

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN
EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad
Intelectual
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional
8 de Febrero de 2007 (08.02.2007)

PCT

(10) Número de Publicación Internacional
WO 2007/014975 A1

(51) Clasificación Internacional de Patentes:
H01L 51/00 (2006.01) *B05D 5/12* (2006.01)

[ES/ES]; Pg. Lluís Companys, 23, E-08010 Barcelona (ES).

(21) Número de la solicitud internacional:
PCT/ES2006/070118

(72) Inventores; e

(22) Fecha de presentación internacional:
28 de Julio de 2006 (28.07.2006)

(75) Inventores/Solicitantes (*para US solamente*): **VECIANA**

(25) Idioma de presentación: español

MIRÓ, Jaume [ES/ES]; Insto. de Ciencia de Materiales de Barcelona, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Campus Universidad Autónoma, E-08193 Bellaterra (Barcelona) (ES). **ROVIRA ANGULO, María Concepción** [ES/ES]; Insto. de Ciencia de Materiales de Barcelona, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Campus Universidad Autónoma, E-08193 Bellaterra (Barcelona) (ES). **LAUKHINA, Elena E.** [RU/ES]; Insto. de Ciencia de Materiales de Barcelona, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Campus Universidad Autónoma, E-08193 Bellaterra (Barcelona) (ES). **MAS TORRENT, Marta** [ES/ES]; Insto. de Ciencia de Materiales de Barcelona, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Campus Universidad Autónoma, E-08193 Bellaterra (Barcelona) (ES). **LAUKHIN, Vladimir** [RU/ES];

(26) Idioma de publicación: español

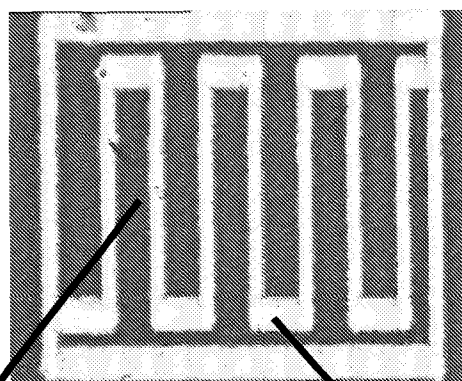
(30) Datos relativos a la prioridad:
P200501879 29 de Julio de 2005 (29.07.2005) ES

(71) Solicitantes (*para todos los Estados designados salvo US*): **CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS** [ES/ES]; C/ Serrano, 117, E-28006 Madrid (ES). **ICFO - INSTITUTO DE CIENCIAS FOTÓNICAS** [ES/ES]; Parque Mediterráneo de la Tecnología, Avda. del Canal Olímpico s/n, E-08860 Castelldefels (Barcelona) (ES). **INSTITUCIÓ CATALANA DE RECERCA I ESTUDIS AVANÇATS**

[Continúa en la página siguiente]

(54) Title: METHOD OF OBTAINING PATTERNS IN AN ORGANIC CONDUCTOR SUBSTRATE AND ORGANIC MATERIAL THUS OBTAINED

(54) Título: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE PATRONES EN UN SUSTRATO ORGÁNICO CONDUCTOR Y MATERIAL DE NATURALEZA ORGÁNICA ASÍ OBTENIDO



Zona C ¹
EDX: 83%S, 17%I

Zona N-C ²
EDX: 93%S, 7%I

1 ZONE C
2 ZONE N-C

(57) Abstract: The invention relates to a chemical method that enables the direct design of a pattern on an organic substrate having semiconductor-, superconductor- or metallic-type conducting properties. The invention also relates to the organic material thus obtained, which is intended for use in electronic devices, such as resistors, capacitors, transistors, sensors or electrodes among others, or for use in other applications requiring a determined pattern of conductor or semiconductor zones and less-conducting, non-conducting or insulating zones.

(57) Resumen: La presente invención se refiere a un procedimiento químico que permite de manera directa el diseño de un patrón sobre un sustrato orgánico con propiedades conductoras de tipo semiconductoras, superconductoras o metálicas. La

invención también se refiere al material de naturaleza orgánica así obtenido para su aplicación en dispositivos electrónicos tales como resistencias, condensadores, transistores, sensores o electrodos entre los más habituales, u otras aplicaciones en las que sea preciso un patrón determinado de zonas conductoras o semiconductoras respecto zonas menos conductoras o no conductoras o aislantes.

WO 2007/014975 A1



INSTITUCIÓ CATALANA DE RECERCA I ESTUDIS AVANÇATS, Pg. Lluís Companys, 23, E-08010 Barcelona (ES). **PETROV, Dmitri V.** [RU/ES]; ICFO - INSTITUTO DE CIENCIAS FOTÓNICAS, Parque Mediterráneo de la Tecnología, Avda. del Canal Olímpico s/n, E-08860 Castelldefels (Barcelona) (ES). **CREELY, Caitriona M.** [IE/ES]; ICFO - INSTITUTO DE CIENCIAS FOTÓNICAS, Parque Mediterráneo de la Tecnología, Avda. del Canal Olímpico s/n, E-08860 Castelldefels (Barcelona) (ES).

- (81) **Estados designados** (*a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO,

RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) **Estados designados** (*a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europea (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicada:

- con informe de búsqueda internacional
- antes de la expiración del plazo para modificar las reivindicaciones y para ser republicada si se reciben modificaciones

Para códigos de dos letras y otras abreviaturas, véase la sección "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" que aparece al principio de cada número regular de la Gaceta del PCT.

TÍTULO**PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE PATRONES EN UN SUSTRATO ORGÁNICO CONDUCTOR Y MATERIAL DE NATURALEZA ORGÁNICA ASÍ OBTENIDO**

5

Campo de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de patrones en un sustrato orgánico con propiedades conductoras de tipo semiconductoras, superconductoras o metálicas.

10

La invención también se refiere al material de naturaleza orgánica así obtenido para su aplicación en dispositivos electrónicos tales como resistencias, condensadores, transistores, sensores o electrodos entre los más habituales, u otras aplicaciones en las que sea preciso un patrón determinado de zonas conductoras o semiconductoras respecto zonas menos conductoras o no conductoras o aislantes.

20

Antecedentes de la invención

Por lo general, los componentes de dispositivos electrónicos se basan en semiconductores inorgánicos y, en particular, en el silicio.

25

Sin embargo, debido a las características y a las limitaciones de la tecnología del silicio, actualmente se está dedicando un gran esfuerzo científico al desarrollo de la electrónica molecular y de la electrónica basada en materiales plásticos. Los dispositivos electrónicos de naturaleza orgánica ofrecerían propiedades como son flexibilidad, bajo peso, moldeabilidad, manufacturabilidad, bajo coste y bio-compatibilidad comparadas con las de los dispositivos electrónicos actuales basados en silicio.

30

35

No obstante, para poder utilizar materiales orgánicos en dispositivos de diversa índole como, por ejemplo, chips es imprescindible desarrollar técnicas que permitan diseñar a voluntad un patrón (lo que se conoce como

patterning), las cuales deben ser compatibles con las etapas de procesamiento y permitan además diseñar los circuitos.

Las técnicas existentes de fabricación de patrones o *patterning* de materiales orgánicos pueden dividirse en cuatro grupos:

1) Litografía óptica: Esta técnica se basa en transferir una forma geométrica de una máscara a un sustrato. Para conseguir este propósito, se cubre el sustrato con un material polimérico determinado y, seguidamente, se expone a radiaciones de ultravioleta a través de la máscara. La parte expuesta a la radiación sufre una modificación en las propiedades de solubilidad del polímero de forma que éste puede volverse más o menos soluble en un determinado disolvente orgánico. La parte del polímero que queda más soluble se puede entonces eliminar por disolución dejando así un patrón en el sustrato. De este modo, es posible depositar un material orgánico sobre las zonas no recubiertas por el material polimérico. Finalmente, por disolución con otro disolvente se puede eliminar la parte restante del polímero quedando en el sustrato el material orgánico con el patrón deseado.

Otra alternativa de esta técnica consiste en exponer a una radiación ultravioleta directamente el compuesto orgánico con el que se desea hacer el *patterning*. Este proceso, sin embargo, puede resultar en un deterioro químico o físico de la película del material orgánico.

Una de las principales desventajas de estas técnicas es que se requiere utilizar disolventes orgánicos que pueden deteriorar los materiales orgánicos. Además, es un proceso con un coste por unidad de área relativamente elevado y el tamaño del sustrato se ve limitado por el área que se puede exponer a la radiación y por la longitud de onda de la radiación que determina, en parte, el nivel máximo de resolución lateral que se puede alcanzar con esta técnica.

2) Utilización de máscaras: Esta técnica se basa en la evaporación de un material orgánico sobre un sustrato a través de una máscara que contiene un patrón. Éste es un proceso seco debido a que no se utilizan
5 disolventes orgánicos que pueden modificar o deteriorar el material activo. La limitación de la técnica es el tamaño de la máscara que típicamente tiene una resolución de unas 25-30 micras, aunque se pueden mejorar mediante la realización de evaporaciones aplicando ángulos. Otra de las
10 limitaciones es que el material orgánico debe evaporarse a una temperatura a la que no se descomponga, lo que a veces no es posible realizar si no es a presiones de trabajo muy reducidas.

15 3) Técnicas de impresión: Estas técnicas son de un gran interés para la preparación de dispositivos de bajo coste y que requieran recubrimiento de grandes áreas y sustratos flexibles. Entre estas técnicas encontramos:

Screen printing: Consiste en hacer pasar una
20 disolución de un material orgánico a través de una superficie con una máscara. La resolución se limita a estructuras de 75 micras.

Ink-jet printing: Se basa simplemente en sustituir la tinta de una impresora por una disolución de un material
25 orgánico. Las estructuras más pequeñas posibles de dibujar son de unas 25 micras, pero se puede llegar a tamaños de canales de 200 nm si se usan procesos de ruptura de la película orgánica debido a interacciones molécula-sustrato.

Laser thermal transfer printing: Es un proceso seco
30 utilizado para la impresión de grandes áreas. Se basa en transferir una película orgánica por métodos ablativos. Se parte de una película multicapa y se irradia con un láser de infrarrojo sobre la parte posterior de una película en las zonas que se desea transferir un polímero a un sustrato. La
35 radiación se convierte en calor y provoca la formación de burbujas de aire en las zonas en las que el material orgánico descompone. Éstas, consecutivamente, empujan el

polímero orgánico sobre el sustrato receptor sin descomponer ni alterar el polímero orgánico.

Microcontact printing: Es un proceso de impresión por microcontacto en el que se transfiere materiales de un
5 sello a un sustrato inducido por las interacciones a escala nanométrica entre el sustrato y el sello. Se pueden tener resoluciones de hasta unos 30 nm.

Embossing: Proceso utilizado para imprimir microestructuras en materiales termoplásticos.

10 *Cold Welding:* Hace referencia a la formación de un enlace metálico entre dos superficies metálicas al aplicar presión.

Soft Lamination of Electrodes: Se diseñan los electrodos independientemente en un sustrato y, en una
15 segunda etapa, se hace un laminado de estos sobre un sustrato.

Hot Lift-Off: Es un método sustractivo en el que un sello patrón formado por un polímero epoxi se presiona encima de una película orgánica y se calienta. Una vez se
20 quita el sello, se quita también la parte de la película que ha estado en contacto con éste ya que queda adherida.

4) Polimerización electroquímica selectiva:
Películas de polímeros conductores orgánicos se pueden formar por electropolimerización partiendo de soluciones de
25 los monómeros precursores.

En la patente EP134026 se describe un método para la fabricación de una película continua de material compuesto que posee una superficie conductora eléctrica
30 formada por complejos orgánicos de transferencia de carga y el seno de la película se compone de un polímero aislante o semiconductor. Para su obtención se prepara una solución sólida de un compuesto dador y/o aceptor de bajo peso molecular y un polímero no conductor. Por tratamiento con
35 vapores de un disolvente orgánico el polímero reblandece y el material orgánico migra hacia la superficie cristalizando en ella y dando lugar a una superficie conductora.

Sin embargo, con este procedimiento se obtiene una película conductora continua sin contener ningún patrón.

Por lo tanto, quedan todavía aspectos por resolver si se desea, a partir de estas películas conductoras
5 continuas, la obtención de componentes electrónicos de naturaleza orgánica con un diseño de un patrón adecuado para su posterior aplicación.

Breve descripción de la invención

10 Un primer aspecto de la invención es proporcionar un procedimiento químico que permita la obtención de patrones sobre un sustrato orgánico con propiedades conductoras de tipo semiconductoras, superconductoras o metálicas (en la presente descripción denominado a partir de este punto
15 "sustrato orgánico conductor") a partir de una fuente de calor.

De acuerdo con el primer aspecto de la invención se proporciona un procedimiento de obtención de patrones que
20 permite de manera directa el diseño de un patrón sobre un sustrato orgánico conductor.

Un segundo aspecto de la invención es el material de naturaleza orgánica obtenible a partir del procedimiento
25 definido según el primer aspecto de la invención. De acuerdo con el segundo aspecto de la invención se proporciona un material de naturaleza orgánica con diferentes propiedades eléctricas en su superficie diseñadas a medida.

30 Descripción detallada de la invención

En la presente invención por:

Sustrato orgánico conductor se entiende una sal o
complejo de transferencia de carga con propiedades
conductoras que comprende una molécula B y un dopante F,
35 donde

dicha molécula B es una molécula o macromolécula orgánica dadora o aceptora de electrones capaz de formar una

sal o complejo conductor pero que sin estar dopada no presenta conductividad y

dicho dopante F es un compuesto aceptor o dador de electrones, con propiedades oxidantes o reductoras, capaz de
5 formar una sal o complejo conductor con la molécula o macromolécula B.

Dicha molécula o macromolécula B puede ser un derivado del aceno, del coroneno, del tetratíafulvaleno, del tetracianoquinodimetano o un polímero conjugado como el
10 politiofeno, polianilina, polivinilfenileno, etc.

Preferiblemente, dicha molécula B es bis(etilendio) tetratíafulvaleno (BET-TTF), bis(etilendio) tetratíafulvaleno (BEDT-TTF) o bis(etilendio) tetratíafulvaleno (BEDO-TTF).

15 Preferiblemente, dicho dopante F es una especie volátil. Ventajosamente, dicha especie volátil se selecciona entre yodo, bromo o bromuro de yodo.

Ventajosamente dicha sal se selecciona entre α -(BEDT-TTF)₂I₃ y β -(BET-TTF)_{2,5}I₃, donde BET-TTF es
20 bis(etilendio) tetratíafulvaleno y BEDT-TTF es bis(etilendio) tetratíafulvaleno.

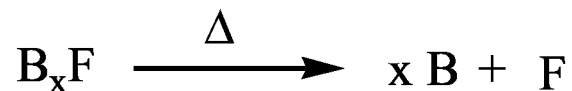
De acuerdo con el primer aspecto de la invención se proporciona un procedimiento para la obtención de patrones
25 sobre un sustrato orgánico conductor que comprende:

exponer un sustrato orgánico conductor a una fuente de calor,

donde dicho sustrato orgánico conductor es una sal o complejo conductor que comprende una molécula B y un
30 dopante F, siendo dicha molécula B una molécula o macromolécula orgánica dadora o aceptora de electrones capaz de formar una sal o complejo conductor y siendo dicho dopante F un compuesto aceptor o dador de electrones, preferiblemente volátil, capaz de formar una sal o complejo
35 conductor con la molécula o macromolécula B,

de manera que tiene lugar una reacción térmica que modifica la composición química de dicho sustrato orgánico

dejando zonas exentas de dopante F de acuerdo con la siguiente reacción:



Opcionalmente, la fuente de calor puede aplicarse
5 localizadamente sobre el sustrato orgánico conductor
siguiendo un patrón diseñado a escala milimétrica,
micrométrica o nanométrica, o bien de manera general en toda
la superficie mediante la utilización de máscaras
intermedias aislantes térmicamente que poseen el patrón
10 determinado diseñado previamente.

Opcionalmente, también se puede utilizar una máscara
sobre el sustrato orgánico que se calienta, de forma que en
la parte de la máscara en contacto con el sustrato orgánico
tiene lugar la reacción térmica.

15

Por lo tanto, forma parte del conocimiento general
de un experto en la materia seleccionar el tipo de fuente de
calor dependiendo de si dicha exposición se realiza de
manera local como, por ejemplo, con radiación
20 electromagnética, o se realiza de manera general en toda la
superficie como, por ejemplo, con una fuente de calor
luminosa o electrónica irradiada a través de la máscara.

El tipo de máscaras más utilizadas son de tipo
25 polimérico, aunque forma igualmente parte del conocimiento
general de un experto en la materia seleccionar el tipo de
máscara más adecuada en función del tipo de fuente de calor
escogida.

De acuerdo con el procedimiento según el primer
aspecto de la invención se proporciona un patrón deseado
sobre la superficie conductora del sustrato orgánico
utilizando una fuente de calor local, que puede consistir en
una radiación láser o una punta caliente, o bien una fuente
35 de calor no local si se utiliza una máscara intermedia.

Forma igualmente objeto de la presente invención, llevar a cabo el procedimiento según el primer aspecto sobre un sustrato orgánico conductor que comprende un sustrato base de distinta naturaleza. Dicho sustrato base
5 puede ser una capa de distinta composición a la del sustrato orgánico conductor íntimamente unida a éste o una capa adherida por medios físicos o químicos al sustrato orgánico conductor.

10 Sorprendentemente, con el procedimiento de la invención se obtiene un patrón a partir de una reacción química, definida más arriba, en la que el calor provoca la eliminación del dopante F dejando consecuentemente a su paso una superficie no conductora. Así, por ejemplo, el dopante F
15 se elimina por evaporación cuando éste es una especie volátil.

El resultado final es, por lo tanto, la obtención de un material de naturaleza orgánica con diferentes
20 propiedades conductoras en su superficie diseñadas por un patrón previamente escogido a la medida de las necesidades de la aplicación final de dicho material.

Forma parte igualmente objeto de la presente invención un material de naturaleza orgánica obtenible de
25 acuerdo con el primer aspecto de la invención que comprende un sustrato base. Dicho sustrato base puede ser inorgánico como, por ejemplo, óxido de silicio, óxido de alúmina, metálico o polimérico y flexible, o sobre un cristal de
30 tres dimensiones. Preferiblemente, dicho sustrato base es un polímero orgánico no conductor. Todavía más preferiblemente se selecciona entre policarbonato, polimetilmetacrilato, polietileno o polipropileno.

35 Ventajosamente, con el procedimiento definido en el primer aspecto de la invención se evita la utilización de disolventes orgánicos sobre el material de naturaleza orgánica conductor y se evitan las etapas de transferencia

del material entre diferentes sustratos ya que la obtención del patrón según el procedimiento de la invención se realiza directamente sobre la superficie deseada empleando una fuente puntual que genera calor localmente, como puede ser
5 un rayo láser, una punta de microscopia de fuerza atómica, entre otras, u otro tipo de fuente de calor con presencia de una máscara térmicamente aislante intermedia.

Ventajosamente, con el procedimiento de la invención
10 sólo se requieren pequeñas cantidades de material conductor lo que sin duda constituye un procedimiento muy económico, útil para la fabricación de patrones de elementos de circuitos electrónicos tales como resistencias, condensadores o transistores entre otros y también para el
15 diseño de electrodos orgánicos o la fabricación de sensores.

Si bien no forma parte del objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento para la obtención de dicho sustrato orgánico conductor, se incluye a continuación
20 de forma detallada una de las posibles vías para la obtención de un sustrato orgánico conductor, seguido de la obtención de patrones sobre dicho sustrato de acuerdo con el procedimiento de la invención.

25 Para mayor comprensión de dicha descripción detallada se define previamente que por:

Molécula orgánica B se entiende una molécula o macromolécula orgánica dadora o aceptora de electrones que puede formar una sal o complejo conductor. Preferentemente
30 será un derivado del tetratiafulvaleno.

Polímero C se entiende un polímero orgánico no conductor y soluble en algún disolvente orgánico. Preferiblemente, este polímero será poli-carbonato, poli-metilmetracrilato, polietileno o polipropileno.

35 Disolvente D se entiende cualquier disolvente en el que B y C son solubles a una determinada temperatura y que no altera estos dos compuestos.

Disolución A se entiende la disolución homogénea de B, C y D. Cuando se deposita dicha solución sobre un sustrato y se deja evaporar el disolvente se obtiene la película sólida A'.

5 Película A' se entiende una solución sólida, por lo general, formada por B y C, pudiendo quedar también una proporción residual del disolvente D atrapado.

Disolvente E se entiende un disolvente orgánico volátil que solubiliza el dopante F.

10 Dopante F se entiende un compuesto aceptor o dador de electrones que puede tener propiedades oxidantes o reductoras capaz de formar una sal o complejo conductor con la molécula o macromolécula B. Preferiblemente es una especie volátil como el yodo, bromo o el bromuro de yodo.

15 Sustrato orgánico conductor es una sal o complejo BF de transferencia de carga formada por la molécula o macromolécula B y el dopante F y que presenta propiedades conductoras (semiconductora, superconductora o metálica).

20 Para la obtención del sustrato orgánico conductor se llevan a cabo las siguientes etapas:

1) Preparación de una disolución sólida de A formada por una proporción, preferiblemente, de entre un 0,5 y un 4 % en masa de una molécula o macromolécula orgánica B en un
25 polímero no conductor C y en un disolvente orgánico D. Para la preparación de esta disolución puede ser necesario calentar la mezcla.

2) A partir de la disolución A se prepara una película sólida A' preferentemente por el método de *drop-casting* (deposición directa de la disolución sobre un
30 sustrato) o por *spin-coating* (deposición de la disolución sobre un sustrato giratorio). En esta etapa también puede ser necesario el calentamiento del sustrato para evaporar el disolvente de la disolución.

35 3) La película A' se somete a exposición de vapores de un disolvente orgánico E que contiene un dopante volátil F. Este proceso induce un hinchamiento del polímero provocando una migración de la molécula o macromolécula B

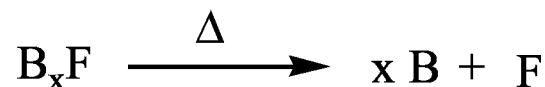
hacia la(s) superficie(s) que han sido tratadas. A su vez, la molécula o macromolécula B reacciona con el dopante F dando lugar a una sal o complejo BF que presenta propiedades conductoras.

5 La película o sustrato orgánico conductor también puede prepararse por otros métodos como puede ser por evaporación directa de los compuestos precursores B y F, dando lugar directamente a una película o sustrato orgánico conductor de la sal o complejo BF. Por consiguiente, las
10 etapas 1-3 pueden modificarse.

Para la obtención de un patrón sobre dicho sustrato de acuerdo con el procedimiento de la invención se lleva a cabo otra etapa:

15 4) Dicha etapa consiste en exponer dicho sustrato orgánico conductor a una fuente de calor,

de manera que tiene lugar una reacción térmica que modifica la composición química de dicho sustrato orgánico dejando zonas exentas de dopante F de acuerdo con la
20 siguiente reacción:



Ventajosamente, con esta última etapa se consigue dibujar el patrón deseado sobre la superficie conductora del sustrato orgánico mediante la eliminación del dopante F.

25 El resultado es la obtención de un material de naturaleza orgánica que contiene un patrón diseñado a medida sobre un sustrato base que será un polímero flexible si la preparación de las películas se hace siguiendo el
30 procedimiento descrito en las etapas 1-3 definidas más arriba.

El patrón de la superficie conductora puede ser especialmente diseñado para la preparación de elementos eléctricos como electrodos orgánicos o sensores o la
35 preparación de elementos electrónicos como resistencia, condensador o transistor.

La resolución del procedimiento de la invención vendrá determinada por el diámetro del haz de la radiación en el caso que se utilice una fuente luminosa. Sin embargo, también se pueden llegar a resoluciones nanométricas si se
5 utilizan puntas calientes de AFM o litografía de electrones.

Descripción de las figuras

La figura 1 muestra la resistencia medida sobre un sustrato orgánico conductor antes y después de llevar a cabo el procedimiento según el primer aspecto de la invención,
10 siendo la longitud y anchura media de los ocho canales conductores de 75 y 8 micrómetros, respectivamente.

La figura 2 muestra el perfil en el análisis de contenido de azufre (S) e yodo (I), antes de llevar a cabo el procedimiento de la invención, de un sustrato orgánico conductor que comprende un sustrato base no conductor. A partir de dicha figura puede observarse que el sustrato orgánico, en este caso la sal β -(BET-TTF)_{2,5}I₃, es conductor.
15

La figura 3 muestra los valores en el análisis por espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDX) de la zona C conductora (oscura) y de la zona N-C no conductora (clara) formados al llevar a cabo el procedimiento de la
20 invención.

Ejemplos

Ejemplo 1. Fabricación de patrones sobre películas basadas en α -(BEDT-TTF)₂I₃ y policarbonato

Se prepara una mezcla de 0,98 g de poli-(bisfenol-A-carbonato) (PC) y 0,02 g de bis(etilenoditio)-tetratiafulvaleno (BEDT-TTF) en 50 ml de 1,2-diclorobenceno y se calienta a 80°C hasta disolución total. La solución resultante se deposita sobre una superficie de vidrio que se encuentra a 130 °C y se deja que se evapore el disolvente
30 obteniendo así una película de unas 20 micras de grosor. A continuación, se expone la superficie de la película a vapores de una disolución saturada de yodo en cloruro de

metileno. Esto da lugar a la formación de una capa superficial semiconductor formada por micro y nanocristales de la sal α -(BEDT-TTF)₂I₃. Estas películas se han caracterizado por rayos X, microscopia electrónica y espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDX). También se han caracterizado sus propiedades eléctricas; su conductividad a temperatura ambiente es de 10 S/cm.

Por irradiación con un láser Nd:Yag (1064 nm) directamente sobre la superficie conductora se dibuja el patrón deseado. El calor provocado por la radiación causa la eliminación del halógeno y, consiguientemente, la zona irradiada deja de ser conductora. Este hecho se ha verificado estudiando las respuestas corriente-voltaje obtenidas localmente con la punta de un microscopio de fuerza atómica. Por análisis de EDX también se ha comprobado que el porcentaje atómico relativo de azufre (proveniente del derivado de tetratiafulvaleno) y yodo pasa a ser de un 85% y un 15%, respectivamente, en las zonas no irradiadas, hasta un 98 % y un 2 %, respectivamente, en las zonas irradiadas. Esta pérdida de yodo es la causante de que la película deje de ser conductora.

Ejemplo 2. Fabricación de patrones y dispositivos electrónicos basados en β -(BET-TTF)_{2,5}I₃ y policarbonato

Se disuelve a 80°C en 50 ml de 1,2-diclorobenceno 0,98 g de poli-(bisfenol-A-carbonato) (PC) y 0,02 g de bis(etilenotio)tetratiafulvaleno (BET-TTF). La solución resultante se deposita sobre una superficie de vidrio que se encuentra a 130 °C y se deja que se evapore el disolvente, lo que resulta en la obtención de una película de grosor entre 15-30 micras. La superficie de la película se expone a vapores de una disolución saturada de yodo en cloruro de metileno, dando lugar a la formación en la superficie de una capa metálica formada por una malla basada en micro y nanocristales entrelazados de β -(BET-TTF)_{2,5}I₃. La caracterización de estas películas se ha llevado a cabo mediante rayos X, microscopia electrónica y espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDX). Su conductividad

a temperatura ambiente es de 10 S/cm. Por microscopio electrónico también se ha visto que el grosor de la capa conductora es de unas 1-1.5 micras.

5 Utilizando un láser Nd:Yag (1064 nm) directamente sobre la superficie conductora se dibuja el patrón deseado. También en este caso, la zona irradiada deja de ser conductora debido a que el calor provocado por la radiación causa la pérdida del halógeno. Este hecho se ha verificado
10 nuevamente estudiando las respuestas corriente-voltaje obtenidas localmente con la punta de un microscopio de fuerza atómica. El resultado del análisis de EDX sobre el porcentaje atómico relativo de azufre y yodo es de un 83% y un 17%, respectivamente, en las zonas no irradiadas, y de
15 un 93% y un 7%, respectivamente, en las zonas irradiadas.

Además, se han dibujado sobre la película elementos que podrían formar parte de circuitos electrónicos como son resistencias y condensadores, así como un posible diseño de
20 electrodos orgánicos. Para ello, se irradió con el láser sobre la superficie conductora. El láser estaba alineado con un microscopio invertido de forma que el haz se enfocaba a través del objetivo sobre el portamuestras. La potencia sobre el plano de la muestra era de 0,9 mW, dando lugar a
25 una densidad de potencia de aproximadamente 1 kW/cm² utilizando un diámetro de haz de 5 micras. El movimiento del portamuestras relativo al haz del láser se monitorizó utilizando un controlador en dos direcciones. Esto permitió controlar la velocidad de movimiento así como la dirección
30 de éste. La velocidad utilizada en este experimento fue de 360 µm/s.

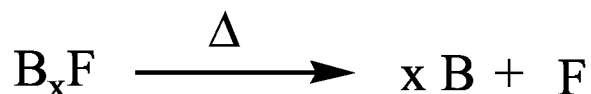
REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la obtención de patrones sobre un sustrato orgánico conductor que comprende:

5 exponer un sustrato orgánico conductor a una fuente de calor,

 donde dicho sustrato orgánico conductor es una sal o complejo conductor que comprende una molécula B y un dopante F, siendo dicha molécula B una molécula o macromolécula orgánica dadora o aceptora de electrones capaz de formar una sal o complejo conductor y siendo dicho
10 dopante F un compuesto aceptor o dador de electrones capaz de formar una sal o complejo conductor con la molécula o macromolécula B,

 de manera que tiene lugar una reacción térmica que
15 modifica la composición química de dicho sustrato orgánico dejando zonas exentas de dopante F de acuerdo con la siguiente reacción:



2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que dicha fuente de calor se aplica de forma local.
20

3. Procedimiento según la reivindicación 2, donde dicha fuente de calor se selecciona entre radiación láser, una punta caliente o un haz de electrones.

25 4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que dicha fuente de calor se aplica de forma general en toda la superficie con presencia de una máscara intermedia.

5. Procedimiento según la reivindicación 1 y 4, donde dicha fuente de calor se selecciona entre una fuente de calor luminosa o electrónica.
30

6. Procedimiento según la reivindicación 4, donde dicha máscara posee una naturaleza polimérica.

7. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que dicha molécula B se selecciona entre un derivado del aceno, coroneno,
35

tetratiafulvaleno, tetracianoquinodimetano o un polímero conjugado como el politiofeno, polianilina o polivinilfenileno.

5 8. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado por el hecho que dicho derivado de tetratiafulvaleno se selecciona entre bis(etilendio) tetratiafulvaleno (BET-TTF), el bis(etilendio) tetratiafulvaleno (BEDT-TTF) o bis(etilendio) tetratiafulvaleno (BEDO-TTF).

10 9. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que dicho dopante F es una especie volátil.

15 10. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado por el hecho de que dicha especie volátil se selecciona entre yodo, bromo o bromuro de yodo.

20 11. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que dicha sal se selecciona entre α -(BEDT-TTF)₂I₃ y β -(BET-TTF)_{2,5}I₃, donde BET-TTF es bis(etilendio) tetratiafulvaleno y BEDT-TTF es bis(etilendio) tetratiafulvaleno.

12. Material de naturaleza orgánica que puede obtenerse de acuerdo con el procedimiento definido en cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 11 que comprende un sustrato base.

25 13. Material según la reivindicación 12, caracterizado por el hecho de que dicho sustrato base se selecciona entre un óxido o compuesto inorgánico, un metal, o un material polimérico flexible o un cristal de tres dimensiones.

30 14. Material según la reivindicación 13, donde dicho material polimérico flexible es un polímero orgánico no conductor.

35 15. Material según la reivindicación 14, donde dicho polímero orgánico no conductor se selecciona entre policarbonato, polimetilmetacrilato, polietileno o polipropileno.

16. Material según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 15, caracterizado por el hecho de que

el patrón obtenido presenta una resistencia mayor de 200 MegaOhmios.

17. Utilización de un material de naturaleza orgánica que puede obtenerse de acuerdo con el procedimiento
5 definido en cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 11 para la fabricación de un componente eléctrico o un componente electrónico.

18. Utilización según la reivindicación 17, donde
10 dicho componente electrónico se selecciona entre una resistencia, condensador o transistor.

19. Utilización según la reivindicación 17, donde dicho componente eléctrico se selecciona entre un electrodo o un sensor.

1/2

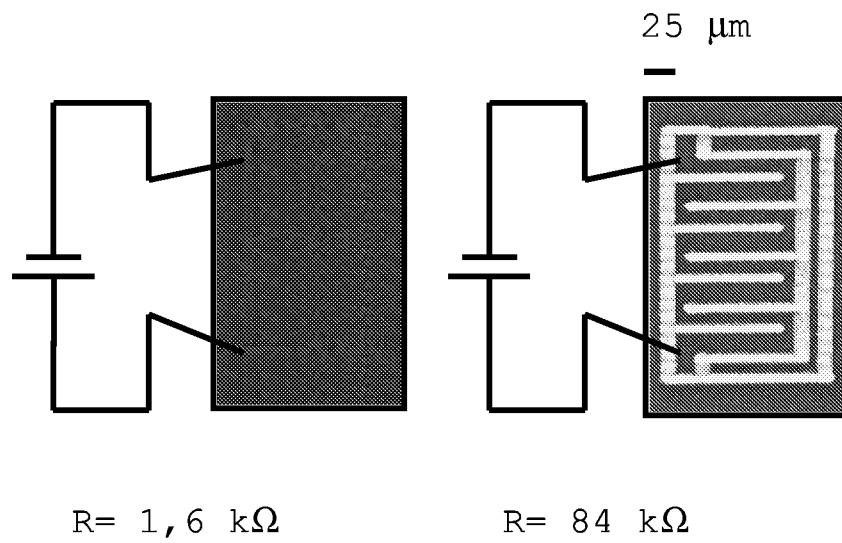


FIG 1

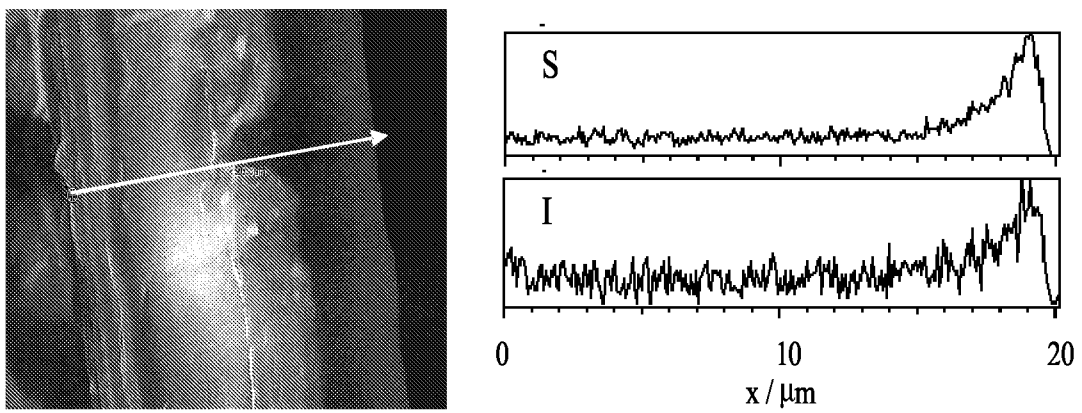


FIG 2

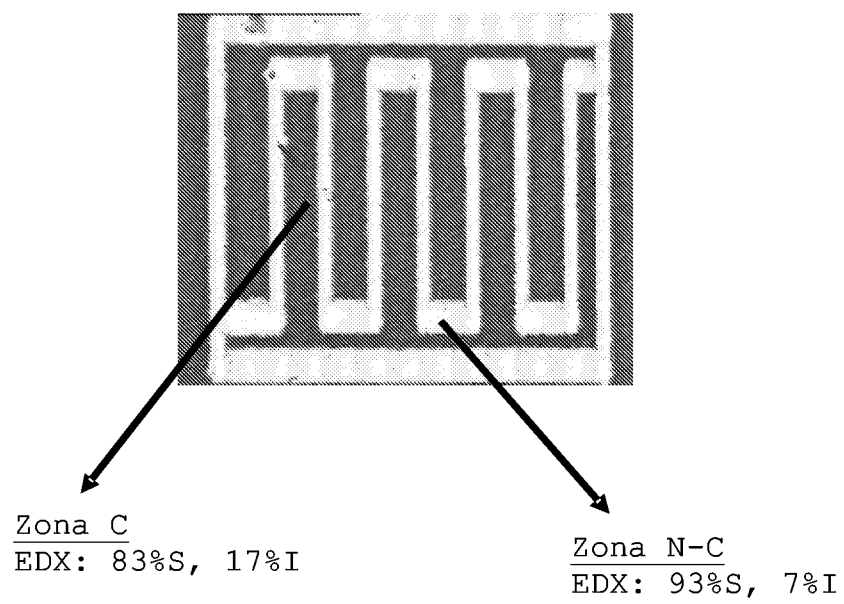


FIG 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ ES 2006/070118

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

see extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L, B05D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

OEPMPAT,EPODOC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2004188682 A1 (KATSURA H.) 30.09.2004, page 1, page 3, page 6, page 7, page 9.	1-19
X	EP 1416069 A1 (ASAHI CHEMICAL IND) 06.05.2004, pages 4-6; page 9.	1-19

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.		
"E" earlier document but published on or after the international filing date		
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means	"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
	"&"	document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 November 2006 (29.11.2006)

Date of mailing of the international search report

(19.12.2006)

)Name and mailing address of the ISA/
O.E.P.M.

Paseo de la Castellana, 75 28071 Madrid, España.

Facsimile No. 34 91 3495304

Authorized officer

A. Colomer Nieves

Telephone No. +34 91 349 55 42

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/ ES 2006/070118

Patent document cited in the search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2004188682 A	30.09.2004	US 7037767 B JP 2004311962 A US 2006138423 A	02.05.2006 04.11.2004 29.06.2006
EP 1416069 A	06.05.2004	WO 03016599 A EP 20020760569 CN 1541288 A US 2005258417 A US 7061010 B	27.02.2003 07.08.2002 27.10.2004 24.11.2005 13.06.2006

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ ES 2006/070118

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L 51/00 (2006.01)

B05D 5/12 (2006.01)

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional n°

PCT/ ES 2006/070118

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

Ver hoja adicional

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

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

H01L, B05D

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

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

OEPMPAT,EPODOC

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones n°
X	US 2004188682 A1 (KATSURA H.) 30.09.2004, página 1, página 3, página 6, página 7, página 9.	1-19
X	EP 1416069 A1 (ASAHI CHEMICAL IND) 06.05.2004, páginas 4-6; página 9.	1-19

☐ En la continuación del Recuadro C se relacionan otros documentos ☒ Los documentos de familias de patentes se indican en el Anexo

* Categorías especiales de documentos citados:	"T"	documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.
"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.	"X"	documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.	"Y"	documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.
"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).	"&"	documento que forma parte de la misma familia de patentes.
"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.		
"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.		

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.

29 Noviembre 2006 (29.11.2006)

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional

19 Diciembre 2006 (19.12.2006)

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional

O.E.P.M.

Funcionario autorizado

A. Colomer Nieves

Paseo de la Castellana, 75 28071 Madrid, España.

N° de fax 34 91 3495304

N° de teléfono +34 91 349 55 42

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Información relativa a miembros de familias de patentes

Solicitud internacional n°

PCT/ ES 2006/070118

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de publicación
US 2004188682 A	30.09.2004	US 7037767 B JP 2004311962 A US 2006138423 A	02.05.2006 04.11.2004 29.06.2006
EP 1416069 A	06.05.2004	WO 03016599 A EP 20020760569 CN 1541288 A US 2005258417 A US 7061010 B	27.02.2003 07.08.2002 27.10.2004 24.11.2005 13.06.2006

CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

H01L 51/00 (2006.01)

B05D 5/12 (2006.01)