

SEMICONDUCTORES ORGÁNICOS DE FACIL PROCESAMIENTO PARA TRANSISTORES DE EFECTO DE CAMPO (OFETs)

Easy-processable organic semiconductors for organic field effect transistor (OFETs)

RESUMEN

Recientes avances en el área de los polímeros orgánicos semiconductores han demostrado que este tipo de materiales tienen enorme potencial como “plásticos electrónicos” en celdas solares, transistores (OFETs), dispositivos emisores de luz (OLEDs) y sensores entre otros. Esto debido al bajo costo, parámetros de operación, facilidad de procesamiento desde soluciones orgánicas/acuosas y compatibilidad con sustratos poliméricos flexibles. Estas cualidades posibilitan que este tipo de materiales pueda competir en un futuro cercano con los semiconductores inorgánicos tradicionales, principalmente los de silicio amorfo. En este trabajo se presentan los avances en semiconductores orgánicos de alta eficiencia para la elaboración de transistores orgánicos.

PALABRAS CLAVES: Dispositivos electro-ópticos orgánicos, semiconductores orgánicos, transistores orgánicos.

ABSTRACT

Recent advances in organic semiconductor polymers have demonstrated that these materials have an enormous potential for “plastic electronics” in solar cells, organic field effect transistors (OFETs), organic light emitting devices (OLEDs) and sensors. This is especially due to the low cost, operation parameters, solution processing and compatibility with flexible polymeric substrates. The qualities of this kind of materials compared to those of the inorganic counterpart (i.e. amorphous silicon), gives them the possibility of competition in the near future. This work presents the advances on organic semiconductor for flexible organic transistors.

KEYWORDS: electro-optical organic devices, organic field effect transistors (OFETs), organic semiconductors.

1. INTRODUCCIÓN

Las moléculas orgánicas y los polímeros que tienen conjugación π , presentan enlaces covalentes dobles/triples y sencillos de forma alternada que permiten la deslocalización de electrones a través de la estructura molecular, permitiendo esto el transporte de cargas eléctricas y la interacción de manera eficiente con la luz. Estas moléculas son principalmente heterociclos o cadenas aromáticas y representan la familia de polímeros, oligómeros, sales o complejos orgánicos conductores y/o semiconductores. Este tipo de materiales es de particular interés en la actualidad principalmente porque los procesos de fabricación involucrados en los dispositivos opto-electrónicos son mucho menos complejos que los usados en la industria del silicio que normalmente involucra altas temperaturas, alto vacío y métodos de foto o nanolitografía costosos y complejos. Los materiales orgánicos en general son de fácil procesamiento, se pueden obtener películas delgadas de semiconductores por recubrimiento por inmersión, recubrimiento por centrifugado, impresión o microestampado, entre las más

empleadas. [1, 2] Por otro lado la posibilidad de manipulación estructural para modificar este tipo de moléculas orgánicas, permite la obtención de una amplia gama de propiedades opto-electrónicas, lo que posibilita la creación de semiconductores casi hechos a la “medida”. [3]

Los dispositivos más representativos en los que se ha prestado mayor atención para el desarrollo de materiales orgánicos conductores y semiconductores son los transistores de efecto de campo (OFETs), los dispositivos emisores de luz (OLEDs), las celdas solares y los sensores. Entre algunos de los ejemplos de aplicaciones en circuitos integrados de bajo costo con estos dispositivos se tiene: pantallas flexibles a base de OLEDs, papel electrónico, tarjetas inteligentes e identificadores de radio frecuencia. [4, 5, 6, 7, 8]

Los OFETs constituyen una de las aplicaciones más promisorias dentro de las mencionadas anteriormente. Los transistores son dispositivos electrónicos que actúan como amplificadores, moduladores de señales o como

FRANKLIN JARAMILLO ISAZA
Ingeniero Químico, *Ph. D.*
Grupo de Corrosión y Protección
Grupo de Materiales Electroactivos
Profesor Auxiliar
Universidad de Antioquia
franklinj@udea.edu.co

suiches electrónicos fundamentales en la industria electrónica. En este trabajo se presenta una breve descripción de los semiconductores orgánicos usados en OFETs, las técnicas de procesamiento y los requerimientos más importantes de diseño desde el punto de vista de los materiales para la fabricación de transistores orgánicos.

2. SEMICONDUCTORES Y CONDUCTORES ORGÁNICOS

Un material puede ser caracterizado de acuerdo a su conductividad eléctrica como aislante, semiconductor o conductor. Los semiconductores y aislantes inorgánicos poseen bandas electrónicas que pueden estar parcial o completamente llenas o vacías, la banda llena de más alta energía se denomina la banda de valencia (VB) y la banda vacía más cercana se conoce como la banda de conducción (CB); la diferencia energética entre estas dos bandas se denomina “*band gap*” o gap energético (E_g). Los electrones pueden ser promovidos en la CB por un estímulo eléctrico, por calor o por fotoexcitación, o por la adición de impurezas o dopantes que facilitan que las cargas se muevan libremente en bandas deslocalizadas. [9] En el caso de los polímeros conductores y semiconductores, el mecanismo de conducción eléctrica es diferente y se discutirá brevemente a continuación. Los polímeros y en general los compuestos orgánicos habían sido considerados durante mucho tiempo como materiales aislantes, de hecho son usados ampliamente en la industria eléctrica como tal. Esta concepción cambió en 1977 después de que Alan MacDiarmic, Hideki Shirakawa y Alan Heeger demostraron que cuando se trataba químicamente un polímero conjugado con halógenos, se pasaba de un material aislante a conductor, con un aumento drástico en el valor de la conductividad. [10] De esta forma se logró introducir el concepto de polímeros conductores, materiales con propiedades ópticas y eléctricas similares a la de los metales o semiconductores, pero que conservan las propiedades mecánicas y las ventajas de procesabilidad de los polímeros. Tal desarrollo permitió que MacDiarmic, Shirakawa y Heeger ganaran el premio Nóbel de química en el año 2000. [14, 15, 16]

Los polímeros conductores, que a diferencia de los polímeros a base de carbonos saturados, en donde los cuatro electrones de valencia (sp^3 hibridizados) se encuentran en forma de enlaces covalentes, están compuestos de anillos aromáticos o cadenas conjugadas con enlaces dobles/triples y sencillos alternados. Los orbitales P_z del carbono hibridizado sp^2 se superponen permitiendo una deslocalización de los electrones π y la movilidad de cargas a lo largo de la cadena polimérica. El HOMO es el orbital molecular más ocupado y el LUMO es el orbital molecular más vacío. Debido a la deslocalización de los electrones π , las moléculas conjugadas pueden ser ionizadas con relativa facilidad y

un electrón puede pasar del HOMO al LUMO creando una vacancia o electrón-hueco después de dicha excitación que puede migrar a través de la molécula. Esto puede ser visto de manera análoga a lo que sucede en la descripción de los semiconductores inorgánicos en términos de las bandas VC/CB y la diferencia entre el HOMO y el LUMO también se conoce como “*band gap*”. Si un electrón es removido del HOMO y pasa al LUMO, se genera un ion-radical (o polarón) que puede ser positivo (catión) o negativo (anión). Después de este proceso de remoción o adición de un electrón, los orbitales moleculares responden a través de un proceso de relajación dando lugar a una nueva estructura de energía mínima llamada forma quinoidal. Por lo tanto el transporte eléctrico en materiales orgánicos conjugados ocurre por medio de cargas que migran a través de estados localizados. [14, 15] La Figura 1 muestra un ejemplo de un segmento de politiofeno, un polímero conjugado a base de heterociclos de tiofeno, en el estado basal y positivamente cargado.

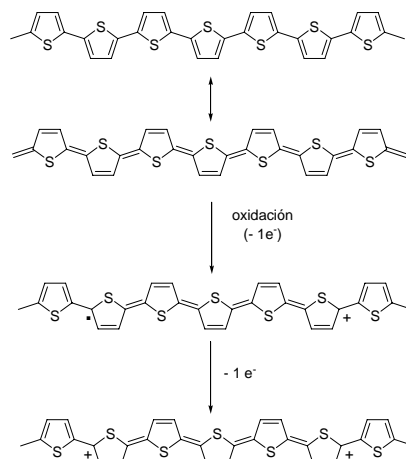


Figura 1. Segmento de un politiofeno y formación de cationes radicales, un polarón positivo y un bipolarón positivo.

En la Figura 2 se muestran algunos de los ejemplos más representativos de semiconductores orgánicos tipo n y tipo p reportados en la literatura que transportan electrones y huecos respectivamente. Los nombres de las moléculas son genéricos y las abreviaciones corresponden a los nombres en inglés que se emplean en la literatura. [4] Por otro lado los polímeros conductores son polímeros conjugados en su estado oxidado o reducido. En estos polímeros deben existir permanentemente cargas parciales positivas o negativas estabilizadas por un contra-ión como consecuencia de un “dopaje” por medio de un agente oxidante o reductor que puede ser químico o electroquímico.

Dichas cargas se hacen móviles cuando el polímero se somete a un potencial eléctrico, creando de esta forma un material orgánico conductor. Aunque los primeros valores de conductividad eléctrica obtenidos por Shirakawa *et al* [10] fueron del orden de 10^2 S/cm, se han

reportado valores de mas de 10^5 S/cm para poliacetileno dopado, [16] nótese que la conductividad del cobre es 5.9×10^5 S/cm.

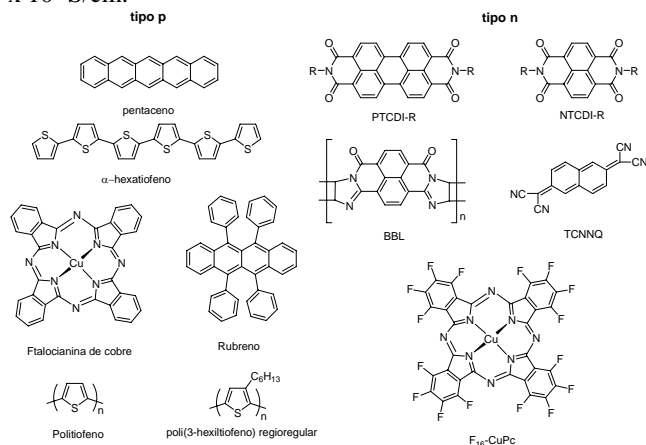


Figura 2. Algunos ejemplos de semiconductores tipo p y n.

La Figura 3 muestra el proceso de dopaje químico para hacer el poliacetileno un material orgánico conductor.

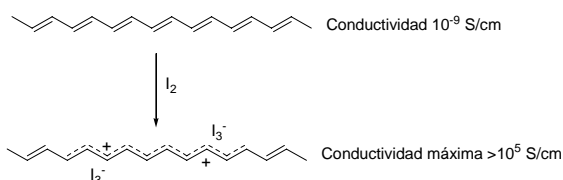


Figura 3. Dopaje químico del poliacetileno e incremento en su valor de conductividad eléctrica.

3. TRANSISTORES DE EFECTO DE CAMPO ORGÁNICOS (OFETs)

La descripción del concepto de efecto de campo en semiconductores orgánicos fue introducida desde 1970 [17], pero fue sólo hasta 1986 que fue publicado el primer OFET por Koezuka y colaboradores [18] basado en politiófeno polimerizado vía electroquímica. En la última década ha habido una importante contribución con el reporte de numerosos trabajos tendientes al desarrollo de transistores basados en semiconductores orgánicos. Esfuerzos plenamente justificados por las ventajas, principalmente en términos de costos, procesabilidad y compatibilidad sobre sustratos flexibles, que este tipo de materiales presenta sobre los comercialmente disponibles a base de silicio amorfo en aplicaciones electrónicas tendientes al bajo costo y a un alto volumen de producción. Como los parámetros mas importantes en los que se hace mayor énfasis para el desarrollo de OFETs competitivos se encuentran la relación de corriente de encendido/apagado (I_{on}/I_{off}), la movilidad electrónica (μ), el voltaje de umbral (V_T) y la estabilidad del dispositivo. Para que los semiconductores orgánicos sean competitivos con el silicio amorfo en aplicaciones tales como pantallas por ejemplo, deberían proveer al menos

un valor de μ de $1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ (para aplicaciones como papel electrónico valores de $0.1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ son aceptables [19]), un I_{on}/I_{off} de 10^6 y un V_T cercano a 0 V. [20] Aunque moléculas como el pentaceno por ejemplo han demostrado cumplir con tales requerimientos (movilidades de $1.5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ sobre sustratos de SiO_2/Si químicamente modificados [21] y de $3.0 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ usando dieléctricos poliméricos [22] han sido reportadas), debido a la naturaleza orgánica de estas moléculas, son muy pocos los semiconductores orgánicos que son estables bajo condiciones ambientales reales. La mayoría de los parámetros reportados para OFETs son para dispositivos evaluados bajo nitrógeno o bajo vacío. Las investigaciones actuales en el área de los semiconductores orgánicos se han dirigido a resolver los problemas de estabilidad de estos materiales bajo condiciones de operación, principalmente optimizando las estructuras existentes de los semiconductores orgánicos más exitosos o a través de nuevos diseños moleculares que balanceen los dos factores críticos estabilidad y alta conjugación, ya que las moléculas mas conjugadas y por ende con mejor movilidad electrónica tienden a ser mas susceptibles a la oxidación frente al oxígeno.

3.1. FUNCIONAMIENTO

Un OFET típico es fabricado con los elementos que se muestran en la Figura 4: una fuente, un drenador o surtidor, un electrodo compuerta, un dieléctrico y una película semiconductor basadas en el material orgánico de interés. Las partes A y B de la Figura 1 muestran la sección transversal de las geometrías más comunes, por contacto superior y por contacto inferior, respectivamente. En ambos casos un semiconductor orgánico es depositado (desde soluciones o por evaporación) sobre un sustrato dieléctrico. A pesar de que todos los componentes de un transistor orgánico pueden ser polímeros o moléculas orgánicas, y en efecto se han fabricado algunos en la literatura usando polímeros conductores como electrodos sobre sustratos flexibles [23, 24], para estudiar el comportamiento del semiconductor orgánico, se acepta el uso estándar en la literatura de un metal o de un semiconductor altamente dopado recubierto con un óxido aislante como sustrato o compuerta y dieléctrico, respectivamente. Típicamente se emplea Si recubierto con una película de 200-400 nm de SiO_2 . El semiconductor orgánico tiene contacto eléctrico con los electrodos metálicos que actúan como fuente y drenador. En el caso de la configuración por contacto superior, Figura 4 (A), la película orgánica se deposita primero seguida de los electrodos metálicos.

En el caso de la configuración por contacto inferior, Figura 4 (B), la secuencia de depósito es invertida. La película del semiconductor orgánico (30 – 50 nm) puede ser depositada mediante fase vapor o desde solución. La fuente y el drenador se obtienen frecuentemente por depósito de oro, aunque idealmente para obtener el

transistor completamente orgánico se usan electrodos de polímeros conductores obtenidos a partir de técnicas de impresión. [25, 26] La longitud del canal entre la fuente y el drenador, L , Figura 4. (C), tiene valores típicos comprendidos entre 10-100 μm , y el ancho W se encuentra normalmente entre 100 μm - 1mm. [27]

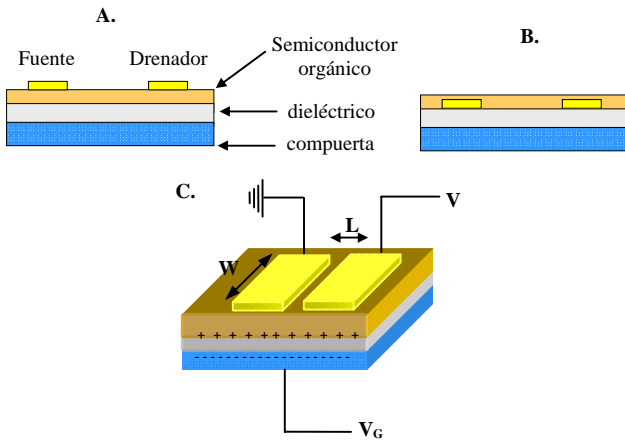


Figura 4. Configuración por contacto superior (A) y por contacto inferior (B) y voltajes relevantes y geometría de un OFET (C)

Para un voltaje aplicado entre la fuente y el drenador (V_D), la corriente que fluye a través del semiconductor desde la fuente al drenador (I_D) es función del voltaje V_G aplicado a la compuerta. [28, 29] El semiconductor y la compuerta están acoplados de forma capacitiva, de tal forma que la aplicación de un potencial en la compuerta induce cargas en el semiconductor como se muestra esquemáticamente en la Figura 4 (C). Muchas de esas cargas son móviles como respuesta al voltaje V_D aplicado. Idealmente cuando no se aplica un voltaje en la compuerta del transistor, la conductancia de la película del semiconductor es extremadamente baja debido a que no hay cargas móviles, por lo tanto el dispositivo se encuentra “apagado”. Cuando un voltaje es aplicado en la compuerta, se inducen cargas móviles y el transistor se “enciende”; de esta forma el voltaje en la compuerta controla el flujo de corriente entre la fuente y el drenador y el OFET se comporta como un suiche electrónico. Si el semiconductor orgánico transporta cargas positivas en respuesta a un potencial V_G negativo, se dice que el semiconductor es tipo p , y cuando la naturaleza de las cargas es negativa (V_G positivo) el material es tipo n . Son muy pocos los semiconductores orgánicos tipo n , desde el punto de vista de la aplicación es necesario tener este tipo de materiales sobre todo para circuitos complementarios, e idealmente se debe contar con semiconductores ambipolares (comportamiento tipo p y n). Recientemente se demostró que la ausencia en el comportamiento tipo n de muchos materiales orgánicos se debía a que los electrones quedaban atrapados en la interfase semiconductor/dieléctrico. Friend y colaboradores [30] probaron que la mayoría de semiconductores orgánicos presentan comportamiento

ambipolar si se usan dieléctricos apropiados libres de grupos hidroxilos que puedan llegar a atrapar a los electrones.

Las Figuras 5 y 6 muestran curvas típicas características para un OFET fabricado con un semiconductor orgánico tipo p , derivado de tiofeno fluoro fenil sustituido. [31] Para un semiconductor tipo p , ambos I_D y V_D son negativos, mientras que para uno tipo n son positivos. Los OFETs se pueden caracterizar de dos maneras, la primera manteniendo constante V_G y variando V_D (referida como curva I_D - V_D o curva de salida, ver Figura 5), la segunda se realiza manteniendo V_D constante y variando V_G , esta última referida como curvas I_D - V_G o curvas de transferencia, Figura 6.

Las curvas se pueden dividir en dos regímenes. A valores pequeños de voltaje en el drenador, la corriente sigue la ley de Ohm y es proporcional a V_D , esta región se conoce como la región lineal y sigue la Ecuación 1 [28, 29] cuando $V_D < (V_G - V_T)$:

$$I_D = \frac{W}{L} C_{ox} \mu \left[(V_G - V_T) - \frac{V_D}{2} \right] V_D \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde W y L son el ancho y la longitud del canal, respectivamente, C_{ox} es la capacitancia del aislante por unidad de área y μ es la movilidad electrónica. V_T es el voltaje de umbral necesario para inducir cargas móviles y puede obtenerse por extrapolación en el eje V_G de la gráfica $I_D^{1/2}$ vs V_G (Figura 6). En cuanto V_D aumenta, el dispositivo entra gradualmente en el régimen de saturación, donde la corriente del drenador se hace independiente de V_D , la ecuación 2 [28, 29] representa esta región.

$$I_{D,sat} = \frac{W}{2L} C_{ox} \mu_{sat} (V_G - V_T)^2 \quad \text{Ecuación 2}$$

Según lo anterior la movilidad puede ser calculada en la región de saturación de la pendiente de la línea recta de $I_{D,sat}^{1/2}$ vs V_G (Figura 6).

3.2. REQUERIMIENTOS IMPORTANTES EN EL DISEÑO DEMATERIALES PARA OFETs

3.2.1 óptimos valores de HOMO y LUMO: Estos valores de energía deben ser optimizados para que no haya barrera de inyección de cargas al semiconductor por parte de los electrodos.

Para materiales orgánicos tipo p el HOMO debe estar cercana a los - 5.0 eV. Para tipo n la energía del LUMO deberá estar entre -3.0 eV y -4.0eV. [27]

3.2.2. Transporte intermolecular: Las moléculas deben tener buen empaquetamiento en estado sólido y las distancias interplanares entre moléculas que permiten dicho transporte son del orden de 5.0 Å.[32]

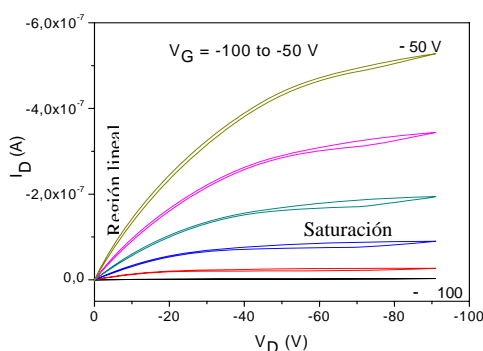


Figura 5. Curva de salida para un semiconductor orgánico derivado de tiofeno fluoro fenil sustituido. $L = 20 \mu\text{m}$

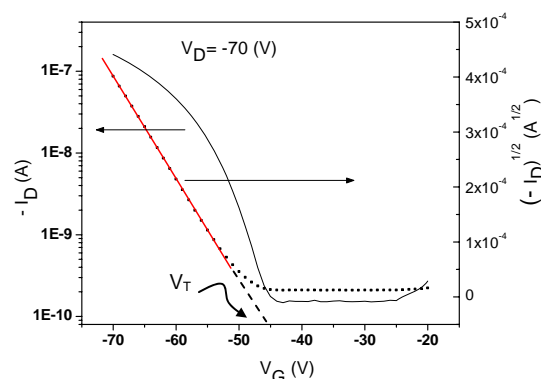


Figura 6. Curva de transferencia para un semiconductor orgánico derivado de tiofeno fluoro fenil sustituido. $L = 100 \mu\text{m}$.

3.2.3. Formación de película: El semiconductor debe ser continuo y con organización molecular definida en estado sólido para permitir el transporte eficiente de cargas. Sin embargo aún teniendo buena cristalinidad, muchas cargas pueden quedar atrapadas en los bordes de los granos. [33, 34, 35]

3.2.4. Pureza y estabilidad: Las impurezas dan lugar a trampas para el transporte de cargas, por lo tanto su pureza debe ser elevada. Este tipo de materiales es susceptible a degradación química especialmente frente al oxígeno y a la humedad del aire. [36, 37, 38] Una alternativa planteada como solución a los problemas de estabilidad es la encapsulación de los transistores orgánicos, [39, 40] creando costos adicionales.

3.3. AVANCES EN SEMICONDUCTORES ORGÁNICOS PARA OFETs

Los cristales líquidos (CL) de moléculas orgánicas conjugadas son quizás el más reciente avance en semiconductores para OFETs, principalmente porque en este tipo de materiales las moléculas se pueden auto-ensamblar en diferentes fases anisotrópicas, permitiendo la formación de películas en estado sólido alineadas. [41] Cuando se logra el alineamiento homeotrópico de las moléculas, ósea un arreglo de moléculas perpendiculares al sustrato, se facilita el transporte de cargas intramoleculares debido a la posibilidad de

empaquetamiento π - π en los semiconductores orgánicos. Se ha demostrado que para pequeñas moléculas con fases de CL discóticas [42-45] y CL esmécticos [46-48] y para polifluorenos que pueden ser alineados en la fase nemática [49] que el transporte de cargas se puede mejorar y que la movilidad electrónica puede incrementarse en al menos un orden de magnitud. Recientemente se ha presentado una manera novedosa para obtener OFETs a partir de procesamiento por fusión de cristales líquidos, el semiconductor orgánico simplemente se funde sobre el sustrato a bajas temperaturas (menores de 200°C) hasta lograr alineamiento molecular y el material se enfría de manera controlada para conservar la fase formada, con esta simple forma de procesamiento por fusión de los semiconductores en fases de cristales líquidos, se han logrado obtener movilidades en al menos un orden de magnitud superior a las obtenidas para semiconductores que han sido evaporados y depositados sobre el sustrato [31, 50]

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha hecho una breve revisión del estado del arte de los OFETs y de los semiconductores orgánicos empleados para su fabricación, indudablemente se está frente a una tecnología emergente y fascinante que sin duda se verá aplicada en dispositivos novedosos y competitivos en un futuro cercano. Aún son varios los retos que existen para llegar a tal fin, por ejemplo se requiere alcanzar valores de movilidad electrónica mayores con materiales estables bajo condiciones atmosféricas reales (humedad, temperatura y resistentes a la oxidación). Por otro lado se espera que con materiales altamente solubles la técnica de impresión convencional se convierta en una forma de procesamiento eficaz para obtener circuitos flexibles.

5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Cantatore, E., *Proc. SAFE/IEEE workshop*, p. 27, 2000.
- [2] Shaw, J. M., Seidler, P. F., *IBM Journal of Research and Development*, pp. 3-9, vol. 45, 2001.
- [3] Dimitrakopoulos, C. D., Malefant, P. R. L., *Advanced Materials*, p. 99, vol. 14, 2002.
- [4] Reese, c. Roberts, M., Ling, M.-M., Bao, Z., *Materials today*, p. 20, september 2004.
- [5] Peregichka, I. F., Peregichka, D. F., Meng, H., Wudl, F., *Advanced Materials*, pp. 2281, vol. 17, 2005.
- [6] Coakley, K. M., McGehee, M. D., *Chemistry of materials*, pp. 4533-4542, 2004.
- [7] Muccini, M., *Nature Materials*, pp. 605, 2006.
- [8] Huitema, H.E.A., Gelinck, G.H., van der Putten, J.B.P.H., Kuijk, K.E., Hart, C.M., Cantatore, E., de Leeuw, D.M., *Advanced Materials*, pp.1201-1204, 2002.

- [9] Hadziioannou, G., Van Hutten, P. F. *Semiconducting Polymers -Chemistry, Physics and Engineering*, Weinheim: Wiley-VCH, 1999, p. 215.
- [10] Shirakawa, H., Louis, E. J., MacDiarmid, A. G., Chiang, C. K., Heeger, A. J., *Chemical Communications*, p. 578, 1977.
- [11] Shirakawa, H., *Angewandte Chemie International Edition*, pp. 2574-2580, vol. 40, 2001.
- [12] Hall, N., *Chemical Communications*, pp. 1-4, 2003.
- [13] Lee, K., Cho, S., Park, S. H., Heeger, A. J., Lee, C.-W., Lee, S.-H., *Nature*, pp. 65-68, vol. 441, 2006.
- [14] Dimitrakopoulos, C. D., Malenfant, P. R. L., *Advanced Materials*, p. 99, 2002.
- [15] Horowitz, G., *Advanced Materials*, p. 365, 1998.
- [16] Schimmel, T., Schwoerer, M., Naermann, H., *Synthetic Metals*, p. 1, 1990.
- [17] Barbe, D. F., Westgate, C. R., *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, p. 2679, 1970.
- [18] Tsumura, A., Koezuka, H., Ando, T., *Applied Physics Letters*, p. 1210, 1986.
- [19] Shaw, J. M., Seidler, P. F., *IBM Journal of Research and Development*, p. 3, vol. 45, 2001.
- [20] Sun, Y.; Liu, Y.; Zhu, D., *Journal of Materials Chemistry*, p. 53, vol. 15, 2005.
- [21] Lin, Y. Y., Gundlach, D. J., Nelson, S. F., Jackson, T. N., *IEEE Electron Device Letters*, p. 606, vol. 18, 1997.
- [22] Klauk, H., Halik, M., Zchieschang, U., Schmid, G., Radlik, W., Weber, W. J., *Journal of Applied Physics*, p. 5259, vol. 92, 2002.
- [23] Facchetti, A., Yoon, M. H., Marks, T. J., *Advanced Materials*, p. 1705, vol. 17, 2005.
- [24] Parashkov, R., Becker, E., Ginev, G., Schneider, D., Metzendorf, D., Dobbertin, T., Johannes, H.-H., Kowalsky, W. in MRS Proceedings Volume 769, Spring Meeting, San Francisco, 2003.
- [25] Yoshioka, Y. Jabbour, G. E., *Synthetic Metals*, p. 779, vol. 156, 2006.
- [26] Blanchet-Fincher, G., Gao, F., "Printing of organic conductive polymers containing additives", European patent, EP20030719328, Aug. 12, 2004.
- [27] Newman, C. R., Frisbie, C. D., da Silva Filho, D. A., Brédas, J.-L., Ewbank, P. C., Mann, K. R., *Chemistry of Materials*, p. 4436, vol. 16, 2004.
- [28] Horowitz, G., *Advanced Materials*, pp. 365-377, vol. 10, 1998.
- [29] Horowitz, G., *Journal of Materials Research*, pp. 1946-1962, vol. 19, 2004.
- [30] Chua, L.-L.; Zaumseil, J.; Chang, J.-F.; Ou Eric, C. W.; Ho Peter, K. H.; Sirringhaus, H.; Friend R. H., *Nature*, p. 194, vol. 434, 2005.
- [31] Jaramillo Isaza, F., "Parallel synthesis of novel libraries of organic semiconductors for electronics", Ph.D. dissertation, School of Chemistry, University of Manchester, 2005.
- [32] Facchetti, A., Yoon, M.-H., Stern C. L., Katz H. E., Marks T. J., *Angewandte Chemie International Edition*, p. 3900, vol. 42, 2003.
- [33] Facchetti, A., Mushrush, M., Katz, H. E., Marks, T. J., *Advanced Materials*, p. 33, vol. 15, 2003.
- [34] Facchetti, A., Mushrush, M., Yoon, M.-H., Hutchison, G. R., Ratner, M. A., Marks, T. J., *Journal of the American Chemical Society*, p. 13859, vol. 126, 2004.
- [35] Facchetti, A., Letizia, J., Yoon, M.-H., Mushrush, M., Katz, H. E., Marks, T. J., *Chemistry of Materials*, p. 4715, vol. 16, 2004.
- [36] Deman, A. L., Tardy, J., *Materials Science and Engineering C*, pp. 421-426, vol. 26, 2006.
- [37] Beng Ong, B., Yiliang Wu, Y., Jiang, L., Liu, P., Murti, K., *Synthetic Metals*, pp. 49-52, vol. 142, 2004.
- [38] Shon, J. H., *Applied Physics Letters*, pp. 4163-4164, vol. 79, 2001.
- [39] Kim, W. J., Koo, W. H., Jo, S., J., Kim, C., S., Baik, H., K., Lee¹ J., Im, S., *Japanese Journal of Applied Physics*, pp. L1174-L1177, vol. 44, 2005.
- [40] Noriyuki Kawashima, N., Kazumasa Nomoto, K., Masaru Wada, M., Kasahara, J., in MRS Proceedings, Spring Meeting, San Francisco, 2005.
- [41] Dierking, I. *Textures of Liquid Crystals*, Wiley-VCH, Weinheim, 2003, p.35.
- [42] Adam, D., Schuhmacher, P., Simmerer, J., Haussling, L., Siemensmeyer, K., Etzbach, K. H., Ringsdorf, H., Haarer, D., *Nature*, p. 141, vol. 371, 1994.
- [43] Crispin, X., Cornil, J., Friedlein, R., Okudaira, K. K., Lemaur, V., Crispin, A., Kestemont, G., Lehmann, M., Fahlman, M., Lazzaroni, R., Geerts, Y., Windin, G., Ueno, N., Bredas, J.-L., Salaneck, W. R., *Journal of the American Chemical Society*, p. 1189, vol. 126, 2004.
- [44] Gluesen, B., Heinz, W., Kettner, A., Wendorff, J. H., *Liquid Crystals*, p. 627, vol. 20, 1996.
- [45] Lemaur, V., da Silva Filho, D. A., Coropceanu, V., Lehmann, M., Geerts, Y., Piris, J., Debije, M. G., van de Craats, A. M., Senthikumar, K., Siebbeles, L. D. A., Warman, J. M., Bredas, J.-L., Cornil, J., *Journal of the American Chemical Society*, p. 3721, vol. 126, 2004.
- [46] Funahashi, M., Hanna, J.-I., *Advanced Materials*, p. 594, vol. 17, 2005.
- [47] Katsuhara, M., Aoyagi, I., Nakajima, H., Mori, T., Kambayashi, T., Ofuji, M., Takanishi, Y., Ishikawa, K., Takezoe, H., Hosono, H., *Synthetic Metals*, p. 219, vol. 149, 2005.
- [48] McCulloch, I., Zhang, W., Heeney, M., Bailey, C., Giles, M., Graham, D., Shkunov, M., Sparrowe, D., Tierney, S., *Journal of Materials Chemistry*, p. 2436, vol. 13, 2003.
- [49] Sirringhaus, H., Wilson, R. J., Friend, R. H., Inbasekaran, M., Wu, W., Woo, E. P., Grell, M., Bradley, D. D. C., *Applied Physics Letters*, p. 406, vol. 77, 2000.
- [50] Maunoury, J. C., Howse, J. R., Turner, M. L., *Advanced Materials*, pp. 805-809, vol. 19, 2007.