de separación. La torta de filtrado se agitó en THF (300 mL) y se filtró. Este filtrado se combinó con la fase orgánica del embudo de separación y se concentró *al vacío* para dar un semisólido amarillo (20,33 g). El material se disolvió en THF (60 mL) después se vertió lentamente en metanol (180 mL). El sólido precipitado se aisló por filtración (6,33 g) y se purificó por cromatografía de columna seca (eluyente: THF). Después de la columna final el sólido obtenido se disolvió en THF (20 mL) y se vertió lentamente en metanol (60 mL), el sólido precipitado se recogió por filtración bajo succión usando un embudo Buchner, se lavó con metanol y se secó. El sólido se secó entonces en un horno de vacío para dar el producto como un polvo amarillo (5,42 g), que se caracterizó como sigue: GPC Mn = 2405 Daltons, N_{av} = 9.

El oligómero 8 tenía una permisividad de 3,5 Fm⁻¹ a 1000 Hz; una movilidad de 6,0x10⁻⁵ cm²V⁻¹s⁻¹ (movilidad lineal) y 4,5x10⁻⁴ cm²V⁻¹s⁻¹ (movilidad de saturación) a una longitud de canal, L = 40 μm.

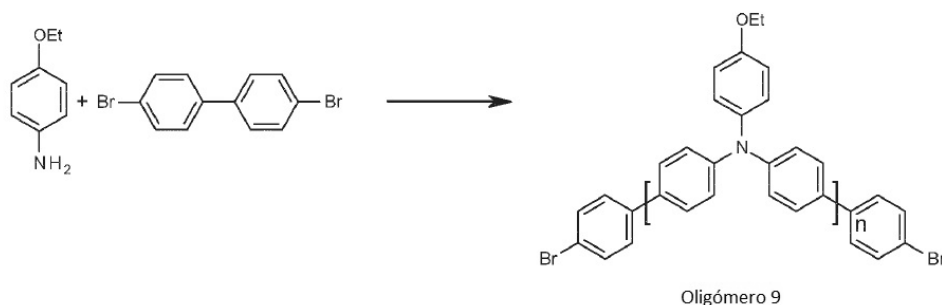
Formulación 4

25 El oligómero 8 y el poliaceno 1 (1,4,8,11-tetrametil-6,13-bis(trietilsililetinil)pentaceno) (relación 1:1 en peso) se disolvieron en 1,2,3,4-tetrahidronaftaleno al 2% de sólidos totales y se recubrieron de forma giratoria (500 rpm durante 5 s, después 1500 rpm durante 60 s) en electrodos fuente/drenaje de Au estampados (50 nm de espesor de Au tratado con una disolución 10 mM de pentafluorobencenotiol en alcohol isopropílico). El fluoropolímero dieléctrico Cytop (Asahi Chemical Co.) se recubrió de forma giratoria encima (500 rpm durante 5 s, después 1500 rpm durante 30 s). Finalmente un electrodo puerta de Au se describió por evaporación de máscara de sombra.

La movilidad fue 2,6 cm²V⁻¹s⁻¹ (movilidad lineal, longitud de canal L = 30 μm).

9. Oligómero 4-etoxi-politriarilamina (Oligómero 9)

Preparación de oligómero 4-etoxi-politriarilamina polimerizando 4-etoxianilina con 4,4'-dibromobifenilo



Una mezcla de 4-etoxianilina (Sigma-Aldrich P14815, 1,71 g, 12,5 mmoles), 4,4'-bifenilo (7,80 g, 25,0 mmoles), *tert*-butóxido sódico (5,05 g, 52,6 mmoles) en tolueno (50 mL) se desgasificó pasando una corriente de nitrógeno a través de la disolución durante 15 minutos. Pd₂dba₃ (0,06 g, 0,15% en moles) y P(tBu)₂-o-bifenilo (0,07 g, 0,65% en moles) se añadieron entonces y la mezcla se calentó a 85°C. Después de aproximadamente 1 hora el HPLC confirmó la presencia de oligómeros. Cantidades adicionales de 4-etoxianilina (3,42 g, 24,9 mmoles) y NaO^tBu (5,05 g, 52,6 mmoles) se añadieron entonces. Después de otras 2 horas se añadieron 4,4'-bifenilo (7,80 g, 25,0 mmoles), Pd₂dba₃ (0,06 g, 0,15% en moles) y P(tBu)₂-o-bifenilo (0,07 g, 0,65% en moles) y la mezcla se agitó a 85°C toda la noche. Después de un tiempo de reacción total de 20 horas la mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente. La mezcla se vertió entonces en agua (~300 mL). La mezcla se filtró a través de un filtro GF/A y la torta se lavó con tolueno (50 mL). La fase orgánica del filtrado se separó y la acuosa se extrajo con tolueno (3x30 mL). Las fases orgánicas se combinaron, se secaron sobre MgSO₄, se filtraron y se concentraron para dar un semisólido marrón (18,20 g). El producto en bruto se disolvió en THF (50 mL) y se añadió en gotas en metanol (100 mL). El sólido precipitado se recogió por filtración bajo succión usando un embudo Buchner y se secó (13,56 g). El sólido se purificó por cromatografía de columna seca (eluyente: diclorometano). Las fracciones que contenían producto se concentraron, el producto (10,92 g) se disolvió en THF (50 mL) y se añadió en gotas en metanol (100 mL). El sólido precipitado se recogió por filtración (papel Whatman núm. 1). El sólido se secó entonces en un horno al vacío (40°C) toda la noche para dar el producto como un sólido amorfo coloreado en crema (8,10 g), que se caracterizó como sigue: GPC Mn = 1539 Daltons, N_{av} = 5.

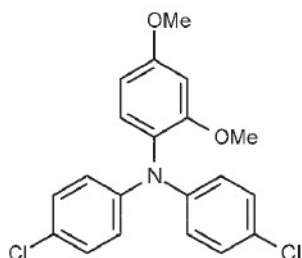
El oligómero 9 tenía una permisividad de 3,7 Fm⁻¹ a 1000 Hz; una movilidad de 6,2 x 10⁻⁶ cm²V⁻¹s⁻¹ (movilidad lineal) y 1,0 x 10⁻⁶ cm²V⁻¹s⁻¹ (movilidad de saturación) a una longitud de canal, L = 40 µm.

Formulación 5

El oligómero 9 y el poliaceno 1 (1,4,8,11-tetrametil-6,13-bis(trietilsililetinil)pentaceno) (relación 1:1 en peso) se disolvieron en bromomesitileno al 2% de sólidos totales y ser recubrieron de forma giratoria (500 rpm durante 5 s, después 1500 rpm durante 60 s) en electrodos fuente/drenaje de Au estampados (50 nm de espesor de Au tratado con una disolución 10 mM de pentafluorobencenotiol en alcohol isopropílico). El fluoropolímero dieléctrico Cytrop (Asahi Chemical Co.) se recubrió de forma giratoria encima (500 rpm durante 5 s después 1500 rpm durante 20 s). Finalmente un electrodo puerta de Au se describió mediante evaporación de máscara de sombra.

La movilidad fue 3,1 cm²V⁻¹s⁻¹ (movilidad lineal, longitud de canal 100 µm).

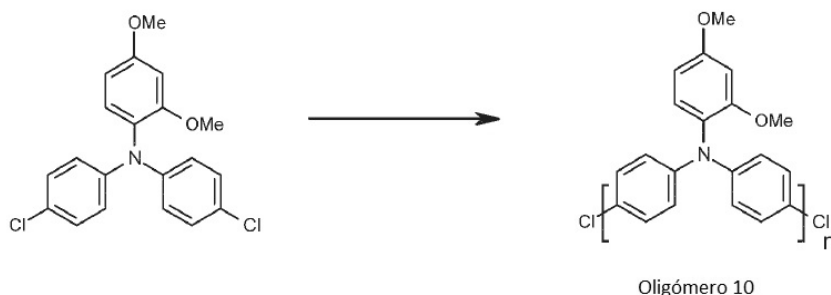
10. Preparación de bis(N-4-clorofenil)-2,4-dimetoxifenilamina (Compuesto 3)



Compuesto 3

Una mezcla de 2,4-dimetoxianilina (TCI Europa D1982, 60,00 g, 391 mmoles), 1-cloro-4-yodobenceno (233,51 g, 979 mmoles), carbonato de potasio anhidro (194,89 g, 1410 mmoles), polvo de cobre (71,48 g, 1,12 mmoles). Se cargaron 22 g, 1089, 18-corona-6 éter (25,88 g, 97,9 mmoles) y o-DBC anhidro (100 mL) a un matraz con reborde de 700 mL, equipado con una trampa de Dean-Stark, termómetro, agitador suspendido y condensador de agua, y se purgó con nitrógeno durante 10 minutos. La mezcla se calentó a entre 170°C. Después de 3 h la mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente, se añadió DCM (500 mL) y la mezcla se filtró a través de un papel de filtro GF/A. La torta se lavó con DCM (200 mL). Los filtrados combinados se lavaron con agua (250 mL x 2) y las fases acuosas combinadas se extrajeron de nuevo con DCM (200 mL x 2). Las fases orgánicas se combinaron, se secaron sobre MgSO₄ (30 minutos) y se filtraron. La torta de filtrado se lavó con DCM adicional (150 mL x 2) y los filtrados combinados se concentraron *al vacío* para dar un semisólido marrón (181,11 g). El producto en bruto se cargó en seco en gel de sílice y se purificó por cromatografía de columna rápida seca (gradiente de elución: heptanos-15% DCM:heptano) para dar un sólido incoloro (72,95 g). El producto se recristalizó desde heptano para dar un sólido cristalino incoloro (62,89 g, 43%). ¹H RMN (500 MHz) 7,13 (2H, d, J = 8,8 Hz), 7,06 (2H, d, J = 9,0 Hz), 6,89 (2H, d, J = 8,8 Hz), 6,54 (1H, d, J = 2,5 Hz), 6,49 (2H, m), 3,83 (3H, s), 3,65 (3H, s).

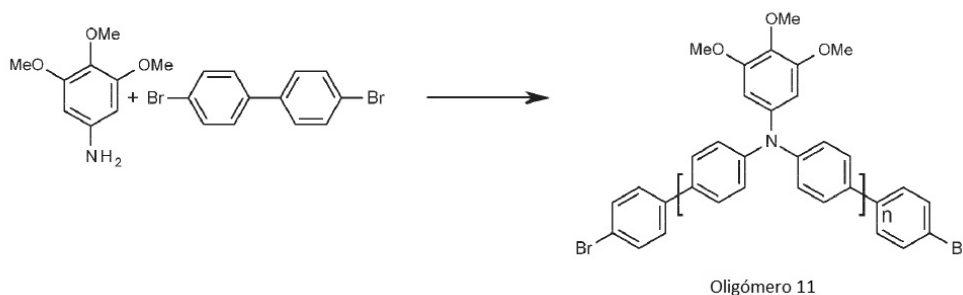
11. Preparación de oligómero 2,4-dimetoxi-politriarilamina (10) polimerizando el monómero amina del Compuesto 3



Un matraz con reborde de 500 mL, equipado con un termómetro, agitador suspendido y condensador de agua, se secó con llama bajo purga de nitrógeno a 100°C, después se dejó enfriar a temperatura ambiente. Se cargaron cloruro de níquel (II) (0,10 g, 0,76 mmoles), polvo de zinc (5,91 g, 90,6 mmoles), 2'-bipiridilo (0,18 g, 1,13 mmoles), trifenilfosfina (3,93 g, 15,03 mmoles) y DMAc anhidro (90 mL) y la suspensión gris se agitó a 20°C durante 15 minutos. La mezcla se calentó entonces a 70°C, durante cuyo tiempo la mezcla de reacción se volvió color vino (indicativo de la formación de una especie Ni(0)). La agitación se continuó a 70°C durante unos 20 minutos más para permitir al catalizador estabilizarse, después una disolución del monómero 2,4-dimetoxi (Ejemplo 4(a)) (10,94 g, 29,2 mmoles) se añadió al matraz con reborde y la agitación continuó durante 5,5 h. La mezcla se dejó enfriar a 25°C. Se añadió tolueno (100 mL) y la mezcla agitada se enfrió en un baño de hielo/agua a 15°C, después se añadió en gotas ácido clorhídrico concentrado, 37% (35 mL) (exoterma a 30°C). La mezcla se agitó durante 10 minutos, se filtró y el filtrado se transfirió a un embudo de separación. La fase orgánica se separó y después se concentró *al vacío* para dar un semisólido verde (13,91 g). Esto se disolvió en THF (40 mL) y se precipitó en MeOH (120 mL). El sólido se aisló por filtración bajo succión usando un embudo Buchner y la torta de filtrado se lavó con MeOH (60 mL). El sólido se secó entonces en un horno de vacío (9,37 g). El sólido se purificó por cromatografía de columna seca (eluyente THF) tres veces para dar el producto como un polvo amarillo (8,05 g), que se caracterizó como sigue: GPC Mn = 4643 Daltons, N_{av} = 15.

El oligómero 10 tenía una permisividad de 3,5 Fm⁻¹ a 1000 Hz; una movilidad de 3,9 x 10⁻⁵ cm²V⁻¹s⁻¹ (movilidad lineal) y 2,3 x 10⁻⁴ cm²V⁻¹s⁻¹ (movilidad de saturación) a una longitud de canal, L = 40 µm.

12. Preparación de oligómero 3,4,5-trimetoxi-politriarilamina (Oligómero 11) polimerizando 3,4,5-trimetoxianilina con 4,4'-dibromobifenilo



Una mezcla de 3,4,5-trimetoxianilina (Fluorochem 008860, 2,28 g, 12,6 mmoles), 4,4'-bifenilo (7,80 g) *tert*-butóxido sódico (5,05 g) en tolueno (50 mL) se desgasificó pasando una corriente de nitrógeno a través de la disolución durante 15 minutos. Después se añadieron Pd₂dba₃ (0,06 g) y P(tBu)₂-o-bifenilo (0,07 g) y la mezcla se calentó a 85°C. Después de aproximadamente 1 hora, el HPLC confirmó la presencia de oligómeros. Se añadieron entonces cantidades adicionales de 4-etoxianilina (3,42 g) y NaO^tBu (5,05 g). Después de otras 2 horas se añadieron 4,4'-bifenilo (7,8 g), Pd₂dba₃ (0,06 g) y P(tBu)₂-o-bifenilo (0,07 g) y la mezcla se agitó a 85°C toda la noche. Después de un tiempo de reacción total de 20 horas la mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente y se vertió en agua (~300 mL). La mezcla se filtró a través de un filtro GF/A y la torta se lavó con tolueno y THF. La fase orgánica del filtrado se separó y la acuosa se extrajo con THF (3x30 mL). Las fases orgánicas se combinaron, se secaron (MgSO₄), se filtraron y se concentraron para dar un semisólido marrón (21,23 g). El producto en bruto se disolvió en THF (50 mL) y se añadió en gotas en metanol (100 mL). El sólido precipitado se recogió por filtración (papel Whatman núm. 1) y se secó (15,17 g). El sólido se purificó por cromatografía de columna seca (eluyente: diclorometano seguido por THF). Las fracciones de THF se concentraron (10,0 g). El producto se disolvió en THF (50 mL) y se añadió en gotas en metanol (100 mL). El sólido precipitado se recogió por filtración (9,6 g). Este material se purificó de nuevo mediante cromatografía de columna seca (eluyente THF), las fracciones recogidas se concentraron, se disolvieron en THF (50 mL) y se vertieron en metanol (100 mL). El sólido se recogió por filtración y después se secó en un

horno de vacío (40°C) toda la noche para dar el producto como un sólido amorfo coloreado de crema (7,3 g), que se caracterizó como sigue: GPC Mn = 2502 Daltons, $N_{av} = 8$.

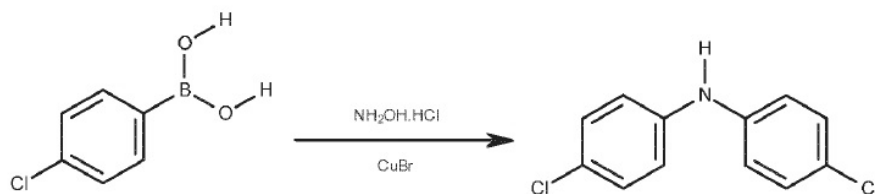
El oligómero 11 tenía una permisividad de $3,9 \text{ Fm}^{-1}$ a 1000 Hz; una movilidad de $6,0 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ (movilidad lineal) y $1,4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ (movilidad de saturación) a una longitud de canal, $L = 40 \text{ }\mu\text{m}$.

5 Formulación 6

El oligómero 11 y el poliaceno 1 (1,4,8,11-tetrametil-6,13-bis(trietilsililetinil)pentaceno) (relación 1:1 en peso) se disolvieron en tetralina al 2% de sólidos totales y se recubrió de forma giratoria (500 rpm durante 5 s, después 1500 rpm durante 60 s) en electrodos fuente/drenaje de Au estampados (50 nm de espesor de Au tratado con una disolución 10 mM de pentafluorobencenotiol en alcohol isopropílico). El fluoropolímero dieléctrico Cytop (Asahi Chemical Co.) se recubrió de forma giratoria encima (500 rpm durante 5 s después 1500 rpm durante 20 s). Finalmente un electrodo puerta de Al se describió por evaporación de máscara de sombra.

La movilidad era $2,0 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ (movilidad lineal, longitud de canal $35 \text{ }\mu\text{m}$).

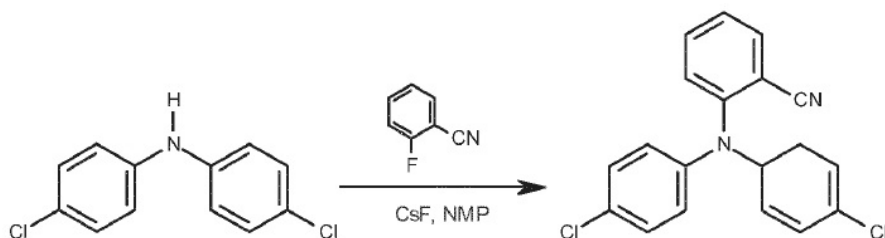
13. Bis(4-clorofenil)amina (Compuesto 4)



Compuesto 4

15 Se cargaron ácido 4-clorobenborónico (45,00 g, 287 mmoles), hidrocloreuro de hidroxilamina (23,99 g, 345 mmoles), carbonato de potasio anhidro (59,66 g, 432 mmoles), bromuro de cobre (I) (8,23 g, 57 mmoles) y MeCN (500 mL) a un matraz de fondo redondo de 3 cuellos de 1L, equipado con un adaptador de dos vías, termómetro, agitador suspendido y condensador de aire. La mezcla de reacción coloreada de azul se calentó a 70°C (se volvió marrón después de aproximadamente 40 minutos). Después de 66 h, la mezcla marrón se dejó enfriar a temperatura ambiente y después se filtró usando un embudo Buchner. La torta de filtrado se lavó con acetonitrilo (MeCN, 100 mL) y DCM (200 mL). La torta se hizo después lechada en DCM (200 mL) durante 10 minutos y se filtró por medio de succión usando un embudo Buchner. Los filtrados combinados se evaporaron *al vacío* para proporcionar un semisólido marrón (22,28 g). El producto en bruto se disolvió en DCM y se cargó seco en gel de sílice después se purificó por cromatografía de columna seca, (gradiente de elución: 10% de DCM: heptano después 20% de DCM: heptano) para dar el producto como un sólido marrón (10,37 g). La recristalización a partir de metanol dio el producto como un sólido amarillo (9,29 g, 14%). ^1H RMN (500 MHz) 7,22 (4H, d, $J = 8,7 \text{ Hz}$), 6,96 (4H, d, $J = 8,7 \text{ Hz}$), 5,63 (1H, b, NH).

14. Preparación de bis(N-4-clorofenil)-2-cianofenilamina

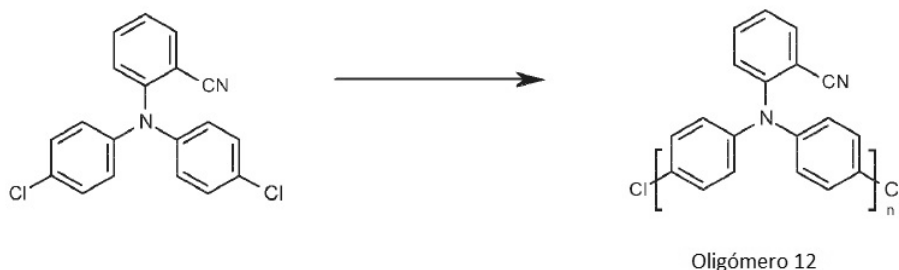


Compuesto 5

30 Se cargaron bis(4-clorofenil)amina (Compuesto 4, 3,07 g, 12,89 mmoles) y NMP anhidro (32 mL) a un matraz de fondo redondo de 3 cuellos de 100 mL, equipado con un agitador magnético, entrada/burbeador de nitrógeno, condensador de agua, termómetro y un lavador de disolución acuosa de NaOH 2M, seguido por 2-fluorobenzonitrilo y fluoruro de cesio. La mezcla roja se desgasicó durante 30 minutos, y después se calentó a 175°C (La mezcla de reacción se vuelve lentamente marrón oscura). Después de 16 h, el análisis por cromatografía líquida (LC) indicó que la reacción estaba completa. La mezcla de reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente, se diluyó con tolueno (190 mL) en un matraz cónico, se secó sobre sulfato de magnesio (30 minutos) y se filtró por medio de

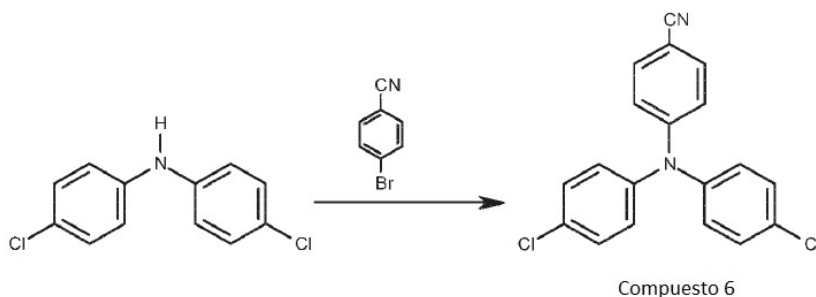
succión. La torta de filtrado se lavó con tolueno adicional (50 mL) y se secó. Los filtrados combinados se evaporaron *al vacío* (48°C), después bajo alto vacío a 94°C durante 6,5 h, para dar para dejar un aceite marrón (4,77 g). El producto en bruto se recristalizó lentamente a partir de metanol (45 mL, 10 vols), se enfrió a 6°C, se filtró y se lavó con metanol frío (-18°C) (30 mL). Este se secó *al vacío* (horno de vacío, 40°C, 69 h) para dar el producto deseado como agujas marrones (3,75 g, 85%). ¹H RMN (600 MHz, CDCl₃) 7,60 (1H, dd, J = 7,8 Hz, 1,6 Hz), 7,52-7,50 (1H, m), 7,24 (4H, d, J = 8,9 Hz), 7,22-7,17 (2H, m), 6,94 (4H, d, J = 8,9 Hz).

- 5
15. Preparación de oligómero 2-ciano-politriarilamina (Oligómero 12) polimerizando el monómero amina (Compuesto 5)



- 10 Un matraz con reborde de 250 mL, equipado con un termómetro, agitador suspendido y condensador de agua, se secó con llama bajo purga de nitrógeno a 100°C, después se dejó enfriar a temperatura ambiente. Se cargaron cloruro de níquel (II) (0,05 g, 0,39 mmoles), polvo de zinc (3,02 g, 46,13 mmoles), 2,2'-bipiridilo (0,090 g, 0,58 mmoles), trifenilfosfina (2,00 g, 7,65 mmoles) y DMAc anhidro (80 mL) y la suspensión gris se agitó a 20°C durante 25 minutos. La mezcla se calentó entonces a 70°C (el color vino del catalizador se formó mientras la mezcla se calentaba) y se dejó a 70°C durante unos 30 minutos adicionales para permitir al catalizador estabilizarse. El monómero (5,02 g, 14,80 mmoles) se añadió al matraz con reborde, se enjuagó con DMAc anhidro (10 mL) y la agitación se continuó durante 22 h. La mezcla se dejó enfriar a 45°C, después se añadió tolueno (90 mL) y la mezcla agitada se enfrió en un baño de hielo/agua a 10°C, después se añadió en gotas ácido clorhídrico concentrado al 37% (35 mL) (exoterma a 25°C; el color rojo desaparece, se vuelve gris/verde). Se añadió THF (80 mL), la suspensión se agitó durante 15 minutos y después se transfirió a un embudo de separación. La fase orgánica se separó, la fase acuosa extraída con THF y concentrada da un semisólido marrón (11,21 g). El residuo se absorbió en THF (56 mL), después la disolución se añadió en gotas a metanol agitado rápidamente (260 mL) y el sólido precipitado se filtró bajo succión usando un embudo Buchner, la torta de filtrado se lavó con metanol (2 x 40 mL) y se secó. La torta de filtrado (22,78 g) se secó en un horno de vacío para dejar un polvo amarillo (3,66 g). El material se purificó por cromatografía de columna seca (eluyente: THF) tres veces. El producto obtenido (3,52 g) se disolvió en THF (11 mL) y se vertió lentamente en metanol (33 mL). El sólido precipitado se filtró bajo succión usando un embudo Buchner, la torta de filtrado se lavó con metanol y se secó. El sólido se secó entonces en un horno de vacío para dar el producto como un sólido amarillo (2,94 g), que se caracterizó como sigue: GPC Mn = 2688 Daltons, N_{av} = 8.
- 15
- 20
- 25
- 30 El oligómero 12 tenía una permisividad de 3,5 Fm⁻¹ a 1000 Hz, una movilidad de 1,9 x 10⁻⁶ cm²V⁻¹s⁻¹ (movilidad lineal) y 3,2 x 10⁻⁶ cm²V⁻¹s⁻¹ (movilidad de saturación) a una longitud de canal, L = 40 μm.

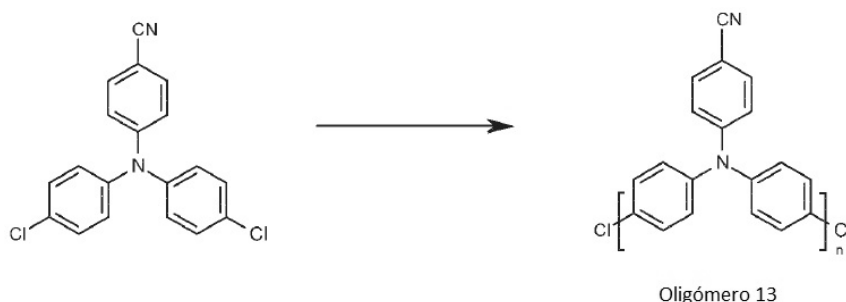
16. Preparación de bis(N-4-clorofenil)-4-cianofenilamina (Compuesto 6)



- 35 Un matraz de fondo redondo de tres cuellos de 500 mL, equipado con un termómetro, agitador suspendido, un adaptador de dos vías, entrada/burbujeador de nitrógeno y condensador de agua, se purgó con nitrógeno durante 30 minutos, después se cargaron bis(4-clorofenil)amina (Ejemplo 6(a), 6,22 g, 26,13 mmoles), 4-bromobenzonitrilo (5,23 g, 28,75 mmoles), NaO^tBu (3,19 g, 33,18 mmoles), 1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno (0,78 g, 1,41 mmoles) y tolueno anhidro (280 mL). La mezcla roja/marrón se desgasicó durante 38 minutos, y después se añadió Pd₂(dba)₃

(0,43 g, 0,47 mmoles) y la mezcla se calentó a 80°C bajo nitrógeno. Después de 18 h, se añadieron unos 0,5 equiv. extra de 4-bromobenzonitrilo (2,38 g). Después de unas dos horas más se añadió otra carga de catalizador ($\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, 0,43 g), 1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno (0,78 1,41 mmoles) y NaO^tBu (1,27 g) y el calentamiento continuó toda la noche. Después de un total de 41 h, la LC indicó que la reacción estaba completa y se dejó enfriar a temperatura ambiente, se diluyó con agua (250 mL), se agitó durante 10 minutos, después se transfirió a un embudo de separación y las fases se dejaron separar. La fase acuosa del fondo se eliminó y se extrajo de nuevo con tolueno (200 mL), y los extractos orgánicos combinados se lavaron con salmuera (250 mL), se secaron sobre MgSO_4 (15 minutos) y se filtraron bajo succión usando un embudo Buchner y la torta de filtrado se lavó con tolueno (200 mL). Los filtrados combinados se evaporaron *al vacío* (50°C) para proporcionar un polvo rojo/marrón (14,87 g). El producto en bruto se purificó por cromatografía de columna rápida seca (gradiente de elución: 10% de DCM/heptano a 50% de DCM/heptano) para dar el producto como un sólido amarillo (7,99 g, 90%). ^1H RMN (600 MHz, CDCl_3) 7,44 (2H, d, J = 8,6 Hz), 7,28 (4H, d, J = 8,6 Hz), 7,04 (4H, d, J = 8,6 Hz), 6,95 (2H, d, J = 8,6 Hz).

17. Preparación de oligómero 4-ciano-politriarilamina (Oligómero 13) polimerizando el monómero amina (Compuesto 6)



Un matraz con reborde de 250 mL, equipado con un termómetro, agitador suspendido y condensador de agua, se secó con llama bajo purga de nitrógeno a 100°C, después se dejó enfriar a temperatura ambiente. Se cargaron cloruro de níquel (II) (0,09 g, 0,69 mmoles), polvo de zinc (5,38 g, 82,38 mmoles), 2,2'-bipiridilo (0,16 g, 1,03 mmoles), trifenilfosfina (3,58 g, 13,66 mmoles) y DMAc anhidro (80 mL) y la suspensión gris se agitó a 20°C durante 25 minutos. El color vino del catalizador se formó después de 15 minutos a temperatura ambiente. La mezcla se calentó entonces a 70°C y se mantuvo a 70°C durante unos 30 minutos adicionales para permitir al catalizador estabilizarse. El monómero (Ejemplo 7(a), 8,96 g) se añadió al matraz con reborde, se enjuagó con DMAc anhidro (10 mL) y la agitación se continuó durante 5 h. La mezcla se dejó enfriar a 45°C, después se añadió tolueno (90 mL) y la mezcla agitada se enfrió en un baño de hielo/agua a 10°C, después se añadió en gotas ácido clorhídrico concentrado al 37% (35 mL) (exotermo a 25°C; la mezcla se volvió gris/verde de color). Se añadió THF (80 mL); la suspensión se agitó durante 15 minutos y después se transfirió a un embudo de separación. La fase orgánica se separó, la fase acuosa se extrajo con THF (2x40 mL). Los extractos orgánicos combinados se concentraron para dar un semisólido verde (21,25 g). El residuo se absorbió en THF (90 mL) después la disolución se añadió en gotas a metanol agitado rápidamente (260 mL) y el sólido precipitado se recogió por filtración usando un embudo Buchner y se lavó con metanol (2x40 mL). La torta de filtrado (40,04 g) se secó en un horno al vacío para proporcionar un polvo amarillo oscuro (7,11 g). El material se purificó por cromatografía de columna seca (eluyente: THF) tres veces. El producto obtenido (3,52 g) se disolvió en THF (11 mL) y se vertió lentamente en metanol (33 mL). El sólido precipitado se recogió por filtración bajo succión usando un embudo Buchner y la torta de filtrado se lavó con metanol (30 mL). El sólido (10,09 g) se secó entonces en un horno de vacío para dar el producto como un sólido amarillo (5,38 g), que se caracterizó como sigue: GPC $M_n = 3341$ Daltons, $N_{av} = 10$.

El oligómero 13 tenía una permisividad de $3,4 \text{ Fm}^{-1}$ a 1000 Hz, una movilidad de $9,1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ (movilidad lineal) y $8,4 \times 10^{-7} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ (movilidad de saturación) a una longitud de canal, $L = 40 \mu\text{m}$.

Formulación 7

El oligómero 13 y el poliáceno 1 (1,4,8,11-tetrametil-6,13-bis(trietilsililetinil)pentaceno) (relación 1:1 en peso) se disolvieron en 1,2-diclorobenceno al 2% de sólidos totales y se recubrieron de forma giratoria (500 rpm durante 5 s, después 1500 rpm durante 60 s) en electrodos fuente/drenaje de Au estampados (50 nm de espesor de Au tratado con una disolución 10 mM de pentafluorobencenotiol en alcohol isopropílico). El fluoropolímero dieléctrico Cytop (Asahi Chemical Co.) se recubrió de forma giratoria encima (500 rpm durante 5 s después 1500 rpm durante 20 s). Finalmente un electrodo puerta de Al se describió por evaporación de máscara de sombra.

La movilidad fue $0,6 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ (movilidad lineal, longitud de canal $35 \mu\text{m}$).

Ejemplo comparativo 1

Oligómero 2,4-dimetil-politriarilamina

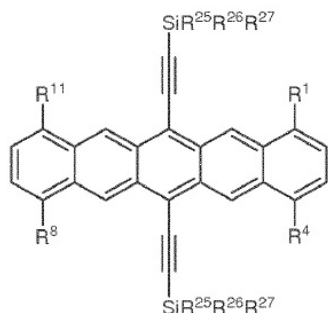
ES 2 598 905 T3

Se obtuvo 2,4-dimetil-politriarilamina ($N_{av} = 18$) de High Force Research Ltd (Durham, RU). El ejemplo comparativo 1 tenía una permisividad de $3,0 \text{ Fm}^{-1}$ a 1000 Hz.

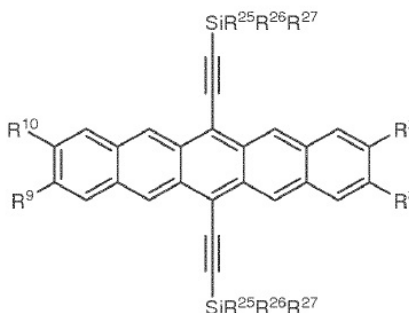
REIVINDICACIONES

1. Una composición semiconductor orgánica que comprende un compuesto de poliaceno y un aglutinante orgánico, en donde el aglutinante orgánico es un aglutinante semiconductor que tiene una permisividad a 1000 Hz de entre 3,4 y 8,0;

5 en donde dicho compuesto de poliaceno es de Fórmulas (4) o (5):



Fórmula (4)

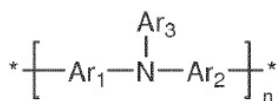


Fórmula (5)

en donde R²⁵, R²⁶ y R²⁷ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en metilo, etilo e isopropilo; y

en donde R¹, R², R³, R⁴, R⁸, R⁹, R¹⁰ y R¹¹ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆ y ariloxi C₆-C₂₀; y

10 en donde dicho aglutinante orgánico comprende una unidad de Fórmula (6):



Fórmula (6)

en donde Ar₁, Ar₂ y Ar₃, que puede ser igual o diferente, cada uno representa, independientemente de si es en diferentes unidades de repetición, un grupo aromático C₆₋₄₀ opcionalmente sustituido (mononuclear o polinuclear), en donde al menos uno de Ar₁, Ar₂ y Ar₃ está sustituido con al menos uno o más grupo(s) polar(es) o de polarización, y n = 1 a 20;

15 con la condición de que la composición no sea una composición que contenga componentes (a) y (b), en donde (a) es un polímero de 2,4-dimetoxi-politriarilamina que tiene un Mn de 3471 g/mol, en que n es 11,5, teniendo dicho polímero una constante dieléctrica de 3,9 y una polidispersión de 2,6; y en donde (b) es 1,4,8,11-tetrametil-bis-trietilsililetinilpentaceno; en donde (a) y (b) están en una relación de 2:1 en bromobenceno a 2% en peso de contenido total de sólidos.

20 2. La composición según la reivindicación 1, en donde dicho aglutinante tiene una permisividad a 1000 Hz de entre 4,0 y 6,0, preferiblemente en donde dicho aglutinante tiene una permisividad a 1000 Hz de entre 3,4 y 4,5.

25 3. La composición según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde R¹, R², R³, R⁴, R⁸, R⁹, R¹⁰ y R¹¹ se seleccionan independientemente de grupos metilo, etilo, propilo, n-butilo, isobutilo, t-butilo, metoxi, etoxi, propiloxi y butiloxi.

4. La composición según cualquier reivindicación anterior, en donde R¹, R⁴, R⁸ y R¹¹ son iguales y son grupos metilo o metoxi y R²⁵, R²⁶ y R²⁷ son iguales y son grupos etilo o isopropilo.

5. La composición según la reivindicación 4, en donde R¹, R⁴, R⁸ y R¹¹ son grupos metilo y R²⁵, R²⁶ y R²⁷ son grupos etilo, o

30 en donde R¹, R⁴, R⁸ y R¹¹ son grupos metilo y R²⁵, R²⁶ y R²⁷ son grupos isopropilo, o

en donde R¹, R⁴, R⁸ y R¹¹ son grupos metoxi y R²⁵, R²⁶ y R²⁷ son grupos etilo, o

en donde R^1 , R^4 , R^8 y R^{11} son grupos metoxi y R^{25} , R^{26} y R^{27} son grupos isopropilo.

6. La composición según cualquier reivindicación anterior, en donde R^2 , R^3 , R^9 y R^{10} son iguales y son grupos metilo o metoxi y R^{25} , R^{26} y R^{27} son iguales y son grupos etilo o isopropilo.

5 7. La composición según la reivindicación 6, en donde R^2 , R^3 , R^9 y R^{10} son grupos metilo y R^{25} , R^{26} y R^{27} son grupos etilo, o

en donde R^2 , R^3 , R^9 y R^{10} son grupos metilo y R^{25} , R^{26} y R^{27} son grupos isopropilo, o

en donde R^2 , R^3 , R^9 y R^{10} son grupos metoxi y R^{25} , R^{26} y R^{27} son grupos etilo, o

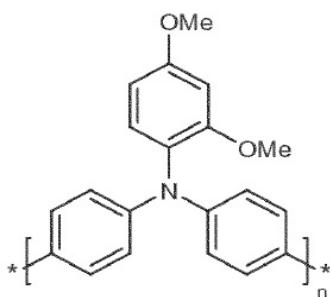
en donde R^2 , R^3 , R^9 y R^{10} son grupos metoxi y R^{25} , R^{26} y R^{27} son grupos isopropilo.

10 8. La composición según cualquier reivindicación anterior, en donde dicho uno o más grupo(s) polar(es) o de polarización en el aglutinante se selecciona(n) independientemente del grupo que consiste en grupo nitro, grupo nitrilo, grupo alquilo C_{1-40} sustituido con un grupo nitro, un grupo nitrilo, un grupo cianato, un grupo isocianato, un grupo tiocianato o un grupo tioisocianato; grupo alcoxi C_{1-40} opcionalmente sustituido con un grupo nitro, un grupo nitrilo, un grupo cianato, un grupo isocianato, un grupo tiocianato o un grupo tioisocianato; grupo ácido carboxílico C_{1-40} opcionalmente sustituido con un grupo nitro, un grupo nitrilo, un grupo cianato, un grupo isocianato, un grupo tiocianato o un grupo tioisocianato; éster de ácido carboxílico C_{2-40} opcionalmente sustituido con un grupo nitro, un grupo nitrilo, un grupo cianato, un grupo isocianato, un grupo tiocianato o un grupo tioisocianato; ácido sulfónico opcionalmente sustituido con un grupo nitro, un grupo nitrilo, un grupo cianato, un grupo isocianato, un grupo tiocianato o un grupo tioisocianato; éster de ácido sulfónico opcionalmente sustituido con un grupo nitro, un grupo nitrilo, un grupo cianato, un grupo isocianato, un grupo tiocianato o un grupo tioisocianato; grupo cianato, grupo isocianato, grupo tiocianato, grupo tioisocianato; y un grupo amino opcionalmente sustituido con un grupo nitro, un grupo nitrilo, un grupo cianato, un grupo isocianato, un grupo tiocianato o un grupo tioisocianato; y combinaciones de los mismos, preferiblemente en donde dicho uno o más grupo(s) polar(es) o de polarización se selecciona(n) independientemente del grupo que consiste en grupo cianoalquilo C_{1-4} , grupo alcoxi C_{1-10} , grupo nitrilo, grupo amino y combinaciones de los mismos.

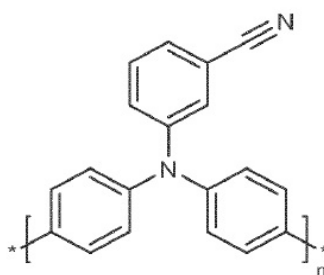
25 9. La composición según la reivindicación 8, en donde el grupo polar o de polarización se selecciona del grupo que consiste en metoxi, etoxi, propoxi, butoxi, cianometilo, cianoetilo, nitrilo, NH_2 y combinaciones de los mismos.

30 10. La composición según cualquiera de las reivindicaciones 8 o 9 en donde Ar_1 , Ar_2 y Ar_3 , se seleccionan independientemente del grupo que consiste de arilo C_{6-10} , aralquilo C_{7-12} y alcarilo C_{7-12} , cualquiera de los cuales puede sustituirse con 1, 2 o 3 grupos seleccionados independientemente de alcoxi C_{1-2} , cianoalquilo C_{1-3} , CN y mezclas de los mismos, y $n = 1$ a 10, preferiblemente en donde Ar_1 , Ar_2 y Ar_3 son todos fenilo que puede estar sustituidos independientemente con 1 o 2 grupos seleccionados de metoxi, cianometilo y CN y mezclas de los mismos $n = 1$ a 10.

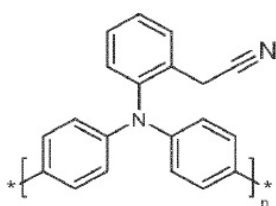
11. La composición según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, en donde dicho aglutinante orgánico comprende al menos una unidad seleccionada de las siguientes estructuras (G) a (J):



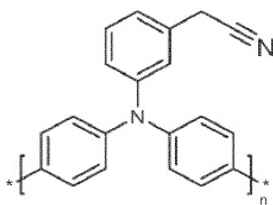
Compuesto (G)



Compuesto (H)



Compuesto (I)



Compuesto (J)

12. La composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicha composición tiene un valor de movilidad de carga de al menos $0,5 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$, preferiblemente en donde dicha composición tiene un valor de movilidad de carga de entre $1,5$ a $8,0 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$.

5 13. Un método para formar una película semiconductor orgánica, que comprende las etapas de:

- a. Mezclar la composición semiconductor orgánica según cualquiera de las reivindicaciones anteriores con un disolvente para formar una formulación de película semiconductor;
- b. Depositar dicha formulación en un sustrato; y
- c. Opcionalmente eliminar el disolvente para formar una película semiconductor orgánica.

10 14. Un dispositivo electrónico que comprende la composición o película semiconductor orgánica según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, preferiblemente en donde dicho dispositivo se selecciona del grupo que consiste en transistores de efecto campo orgánicos (OFETS), circuitos integrados, diodos emisores de luz orgánicos (OLEDs), fotodetectores, células fotovoltaicas orgánicas (OPV), sensores, láseres, elementos de memoria y circuitos lógicos.

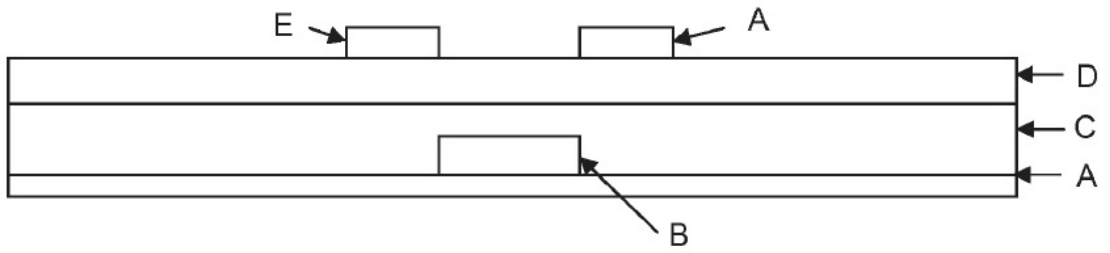


Figura 1

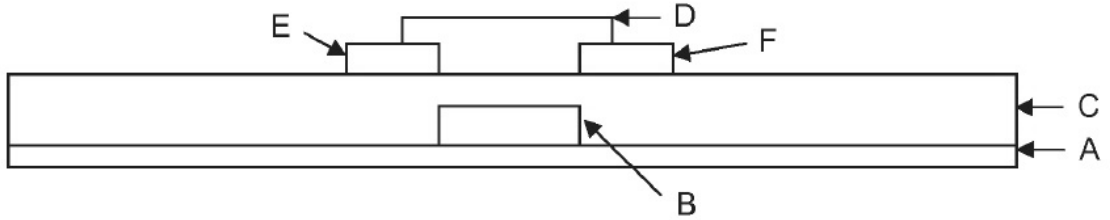


Figura 2

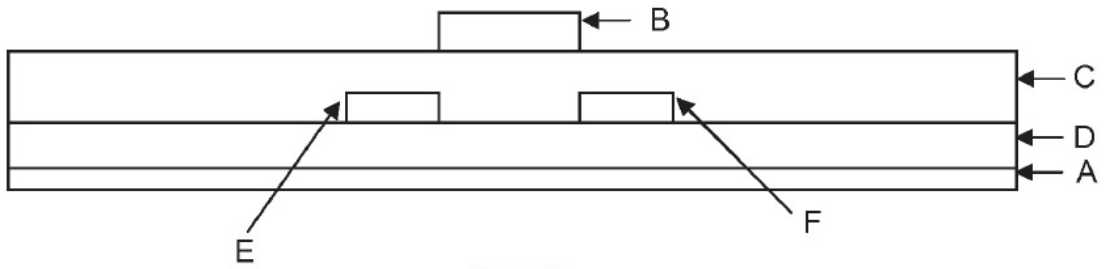


Figura 3

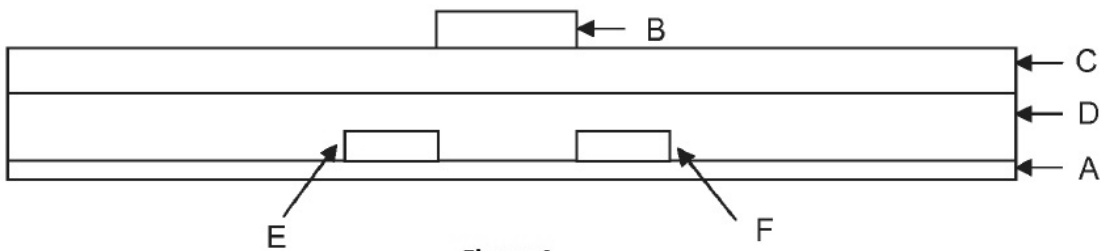


Figura 4