



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I491622 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 07 月 11 日

(21)申請案號：098139975

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 11 月 24 日

(51)Int. Cl. : C08F212/14 (2006.01)

H01L29/786 (2006.01)

C08F220/18 (2006.01)

C08F2/46 (2006.01)

H01L21/312 (2006.01)

(30)優先權：2008/11/24 美國

61/117,404

(71)申請人：巴地斯顏料化工廠(德國) BASF SE (DE)

德國

保利艾拉公司(美國) POLYERA CORPORATION (US)

美國

(72)發明人：庫勤 席克 KOEHLER, SILKE (DE)；伯芮爾 湯瑪斯 BREINER, THOMAS

(DE)；庫音 喬丹 QUINN, JORDAN (US)；顏河 YAN, HE (CN)；鄭焱 ZHENG,

YAN (CN)；紐曼 克里斯多福 NEWMAN, CHRISTOPHER (US)；法奇提 安東

尼歐 FACCHETTI, ANTONIO (IT)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

EP 1958972A1

審查人員：吳韶淳

申請專利範圍項數：21 項 圖式數：14 共 97 頁

(54)名稱

光可固化之聚合介電質及其製備方法與用途

PHOTOCURABLE POLYMERIC DIELECTRICS AND METHODS OF PREPARATION AND USE THEREOF

(57)摘要

本發明揭示基於聚合物之介電質組合物(例如，調配物)及材料(例如膜)及有關裝置。該等聚合物通常包括光可交聯側基；例如，該等聚合物可包括一或多種含有香豆素之側基。

Disclosed are polymer-based dielectric compositions (e.g., formulations) and materials (e.g. films) and associated devices. The polymers generally include photocrosslinkable pendant groups; for example, the polymers can include one or more coumarin-containing pendant groups.

(無元件符號說明)

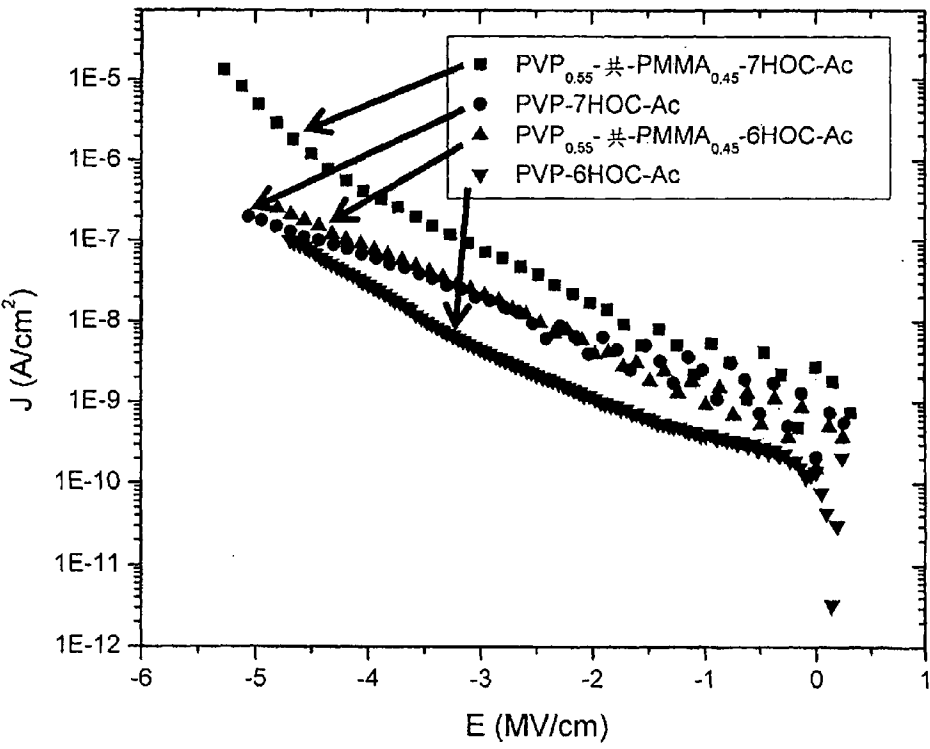


圖 1

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：98139975

COF 2/4 (2006.01)

※申請日：98 11. 24

※IPC 分類：H01L 21/86 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

COF 2/8 (2006.01)

光可固化之聚合介電質及其製備方法與用途

COF 2/46 (2006.01)

PHOTOCURABLE POLYMERIC DIELECTRICS AND METHODS OF
PREPARATION AND USE THEREOF

H01L 21/86 (2006.01)

二、中文發明摘要：

本發明揭示基於聚合物之介電質組合物(例如，調配物)及材料(例如膜)及有關裝置。該等聚合物通常包括光可交聯側基；例如，該等聚合物可包括一或多種含有香豆素之側基。

三、英文發明摘要：

Disclosed are polymer-based dielectric compositions (e.g., formulations) and materials (e.g. films) and associated devices. The polymers generally include photocrosslinkable pendant groups; for example, the polymers can include one or more coumarin-containing pendant groups.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無元件符號說明)

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

六、發明說明：

本申請案主張2008年11月24日提出申請之美國臨時專利申請案第61/117,404號之優先權及權利，該案件之揭示內容全部以引用方式併入本文中。

【先前技術】

下一代電子裝置之研發係基於有機材料、撓性基板及低成本溶液處理。聚合介電質層係大多數有機電子裝置之關鍵組件，其用作薄膜電晶體中之閘極絕緣體材料，薄膜電晶體係任一電子電路之重要構件塊。聚合物介電質層可藉由經由諸如旋轉塗佈或印刷等溶液相處理沈積電絕緣(即，介電質)聚合物溶液而形成於閘極接點(對於底部閘極電晶體結構)或半導體層(對於頂部閘極電晶體結構)上。產生堅固的不溶性介電質材料通常需要交聯步驟。

交聯介電質膜可藉由輻照(即，光固化)、化學起始劑或熱處理(即，退火)來製備。光固化較有利，此乃因其可容易地實施且可避免化學起始劑或長時間加熱，二者均可能破壞膜之一致性。數種當代光可固化材料之侷限性在於達成充分固化需要高能量光(例如短波長UV光)及長時間暴露。然而，由於許多聚合物主鏈及交聯單元能夠吸收短波長UV光，因此使用該等光可固化材料可能導致介電質膜之固化效率較低。因此，研發可在較長波長下交聯之聚合介電質材料較為有利，此會使得介電質層之固化更快速且深入。

因此，業內需要可使用較長波長紫外光交聯之光可固化

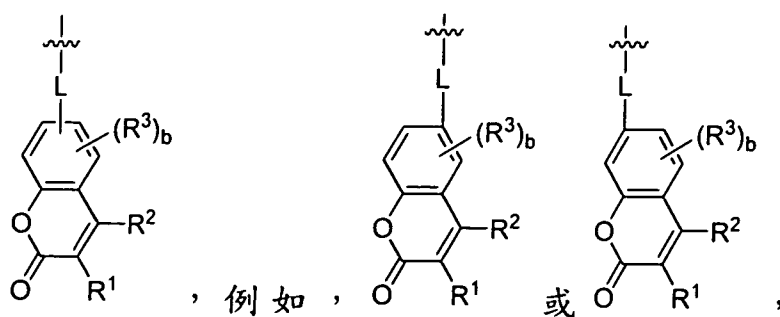
聚合介電質組合物。更通常而言，業內亦需要可提供溶液可處理性介電質膜之聚合物組合物，該等溶液可處理性介電質膜較佳對空氣及/或水分穩定、與多種閘極及/或半導體材料相容且呈現低洩漏電流密度。

【發明內容】

根據上文所述，本發明提供電絕緣(即，介電質)聚合物、基於聚合物之介電質組合物(例如，調配物)及材料(例如，膜)、及可解決先前技術之多個缺陷及不足(包括上文所概述者)之有關裝置。

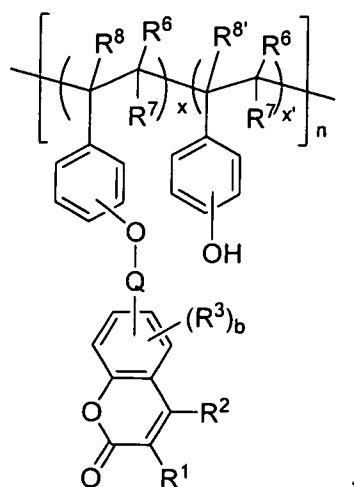
在一個態樣中，本發明提供多種聚合物及包括彼等聚合物之可用以製備介電質材料的組合物。期望特性之一係，本發明聚合物可溶於常見有機溶劑，但在經歷交聯(例如，光交聯)後變得不溶於相同溶劑，此可達成某些處理優勢。更具體而言，本發明所提供聚合物的側基(pendant group或side group)中具有可交聯官能團(例如，光可交聯官能團)，使得聚合物在例如暴露於輻射時能夠交聯。交聯官能團容許形成緻密交聯之聚合物基質。本發明光聚合物及其交聯產物可具有極佳電絕緣特性，此使其可用作介電質。在一些實施例中，該等光聚合物及其交聯產物在2 MV/cm電場下可具有小於或等於約 1×10^{-8} A/cm²之洩漏電流密度。

本發明聚合物可具有含有香豆素之側基，其中該含有香豆素之側基可由下式表示：

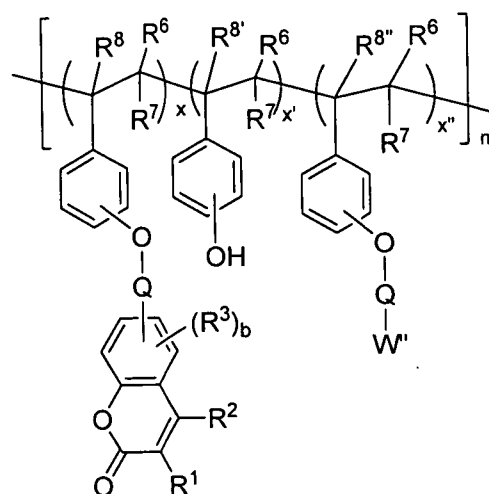


其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 L 及 b 係如本文所界定。

在某些實施例中，該聚合物可為基於乙烯基酚單體之均聚物或共聚物。例如，本發明聚合物之某些實施例可由下式表示：

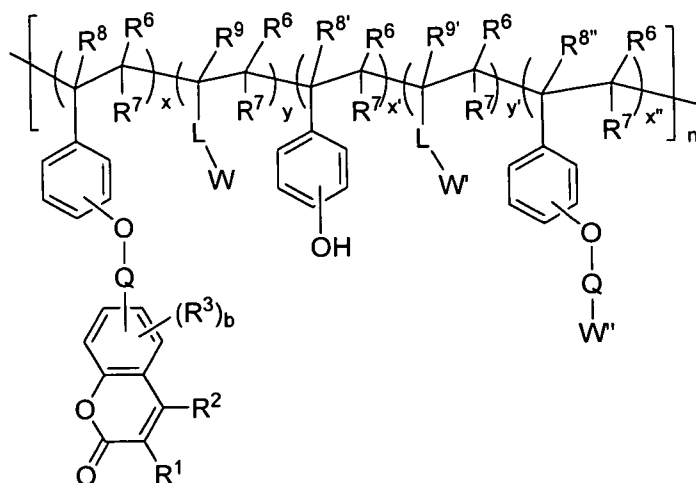


其中 x 及 x' 獨立地為實數； $x+x'=1$ ； $x>0$ ； $0\leq x'<1$ ； n 係大於 2 之整數(例如，介於 10-1,000 之間)；且 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 $R^{8'}$ 、 Q 及 b 係如本文所界定。在一些實施例中，本發明聚合物可具有下式：



其中 x 、 x' 、 x'' 獨立地為實數； $x+x'+x''=1$ ； x 、 $x''>0$ ； $0\leq x'<1$ ； n 係大於 2 之整數 (例如，介於 10-1,000 之間)；且 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 $R^{8'}$ 、 $R^{8''}$ 、 Q 、 W'' 及 b 係如本文所界定。例如， $-O-Q-W''$ 可為酚基團之羥基的衍生物。

在特定實施例中，本發明聚合物可為包括側基 $-L-W$ 及視情況側基 $-L-W'$ 之共聚物，且可具有下式：



其中 x 、 x' 、 x'' 、 y 及 y' 各自獨立地為實數； x 、 $y>0$ ； $0\leq x'<1$ ； $0\leq x''<1$ ； $0\leq y'<1$ ； n 係大於 2 之整數 (例如，介於 10-1,000 之間)；且 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 $R^{8'}$ 、 $R^{8''}$ 、 R^9 、 $R^{9'}$ 、 L 、 Q 、 W 、 W' 、 W'' 及 b 係如本文所界定。

本發明亦提供包括上文所述聚合物之聚合物組合物及介

電質材料。例如，該等介電質材料可由上文所述之聚合物製備。所提供之多層介電質材料包括兩個或更多個依序沈積於各層頂部之介電質材料層，其中至少一個層係由本發明聚合物製備。可使用本發明聚合物利用各種溶液處理(包括各種印刷技術)來製備介電質材料。

本發明進一步提供包括上文所述任一介電質材料或由其製造之電子裝置。電子裝置之實例包括(但不限於)有機薄膜電晶體(OTFT)(例如，有機場效應電晶體(OFET))及電容器。除介電質組份外，該等裝置可包括(例如)基板組份、半導體組份及/或一或多種金屬接點組份。在一些實施例中，本發明可提供薄膜電晶體裝置，其包括介電質層；半導體層；閘極電極；源極電極；及汲極電極；其中該介電質層可耦合至該半導體層及該閘極電極，且該源極電極及該汲極電極可與該半導體層接觸，且其中該介電質層可包括聚合物膜(例如，光交聯聚合物膜)，該聚合物膜包括一或多種本文所述聚合物。

本發明亦提供製備該等聚合物之方法、該等聚合物於電子裝置中之用途、介電質材料及上文所述電子裝置，且該等皆在本發明範圍內。

自下列各圖、說明及申請專利範圍可更全面地理解本發明之上述以及其他特徵及優點。

【實施方式】

本發明係關於包括可交聯聚合物之有機介電質材料以及有關組合物、複合物及/或包括該等可交聯聚合物及介電

質材料之裝置。更具體而言，本發明提供溶液可處理性聚合物，其可交聯(例如，光交聯)以提供不溶性堅固介電質材料，該等介電質材料可呈現電絕緣特性且可用以製作各種有機電子裝置(包括OTFT)。該等介電質材料亦可對空氣穩定且可具有長期存架穩定性，且可與諸多p-型及n-型有機及無機半導體相容，使其成為用於製作各種有機電子裝置之有吸引力的材料。

在通篇申請案中，當將組合物闡述為具有、包括或包含特定組份時或者當將方法闡述為具有、包括或包含特定方法步驟時，可預計本發明之組合物亦可基本上由所述及組份構成或由其構成且本發明方法亦可基本上由所述及方法步驟構成或者由其構成。

在本申請案中，當某一要素或組份被描述為包括於及/或選自所述及要素或組份列表時，應瞭解，該要素或組份可為所述及要素或組份中之任一種，或可選自由兩種或更多種所述及要素或組份組成之群。此外，應瞭解，本文所述組合物、設備或方法之要素及/或特徵可以各種方式組合而不背離本發明之精神及範疇，無論本文是否明示或暗示。

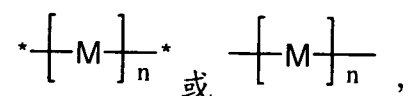
除非另外明確說明，否則所用術語「包括(include、includes、including)」、「具有(have、has或having)」通常應理解為具有廣義含義且不具限制性。

除非另外明確說明，否則本文所用單數形式包括複數形式(且反之亦然)。另外，當所用術語「約」在量值之前

時，除非另外明確說明，否則在本發明中還包括該具體量值本身。除非另外說明或指明，否則本文所用之術語「約」係指自標稱數值變化 $\pm 10\%$ 。

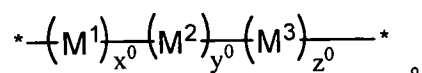
應瞭解，各步驟之順序或實施某些行動之順序並不重要，只要本發明保持可操作即可。而且，可同時實施兩個或更多個步驟或行動。

本文所用之「聚合物」或「聚合物化合物」係指包括複數個藉由共價化學鍵連接之重複單元的分子(例如，大分子)。聚合物可由以下通式來表示：



其中M係重複單元或單體，且n係該聚合物中之M的數量。該聚合物或聚合物化合物可具有僅一種重複單元以及兩種或更多種不同重複單元。在前一種情況下，該聚合物可稱作均聚物。在後一種情況下，可使用術語「共聚物」或「共聚物化合物」代替，尤其是當該聚合物包括在化學上明顯不同的重複單元時。該聚合物或聚合物化合物可為直線型或具支鏈。具支鏈聚合物可包括樹枝狀(dendritic)聚合物，例如樹突狀(dendronized)聚合物、超支化聚合物、刷狀聚合物(亦稱作瓶刷式聚合物)及諸如此類。除非另外說明，否則共聚物中之重複單元的組合可為頭對尾、頭對頭或尾對尾。另外，除非另外說明，否則該共聚物可為無規共聚物、交替共聚物或嵌段共聚物。在一些實施例中，可使用與下式類似的式來表示共聚物，且該式應理解為涵

蓋具有由 x^0 %之 M^1 、 y^0 %之 M^2 及 z^0 %之 M^3 組成之任一重複模式的共聚物，其中 M^1 、 M^2 及 M^3 係不同的重複單元：



即， M^1 、 M^2 及 M^3 之順序及取向並不意欲限定，且該式意欲涵蓋 M^1 、 M^2 及 M^3 之交替共聚物、無規共聚物及嵌段共聚物。

本文所用之「側基(pendant group或side group)係聚合物重複單元之一部分，且係指與聚合物主鏈共價結合之部分。

本文所用之「光聚合物」係指可藉由暴露於光(通常使用紫外光譜區的光或其他類型輻射)而固化(例如交聯)之聚合物。

本文所用之「溶液可處理」係指可用於各種溶液相處理之聚合物、材料或組合物，該等溶液相處理包括旋轉塗佈、印刷(例如，噴墨印刷、絲網印刷、移動印刷、膠版印刷、凹版印刷、柔性版印刷、微影蝕刻印刷、大規模印刷及諸如此類)、噴霧塗佈、電噴霧塗佈、滴注、浸塗及刮塗。「溶液可處理」亦包括聚合物、材料或組合物之分散物，只要其可藉由上文所述方法進行處理即可。

本文所用之「鹵基」或「鹵素」係指氟、氯、溴及碘。

本文所用之「側氧基」係指雙鍵氧(即，=O)。

本文所用之「烷基」係指直鏈或具支鏈飽和烴基團。烷基之實例包括甲基(Me)、乙基(Et)、丙基(例如，正丙基及

異丙基)、丁基(例如, 正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基)、戊基(例如, 正戊基、異戊基、新戊基)、己基及諸如此類。在各個實施例中, 烷基可具有1個至40個碳原子(即, C_{1-40} 烷基), 例如, 1-20個碳原子(即, C_{1-20} 烷基)。在一些實施例中, 烷基可具有1個至6個碳原子, 且可稱作「低碳數烷基」。低碳數烷基之實例包括甲基、乙基、丙基(例如, 正丙基及異丙基)、丁基(例如, 正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基)及己基。在一些實施例中, 烷基可按照本文所述經取代。烷基通常未經另一烷基、烯基或炔基取代。

本文所用之「鹵代烷基」係指具有一或多個鹵素取代基之烷基。在各個實施例中, 鹵代烷基可具有1個至40個碳原子(即, C_{1-40} 鹵代烷基), 例如, 1個至20個碳原子(即, C_{1-20} 鹵代烷基)。鹵代烷基之實例包括 CF_3 、 C_2F_5 、 CHF_2 、 CH_2F 、 CCl_3 、 $CHCl_2$ 、 CH_2Cl 、 C_2Cl_5 及諸如此類。全鹵代烷基, 即, 所有氫原子皆由鹵素原子代替之烷基(例如, CF_3 及 C_2F_5) 包括在「鹵代烷基」之定義內。例如, C_{1-40} 鹵代烷基可具有式 $-C_zH_{2z+1-t}X^0_t$, 其中 X^0 在每次出現時為 F、Cl、Br 或 I, z 係介於1至40間之整數, 且 t 係介於1至81間之整數, 限制條件為 t 小於或等於 $2z+1$ 。不為全鹵代烷基之鹵代烷基可按照本文所述經取代。

本文所用之「烷氧基」係指 -O- 烷基。烷氧基之實例包括(但不限於)甲氧基、乙氧基、丙氧基(例如, 正丙氧基及異丙氧基)、第三丁氧基、戊氧基、己氧基及諸如此類。-O-

烷基中之烷基可按照本文所述經取代。

本文所用之「烷硫基」係指-S-烷基。烷硫基之實例包括(但不限於)甲硫基、乙硫基、丙硫基(例如，正丙硫基及異丙硫基)、第三丁硫基、戊硫基、己硫基及諸如此類。-S-烷基中之烷基可按照本文所述經取代。

本文所用之「芳基烷基」係指-烷基-芳基，其中該芳基烷基經由該烷基與指定化學結構共價連接。芳基烷基在-Y-C₆₋₁₄芳基之定義內，其中Y係如本文所界定。芳基烷基之實例係苺基(-CH₂-C₆H₅)。芳基烷基可視情況經取代，即，該芳基及/或該烷基可按照本文所揭示經取代。

本文所用之「烯基」係指具有一或多個碳碳雙鍵之直鏈或具支鏈烷基。烯基之實例包括乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、己烯基、丁二烯基、戊二烯基、己二烯基及諸如此類。該一或多個碳碳雙鍵可為內鍵(例如，在2-丁烯中)或端鍵(例如，在1-丁烯中)。在各個實施例中，烯基可具有2個至40個碳原子(即，C₂₋₄₀烯基)，例如，2個至20個碳原子(即，C₂₋₂₀烯基)。在一些實施例中，烯基可按照本文所述經取代。烯基通常未經另一烯基、烷基或炔基取代。

本文所用之「炔基」係指具有一或多個碳碳三鍵之直鏈或具支鏈烷基。炔基之實例包括乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、己炔基及諸如此類。該一或多個碳碳三鍵可為內鍵(例如，在2-丁炔中)或端鍵(例如，在1-丁炔中)。在各個實施例中，炔基可具有2個至40個碳原子(即，C₂₋₄₀炔

基)，例如，2個至20個碳原子(即， C_{2-20} 炔基)。在一些實施例中，炔基可按照本文所述經取代。炔基通常未經另一炔基、烷基或烯基取代。

本文所用之「環烷基」係指非芳香族碳環基團，包括環化烷基、烯基及炔基。在各個實施例中，環烷基可具有3個至20個碳原子，例如，3個至14個碳原子(即， C_{3-14} 環烷基)。環烷基可為單環(例如，環己基)或多環(例如，含有稠合、橋接及/或螺環系統)，其中碳原子位於環系統之內部或外部。環烷基之任一適宜環位置均可與指定化學結構共價連接。環烷基之實例包括環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基、環戊烯基、環己烯基、環己二烯基、環庚三烯基、降莖基(norbornyl)、降蒎基(norpinyl)、降薈基(norcaryl)、金剛烷基及螺[4.5]癸基、以及其同系物、同分異構體及諸如此類。在一些實施例中，環烷基可按照本文所述經取代。

本文所用之「雜原子」係指除碳或氫外之任一元素的原子，且包括(例如)氮、氧、矽、硫、磷及硒。

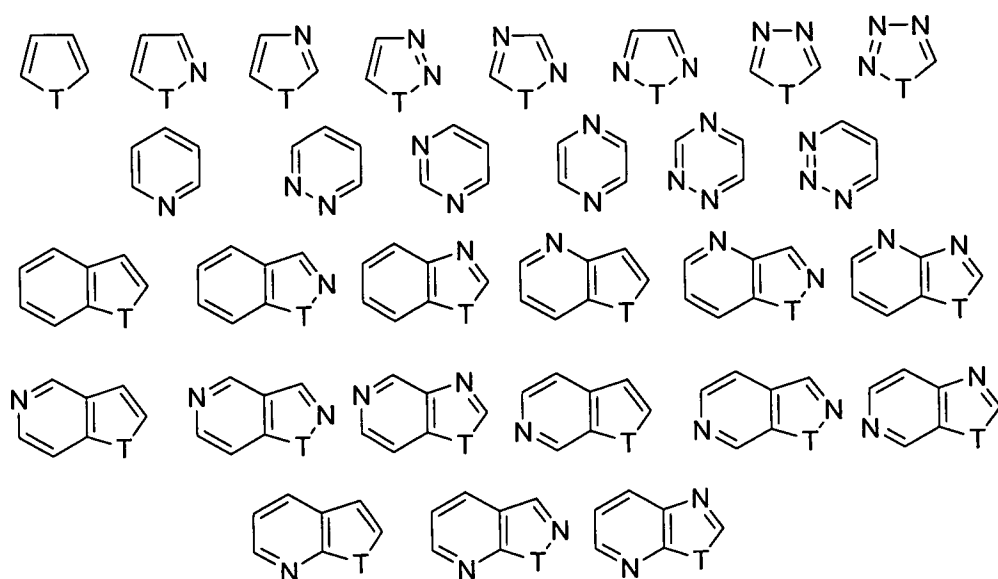
本文所用之「雜環烷基」係指含有至少一個選自O、S、Se、N、P及Si之環雜原子(例如，O、S及N)且視情況含有一或多個雙鍵或三鍵之非芳香族環烷基。雜環烷基可具有3個至20個環原子，例如，3個至14個環原子(即，3-14員雜環烷基)。雜環烷基環中之一或多個N、P、S或Se原子(例如，N或S)可經氧化(例如，嗎啉N-氧化物、硫嗎啉S-氧化物、硫嗎啉S,S-二氧化物)。在一些實施例中，雜環烷

基之氮或磷原子可具有取代基，例如，氫原子、烷基或本文所述之其他取代基。雜環烷基亦可含有一或多個側氧基，例如側氧基六氫吡啶基、側氧基噁唑啶基、二側氧基-(1H,3H)-嘧啶基、側氧基-2(1H)-吡啶基及諸如此類。雜環烷基之實例尤其包括嗎啉基、硫嗎啉基、吡喃基、咪唑啶基、咪唑啉基、噁唑啶基、吡唑啶基、吡唑啉基、吡咯啶基、吡咯啉基、四氫呋喃基、四氫噻吩基、六氫吡啶基、六氫吡嗪基及諸如此類。在一些實施例中，雜環烷基可按照本文所述經取代。

本文所用之「芳基」係指其中兩個或更多個芳香族烴環稠合(即，共有一個鍵)在一起或至少一個芳香族單環狀烴環與一或多個環烷基及/或雜環烷基環稠合之芳香族單環狀烴環系統或多環狀環系統。芳基在其環系統中可具有6個至20個碳原子(例如，C₆₋₁₄芳基)，其可包括多個稠合環。在一些實施例中，多環狀芳基可具有8個至20個碳原子。芳基之任一適宜環位置均可與指定化學結構共價連接。只具有芳香族碳環之芳基的實例包括苯基、1-萘基(二環)、2-萘基(二環)、蒽基(三環)、菲基(三環)及類似基團。至少一個芳香族碳環與一或多個環烷基及/或雜環烷基環稠合之多環狀環系統的實例尤其包括環戊烷之苯基衍生物(即，二氫茚基，其係5,6-二環狀環烷基/芳香族環系統)、環己烷之苯基衍生物(即，四氫萘基，其係6,6-二環狀環烷基/芳香族環系統)、咪唑啉之苯基衍生物(即，苯并咪唑啉基，其係5,6-二環狀雜環烷基/芳香族環系統)及吡

喃之苯基衍生物(即，苯并吡喃基，其係6,6-二環狀雜環烷基/芳香族環系統)。芳基之其他實例包括苯并二噁烷基、苯并間二氧環戊烯基、苯并二氫吡喃基、二氫吲哚基及諸如此類。在一些實施例中，芳基可按照本文所述經取代。在一些實施例中，芳基可具有一或多個鹵素取代基，且可稱作「鹵代芳基」基團。全鹵代芳基，即，所有氫原子皆由鹵素原子代替之芳基(例如， $-C_6F_5$)包括在「鹵代芳基」之定義內。在某些實施例中，芳基可經另一芳基取代且可稱作聯芳基。聯芳基中之芳基各自可按照本文所揭示經取代。

本文所用之「雜芳基」係指含有至少一個選自氧(O)、氮(N)、硫(S)、矽(Si)及硒(Se)之環雜原子的芳香族單環狀環系統或者其中至少一個存於該環系統中之環係芳香族環且含有至少一個環雜原子的多環狀環系統。多環狀雜芳基包括兩個或更多個稠合在一起之雜芳基環及與一或多個芳香族碳環、非芳香族碳環及/或非芳香族雜環烷基環稠合之單環狀雜芳基環。雜芳基作為一個整體可具有(例如)5個至20個環原子且含有1-5個環雜原子(即，5-20員雜芳基)。該雜芳基可在會產生穩定結構之任一雜原子或碳原子處與指定化學結構連接。通常，雜芳基環不含有O-O、S-S或S-O鍵。然而，雜芳基中之一或多個N或S原子可經氧化(例如，吡啶N-氧化物、噻吩S-氧化物、噻吩S,S-二氧化物)。雜芳基之實例包括(例如)下文所示5員或6員單環狀及5-6二環狀環系統：



其中 T 係 O、S、NH、N-烷基、N-芳基、N-(芳基烷基)(例如，N-苄基)、SiH₂、SiH(烷基)、Si(烷基)₂、SiH(芳基烷基)、Si(芳基烷基)₂ 或 Si(烷基)(芳基烷基)。該等雜芳基環之實例包括吡咯基、呋喃基、噻吩基、吡啶基、嘧啶基、嗒嗪基、吡嗪基、三唑基、四唑基、吡唑基、咪唑基、異噻唑基、噻唑基、噻二唑基、異噁唑基、噁唑基、噁二唑基、吡啶基、異吡啶基、苯并呋喃基、苯并噻吩基、喹啉基、2-甲基喹啉基、異喹啉基、喹喔啉基、喹唑基、苯并三唑基、苯并咪唑基、苯并噻唑基、苯并異噻唑基、苯并異噁唑基、苯并噁二唑基、苯并噁唑基、吡啶基、1H-吡啶基、2H-吡啶基、吡嗪基、異苯并呋喃基、噻啶基、呋喃基、噻啶基、噻吩基、噻二唑基、噻吩并吡啶基、噻吩并嘧啶基、咪唑并吡啶基、呋喃并吡啶基、噻吩并吡啶基、吡啶并嘧啶基、吡啶并吡嗪基、吡啶并嗒嗪基、噻吩并噻唑基、噻吩并噁唑基、噻吩并咪唑基及諸如此類。雜芳基之其他實例包括 4,5,6,7-四氫吡啶基、四氫喹啉基、苯并噻吩并吡啶基、苯并呋喃并吡啶基及諸如此類。在一些實施例中，

雜芳基可按照本文所述經取代。

本發明聚合物可包括在本文中定義為能夠與兩個其他部分形成共價鍵之連接基團的「二價基團」。例如，本發明聚合物可包括二價 C_{1-20} 烷基(例如，亞甲基)、二價 C_{2-20} 烯基(例如，伸乙烯基)、二價 C_{2-20} 炔基(例如，伸乙炔基)、二價 C_{6-14} 芳基(例如，伸苯基)；二價 3-14 員雜環烷基(例如，伸吡咯啉基)及/或二價 5-14 員雜芳基(例如，伸噻吩基)。

在本說明書之各處，分組或分範圍揭示化學基團上之取代基。該說明意欲具體包括此等組及範圍之各成員的每一個單獨子組合。例如，術語「 C_{1-6} 烷基」意欲具體單獨揭示 C_1 、 C_2 、 C_3 、 C_4 、 C_5 、 C_6 、 C_1-C_6 、 C_1-C_5 、 C_1-C_4 、 C_1-C_3 、 C_1-C_2 、 C_2-C_6 、 C_2-C_5 、 C_2-C_4 、 C_2-C_3 、 C_3-C_6 、 C_3-C_5 、 C_3-C_4 、 C_4-C_6 、 C_4-C_5 及 C_5-C_6 烷基。作為其他實例，介於 0 至 40 間之整數意欲具體單獨揭示 0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、30、31、32、33、34、35、36、37、38、39 及 40，且介於 1 至 20 間之整數意欲具體單獨揭示 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19 及 20。額外實例包括：片語「視情況經 1-5 個取代基取代」意欲具體單獨揭示可包括 0、1、2、3、4、5、0-5、0-4、0-3、0-2、0-1、1-5、1-4、1-3、1-2、2-5、2-4、2-3、3-5、3-4 及 4-5 個取代基之化學基團。

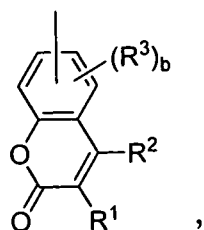
本文所用之「p-型半導體材料」或「p-型半導體」係指其中電洞作為主要載流子之半導體材料。在一些實施例中，當將p-型半導體材料沈積於基板上時，其可提供超過約 $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 之電洞遷移率。倘若為場效應裝置，則p-型半導體亦可呈現大於約10之電流開放/關閉比率。

本文所用之「n-型半導體材料」或「n-型半導體」係指其中電子作為主要載流子之半導體材料。在一些實施例中，當將n-型半導體材料沈積於基板上時，其可提供超過約 $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 之電子遷移率。倘若為場效應裝置，則n-型半導體亦可呈現大於約10之電流開放/關閉比率。

應瞭解，當將兩個組件描述為彼此耦合時，則該兩個組件可直接接觸(例如，直接彼此耦合)，或該兩個組件可經由一或多個中間組件或層而彼此耦合。

在通篇說明書中，結構可用化學名稱或可不用化學名稱表示。在因命名法而產生任何疑問時，應以結構為準。

在一個態樣中，本發明提供包括一或多種可交聯官能團之聚合物。該交聯基團可構成或為與聚合物主鏈共價結合之側基的一部分。更具體而言，本發明提供具有一或多種包括含有香豆素之側基之重複單元的聚合物。該香豆素部分可在聚合之前或之後引入聚合物中，且可視情況經取代，且可由下式表示：



其中 R^1 及 R^2 可獨立地為 H 或非氫取代基， R^3 可各自獨立地為非氫取代基，且 b 係 0、1、2 或 3。

例如， R^1 及 R^2 可獨立地選自 a) H，b) 鹵素，c) $-\text{CN}$ ，d) $-\text{NO}_2$ ，e) $-\text{OR}^4$ ，f) $-\text{N}(\text{R}^4)_2$ ，g) $-\text{CHO}$ ，h) $-\text{C}(\text{O})\text{R}^4$ ，i) $-\text{C}(\text{O})\text{OR}^4$ ，j) $-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R}^4)_2$ ，k) C_{1-20} 烷基，l) C_{2-20} 烯基，m) C_{2-20} 炔基，n) C_{1-20} 烷氧基，o) C_{1-20} 烷硫基，p) C_{1-20} 鹵代烷基，q) $-\text{Y}-\text{C}_{3-14}$ 環烷基，r) $-\text{Y}-\text{C}_{6-14}$ 芳基，s) $-\text{Y}-3-14$ 員雜環烷基，及 t) $-\text{Y}-5-14$ 員雜芳基，其中該 C_{1-20} 烷基、該 C_{2-20} 烯基、該 C_{2-20} 炔基、該 C_{3-14} 環烷基、該 C_{6-14} 芳基、該 3-14 員雜環烷基及該 5-14 員雜芳基各自可視情況經 1-5 個 R^5 基團取代；且

R^3 在每次出現時可獨立地選自 a) 鹵素，b) $-\text{CN}$ ，c) $-\text{NO}_2$ ，d) $-\text{OR}^4$ ，e) $-\text{N}(\text{R}^4)_2$ ，f) $-\text{CHO}$ ，g) $-\text{C}(\text{O})\text{R}^4$ ，h) $-\text{C}(\text{O})\text{OR}^4$ ，i) $-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R}^4)_2$ ，j) C_{1-20} 烷基，k) C_{2-20} 烯基，l) C_{2-20} 炔基，m) C_{1-20} 烷氧基，n) C_{1-20} 烷硫基，o) C_{1-20} 鹵代烷基，p) $-\text{Y}-\text{C}_{3-14}$ 環烷基，q) $-\text{Y}-\text{C}_{6-14}$ 芳基，r) $-\text{Y}-3-14$ 員雜環烷基，及 s) $-\text{Y}-5-14$ 員雜芳基，其中該 C_{1-20} 烷基、該 C_{2-20} 烯基、該 C_{2-20} 炔基、該 C_{3-14} 環烷基、該 C_{6-14} 芳基、該 3-14 員雜環烷基及該 5-14 員雜芳基各自可視情況經 1-5 個 R^5 基團取代，

其中：

R^4 在每次出現時可獨立地選自 a) H，b) C_{1-20} 烷基，c) C_{2-20} 烯基，d) C_{2-20} 炔基，e) C_{1-20} 烷氧基，f) C_{1-20} 烷硫基，g) C_{1-20} 鹵代烷基，h) $-\text{Y}-\text{C}_{3-14}$ 環烷基，i) $-\text{Y}-\text{C}_{6-14}$ 芳基，j) $-\text{Y}-3-14$ 員雜環烷基，及 k) $-\text{Y}-5-14$ 員雜芳

基，其中該 C_{1-20} 烷基、該 C_{2-20} 烯基、該 C_{2-20} 炔基、該 C_{3-14} 環烷基、該 C_{6-14} 芳基、該 3-14 員雜環烷基及該 5-14 員雜芳基各自可視情況經 1-5 個 R^5 基團取代；

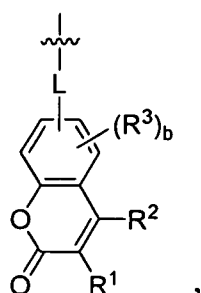
R^5 在每次出現時可獨立地選自 a) 鹵素，b) $-CN$ ，c) $-NO_2$ ，d) $-OH$ ，e) $-O-C_{6-14}$ 芳基，f) $-NH_2$ ，g) $-NH-C_{1-10}$ 烷基，h) $-N(C_{1-10} \text{ 烷基})_2$ ，i) $-NH-C_{6-14}$ 芳基，j) $-N(C_{1-10} \text{ 烷基})-C_{6-14}$ 芳基，k) $-N(C_{6-14} \text{ 芳基})_2$ ，l) $-CHO$ ，m) $-C(O)-C_{1-10}$ 烷基，n) $-C(O)-C_{6-14}$ 芳基，o) $-C(O)OH$ ，p) $-C(O)-OC_{1-10}$ 烷基，q) $-C(O)-OC_{6-14}$ 芳基，r) $-C(O)NH_2$ ，s) $-C(O)NH-C_{1-10}$ 烷基，t) $-C(O)N(C_{1-10} \text{ 烷基})_2$ ，u) $-C(O)NH-C_{6-14}$ 芳基，v) $-C(O)N(C_{1-10} \text{ 烷基})-C_{6-14}$ 芳基，w) $-C(O)N(C_{6-14} \text{ 芳基})_2$ ，x) C_{1-10} 烷基，y) C_{2-10} 烯基，z) C_{2-10} 炔基，aa) C_{1-10} 烷氧基，ab) C_{1-10} 烷硫基，ac) C_{1-10} 鹵代烷基，ad) $-Y-C_{3-14}$ 環烷基，ae) $-Y-C_{6-14}$ 芳基，af) $-Y-3-14$ 員雜環烷基，及 ag) $-Y-5-14$ 員雜芳基，其中該 C_{1-10} 烷基、該 C_{2-10} 烯基、該 C_{2-10} 炔基、該 C_{3-14} 環烷基、該 C_{6-14} 芳基、該 3-14 員雜環烷基及該 5-14 員雜芳基各自可視情況經 1-5 個獨立地選自以下之取代基取代：鹵素、 CN 、 C_{1-6} 烷基、 C_{1-6} 鹵代烷基、 C_{1-6} 烷氧基、 $-O-C_{1-6}$ 鹵代烷基、 $-C(O)-C_{1-6}$ 烷基、 $-C(O)-C_{1-6}$ 鹵代烷基及 $-C(O)-O-C_{1-6}$ 烷基；且

Y 在每次出現時可為二價 C_{1-6} 烷基、二價 C_{2-6} 烯基、二價 C_{2-6} 炔基或共價鍵。

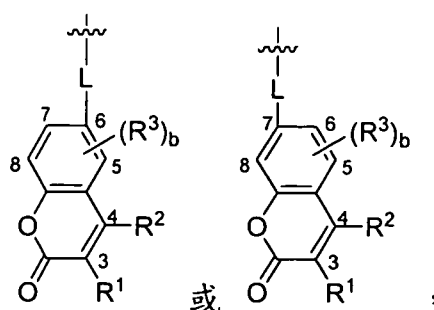
在一些實施例中，該香豆素部分可未經取代，在此情形

下， R^1 及 R^2 係H，且b係0。在其他實施例中，該香豆素部分可經一或多個官能團取代。在該等實施例中， R^1 及 R^2 中至少一者可為非氫取代基及/或存在至少一個 R^3 基團。

在一些實施例中，該可交聯香豆素部分可直接或經由特定碳原子上之連接基團(或間隔基團)共價連接至聚合物主鏈：



其中L係共價鍵或連接基團，且 R^1 、 R^2 、 R^3 及b係如本文所界定。例如，該可交聯香豆素部分可分別在如下文所示C6或C7處共價連接至聚合物主鏈：



其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、L及b係如本文所界定。在某些實施例中，該可交聯香豆素部分可在C6處共價連接至聚合物主鏈。

在各個實施例中，具有C6連接香豆素部分之聚合物可以較其具有C7連接香豆素部分之對等部分為快之速率進行交聯。即，在使用本發明聚合物製備介電質材料(例如，膜)時，通常期望確保介電質材料達到足夠交聯程度，由此隨

後裝置處理條件將不會危害介電質材料之特性。若在交聯步驟後，當使用用以製備介電質材料之溶劑(「母體溶劑」)進行處理時，介電質膜之厚度減小不超過約10%，則該介電質材料可視為「足夠交聯」。另外或另一選擇為，若在交聯步驟後，當使經交聯介電質膜與母體溶劑接觸時，在2 MV/cm下洩漏電流增加不超過約5倍，則該介電質材料可視為「足夠交聯」。在某些實施例中，當將具有C6連接香豆素部分之聚合物與其具有C7連接香豆素部分之對等部分進行比較時，具有C6連接香豆素部分之聚合物達到足夠交聯程度比其具有C7連接香豆素部分之對等部分快至少2倍(例如，至少3倍)。

在大多數實施例中，本發明聚合物可包括含有香豆素之重複單元，其中該香豆素部分係側基之末端部分。在該等實施例中，該香豆素部分上之任一取代基通常係小官能團，例如F、Cl、OH或其他非環狀有機基團，例如R、OR、C(O)R、OC(O)R、OC(O)OR，其中R係C₁₋₆烷基。

然而，在某些實施例中，本發明聚合物可包括含有香豆素之重複單元，其中該香豆素部分不是側基之末端部分。在該等實施例中，端視香豆素部分連接至聚合物主鏈之方式而定，R¹、R²或R³可表示側基之末端部分。例如，R¹、R²或R³可為較大官能團(例如，包括6個碳原子或更多)，其視情況可包括一或多種可交聯基團(例如，肉桂醯基、偶氮苯及諸如此類)。

本發明聚合物可為均聚物或共聚物。在大多數實施例

中，本發明聚合物係由一或多種非環狀乙烯基單體聚合得到之乙烯基聚合物，即，非環狀乙烯基單體不含有構成所得聚合物主鏈之一部分的環狀基團，然而，非環狀乙烯基單體可含有環狀基團作為側基。非環狀乙烯基單體之實例包括乙烯、丙烯、丁二烯、苯乙烯、乙烯基酚(或羥基苯乙烯)、氯乙烯、乙酸乙烯酯、丙烯酸酯(例如，甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯醯胺)、丙烯腈及其衍生物。乙烯基聚合物具有僅含有碳之主鏈，且所有重複單元皆可由式 $-\text{CR}^0_2-\text{CR}^{0'}_2-$ 表示，其中 R^0 及 $\text{R}^{0'}$ 各自獨立地為 H 或側基。

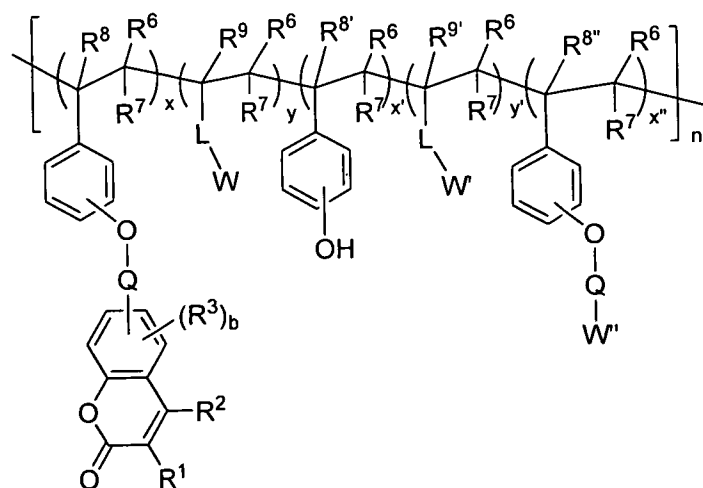
在一些實施例中，本發明聚合物可衍生自一或多種乙烯基酚單體或其衍生物。在本發明聚合物衍生自乙烯基酚衍生物之實施例中，衍生化可在聚合之前或之後發生。由於該衍生化，酚部分之羥基的氫原子被不同官能團代替。例如，本發明聚合物可包括乙烯基酚聚合物(例如，聚-4-乙烯基酚，PVP)，其中至少一些酚側基經衍生化而包括本文所述之香豆素部分。

在某些實施例中，本發明聚合物可包括不為乙烯基酚或乙烯基酚衍生物之額外重複單元。在特定實施例中，本發明聚合物可包括乙烯基酚及/或乙烯基酚衍生物與至少一種其他乙烯基單體之共聚物。例如，該其他乙烯基單體可為丙烯酸系單體，例如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸酯、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯醯胺及其衍生物。在該等實施例中，該香豆素部分可結合至乙烯基酚重複單元或丙烯酸

酯重複單元。進一步闡釋，本發明聚合物可包括乙烯基酚及/或乙烯基酚衍生物與甲基丙烯酸甲酯及/或甲基丙烯酸酯衍生物之共聚物，其中至少一些乙烯基酚重複單元使用香豆素部分進行衍生物。然而，亦可將該香豆素部分引入非乙烯基酚單元而不是乙烯基酚單元中，或除乙烯基酚單元外亦可將該香豆素部分引入非乙烯基酚單元中。

在一些實施例中，例如彼等具有C6連接香豆素部分者，本發明聚合物可包括至少一種具有一或多個雜原子(例如，O、N、Si)及/或一或多個環狀(碳環或雜環)部分之重複單元，此使得聚合物主鏈內含有一或多個雜原子及/或環狀部分。該等實施例之實例包括聚醚(例如聚乙二醇)、聚乙烯胺、聚酯、聚醯胺、聚醯亞胺(例如，聚馬來醯亞胺)、矽氧烷聚合物及其共聚物(包括與一或多種本文所述非環狀乙烯基單體之共聚物)以及適宜用作介電質材料之其他聚合物。

本發明聚合物之某些實施例可由下式表示：



其中：

L及Q在每次出現時可獨立地為連接基團或共價鍵；

W、W'及W"可獨立地選自 a) H，b) 鹵素，c) C₁₋₂₀烷基，d) C₂₋₂₀烯基，e) C₁₋₂₀鹵代烷基，f) C₃₋₁₄環烷基，g) C₆₋₁₄芳基，h) 3-14員環烷基，及i) 5-14員雜芳基，其中該C₁₋₂₀烷基、該C₂₋₂₀烯基、該C₁₋₂₀鹵代烷基、該C₃₋₁₄環烷基、該C₆₋₁₄芳基、該3-14員雜環烷基及該5-14員雜芳基各自可視情況經1個至5個獨立地選自以下之取代基取代：鹵素、-CN、側氧基、C₁₋₆烷基、C₁₋₆鹵代烷基、C₁₋₆烷氧基、-C(O)-C₁₋₆烷基、-C(O)-C₁₋₆鹵代烷基及-C(O)-O-C₁₋₆烷基；

R⁶及R⁷在每次出現時可獨立地選自 a) H，b) 鹵素，c) C₁₋₁₀烷基，及d) C₆₋₁₄芳基，其中該C₁₋₁₀烷基及該C₆₋₁₄芳基各自可視情況經1-5個R⁵基團取代；

R⁸、R^{8'}、R^{8''}、R⁹及R^{9'}獨立地選自 a) H，b) 鹵素，c) C₁₋₁₀烷基，及d) C₆₋₁₄芳基，其中該C₁₋₁₀烷基及該C₆₋₁₄芳基各自視情況經1-5個R⁵基團取代；

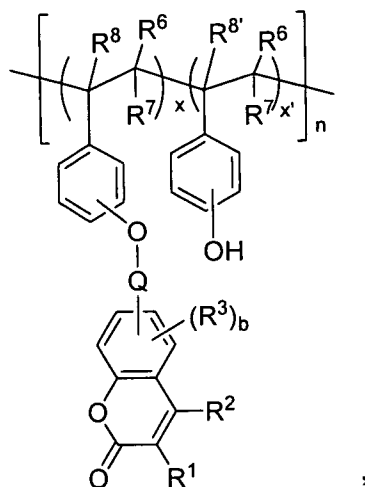
x、x'、x''、y及y'獨立地為實數，其中0<x≤1，0≤x'<1，0≤x''<1，0≤y<1，0≤y'<1，且x+x'+x''+y+y'=1；且

R¹、R²、R³及b及n係如本文所界定。

換言之，由上文所提供式表示之聚合物通常包括x量的包括側基(包括香豆素部分)之第一單元(單體A)及視情況以下中的一或多種：x'量的包含乙烯基酚之第二單元(單體B)、x''量的包含乙烯基酚衍生物之第三單元(單體C)、y量的包含側基L-W之第四單元(單體D)及y'量的包含側基L-W'之第五單元(單體E)，其中x、x'、x''、y、y'、L、W及W'

係如本文所界定。

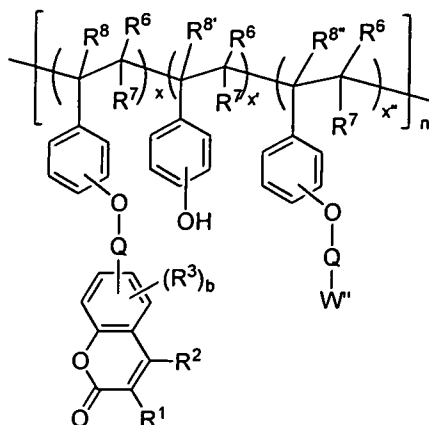
在某些實施例中，本發明聚合物可為在至少一些酚側基上包括可交聯香豆素部分之聚(乙烯基酚)(即， x'' 、 y 、 $y'=0$ ； $x+x'=1$)。該等實施例可由下式表示：



其中 x 及 x' 獨立地為實數且 $x+x'=1$ ；且 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 $R^{8'}$ 、 Q 、 b 及 n 係如本文所界定。在特定實施例中，基本上所有酚側基可使用可交聯香豆素部分進行衍生化(例如， $x'\leq 0.1$)。在其他實施例中，一部分酚側基可使用可交聯香豆素部分進行衍生物(例如， $0.1\leq x\leq 0.8$)，而其餘酚側基可保持未經衍生化。本文所用之化合物或部分之「衍生物」應理解為化合物或部分之經修飾形式，其中該經修飾形式將化合物或部分中之至少一個原子用另一原子或原子團代替。該衍生化可在聚合或共聚合之前或之後發生。

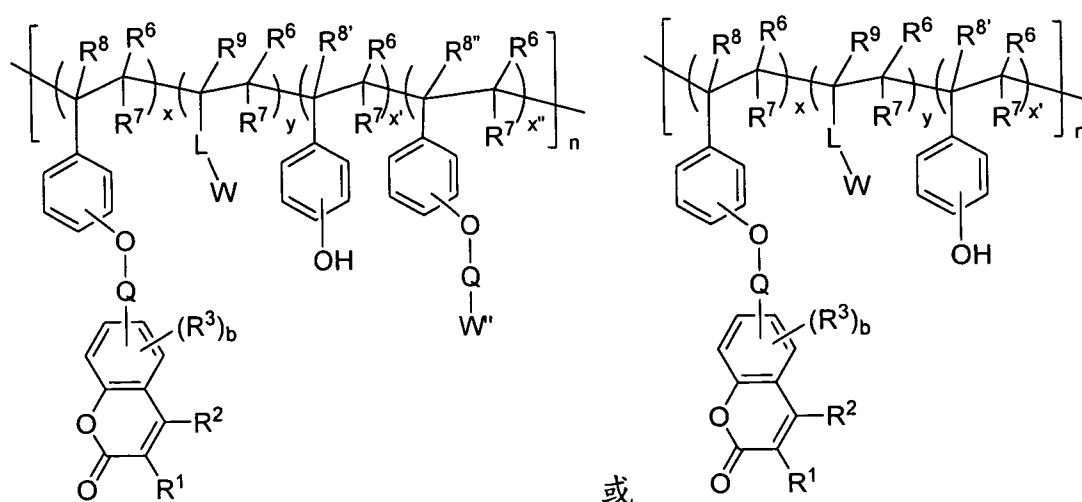
在某些實施例中，該等酚側基可經衍生化以提供不同於含有香豆素部分之第一單元(單體 A)的第三單元(單體 C)。例如，本發明聚合物可為單體 A 及 C、及視情況單體 B 之共

聚物(即， y 及 y' 可為0)。因此，本發明聚合物可由下式表示：



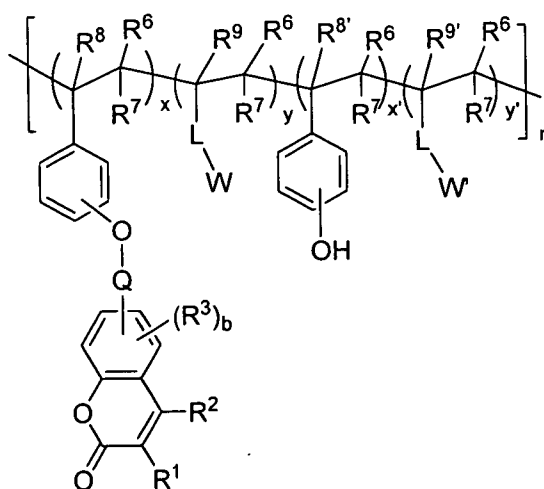
其中 x 、 x' 及 x'' 獨立地為實數； $x+x'+x''=1$ ； x 、 $x''>0$ ； $0\leq x'<1$ ；且 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 $R^{8'}$ 、 $R^{8''}$ 、 Q 、 W'' 、 b 及 n 係如本文所界定。例如， $-O-Q-W''$ 可為酚基團之羥基的衍生物。在一些實施例中， Q 及/或 W'' 可提供第二(即，非香豆素)可交聯部分。在一些實施例中， Q 及/或 W'' 可包括可賦予聚合物總體一些有利特性之官能團。例如，該官能團可有助於改善聚合物之溶解性或(更通常)可處理性、及/或聚合物之穩定性(例如，藉由提高疏水性)。

在一些實施例中，本發明可提供包括含有側基 $L-W$ 之重複單元之乙烯基酚共聚物。因此，本發明聚合物可由下式表示：



其中 x 、 x' 、 x'' 及 y 獨立地為實數； $x + x' + x'' + y = 1$ ； $x > 0$ ； $y > 0$ ； $0 \leq x' < 1$ ； $0 \leq x'' < 1$ ；且 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 $R^{8'}$ 、 $R^{8''}$ 、 R^9 、 Q 、 W 、 W' 、 b 及 n 係如本文所界定。在某些實施例中， x 可大於約 0.25；且 $x + x' + x''$ 可大於約 0.5。例如， x 可大於約 0.6； y 可大於約 0.2； $0 \leq x' < 0.10$ ；且 $0 \leq x'' < 0.10$ 。

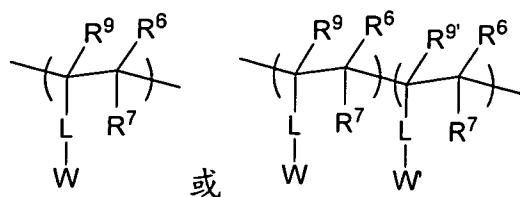
在一些實施例中，本發明可提供一種乙烯基酚共聚物，其包括含有側基 $L-W$ 之重複單元及含有側基 $L-W'$ 之重複單元，其中 $L-W$ 與 $L-W'$ 不同。該等實施例可由下式表示：



其中 x 、 x' 、 y 及 y' 獨立地為實數； $x + x' + y + y' = 1$ ； $x > 0$ ； $y > 0$ ； $y' > 0$ ； $0 \leq x' < 1$ ；且 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 $R^{8'}$ 、

R^9 、 $R^{9'}$ 、 Q 、 W 、 W' 、 b 及 n 係如本文所界定。在某些實施例中， x 可大於約0.25；且 $x+x'$ 可大於約0.5。例如， x 可大於約0.6； y' 可大於約0.2； $0 \leq x' < 0.10$ ；且 $0 < y < 0.10$ 。

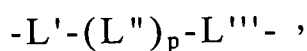
在某些實施例中，重複單元



可選自 $-(CH_2-CH_2)-$ 、 $-(CHCH_3-CH_2)-$ 、 $-(CHCl-CH_2)-$ 、 $-(CHOH-CH_2)-$ 、 $-(CHC_6H_5-CH_2)-$ 、 $-(CHOC(O)CH_3-CH_2)-$ 、 $-(CCH_3C(O)OCH_3-CH_2)-$ 及其組合。在某些實施例中，上文重複單元可為甲基丙烯酸甲酯。在某些實施例中，上文重複單元可為乙酸乙烯酯-共-乙烯醇。在某些實施例中， $L-W'$ 可為 $L-W$ 之衍生物，其中 L 及 W 係如本文所界定。例如， W 可為 OH ，且 W' 可為 OCH_3 。

在各個實施例中， L 及 Q 在每次出現時可獨立地為選自二價 C_{1-20} 烷基、二價 C_{2-20} 烯基或二價 C_{2-20} 炔基之連接基團，其中該等基團中之每一者的1-5個亞甲基(相鄰或不相鄰)可視情況經獨立地選自以下之官能團代替： O 、 $S(O)_k$ 、 $C(O)$ 、 $OSiR^4_2$ 、 NR^4 、 $N(C(O)R^4)$ 、 $C(NR^4)$ 及二價 C_{6-14} 芳基，且該 C_{1-20} 烷基、該 C_{2-20} 烯基、該 C_{2-20} 炔基及該 C_{6-14} 芳基各自可視情況經1-5個 R^5 基團取代，其中 k 係0、1或2；且 R^4 及 R^5 係如本文所界定。

在一些實施例中， L 在每次出現時可獨立地為共價鍵或下式之連接基團：



其中：

L'連接至聚合物主鏈，且可選自 -Y'-O-、-Y'-NR⁴-、-Y'-N(C(O)R⁴)-、-Y'-S-、-Y'-C(O)-、-Y'-C(O)O-、-Y'-OC(O)-、-Y'-NR⁴C(O)-、-Y'-C(O)NR⁴-、-Y'-Si(R⁴)₂-及共價鍵；

L''在每次出現時可獨立地選自 -Y''-、-(Y'')_m-O-Y''-、-Y''-NR⁴-Y''-、-Y''-C(NR⁴)-Y''-、-Y''-Si(R⁴)₂-Y''-、-O-Si(R⁴)₂-Y''-及共價鍵；

L'''連接至香豆素部分，且可選自 -C(O)-、-C(O)-O-、-O-C(O)-、-C(O)-Y'''-、-C(O)-Y'''-O-、-O-Y'''-C(O)-、-C(O)-NR⁴-、-NR⁴-C(O)-、-C(O)-Y'''-NR⁴-、-NR⁴-Y'''-C(O)-、-O-S(O)_k-、-O-Y'''-S(O)_k-及共價鍵；

前提條件係L'、L''及L'''中至少一者不為共價鍵；

Y'可選自二價C₁₋₆烷基、二價C₂₋₆烯基、二價C₂₋₆炔基、二價C₆₋₁₄芳基及共價鍵，其中該C₁₋₆烷基、該C₂₋₆烯基、該C₂₋₆炔基及該C₆₋₁₄芳基各自可視情況經1-5個R⁵基團取代；

Y''在每次出現時可選自二價C₁₋₆烷基、二價C₂₋₆烯基及二價C₆₋₁₄芳基，其中該C₁₋₆烷基、該C₂₋₆烯基及該C₆₋₁₄芳基各自可視情況經1-5個R⁵基團取代；

Y'''可選自二價C₁₋₆烷基、二價C₂₋₆烯基及二價C₆₋₁₄芳基，其中該C₁₋₆烷基、該C₂₋₆烯基及該C₆₋₁₄芳基各自可視情況經1-5個R⁵基團取代；

k係0、1或2；

m係1、2、3、4、5或6；

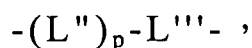
p 係0、1、2、3、4、5、6、7、8、9或10；且

R^4 及 R^5 係如本文所界定。

在某些實施例中， L 可為式 $-L'-(L'')_p-L'''-$ 之連接基團，其中 L' 可選自 $-Y'-O-$ 、 $-Y'-C(O)-$ 、 $-Y'-OC(O)-$ 、 $-Y'-C(O)O-$ 及共價鍵； L'' 在每次出現時可獨立地選自 $-Y''-$ 、 $-(Y'')_m-O-$ 及共價鍵； L''' 可選自 $-C(O)-$ 、 $-C(O)-O-$ 、 $-C(O)-Y'''-O-$ 、 $-C(O)-Y'''-NR^4-$ 及共價鍵，前提條件係 L' 、 L'' 及 L''' 中至少一者不為共價鍵；其中 R^4 、 Y' 、 Y'' 、 Y''' 及 m 係如本文所界定。在特定實施例中， L 在每次出現時可獨立地選自 $-(CH_2CH_2O)_{p'}-$ 、 $-O-$ 、 $-O-(CH_2CH_2O)_{p'}-$ 、 $-O-C(O)-$ 、 $-O-C(O)(CH_2CH_2O)_{p'}-$ 、 $-C(O)-O-$ 、 $-C(O)-O-(CH_2CH_2O)_{p'}-$ 、 $-C_6H_4-O-(CH_2CH_2O)_{p'}-$ 、 $-C_6H_4-O-$ 、 $-C_6H_4-O-C(O)-$ 、 $-C_6H_4-O-C(O)(CH_2CH_2O)_{p'}-$ 、 $-C(O)-O-CF_2CF_2-O-$ 、 $-(CH_2CH_2O)_{p'}-C(O)-CH_2-O-$ 、 $-C(O)-CH_2-O-$ 、 $-O-C(O)-CH_2-O-$ 、 $-O-(CH_2CH_2O)_{p'}-C(O)-CH_2-O-$ 、 $-O-C(O)(CH_2CH_2O)_{p'}-C(O)-CH_2-O-$ 、 $-C(O)-O-(CH_2CH_2O)_{p'}-C(O)-CH_2-O-$ 、 $-C_6H_4-O-(CH_2CH_2O)_{p'}-C(O)-CH_2-O-$ 、 $-C_6H_4-O-C(O)-CH_2-O-$ 、 $-C_6H_4-O-C(O)(CH_2CH_2O)_{p'}-C(O)-CH_2-O-$ 、 $-C(O)-O-CF_2CF_2-O-C(O)-CH_2-O-$ 、 $-[CH_2CH_2Si(CH_3)_2]_{p'}-$ 、 $-[OSi(CH_3)_2]_{p'}-$ 、 $-Si(CH_3)_2-[CH_2CH_2Si(CH_3)_2]_{p'}-$ 及共價鍵；其中 p' 係1、2、3或4。例如， L 在每次出現時可獨立地選自 $-CH_2CH_2O-C(O)-CH_2-O-$ 、 $-OC(O)-CH_2-O-$ 、 $-O-CH_2CH_2O-C(O)-CH_2-O-$ 、 $-O-C(O)CH_2CH_2O-C(O)-CH_2-O-$ 、 $-C(O)-O-CH_2CH_2O-C(O)-CH_2-O-$ 、 $-C_6H_4-O-C(O)-CH_2-O-$ 、 $-C_6H_4-O-CH_2CH_2O-C(O)-CH_2-O-$ 、 $-C_6H_4-O-C(O)-CH_2CH_2O-C(O)-CH_2-$

O-及-C(O)-O-CF₂CF₂-O-C(O)-CH₂-O-。

在一些實施例中，Q在每次出現時可獨立地為共價鍵或下式之連接基團：



其中：

L''在每次出現時可獨立地選自-Y''-、-(Y'')_m-O-Y''-、-Y''-NR⁴-Y''-、-Y''-C(NR⁴)-Y''-、-Y''-Si(R⁴)₂-Y''-、-O-Si(R⁴)₂-Y''-及共價鍵；

L'''連接至香豆素部分，且可選自-C(O)-、-C(O)-O-、-O-C(O)-、-C(O)-Y'''-、-C(O)-Y'''-O-、-O-Y'''-C(O)-、-C(O)-NR⁴-、-NR⁴-C(O)-、-C(O)-Y'''-NR⁴-、-NR⁴-Y'''-C(O)-、-O-S(O)_k-、-O-Y'''-S(O)_k-及共價鍵；

前提條件係L''及L'''中至少一者不為共價鍵；

Y''在每次出現時選自二價C₁₋₆烷基、二價C₂₋₆烯基及二價C₆₋₁₄芳基，其中該C₁₋₆烷基、該C₂₋₆烯基及該C₆₋₁₄芳基各自視情況經1-5個R⁵基團取代；

Y'''選自二價C₁₋₆烷基、二價C₂₋₆烯基及二價C₆₋₁₄芳基，其中該C₁₋₆烷基、該C₂₋₆烯基及該C₆₋₁₄芳基各自視情況經1-5個R⁵基團取代；

k係0、1或2；

m係1、2、3、4、5或6；

p係0、1、2、3、4、5、6、7、8、9或10；且

R⁴及R⁵係如本文所界定。

在某些實施例中，Q在每次出現時可獨立地選自-C(O)-

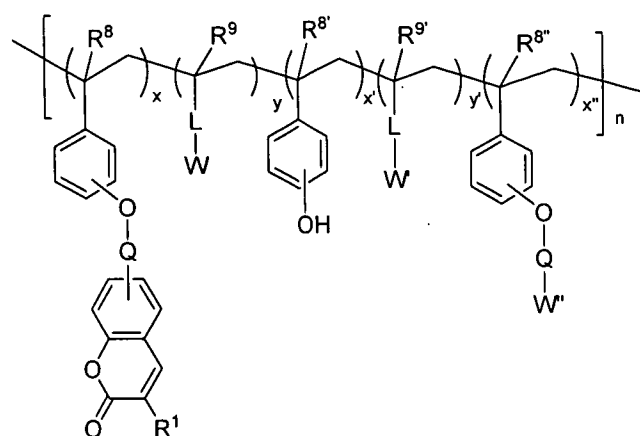
、 $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-\text{Y}'''-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-\text{Y}'''-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-\text{Y}'''-\text{NH}-$ 及共價鍵；其中 Y''' 可選自二價 C_{1-6} 烷基、二價 C_{1-6} 烯基及二價苯基。

在一些實施例中， W 、 W' 及 W'' 可獨立地選自 H 、 C_{1-10} 烷基、 C_{2-10} 烯基、 C_{1-10} 鹵代烷基、苯基及5-14員雜芳基，其中該 C_{1-10} 烷基、該 C_{2-10} 烯基、該 C_{1-10} 鹵代烷基、該苯基及該5-14員雜芳基各自可視情況經1個至5個獨立地選自以下之取代基取代：鹵素、 $-\text{CN}$ 、側氧基、 C_{1-6} 烷基、 C_{1-6} 鹵代烷基、 C_{1-6} 烷氧基、 $-\text{C}(\text{O})-\text{C}_{1-6}$ 烷基、 $-\text{C}(\text{O})-\text{C}_{1-6}$ 鹵代烷基及 $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{C}_{1-6}$ 烷基。

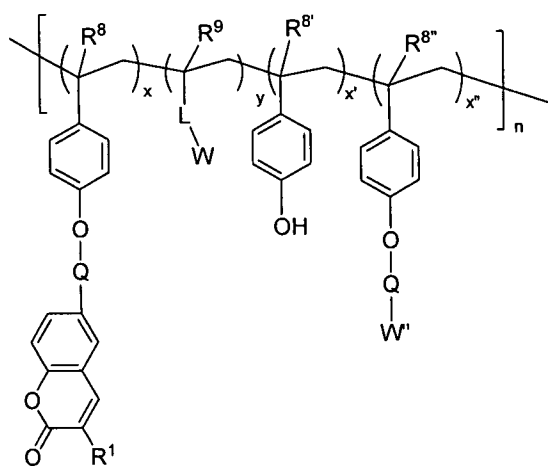
在各個實施例中， R^1 可選自 H 、 F 、 $-\text{CN}$ 及 CF_3 。在某些實施例中， R^2 可為 H 。在某些實施例中， b 可為0或1，且 R^3 可選自鹵素、 OH 、 $-\text{CN}$ 、 C_{1-6} 烷基、 C_{1-6} 鹵代烷基及 C_{1-6} 烷氧基。在特定實施例中，至少 R^1 或 R^3 可為選自 F 、 $-\text{CN}$ 及 CF_3 之吸電子基團。藉由用特定吸電子基團或供電子基團對香豆素部分進行取代，可使該聚合物與具有未經取代香豆素部分之類似聚合物相比吸收範圍發生變動。

在各個實施例中， R^6 及 R^7 在每次出現時可獨立地選自 H 、鹵素、及 C_{1-6} 烷基及 C_{1-6} 鹵代烷基。在各個實施例中、 R^8 、 $\text{R}^{8'}$ 、 $\text{R}^{8''}$ 、 R^9 及 $\text{R}^{9'}$ 可獨立地選自 H 、鹵素、及 C_{1-6} 烷基及 C_{1-6} 鹵代烷基。

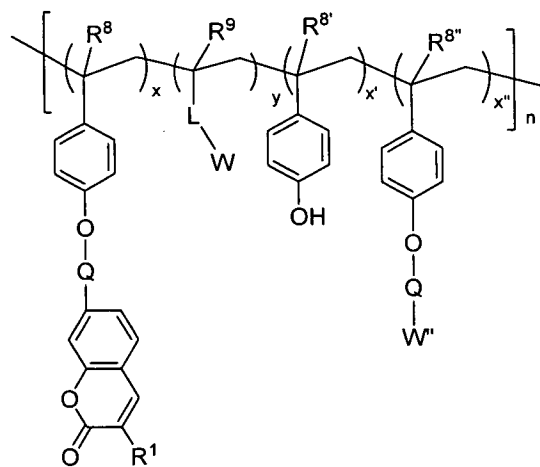
因此，在一些實施例中，本發明聚合物可由下式表示：



，例如，

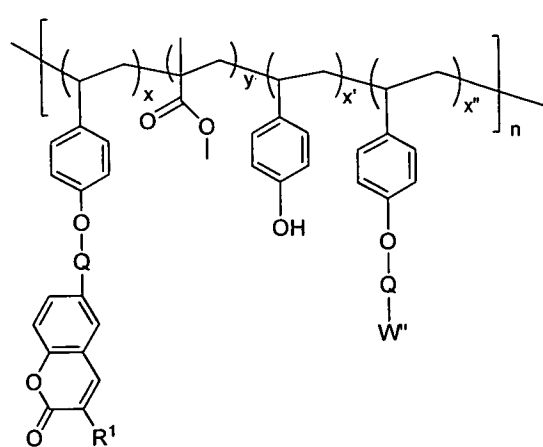


或

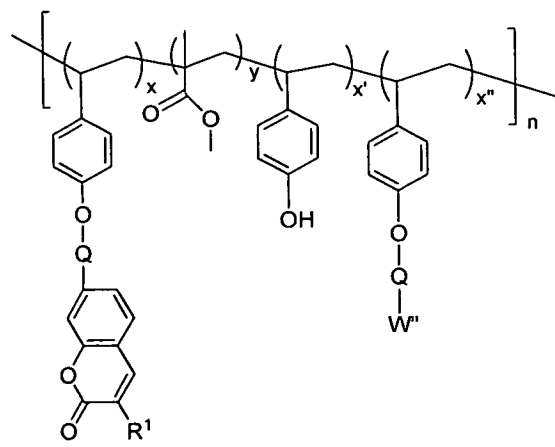


其中 L 、 Q 、 W 、 W' 、 W'' 、 R^1 、 R^8 、 $R^{8'}$ 、 $R^{8''}$ 、 R^9 、 $R^{9'}$ 、 n 、 x 、 x' 、 x'' 、 y 及 y' 係如本文所界定。在某些實施例中， x 可大於約 0.25；且 $x+x'+x''$ 可大於約 0.5。例如， x 可大於約 0.6； y 可大於約 0.2； $0 \leq x' < 0.10$ ；且 $0 \leq x'' < 0.10$ 。

在一些實施例中，本發明聚合物可具有下式：



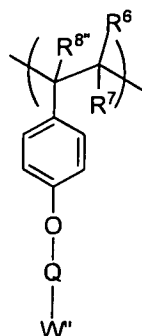
或



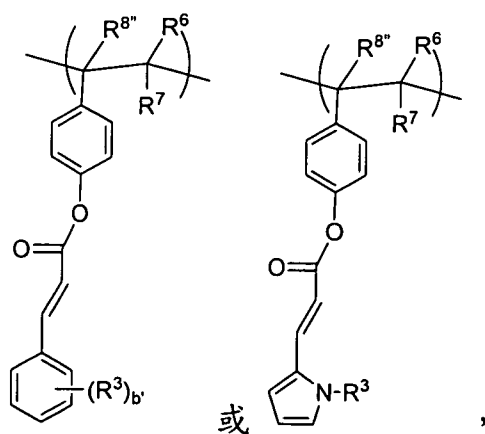
其中 Q 、 W'' 、 R^1 、 n 、 x 、 x' 、 x'' 及 y 係如本文所界定。在某

些實施例中， x 可大於約0.25；且 $x+x'+x''$ 可大於約0.5。例如， x 可大於約0.5； y 可大於約0.25； $0 \leq x' < 0.10$ ；且 $0 \leq x'' < 0.10$ 。

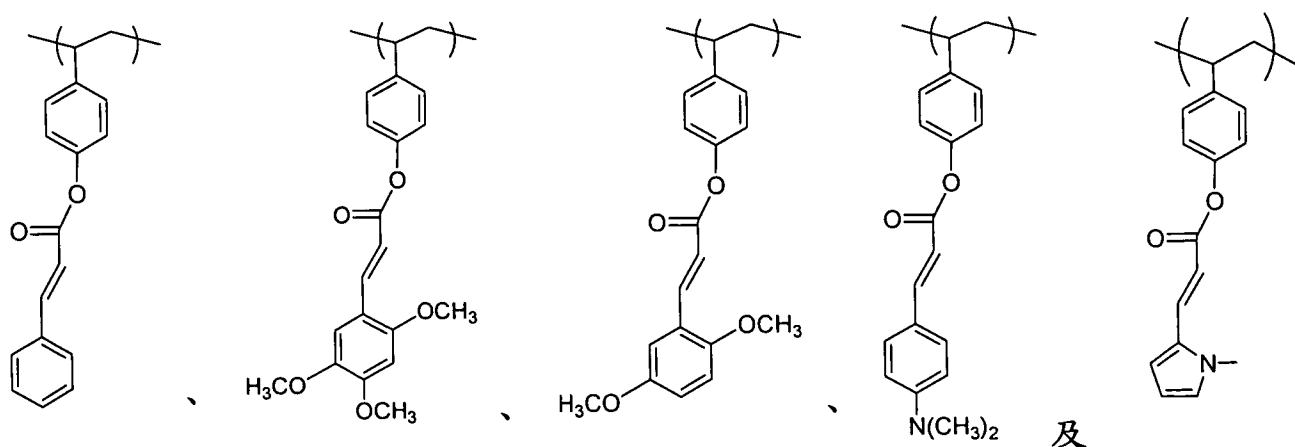
在一些實施例中，以下重複單元(或單體C)中之Q及W''



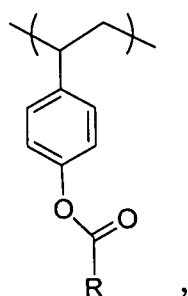
可分別為 $-C(O)-C_{2-6}$ 烯基連接基團及視情況經取代之苯基或5-14員雜芳基。例如，上文重複單元(單體C)可具有下式：



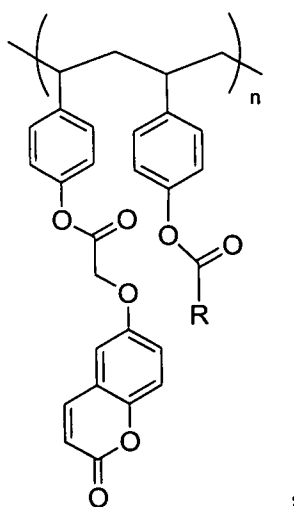
其中 b' 係0、1、2、3或4；且 R^3 、 R^6 、 R^7 及 $R^{8''}$ 係如本文所界定。在特定實施例中，單體C可選自：



在其他實施例中，Q及W"可為 $-C(O)-C_{1-20}$ 烷基(例如， $-C(O)-CH_3$)，由此提供具有例如下式之單體C：

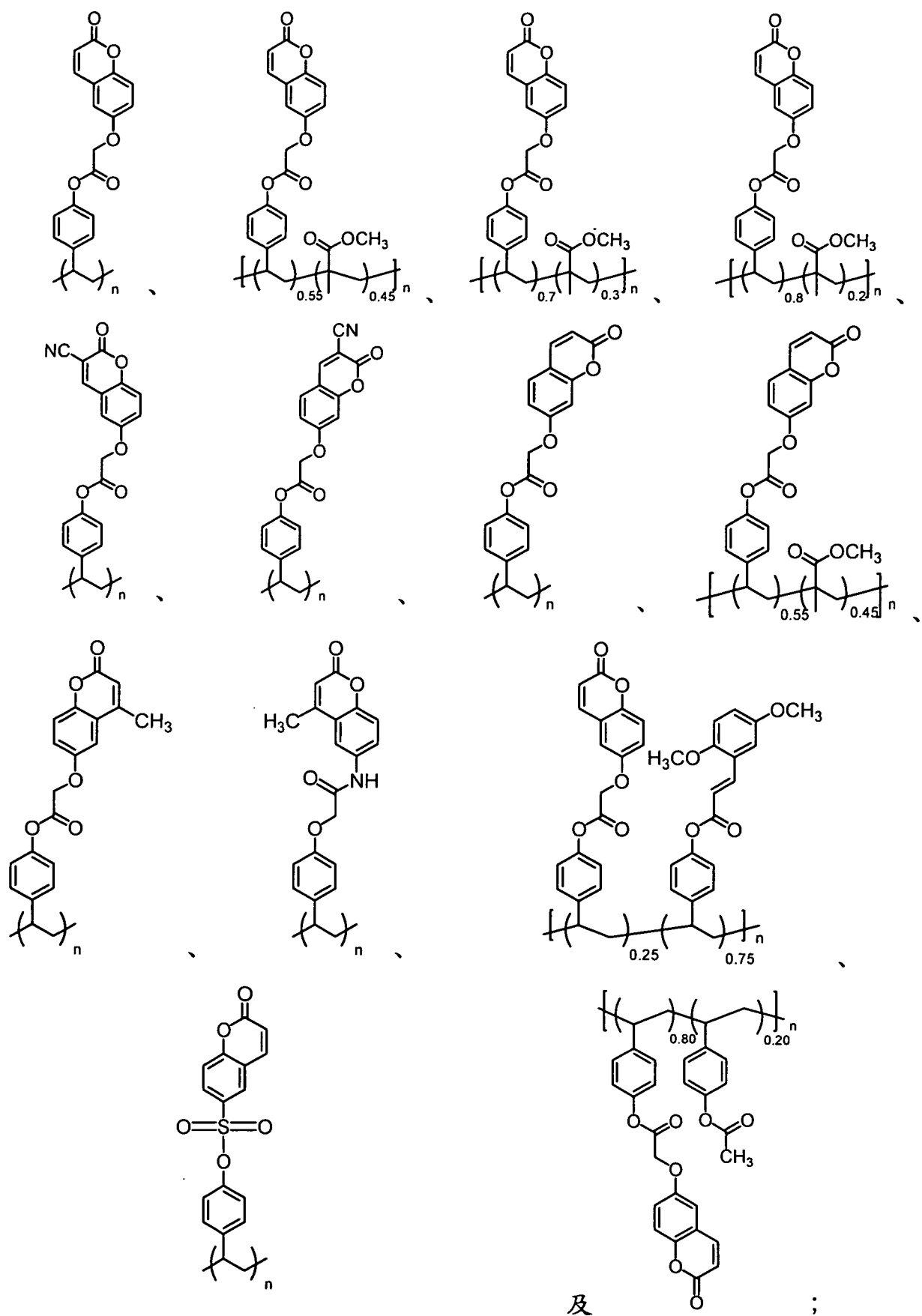


其中R係 C_{1-20} 烷基。該等單體中之一或多種可與本文所述含有香豆素之重複單元共聚合。實例性聚合物可為：



其中R係 C_{1-20} 烷基(例如， CH_3)，且n係如本文所界定。

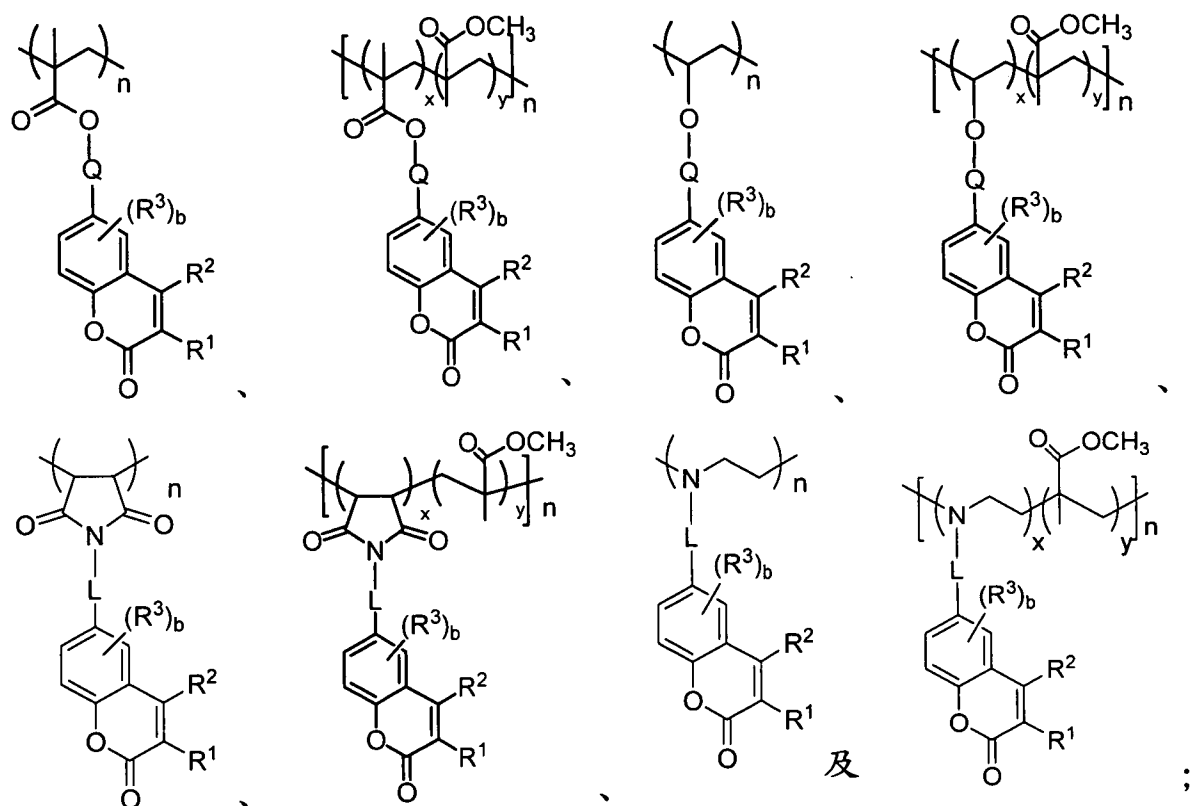
本發明聚合物之其他實例性實施例包括：



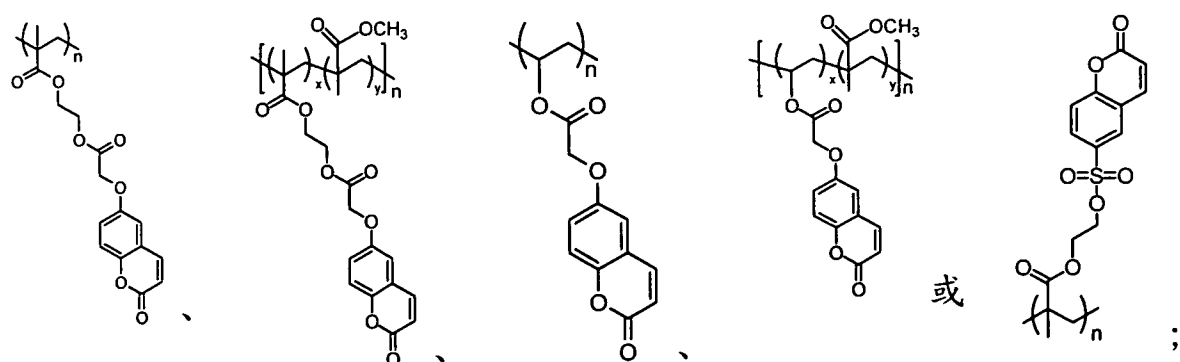
其中n係如本文所界定。

本發明亦係關於含有香豆素之聚合物，其中該香豆素部

分可連接至除酚基團之外的側基。在一些實施例中，該香豆素部分可經由特定碳原子連接至該等側基。例如，該香豆素部分可經由其C6位置共價連接至聚合物之其餘部分，即，該香豆素部分可為香豆素-6-基。該等實施例之實例包括：



其中L、Q、 R^1 、 R^2 、 R^3 、b、n、x及y係如本文所界定。在特定實施例中，本發明聚合物可具有下式：



其中n、x及y係如本文所界定。

對於各種上文所述聚合物而言， n 可為介於3與10,000間之整數。在一些實施例中， n 可為10-10,000、20-10,000、50-10,000或100-10,000。例如， n 可為10-5,000、10-1,000、10-500、10-400、10-300或10-200。在某些實施例中， n 可為8-1,000。在各個實施例中，本發明聚合物可具有約1,000至約5,000,000(例如，約2,000至約1,000,000；或約5,000 Da至約500,000 Da)之分子量(M_w)。

本文所揭示聚合物在常見有機溶劑中可具有令人滿意之溶解性以提供光聚合物調配物。常見有機溶劑之實例包括(但不限於)石油醚；芳香族烴類，例如苯、氯苯、二氯苯、1,2,3,4-四氫萘、環己基苯、甲苯、苯甲醚、二甲苯及三甲苯；酮類，例如丙酮、2-丁酮、環戊酮及環己酮；醚類，例如四氫呋喃、二乙醚、雙(2-甲氧基乙基)醚及二噁烷；醇類，例如乙醇、丙醇及異丙醇；脂肪族烴類，例如己烷及環己烷；酯類，例如乙酸乙酯或乙酸丁酯；鹵化脂肪族烴類，例如二氯甲烷、氯仿及氯乙烯；及其他非質子溶劑，例如二甲基甲醯胺、二甲基亞砷及N-甲基吡咯啉酮。如本文所用，當至少1 mg化合物可溶解於1 mL溶劑中時，該化合物可視為可溶於該溶劑中。

本發明聚合物之調配物可用於各種溶液相處理，包括(但不限於)旋轉塗佈、印刷、滴注、浸塗、噴霧塗佈及刮塗。旋轉塗佈涉及將過量塗佈溶液施加至基板上，隨後以高速旋轉基板以藉由離心力分散流體。藉由該技術製備之所得介電質膜的厚度取決於旋轉塗佈速率、溶液濃度以及

所用溶劑。印刷可用例如旋轉凹版印刷機、柔性版印刷機、移動印刷、絲網印刷或噴墨印刷機實施。藉由該等印刷方法處理之介電質膜的厚度可取決於溶液濃度、所選溶劑及印刷重複次數。諸如溫度、壓力及濕度等環境條件亦可影響所得膜厚度。端視所用特定印刷技術而定，印刷品質可能受不同參數影響，包括(但不限於)諸如張力能及黏度等調配物之流變學特性。

本發明聚合物尤其可用於製備電子裝置、較佳薄膜電晶體裝置、最佳基於有機半導導性材料之薄膜電晶體裝置中之介電質層。

本文所揭示聚合物調配物之優點之一係在沈積至基板上後能夠交聯(例如，光交聯)。交聯官能團容許形成緊密交聯之聚合物基質。交聯聚合物基質足夠堅固，可承受裝置製作過程中之各種常見條件，包括圖案化及隨後溶液相處理，以(例如)形成/沈積上覆層(例如，底部閘極OTFT結構中之半導體層或頂部閘極OTFT結構中之閘極層)。不欲受限於任一特定理論，吾人相信交聯化學可包括提供穩定環丁烷部分之2+2光促環加成。交聯化學亦可涉及提供C-C及C-O鍵之自由基加成。本發明聚合物可藉由暴露於紫外光(例如，波長為約250-500 nm(例如，約300 nm至約450 nm))而固化(例如，光交聯)。較短波長的光可通過例如濾光器(例如耐熱玻璃)(截止值為約300 nm)進行過濾。交聯亦可藉由其他類型輻射達成，例如，帶電荷粒子之離子束及放射源電子束。在形成交聯基質後，可對本發明介電質

材料實施進一步圖案化及處理步驟，藉此在介電質材料頂部上形成額外層，包括額外介電質層、半導體層及/或導性層。

包括一或多種本發明聚合物之組合物(調配物)可用以製備可呈現諸多期望特性及特徵之介電質材料，包括(但不限於)低洩漏電流密度、高擊穿電壓、低滯後性、調諧電容值、一致膜厚度、溶液可處理性、在低溫及/或大氣壓力下之可製作性、對空氣及水分穩定及/或與多種閘極材料及/或半導體相容。

本發明聚合物可具有相對較高之玻璃轉變溫度(T_g)。例如，本發明聚合物可具有約 100°C 至約 200°C 之 T_g 。此可能有利，此乃因許多電子裝置之製造過程可包括在 100°C 或更高溫度下之退火步驟，且具有低於約 100°C 之 T_g 的聚合物可能不能用於彼等過程中。本發明聚合物亦可具有約1.1至約5.0之介電常數，其中該介電常數可使用熟習此項技術者所習知之任一程序來測定，包括闡述於標準測試方法ASTM D150中之程序。不欲受限於任一特定理論，吾人相信，與PMMA共聚合可能導致本發明聚合物之某些特定實施例(例如，彼等具有含有香豆素之乙烯基酚衍生物重複單元者)具有較高介電常數。

洩漏電流密度通常定義為量值為每橫截面積之洩漏電流的向量。本文所用之「洩漏電流」係指流過不應有電流流過之半導體結構或裝置區域之不受控制(「寄生」)電流，例如，流過金屬-氧化物-半導體(MOS)結構中之閘極氧化

物的電流。如彼等熟習此項技術者所習知，介電質材料之洩漏電流密度可藉由以下來測定：使用介電質材料製作標準金屬-絕緣體-半導體(MIS)及/或金屬-絕緣體-金屬(MIM)電容器結構，隨後量測洩漏電流，並將所量測之電流除以金屬電極面積。

本發明聚合物及其交聯產物可具有非常低的洩漏電流密度，如自標準MIS及MIM電容器結構所量測。例如，本發明聚合物及其交聯產物可具有在 $E=2\text{ MV/cm}$ 下小於或等於約 $4\times 10^{-8}\text{ A/cm}^2$ 、在 $E=2\text{ MV/cm}$ 下小於或等於約 $2\times 10^{-8}\text{ A/cm}^2$ 、在 $E=2\text{ MV/cm}$ 下小於或等於約 $1\times 10^{-8}\text{ A/cm}^2$ 、在 $E=2\text{ MV/cm}$ 下小於或等於約 $8\times 10^{-9}\text{ A/cm}^2$ 、在 $E=2\text{ MV/cm}$ 下小於或等於約 $7\times 10^{-9}\text{ A/cm}^2$ 、在 $E=2\text{ MV/cm}$ 下小於或等於約 $6\times 10^{-9}\text{ A/cm}^2$ 、在 $E=2\text{ MV/cm}$ 下小於或等於約 $4\times 10^{-9}\text{ A/cm}^2$ 、在 $E=2\text{ MV/cm}$ 下小於或等於約 $2\times 10^{-9}\text{ A/cm}^2$ 或在 $E=2\text{ MV/cm}$ 下小於或等於約 $1\times 10^{-9}\text{ A/cm}^2$ 之洩漏電流密度。本發明聚合物亦可在較高電壓下呈現低洩漏電流密度，例如，在 $E=4\text{ MV/cm}$ 下小於或等於約 $1\times 10^{-6}\text{ A/cm}^2$ 、在 $E=4\text{ MV/cm}$ 下小於或等於約 $5\times 10^{-7}\text{ A/cm}^2$ 、在 $E=4\text{ MV/cm}$ 下小於或等於約 $3\times 10^{-7}\text{ A/cm}^2$ 、在 $E=4\text{ MV/cm}$ 下小於或等於約 $1\times 10^{-7}\text{ A/cm}^2$ 、在 $E=4\text{ MV/cm}$ 下小於或等於約 $5\times 10^{-8}\text{ A/cm}^2$ 或在 $E=4\text{ MV/cm}$ 下小於或等於約 $1\times 10^{-8}\text{ A/cm}^2$ 之洩漏電流密度。

由本發明聚合物製得之介電質材料亦可承受非常高之擊穿電壓(即，在介電質擊穿並開始傳導之前可施加於介電

質上之最大電壓差)。例如，本發明介電質材料可承受 4 MV/cm 或更高之擊穿電壓、6 MV/cm 或更高之擊穿電壓或 7 MV/cm 或更高之擊穿電壓。

本發明進一步提供包括本發明介電質材料及基板組份及/或半導體組份之製造物件(例如，複合物)。基板組份可選自(但不限於)經摻雜矽、氧化銦錫(ITO)、塗佈有 ITO 之玻璃、塗佈有 ITO 之聚醯亞胺或其他塑膠、單獨的或塗佈於聚合物或其他基板上之鋁或其他金屬、經摻雜聚噻吩及諸如此類。該複合物可包括半導體組份。半導體組份可選自(但不限於)各種稠合雜環、芳香族烴、聚噻吩、稠合(雜)芳香族化合物(例如，茈醯亞胺及萘醯亞胺)及原本已知或發現可用於此項技術之其他該等有機半導體化合物或材料(無論 p-型抑或 n-型)。例如，該半導體組份可由一或多種闡述於以下專利中之化合物及/或聚合物製備：美國專利第 6,585,914 號、第 6,608,323 號及第 6,991,749 號；及美國專利公開案第 2005/0176970 號、第 2006/0186401 號、第 2007/0282094 號、第 2008/0021220 號、第 2008/0167435 號、第 2008/0177073 號、第 2008/0185555 號、第 2008/0185577 號及第 2008/0249309 號。該半導體組份亦可包括無機半導體材料，例如矽、鍺、砷化鎵、金屬氧化物及諸如此類。

該複合物可包括介於半導體層與介電質層之間的一或多個夾層。該等夾層可為電絕緣的，且可由各種介電質聚合物製備。在一些實施例中，該一或多個夾層可由以下聚合物製備：例如氟聚合物(例如，Cytop®，Asahi Glass 公

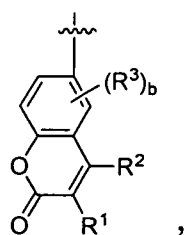
司，Wilmington，DE；及Teflon® AF，Dupont，Wilmington，DE)、聚(異丁烯)、聚(乙烯基酚-共-甲基丙烯酸甲酯)、聚(乙烯醇)、聚(丙烯)、聚(氯乙烯)、聚氰基支鏈澱粉(polycyanopulluane)、聚(乙烯基酚)、聚(乙烯基環己烷)、基於苯并環丁烯之聚合物、聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚(苯乙烯-共-丁二烯)、聚(乙烯基吡啶)、聚(偏二氟乙烯)、聚丙烯腈、聚(4-乙烯基吡啶)、聚(2-乙基-2-噁唑啉)、聚(氯三氟乙烯)、聚乙烯基吡咯啉酮及聚(五氟苯乙烯)。

該複合物可包括一或多個電接點。該等電接點可由金屬(例如，金)或任何其他有機或無機電傳導性材料製成，且可作為源極、汲極或閘極接點。一或多種本文所述複合物可嵌入各種有機電子、光學及光電子裝置中，例如有機薄膜電晶體(OTFT)(尤其有機場效應電晶體(OFET))以及感測器、電容器、單極電路、互補電路(例如，反相電路)及諸如此類。本發明聚合物及聚合物材料亦可用於製備諸如有機發光二極體、光電伏打或太陽能電池等製造物件中之輔助組件。在此等裝置中採用本發明聚合物係在熟習此項技術者之知識範圍內。

本發明之另一態樣係關於製備介電質材料之方法。該方法可包括：藉由將一或多種本文所述聚合物溶解於溶劑中來製備聚合物組合物(調配物)，及將調配物印刷至基板上以形成介電質層。該方法可包括將介電質層暴露於輻射源(例如，紫外光)以誘導交聯，由此形成交聯介電質材料。該方法亦可包括將額外介電質層印刷至交聯介電質層上以

形成多層介電質材料。

本發明之一態樣係關於一包括介電質層(包括本文所述介電質材料)、半導體層、閘極電極、源極電極及汲極電極之薄膜電晶體裝置。介電質層通常係佈置於半導體層與閘極電極之間。介電質層可直接或經由視情況存在之中間層(例如保護性夾層)耦合至半導體層。端視裝置之幾何結構而定，源極及汲極電極可佈置於半導體層上(頂部接點)，或半導體層可佈置於源極及汲極電極上(底部接點)。介電質層可包括聚合物膜(例如，光交聯聚合物膜)，其中該聚合物膜可包括具有含有側基之重複單元的聚合物，該側基包括光可交聯側基，更具體而言，具有下式之香豆素-6-基：



其中 R^1 、 R^2 、 R^3 及 b 係如本文所界定。

本發明之另一態樣係關於製作包括本發明介電質材料之有機場效應電晶體的方法。本發明之介電質材料可用於製作各種有機場效應電晶體，包括(但不限於)頂部閘極頂部接點結構、頂部閘極底部接點結構、底部閘極頂部接點結構及底部閘極底部接點結構。圖14展示四種常見OFET結構：(a)底部閘極頂部接點結構(14a)；(b)底部閘極底部接點結構(14b)；(c)頂部閘極底部接點結構(14c)；及(d)頂部閘極頂部接點結構(14d)。如圖14中所示，OFET可包括介

電質層(8、8'、8"及8''')、半導體/通道層(6、6'、6"及6''')、閘極接點(10、10'、10"及10''')、基板(12、12'、12"及12''')、及源極接點(2、2'、2"及2''')及汲極接點(4、4'、4"及4''')。

在一些實施例中，該方法可包括：製備包括一或多種本文所述聚合物之聚合物調配物，將調配物印刷至基板(閘極)上以形成介電質層，在介電質材料上形成半導體層，及在半導體層上形成第一電接點及第二電接點(源極及汲極)，以製作頂部接點底部閘極有機場效應電晶體。該方法可包括使介電質層暴露於輻射以誘導交聯而形成交聯介電質材料。

在一些實施例中，該方法可包括：製備包括一或多種本文所述聚合物之溶液，將溶液印刷至基板(閘極)上以形成介電質層，在介電質材料上形成第一電接點及第二電接點(源極及汲極)，及在第一電接點及第二電接點及介電質材料上形成半導體層(即，覆蓋電接點及電接點間之介電質材料區域)，以製作底部接點底部閘極有機場效應電晶體。該方法可包括使介電質層暴露於輻射以誘導交聯而形成交聯介電質材料。

在一些實施例中，該方法可包括：在基板上形成第一電接點及第二電接點(源極及汲極)，在基板及第一電接點及第二電接點上形成半導體層(以覆蓋電接點及電接點間之基板區域)，製備包括一或多種本文所述聚合物之聚合物調配物，將調配物印刷於半導體層上以形成介電質層，在

介電質材料上形成第三電接點(閘極)，其中第三電接點位於第一電接點與第二電接點間之區域上，以製作底部接點頂部閘極有機場效應電晶體。在一些實施例中，該方法可包括使介電質層暴露於輻射以誘導交聯而形成交聯介電質材料。在一些實施例中，該方法可包括在沈積介電質聚合物調配物之前在半導體層上形成夾層。

在一些實施例中，該方法可包括：在基板上形成半導體層，在半導體層上形成第一電接點及第二電接點(源極及汲極)，製備包括一或多種本文所述聚合物之聚合物調配物，將調配物印刷於第一電接點及第二電接點及第一電接點與第二電接點間之半導體層區域上以形成介電質層，及在介電質材料上形成第三電接點(閘極)，其中第三電接點位於第一電接點與第二電接點間之區域上，以製作頂部接點頂部閘極有機場效應電晶體。在一些實施例中，該方法可包括使介電質層暴露於輻射以誘導交聯而形成交聯介電質材料。在一些實施例中，該方法可包括在沈積介電質聚合物調配物之前在半導體層上形成夾層。

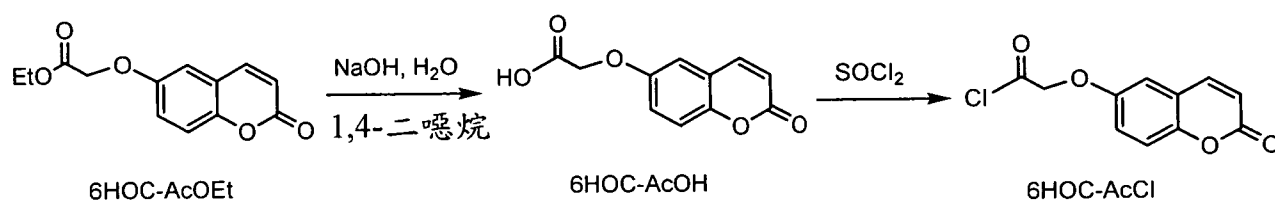
半導體層及各個電接點可藉由彼等熟習此項技術者所習知之各種沈積方法形成。例如，半導體層及夾層可藉由例如但不限於以下之方法形成：物理蒸氣沈積、不同類型印刷技術(例如，柔性版印刷、石版印刷、凹版印刷、噴墨印刷、移動印刷等)、滴注、浸塗、刮塗、滾筒塗佈及旋轉塗佈。電接點可藉由例如但不限於以下之方法形成：熱蒸發及射頻或電子束濺射、以及各種沈積方法，包括但不

限於彼等上文剛剛闡述者(例如，柔性版印刷、石版印刷、凹版印刷、噴墨印刷、移動印刷、絲網印刷、滴注、浸塗、刮塗、滾筒塗佈及旋轉塗佈)。

在以下實例中，製備本發明聚合物及介電質材料，並藉由NMR、UV-Vis光譜、示差掃描熱量測定(DSC)、AFM及金屬-絕緣體-半導體(MIS)裝置洩漏及阻抗譜量測進行表徵，以證實(尤其)其介電特性及其與各種p-型及n-型有機半導體之相容性。亦製作及表徵基於該等介電質膜之有機電子裝置(例如，有機薄膜電晶體(OTFT)，尤其有機場效應電晶體(OFET))，其數據在下文中提供。

提供下列實例以進一步闡明本發明及方便理解本發明，且並非欲以任何方式限制本發明。

實例1：6HOC-AcCl之製備



於25 g (0.15 mol) 6-羥基香豆素及30.7 g (0.22 mol) K_2CO_3 存於550 mL丙酮中之懸浮液中添加20.5 mL (30.9 g, 0.19 mol)溴乙酸乙酯。將混合物回流16小時，隨後熱過濾。在真空中濃縮濾液，並將所得固體自100 mL乙醇重結晶，得到34.8 g(91%產率)黃色棱柱狀6HOC-AcOEt。

M.P. 113-114°C ; 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) : δ 7.65 (d, 1H, $J = 8.5$), 7.29 (d, 1H, $J = 9.5$), 7.17 (d, 1H, $J = 8.7$), 6.95 (s, 1H), 6.45 (d, 1H, $J = 9.8$), 4.67 (s, 2H), 4.30 (q,

2H, $J = 6.5$), 1.32 (t, 3H, $J = 6.8$)。

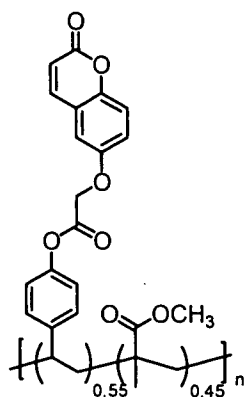
將 97 g (0.39 mol) 6HOC-AcOEt、62 g (1.5 mol) NaOH、1 L 1,4-二噁烷及 1.5 L 水之混合物在環境溫度下攪拌 22 小時。將溶液在快速攪拌下用 150 mL 濃鹽酸水溶液一次性進行處理。將所得懸浮液冷卻至室溫並過濾。將濾餅用水 (5×100 mL) 洗滌，隨後在真空中於 100°C 下乾燥，得到 81.8 g (95% 產率) 棕褐色粉末狀 6HOC-AcOH。

M.P. 258-261°C ; ^1H NMR (500 MHz, DMSO- d_6) : δ 13.05 (br s, 1H), 8.01 (d, 1H, $J = 9.6$), 7.35 (d, 1H, $J = 8.9$), 7.27 (d, 1H, $J = 3.9$), 7.21 (dd, 1H, $J = 8.6, 2.9$), 6.49 (d, 1H, $J = 8.9$), 4.74 (s, 2H)。

將 81.8 g (0.37 mol) 6HOC-AcOH 與 400 mL (5.5 mol) SOCl_2 之混合物回流 6 小時，隨後通過熱玻璃料熱過濾。將濾液在水浴中冷卻，隨後於冷凍器 (0 至 -5°C) 中放置 1 小時。過濾懸浮液，並用 25 mL THF 洗滌濾餅。將固體在空氣中乾燥，得到 75 g (85% 產率) 粉紅色針狀 6HOC-AcCl。

M.P. 160-163°C ; ^1H NMR (500 MHz, DMSO- d_6) : δ 8.02 (d, 1H, $J = 9.6$), 7.35 (d, 1H, $J = 9.7$), 7.27 (s, 1H), 7.22 (dd, 1H, $J = 8.8, 3.0$), 6.49 (d, 1H, $J = 9.8$), 4.74 (s, 2H)。

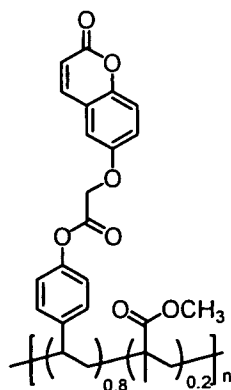
實例 2 : PVP_{0.55}-共-PMMA_{0.45}-6HOC-Ac 之製備



於 3.1 g PVP-共-PMMA(MW 10k，乙烯基酚部分莫耳比率為 55%，基於自質子 NMR 之計算)及 10 mg 4-二甲基胺基-吡啶存於 20 mL 吡啶中之溶液中添加 6.0 g (25 mmol) 6HOC-AcCl 存於 60 mL 熱 1,4-二噁烷中之溶液。將所得混合物在環境溫度下攪拌 3 小時，隨後用 150 mL 甲醇進行處理。輕輕倒出不透明上清液，並將剩餘殘留物自 20 mL 氯仿/50 mL 甲醇沉澱三次，每次均輕輕倒出上清液。將剩餘殘留物溶解於 30 mL 氯仿中，並直接過濾至冷卻至 -78°C 之 100 mL 甲醇中。過濾出沉澱並在真空中乾燥，得到 6.3 g 白色粉末狀 $\text{PVP}_{0.55}$ -共- $\text{PMMA}_{0.45}$ -6HOC-Ac。

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ 7.67 (br s, 1H), 7.35-6.65 (m, 7H), 6.45 (br s, 1H), 4.9 (m, 2H), 3.5-0.5 (br)。

實例 3： $\text{PVP}_{0.80}$ -共- $\text{PMMA}_{0.20}$ -6HOC-Ac 之製備

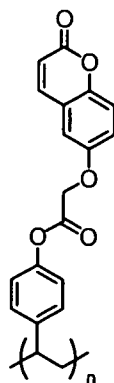


於 3.0 g $\text{PVP}_{0.80}$ -共- $\text{PMMA}_{0.20}$ (MW 70k) 及 10 mg 4-二甲

基胺基吡啶存於 15 mL 吡啶中之溶液中添加 7.5 g (31 mmol) 6HOC-AcCl 存於 75 mL 熱 1,4-二噁烷中之溶液。將所得混合物在環境溫度下攪拌 3 小時，隨後用 100 mL 甲醇進行處理。輕輕倒出上清液，並將剩餘殘留物用 30 mL 氯仿進行處理並攪拌 15 分鐘。將混合物用 100 mL 甲醇進行處理並輕輕倒出上清液。將剩餘殘留物自 20 mL 環戊酮/60 mL 甲醇沉澱三次，每次均輕輕倒出上清液(使用旋轉蒸發器移除殘留甲醇以助於溶解於環戊酮中)。將剩餘殘留物溶解於 60 mL 環戊酮中，並在快速攪拌下直接過濾至 300 mL 二乙醚中。過濾出沉澱，並用 3×50 mL 二乙醚洗滌。在真空中乾燥濾餅，得到 5.4 g 白色粉末狀 PVP_{0.80}-共-PMMA_{0.20}-6HOC-Ac。

¹H NMR NMR (500 MHz, DMSO-d₆): δ 7.9 (br, 1H), 7.4-6.3 (br, 8H), 5.05 (br, 2H), 3.4-0.0 (br)。

實例 4a：PVP-6HOC-Ac 之製備

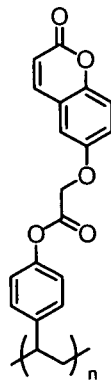


於 2.66 g 聚(4-乙烯基酚) (MW 20k) 及 10 mg 4-二甲基胺基吡啶存於 20 mL 吡啶中之溶液中添加 8.0 g (33.5 mmol) 6HOC-AcCl 存於 80 mL 熱 1,4-二噁烷中之溶液。將所得混合物在環境溫度下攪拌 3 小時，隨後輕輕倒出上清液。將剩

餘殘留物首先用20 mL環戊酮進行處理以溶解油性部分，並隨後用60 mL甲醇進行處理。輕輕倒出上清液，並將剩餘殘留物自20 mL環戊酮/60 mL甲醇沉澱一次及自20 mL環戊酮/60 mL二乙醚沉澱一次。將殘留物溶解於50 mL環戊酮中並過濾。將濾液濃縮至20 mL並用70 mL二乙醚進行處理。移除不透明上清液，並將剩餘殘留物用50 mL二乙醚進行處理，並振盪及/或攪拌15分鐘。過濾懸浮液，並將濾餅在真空中乾燥，得到5.4 g(76%產率)白色粉末狀PVP-6HOC-Ac。

^1H NMR (500 MHz, DMSO- d_6): δ 7.81 (br s, 1H), 7.4-6.3 (br, 8H), 5.01 (br s, 2H), 2.0-1.0 (br, 3H)。

實例4b：PVP-6HOC-Ac之製備

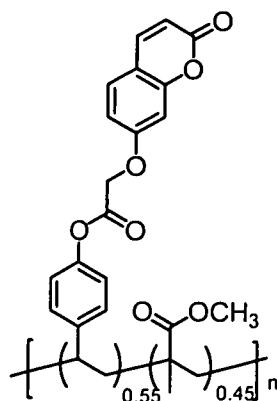


於5.63 g聚(4-乙基基酚) (MW 20k) ($n_{\text{OH}}=46.86$ mmol)、20 mg 4-二甲基胺基吡啶及(1.5當量， $n=70.29$ mmol， $m=7.11$ g， $V=9.80$ mL)三乙胺存於30 mL無水DMAC中之溶液中添加8.0 g(1.5當量， $n=70.29$ ， $m=16.63$ g)香豆素-COCl存於50 mL無水DMAC中之溶液。將所得混合物在環境溫度下攪拌12小時。隨後，將聚合物在高度攪拌下逐滴沉澱於1L MeOH中。過濾懸浮液，並將濾餅再次溶解於40

mL DMAC 中。將聚合物溶液再次沉澱於 1L 甲醇中。過濾懸浮液，並將濾餅在真空中乾燥，得到 13.4 g (85% 產率) 白色粉末狀 PVP-6HOC-Ac。

^1H NMR (500 MHz, DMSO- d_6): δ 7.81 (br s, 1H), 7.4-6.3 (br, 8H), 5.01 (br s, 2H), 2.0-1.0 (br, 3H)。

實例 5：PVP_{0.55}-共-PMMA_{0.45}-7HOC-Ac 之製備

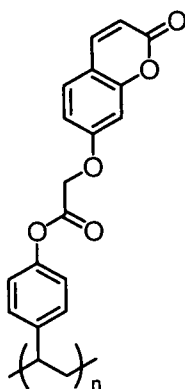


於 3.0 g PVP-PMMA (MW 10k，乙烯基酚部分莫耳比率為 55%，基於自質子 NMR 之計算) 及 10 mg 4-二甲基胺基-吡啶存於 15 mL 吡啶中之溶液中添加 5.5 g (23 mmol) 7HOC-AcCl (Chujo, Y.; Sada, K.; Saegusa, T., *Macromolecules*, 23: 2693-2697 (1990)) 存於 25 mL 熱 THF 中之溶液。將混合物用 120 mL 氯仿進行處理，並在環境溫度下攪拌 1 小時。將混合物用 5 mL 水進行處理，並攪拌 2 分鐘。將混合物傾倒至 100 mL 甲醇中，並使用旋轉蒸發器使所得懸浮液體積減少一半。將混合物用 50 mL 甲醇進行處理並輕輕倒出上清液。將剩餘殘留物溶解於氯仿 (15 mL) 及吡啶 (1 mL) 中，並使用甲醇 (30 mL) 進行沉澱。輕輕倒出上清液，並將剩餘殘留物自氯仿 (15 mL) / 甲醇 (30 mL) 沉澱三次，每次均輕輕倒出上清液。將剩餘殘留物溶解於 50 mL 氯仿中，並逐

滴添加至冷卻至 -78°C 之 200 mL 甲醇中。過濾出沉澱並在真空中乾燥，得到 5.7 g 淺黃色粉末狀 $\text{PVP}_{0.55}$ -共- $\text{PMMA}_{0.45}$ -7HOC-Ac。

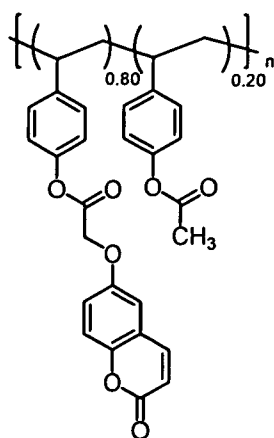
^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ 7.68 (br, 1H), 7.44 (br, 1H), 7.2-6.6 (br, 6H), 6.29 (br, 1H), 4.9 (br, 2H), 3.5-0.5 (br)。

實例 6：PVP-7HOC-Ac 之製備



於 10 g 聚(4-乙烯基酚) (MW 20k) 及 10 mg 4-二甲基胺基吡啶存於 80 mL 吡啶中之溶液中添加 30 g (126 mmol) 7HOC-AcCl 存於 100 mL 熱 THF 中之溶液。將混合物在環境溫度下攪拌 1 小時，隨後用 200 mL 甲醇進行處理。輕輕倒出上清液，並將剩餘油狀物自環戊酮 (100 mL)/ 甲醇 (200 mL) 沉澱三次，每次均輕輕倒出上清液。將剩餘油狀物溶解於環戊酮 (200 mL) 中，並逐滴添加至冷卻至 -78°C 之 400 mL 甲醇中。藉由過濾收集物質，並在真空中乾燥，得到 20 g 黃色粉末狀 PVP-7HOC-Ac。

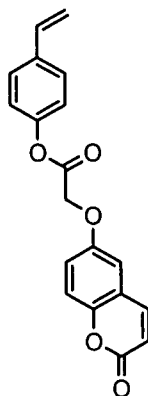
^1H NMR (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ 7.9 (br s, 1H), 7.5 (br s, 1H), 7.2-6.1 (br, 7H), 5.1 (br s, 2H), 2.0-1.0 (br, 3H)。

實例 7：(PVP-6HOC-Ac)_{0.80}-共-(PVP-Ac)_{0.20}之製備

於 2.5 g 聚(4-乙烯基酚) (MW 20k) 及 10 mg 4-二甲基胺基吡啶存於 10 mL 吡啶中之溶液中添加 4.0 g (16.8 mmol) 6HOC-AcCl 存於 40 mL 熱 1,4-二噁烷中之溶液。將所得混合物在環境溫度下攪拌 1 小時，隨後將混合物用 2 mL (20.8 mmol) 乙酸酐進行處理。將混合物加熱至沸騰，隨後在環境溫度下攪拌 1 小時。將混合物用 100 mL 甲醇進行處理並輕輕倒出上清液。將剩餘殘留物首先用 10 mL 環戊酮進行處理以溶解油性部分，並隨後用 50 mL 甲醇進行處理。輕輕倒出上清液，並將剩餘殘留物自 30 mL 環戊酮/100 mL 甲醇沉澱兩次，每次均輕輕倒出上清液。將剩餘殘留物溶解於 30 mL 環戊酮中，並在劇烈攪拌下直接過濾至 -78°C 甲醇中。過濾懸浮液，並將濾餅在真空中乾燥，得到 3.2 g 米色粉末狀 (PVP-6HOC-Ac)_{0.80}-共-(PVP-Ac)_{0.20}。

¹H NMR (500 MHz, DMSO-d₆) : δ 8.0-6.2 (br), 5.05 (br), 2.25-1.0 (br)。

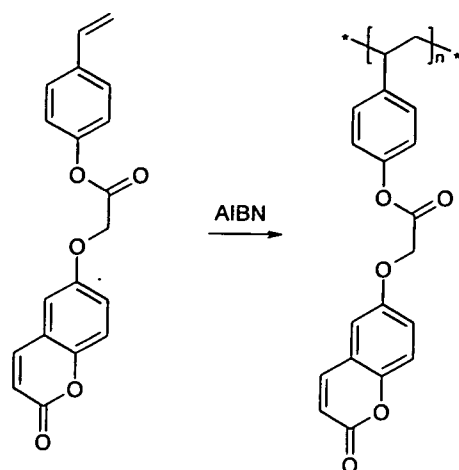
實例 8：2-(香豆素-6-基氧基)乙酸 4-乙烯基苯基酯 (VP-6HOC-Ac) 之製備



於 1.0 g (4.2 mmol) 6HOC-AcCl(實例 1)存於 10 mL 環戊酮中之懸浮液中添加 0.50 g (4.2 mmol) 4-羥基苯乙烯及 5 mg 4-二甲基氨基吡啶存於 1 mL 吡啶中之溶液，同時在冰浴中冷卻。將混合物在環境溫度下攪拌 1 h，隨後用 0.2 mL 水進行處理，並攪拌 2 min。將混合物用 80 mL 甲醇進行處理並過濾。將濾餅用甲醇(2×10 mL)洗滌，並在真空中乾燥。將所得粉末溶解於氯仿中，並通過短矽膠墊。在真空中濃縮濾液，並將所得固體自 100 mL 乙醇重結晶，得到 0.6 g(45%產率)無色針狀 VP-6HOC-Ac。

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ 7.67 (d, 1H, $J = 10$ Hz), 7.45-7.04 (m, 6H), 6.71 (dd, 1H, $J = 18, 11$ Hz), 6.47 (d, 1H, $J = 10$ Hz), 5.74 (d, 1H, $J = 18$ Hz), 5.28 (d, 1H, $J = 11$ Hz), 4.93 (s, 2H)。

實例 9：VP-6HOC-Ac 之聚合



a) 在深色燒瓶中，於惰性氣氛中，將 5 g (15.2 mmol) VP-6HOC-Ac(實例 8)溶解於 25 ml 無水二甲基乙醯胺(DMAC)中。添加 50 mg (0.3 mmol) 偶氮雙異丁腈(AIBN)後，將反應混合物加熱至 60°C 並在該溫度下於黑暗中攪拌 15 h。隨後將混合物冷卻至室溫並沉澱於 CHCl₃/MeOH (50/50) 中。

再次溶解於二甲基甲醯胺(DMF)中，沉澱於 CHCl₃ 中，並用少量 MeOH 進行處理，得到白色粉末狀產物。產率：3.6 g (72%)。M_n=2,790 g/mol；M_w=25,100 g/mol；M_w/M_n=9.0。

b) 在深色燒瓶中，於惰性氣氛中，將 5 g (15.2 mmol) VP-6HOC-Ac(實例 8)溶解於 25 ml 無水 DMAC 中。添加 50 mg (0.3 mmol) AIBN 後，將反應混合物加熱至 70°C 並在該溫度下於黑暗中攪拌 15 h。隨後將混合物冷卻至室溫並沉澱於 CHCl₃/MeOH (50/50) 中。

再次溶解於 DMF 中，沉澱於 CHCl₃ 中，並用少量 MeOH 進行處理，得到白色粉末狀產物。產率：3.6 g (72%)。M_n=3,640 g/mol；M_w=76,000 g/mol；M_w/M_n=20.9。

c) 在深色燒瓶中，於惰性氣氛中，將 5 g (15.2 mmol)

VP-6HOC-Ac(實例8)溶解於25 ml無水DMF中。添加50 mg (0.3 mmol) AIBN後，將反應混合物加熱至60°C並在該溫度下於黑暗中攪拌15 h。隨後將混合物冷卻至室溫並沉澱於CHCl₃/MeOH (50/50)中。

再次溶解於DMF中，沉澱於CHCl₃中，並用少量MeOH進行處理，得到白色粉末狀產物。產率：3.5 g (70%)。
 $M_n=4,440$ g/mol； $M_w=108,000$ g/mol； $M_w/M_n=24.3$ 。

c) 在深色燒瓶中，於惰性氣氛中，將5 g (15.2 mmol) VP-6HOC-Ac(實例8)溶解於25 ml無水DMF中。添加100 mg (0.6 mmol) AIBN後，將反應混合物加熱至60°C並在該溫度下於黑暗中攪拌15 h。隨後將混合物冷卻至室溫並沉澱於CHCl₃/MeOH (50/50)中。

再次溶解於DMF中，沉澱於CHCl₃中，並用少量MeOH進行處理，得到白色粉末狀產物。產率：3.5 g (70%)。
 $M_n=4,810$ g/mol； $M_w=180,000$ g/mol； $M_w/M_n=37.5$ 。

實例10：在光交聯之前及之後光聚合物材料之溶解性

許多本發明光聚合物可溶於常見有機溶劑中，包括(但不限於)四氫呋喃、雙(2-甲氧基乙基)醚、二噁烷、氯仿、乙酸乙酯、丙酮、甲苯、二氯苯、環己基苯、二甲基甲醯胺、N-甲基吡咯啉酮、二甲基亞碲、環戊酮及環己酮。例如，實例2-7及9之光聚合物在常見有機溶劑中具有極佳溶解性。例如，實例2之PVP_{0.55}-共-PMMA_{0.45}-6HOC-Ac可在不加熱下溶解於環戊酮中，得到濃度為350 mg/mL之溶液。對於用於凹版印刷中，該溶液足夠黏稠。

在印刷或其他溶液相沈積步驟後，本發明光聚合物可藉由暴露於紫外光(例如，經由在400 W UV烘箱中處理0.5-5分鐘)而固化，此使其不溶於在光交聯步驟之前最初可溶之有機溶劑。已發現經固化介電質膜足夠堅固可承受相對苛刻之處理。例如，將光交聯介電質膜在環戊酮中浸泡1-5 min，此後發現其厚度及物理外觀與浸泡步驟之前基本上相同。本發明介電質材料之此性質使其成為溶液處理之底部閘極OFET之有吸引力的候選者，該等溶液處理之底部閘極OFET需要介電質層不溶於用於沈積半導體層之溶液處理溶劑中。

實例11：介電質膜製作

光聚合物調配物係藉由將100-150 mg所選聚合物溶解於1 mL環戊酮中來製備。將調配物以1000-2000 rpm(加速度20)旋轉塗佈至乾淨矽基板上，得到厚度為約350-450 nm之膜。在使用前，藉由在有機溶劑中進行超音波處理來清理高n-型摻雜矽晶圓(獲自Montco Silicon Tech公司，Spring City, PA)。在旋轉塗佈步驟後，使用自400 W中壓汞弧燈產生之通過在距燈外殼約20 cm處的藍濾光器(Hoya Optics, San Jose, CA, 截止值為約320 nm)過濾之紫外光輻照所得介電質膜。使用輻射計量測UV強度及劑量(介於約320-390 nm之間)。隨後將膜在真空烘箱中在100°C下退火1-10分鐘以完全移除任何殘留溶劑。

將交聯膜在各種溶劑中浸泡30-60秒以測試溶解性。表1顯示使介電質膜基本上不溶於(即，溶劑處理使交聯膜之

厚度減小不超過約10%)各種溶劑所需要之最小輻射劑量(輻射劑量(J/cm^2)=燈強度(W/cm^2) * 時間(s))，該等溶劑包括(但不限於)：丙酮、苯甲醚、氯仿、環戊酮、二噁烷、水及二甲苯。當使用用於旋轉塗佈之溶劑沖洗時，暴露於透過蔭罩之紫外光之經旋轉塗佈之光聚合物膜呈現清楚的與蔭罩相反的圖案。

表1. 用於本發明代表性光聚合物之最小固化劑量。包括聚(肉桂酸乙烯酯)係出於比較目的。

光聚合物	劑量(J/cm^2)
聚(肉桂酸乙烯酯)	>30
PVP _{0.55} -共-PMMA _{0.45} -7HOC-Ac	3
PVP-7HOC-Ac	1
PVP _{0.55} -共-PMMA _{0.45} -6HOC-Ac	1.5
PVP-6HOC-Ac	0.5

由於該實例中所用之汞弧燈具有約8 mW/cm^2 之強度，因此，例如，PVP-7HOC-Ac達成足夠交聯需要1 J/cm^2 劑量約2分鐘交聯時間，而PVP-6HOC-Ac達成足夠交聯需要0.5 J/cm^2 劑量或約1分鐘交聯時間。

實例12：介電質表徵

金屬-絕緣體-半導體(MIS)電容器結構係使用得自實例4之介電質膜製作，並量測介電質膜之電容。製作MIS結構時，使用重摻雜n-型Si(MEMC Electronic Materials, Antimony/n-型摻雜)作為金屬，其上旋轉塗佈介電質膜以形成絕緣層。隨後將頂部Au電極(面積=1500 $\mu\text{m} \times 1500 \mu\text{m}$)

在 $<1 \times 10^{-6}$ 托下真空沈積於光聚合物絕緣體之頂部上以完成 MIS 電容器結構。使用蔭罩，沈積矩形或正方形形狀之形體大小自 $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ 至 $1000 \mu\text{m} \times 1000 \mu\text{m}$ 不等之 Au 墊以形成不同大小之 MIS 結構。除非另外說明，否則此實例及以下實例中之洩漏電流均係使用具有 $200 \mu\text{m} \times 200 \mu\text{m}$ 形體大小之 Au 墊的電容器結構來測定。基於本發明介電質材料之電容器的 J-E 特徵似乎與 Au 墊之面積無關。

使用高靈敏度 Keithley 4200 半導體表徵系統來量測 MIS 結構之電流(I)-電壓(V)響應。所有量測均係在環境氣氛(相對濕度=30-80%)中實施。為使 I-V 掃描期間之電雜訊最小化，使用三軸佈線及探測系統(Signatone, Gilroy, CA)來探測 MIS 結構。Signatone 三軸探測系統與 Keithley 4200 系統之組合使用使雜訊位準降低到低至 10^{-15} A 並提供低至 10^{-14} A 之精確電流量測。量測期間，底部電極係使用接地儀器來探測且頂部 Au 墊係使用與 Keithley 源表連接之三軸探針的軟尖端(soft tip)來探測。藉由 Keithley 4200 程式控制，I-V 掃描係藉由朝三軸探針施加偏壓並量測通過電路之電流來實施。掃描速率為 5-15 s/步，其藉由將延遲時間設置為 0.5 s 至 2 s 並將每步之量測次數設置為 10 至 20 來控制。洩漏電流密度(J)對電場(E)之代表性圖顯示於圖 1 中。

實例 13：使用光聚合物介電質層及溶液處理之 p-型半導體的頂部閘極 OFET

在該實例中，底部接點頂部閘極 OFET 係使用本發明介電質材料(來自實例 2 之 $\text{PVP}_{0.55}$ -共- $\text{PMMA}_{0.45}$ -6HOC-Ac)作

為介電質層來製作。步驟1。基板：藉由在乙醇中超音波處理三次對載玻片1"×1"，0.4 mm厚度(PGO)進行清理並在下一步驟之前保存於乙醇中。步驟2。源極及汲極電極：將來自步驟2之玻璃基板加載至CV302-FR金屬蒸發器(Cooke Vacuum)上。透過溝槽尺寸為25×500、50×1000及75×1500 μm 之蔭罩以0.6 $\text{\AA}/\text{s}$ 蒸發速率將金電極蒸發至最終厚度300 $\text{\AA}$ 。步驟3。半導體旋轉塗佈：將聚(3-己基噻吩)(BASF)半導體製備成存於DCB (Aldrich)中之7 mg/mL溶液，並小心地在120°C加熱板上加熱直至聚合物完全溶解。將來自步驟2之基板加載至位於手套箱內部之旋轉塗佈機上，該手套箱填充有 N_2 並小心地用強空氣流清理。將半導體溶液通過0.2 μm PTFE唧筒過濾器(Millipore)施加至基板上並以1500 rpm(加速度20)旋轉塗佈。將所得膜在110°C真空烘箱中烘烤4小時，隨後開始下一步驟。步驟4。閘極介電質：介電質層係藉由將存於環戊酮中之 $\text{PVP}_{0.55}$ -共- $\text{PMMA}_{0.45}$ -6HOC-Ac溶液(120 mg/mL)以1000 rpm(加速度20)旋轉塗佈2分鐘來製備。將膜在UV烘箱(Dymax)中通過320 nm濾光器(Hoya Optics)固化1~7 min(約8 mW/cm^2 燈強度)。將裝置在110°C下於真空烘箱中烘烤20分鐘。在一些例子中，在沈積介電質聚合物溶液之前，藉由將夾層材料溶液旋轉塗佈至裝置上並將所得裝置在110°C真空烘箱中烘烤10分鐘而形成夾層。步驟5。閘極電極：將閘極電極在所述相同金屬蒸發器中以0.6 $\text{\AA}/\text{s}$ 速率蒸發至最終厚度300 $\text{\AA}$ 。使用裝備有Keithley交互式測試環境

軟體之 Signatone H100 系列探針台以 4-末端 -n-FET 模式對裝置進行測試。在 60 V 汲極偏壓、0 V 源極偏壓及以 5 V 間隔自 -60 V 掃描至 60 V 之閘極偏壓下記錄轉換圖。在 0 - 60 V 汲極偏壓(步長為 5 V)及 0 - 60 V 閘極偏壓(步長為 10 V)、0 V 源極偏壓下記錄輸出圖。該頂部閘極裝置及使用 SiO₂ 介電質時的輸出及轉換圖顯示於圖 2-5 中。

實例 14：使用光聚合物介電質層及溶液處理之 n-型半導體的頂部閘極 OFET

使用 芴 型 n-型半導體 N,N'-雙(1-甲基戊基)-(1,7&1,6)-二氰基芴-3,4:9,10-雙(二甲醯亞胺)(PDI1MP-CN₂)使用本發明光聚合物作為介電質層來製作 n-型 OFET 裝置。PDI1MP-CN₂ 係按照闡述於國際公開案第 WO 2008/063609 號中之程序來合成。處理及量測條件與實例 10 相同。固化時間有變化且在一些情形下使用 PMMA 作為對照。值得注意的是，通過 320 nm 濾光器(Hoya Optics)對光聚合物實施 UV 輻照未影響半導體之性能。代表性 OFET 轉換圖顯示於圖 6-7 中。

實例 15：使用光聚合物介電質層及溶液處理之 p-型半導體之底部閘極底部接點 OFET

在該實例中，底部閘極底部接點 OFET 係使用本發明介電質材料(來自實例 2 之 PVP_{0.55}-共-PMMA_{0.45}-6HOC-Ac)作為介電質層來製作。步驟 1。基板：將 Si 晶圓(Montco)製備成 1"×1" 小片並藉由在 THF 及乙醇中超音波處理進行清理。將晶圓加載於旋轉塗佈機上並在 5000 rpm 下用甲醇沖洗兩次。通過 0.22 μm 唧筒過濾器施加 PVP_{0.55}-共-PMMA_{0.45}-

6HOC-Ac 存於環戊酮中之 100~120 mg/mL 溶液並在 1500~2000 rpm 下以加速度 20 旋轉塗佈。將膜轉移至 Dymax UV 固化系統中並在 320 nm 濾光器下暴露於 UV 輻照 2~7 分鐘(約 8 mW/cm² 燈強度)，並在 110°C 下於真空烘箱中烘烤 20 分鐘。步驟 2。源極及汲極電極：將金電極以 0.5 Å/s 蒸發速率蒸發至最終厚度 300 Å。步驟 3。半導體：聚(3-己基噻吩)係自存於二氯苯中之 8 mg/mL 溶液以 1500 rpm 旋轉塗佈。將裝置在 110°C 真空烘箱中烘烤過夜，隨後實施量測。量測係如實例 10 中實施。代表性 OFET 轉換圖顯示於圖 8 中。

實例 16：使用光聚合物介電質層及溶液處理之 n-型半導體之底部閘極底部接點 OFET

在該實例中，底部閘極底部接點 OFET 係使用本發明介電質材料(來自實例 2 之 PVP_{0.55}-共-PMMA_{0.45}-6HOC-Ac)作為介電質層來製作。步驟 1。基板：將 Si 晶圓(Montco)製備成 1"×1" 小片並藉由在 THF 及乙醇中超音波處理進行清理。將晶圓加載於旋轉塗佈機上並在 5000 rpm 下用甲醇沖洗兩次。通過 0.22 μm 唧筒過濾器施加 PVP_{0.55}-共-PMMA_{0.45}-6HOC-Ac 存於環戊酮中之 120 mg/mL 溶液並在 1100 rpm 下以加速度 20 旋轉塗佈。將膜轉移至 Dymax UV 固化系統中並在 320 nm 濾光器下暴露於 UV 輻照 4 分鐘(約 8 mW/cm² 燈強度)，並在 110°C 下於真空烘箱中烘烤 20 分鐘。步驟 2。源極及汲極電極：將金電極以 0.5 Å/s 蒸發速率蒸發至最終厚度 300 Å。步驟 3。半導體：PDI2EH-CN2 半導體係自存

於二氯苯中之 7 mg/mL 溶液以 1500 rpm 旋轉塗佈。將裝置在 110°C 真空烘箱中烘烤過夜，隨後實施量測。量測係如實例 10 中實施。代表性 OFET 轉換圖顯示於圖 9 中。

實例 17：使用光聚合物介電質層及蒸氣沈積之并五苯半導體之底部閘極頂部接點 OFET

并五苯 OFET 係使用矽閘極材料上之介電質膜來製作。將 Si 晶圓 (Montco) 製備成 1"×1" 小片並藉由在 THF 及乙醇中超音波處理進行清理。將晶圓加載於旋轉塗佈機上並在 5000 rpm 下用甲醇沖洗兩次。通過 0.22 μm 唧筒過濾器施加本發明光聚合物 (PVP_{0.55}-共-PMMA_{0.45}-6HOC-Ac 及 PVP-7HOC-Ac) 存於環戊酮中之 120 mg/mL 溶液並在 1800 rpm 下以加速度 20 旋轉塗佈。將膜轉移至 Dymax UV 固化系統中並在 320 nm 濾光器下暴露於 UV 輻照 4 分鐘 (約 8 mW/cm² 燈強度)，並在 110°C 下於真空烘箱中烘烤 20 分鐘。在約 2×10^{-6} 托下真空沈積并五苯 (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO) (500 Å, 0.3 Å/s)，同時保持基板溫度為約 50°C 至約 70°C。透過蔭罩在 $3-4 \times 10^{-6}$ 托下真空沈積金 (Au) 電極 (500 Å, 0.3 Å/s)。溝槽長度為 50 μm ，且溝槽寬度為 5000 μm 。量測係如實例 10 中實施。代表性 OFET 轉換圖顯示於圖 10-11 中。

闡述於實例 10-14 中之基於光聚合物之裝置的 OFET 性能概述於表 2 中。

表 2. 使用本發明介電質製作之裝置的性能。蒸氣沈積并五苯，且聚 (3-己基噻吩) 及 N,N-雙 (2-乙基己基)-(1,7&1,6)-二氘基芘-3,4,9,10-雙 (二甲醯亞胺) (PDI2EH-

CN2)係自溶液處理。

裝置結構	介電質	半導體	載流子遷移率 μ_{cat} (cm^2/Vs)	電流開放/ 關閉比率 (I_{on}/I_{off})
頂部閘極	PVP0.55-共- PMMA0.45-6HOC-Ac /PVCH	聚(3- 己基噻吩)	0.042	100
底部閘極， 頂部觸點	SiO_2	聚(3- 己基噻吩)	0.00087	100
底部閘極， 底部觸點	PVP0.55-共- PMMA0.45-6HOC-Ac	聚(3- 己基噻吩)	0.00029	40
底部閘極， 底部觸點	PVP0.55-共- PMMA0.45-6HOC-Ac	PDI2EH- CN2	0.014	400
底部閘極， 頂部觸點	PVP-7HOC-Ac	并五苯	0.27	1800
底部閘極， 頂部觸點	PVP0.55-共- PMMA0.45-6HOC-Ac	并五苯	0.28	37000

實例 18：甲基丙烯酸甲酯共單體對本發明光聚合物溶解性、介電常數及玻璃轉變溫度之影響

本發明光聚合物之玻璃轉變特性係藉由示差掃描熱量測定(DSC)來表徵。圖 12 顯示本發明光聚合物 PVP-6HOC-Ac 介電質 ($T_g=107^\circ\text{C}$) 之典型 DSC 圖。在聚合物主鏈中納入甲基丙烯酸甲酯重複單元可改善溶解性且略微降低玻璃轉變溫度。例如， $\text{PVP}_{0.80}$ -共- $\text{PMMA}_{0.20}$ -6HOC-Ac 之 T_g 係 106°C 。增加甲基丙烯酸甲酯的量得到較高介電常數。例如， $\text{PVP}_{0.80}$ -共- $\text{PMMA}_{0.20}$ -6HOC-Ac 之介電常數係 3.8，而 $\text{PVP}_{0.55}$ -共- $\text{PMMA}_{0.45}$ -6HOC-Ac 之介電常數係 3.9。光聚合物 $\text{PVP}_{0.55}$ -共- $\text{PMMA}_{0.45}$ -6HOC-Ac 可溶於包括氯仿在內之

多種溶劑，而PVP-6HOC-Ac在諸如氯仿等溶劑中顯示較低溶解性。

實例 19：溶劑處理對交聯介電質膜之影響

將光聚合物 PVP-6HOC-Ac 以 100 mg/mL 溶解於環戊酮中，並以 1000 rpm 旋轉塗佈於 Si 基板 (Montco Silicon Tech 公司) 上。使用自 400 W 中壓汞弧燈產生之通過藍濾光器 (Hoya Optics, San Jose, CA, 截止值為約 320 nm) 過濾之 1.5 J/cm^2 紫外光輻照膜。隨後將膜在真空烘箱中於 110°C 下烘烤 10 分鐘。為檢驗該膜是否良好交聯及耐受溶劑，首先將基板切成同等兩片。一半用環戊酮沖洗 30 秒。沖洗後介電質膜之厚度為約 517 nm，相比之下未沖洗介電質膜之厚度為約 525 nm。溶劑處理之前或之後膜厚度之最小變化對應於對膜洩漏特性之最小影響。如圖 13 中所示，溶劑沖洗未對交聯介電質膜之洩漏特性造成顯著變化。

可以其他具體形式來實施本發明，此並不背離其精神或基本特徵。因此，上述實施例在所有態樣中皆應視為例示性的而非限制本文所述之本發明。因此，本發明範疇由隨附申請專利範圍而非由上述說明指定，且本發明意欲涵蓋屬於申請專利範圍之等效內容之含義及範圍內的所有變化。

【圖式簡單說明】

應瞭解，下文所述各圖僅出於展示目的。該等圖未必按比例繪製，而重點通常在於展示本發明之原理。該等圖並不意欲以任何方式限制本發明之範疇。

圖 1 提供使用本發明介電質材料製作之各種金屬-絕緣體-金屬電容器結構的洩漏電流密度(J)對電場(E)圖；

圖 2 提供以頂部閘極結構使用本發明介電質材料(交聯介電質膜自 PVP_{0.55}-共-PMMA_{0.45}-6HOC-Ac 製備)製作之基於聚(3-己基噻吩)之有機場效應電晶體的代表性輸出圖；

圖 3 提供以頂部閘極結構使用本發明介電質材料(交聯介電質膜自 PVP_{0.55}-共-PMMA_{0.45}-6HOC-Ac 製備)製作之基於聚(3-己基噻吩)之有機場效應電晶體的代表性轉換圖；

圖 4 提供以頂部閘極結構使用經不同輻射劑量固化之本發明介電質材料(交聯介電質膜自 PVP_{0.55}-共-PMMA_{0.45}-6HOC-Ac 製備)製作之基於聚(3-己基噻吩)之有機場效應電晶體的代表性轉換圖；

圖 5 提供以底部閘極頂部接點結構使用 SiO₂ 介電質層製作之基於聚(3-己基噻吩)之有機場效應電晶體的比較性代表性轉換圖；

圖 6 提供以頂部閘極結構使用本發明介電質材料(交聯介電質膜自 PVP_{0.55}-共-PMMA_{0.45}-6HOC-Ac 製備)製作之基於芴二甲醯亞胺(PDI)之有機場效應電晶體的代表性轉換圖；

圖 7 提供以頂部閘極結構在不同輻射劑量下使用本發明介電質材料(交聯介電質膜自 PVP-6HOC-Ac 製備)製作之基於 PDI 之有機場效應電晶體的代表性轉換圖；

圖 8 提供以底部閘極底部接點結構使用本發明介電質材料(交聯介電質膜自 PVP_{0.55}-共-PMMA_{0.45}-6HOC-Ac 製備)製

作之基於聚(3-己基噻吩)之有機場效應電晶體的代表性轉換圖；

圖9提供以底部閘極底部接點結構使用本發明介電質材料(交聯介電質膜自PVP_{0.55}-共-PMMA_{0.45}-6HOC-Ac製備)製作之基於PDI之有機場效應電晶體的代表性轉換圖；

圖10提供以底部閘極頂部接點結構使用本發明介電質材料(交聯介電質膜自PVP_{0.55}-共-PMMA_{0.45}-6HOC-Ac製備)製作之基於并五苯之有機場效應電晶體的代表性轉換圖；

圖11提供以底部閘極頂部接點結構使用本發明介電質材料(交聯介電質膜自PVP-7HOC-Ac製備)製作之基於并五苯之有機場效應電晶體的代表性轉換圖；

圖12提供本發明聚合物(PVP-6HOC-Ac)之典型示差掃描熱量測定(DSC)圖；

圖13提供交聯後溶劑處理之前及之後納入本發明介電質材料(交聯介電質膜自PVP-6HOC-Ac製備)之金屬-絕緣體-金屬電容器結構的洩漏電流密度(J)對電場(E)圖；

圖14展示薄膜電晶體之四種不同構造：a)底部閘極頂部接點，b)底部閘極底部接點，c)頂部閘極底部接點，及d)頂部閘極頂部接點；各自可用以納入一或多種本發明聚合物，尤其作為介電質層或介電質組份之一部分。

【主要元件符號說明】

2	源極接點
2'	源極接點
2''	源極接點

2'''	源極接點
4	汲極接點
4'	汲極接點
4"	汲極接點
4'''	汲極接點
6	半導體/通道層
6'	半導體/通道層
6"	半導體/通道層
6'''	半導體/通道層
8	介電質層
8'	介電質層
8"	介電質層
8'''	介電質層
10	閘極接點
10'	閘極接點
10"	閘極接點
10'''	閘極接點
12	基板
12'	基板
12"	基板
12'''	基板
14a	底部閘極頂部接點結構
14b	底部閘極底部接點結構
14c	頂部閘極底部接點結構
14d	頂部閘極頂部接點結構

七、申請專利範圍：

1. 一種薄膜電晶體裝置，其包含：

介電質層；

半導體層；

閘極電極；

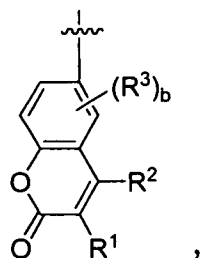
源極電極；及

汲極電極；

其中該介電質層係佈置於該半導體層與該閘極電極之間；且該源極電極及該汲極電極與該半導體層接觸，且

其中該介電質層包含聚合物膜，該聚合物膜包含聚合物，該聚合物包含具有包含視情況經取代之香豆素-6-基部分之側基的重複單元。

2. 如請求項1之裝置，其中該視情況經取代之香豆素-6-基部分具有下式：



其中：

R^1 及 R^2 獨立地選自 a) H, b) 鹵素, c) -CN, d) -NO₂, e) -OR⁴, f) -N(R⁴)₂, g) -CHO, h) -C(O)R⁴, i) -C(O)OR⁴, j) -C(O)N(R⁴)₂, k) C₁₋₂₀ 烷基, l) C₂₋₂₀ 烯基, m) C₂₋₂₀ 炔基, n) C₁₋₂₀ 烷氧基, o) C₁₋₂₀ 烷硫基, p) C₁₋₂₀ 鹵代烷基, q) -Y-C₃₋₁₄ 環烷基, r) -Y-C₆₋₁₄ 芳基, s) -Y-3-14 員雜環烷基, 及 t) -Y-5-14 員雜芳基, 其中該 C₁₋₂₀ 烷基、該 C₂₋₂₀ 烯

基、該 C_{2-20} 炔基、該 C_{3-14} 環烷基、該 C_{6-14} 芳基、該 3-14 員雜環烷基及該 5-14 員雜芳基各自視情況經 1-5 個 R^5 基團取代；

R^3 在每次出現時係獨立地選自 a) 鹵素，b) $-CN$ ，c) $-NO_2$ ，d) $-OR^4$ ，e) $-N(R^4)_2$ ，f) $-CHO$ ，g) $-C(O)R^4$ ，h) $-C(O)OR^4$ ，i) $-C(O)N(R^4)_2$ ，j) C_{1-20} 烷基，k) C_{2-20} 烯基，l) C_{2-20} 炔基，m) C_{1-20} 烷氧基，n) C_{1-20} 烷硫基，o) C_{1-20} 鹵代烷基，p) $-Y-C_{3-14}$ 環烷基，q) $-Y-C_{6-14}$ 芳基，r) $-Y-3-14$ 員雜環烷基，及 s) $-Y-5-14$ 員雜芳基，其中該 C_{1-20} 烷基、該 C_{2-20} 烯基、該 C_{2-20} 炔基、該 C_{3-14} 環烷基、該 C_{6-14} 芳基、該 3-14 員雜環烷基及該 5-14 員雜芳基各自視情況經 1-5 個 R^5 基團取代，

其中：

R^4 在每次出現時係獨立地選自 a) H ，b) C_{1-20} 烷基，c) C_{2-20} 烯基，d) C_{2-20} 炔基，e) C_{1-20} 烷氧基，f) C_{1-20} 烷硫基，g) C_{1-20} 鹵代烷基，h) $-Y-C_{3-14}$ 環烷基，i) $-Y-C_{6-14}$ 芳基，j) $-Y-3-14$ 員雜環烷基，及 k) $-Y-5-14$ 員雜芳基，其中該 C_{1-20} 烷基、該 C_{2-20} 烯基、該 C_{2-20} 炔基、該 C_{3-14} 環烷基、該 C_{6-14} 芳基、該 3-14 員雜環烷基及該 5-14 員雜芳基各自視情況經 1-5 個 R^5 基團取代；

R^5 在每次出現時係獨立地選自 a) 鹵素，b) $-CN$ ，c) $-NO_2$ ，d) $-OH$ ，e) $-O-C_{6-14}$ 芳基，f) $-NH_2$ ，g) $-NH-C_{1-10}$ 烷基，h) $-N(C_{1-10} \text{ 烷基})_2$ ，i) $-NH-C_{6-14}$ 芳基，j)

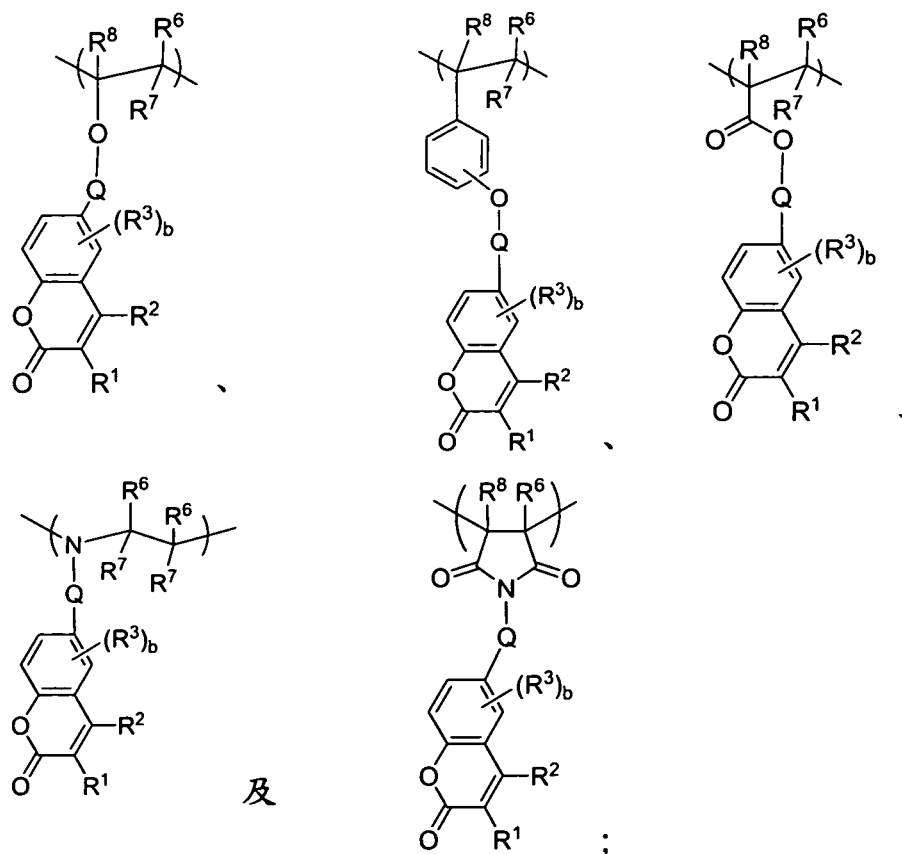
-N(C₁₋₁₀烷基)-C₆₋₁₄芳基，k) -N(C₆₋₁₄芳基)₂，l) -CHO，
 m) -C(O)-C₁₋₁₀烷基，n) -C(O)-C₆₋₁₄芳基，o) -C(O)OH，
 p) -C(O)-OC₁₋₁₀烷基，q) -C(O)-OC₆₋₁₄芳基，r) -C(O)NH₂，
 s) -C(O)NH-C₁₋₁₀烷基，t) -C(O)N(C₁₋₁₀烷基)₂，u) -C(O)NH-C₆₋₁₄芳基，
 v) -C(O)N(C₁₋₁₀烷基)-C₆₋₁₄芳基，w) -C(O)N(C₆₋₁₄芳基)₂，x) C₁₋₁₀烷基，y) C₂₋₁₀烯基，
 z) C₂₋₁₀炔基，aa) C₁₋₁₀烷氧基，ab) C₁₋₁₀烷硫基，ac) C₁₋₁₀鹵代烷基，
 ad) -Y-C₃₋₁₄環烷基，ae) -Y-C₆₋₁₄芳基，af) -Y-3-14員雜環烷基，
 及 ag) -Y-5-14員雜芳基，其中該 C₁₋₁₀烷基、該 C₂₋₁₀烯基、該 C₂₋₁₀炔基、
 該 C₃₋₁₄環烷基、該 C₆₋₁₄芳基、該 3-14員雜環烷基及該 5-14員雜芳基各自視情況經 1-5 個獨立地選自以下之取代基取代：鹵素、CN、C₁₋₆烷基、C₁₋₆鹵代烷基、C₁₋₆烷氧基、-O-C₁₋₆鹵代烷基、-C(O)-C₁₋₆烷基、-C(O)-C₁₋₆鹵代烷基及 -C(O)-O-C₁₋₆烷基；且 Y 在每次出現時為二價 C₁₋₆烷基、二價 C₂₋₆烯基、二價 C₂₋₆炔基或共價鍵；且

b 係 0、1、2 或 3。

3. 如請求項 2 之裝置，其中 R¹ 及 R² 獨立地選自 H、F、-CN 及 CF₃。
4. 如請求項 2 之裝置，其中 R³ 在每次出現時係獨立地選自鹵素、OH、-CN、C₁₋₆烷基、C₁₋₆鹵代烷基及 C₁₋₆烷氧基。
5. 如請求項 3 之裝置，其中 R³ 在每次出現時係獨立地選自

鹵素、OH、-CN、C₁₋₆烷基、C₁₋₆鹵代烷基及C₁₋₆烷氧基。

6. 如請求項1至5中任一項之裝置，其中該聚合物係選自乙烯基聚合物、矽氧烷聚合物、聚馬來醯亞胺、聚乙烯胺及其共聚物，且包含具有包含視情況經取代之香豆素-6-基部分之側基的重複單元。
7. 如請求項1至5中任一項之裝置，其中該聚合物係選自由下列各者組成之群之乙烯基聚合物：聚苯乙烯、聚乙烯基酚、聚乙烯醇、聚乙酸乙烯酯、聚甲基丙烯酸甲酯及其共聚物，且包含具有包含視情況經取代之香豆素-6-基部分之側基的重複單元。
8. 如請求項1至5中任一項之裝置，其中該聚合物包含一或多種具有選自下列之式的重複單元：



其中：

Q係 $-(L'')_p-L'''-$ ；且

R^6 、 R^7 及 R^8 獨立地選自H、鹵素、 C_{1-10} 烷基及 C_{6-14} 芳基；其中該 C_{1-10} 烷基及該 C_{6-14} 芳基各自視情況經1-5個 R^5 基團取代；

其中：

L'' 在每次出現時係獨立地選自 $-Y''-$ 、 $-(Y'')_m-O-$ 、 $-Y''-NR^4-$ 、 $-Y''-C(NR^4)-$ 、 $-Y''-Si(R^4)_2-$ 、 $-O-Si(R^4)_2-$ 及共價鍵；

L''' 連接至該香豆素部分且選自 $-C(O)-$ 、 $-C(O)-O-$ 、 $-O-C(O)-$ 、 $-C(O)-Y'''-O-$ 、 $-O-Y'''-C(O)-$ 、 $-C(O)-NR^4-$ 、 $-NR^4-C(O)-$ 、 $-C(O)-Y'''-NR^4-$ 、 $-NR^4-Y'''-C(O)-$ 、 $-O-S(O)_k-$ 、 $-O-Y'''-S(O)_k-$ 及共價鍵；

Y'' 在每次出現時係選自二價 C_{1-6} 烷基、二價 C_{2-6} 烯基及二價 C_{6-14} 芳基，其中該 C_{1-6} 烷基、該 C_{2-6} 烯基及該 C_{6-14} 芳基各自視情況經1-5個 R^5 基團取代；

Y''' 選自二價 C_{1-6} 烷基、二價 C_{2-6} 烯基及二價 C_{6-14} 芳基，其中該 C_{1-6} 烷基、該 C_{2-6} 烯基及該 C_{6-14} 芳基各自視情況經1-5個 R^5 基團取代；

k係0、1或2；

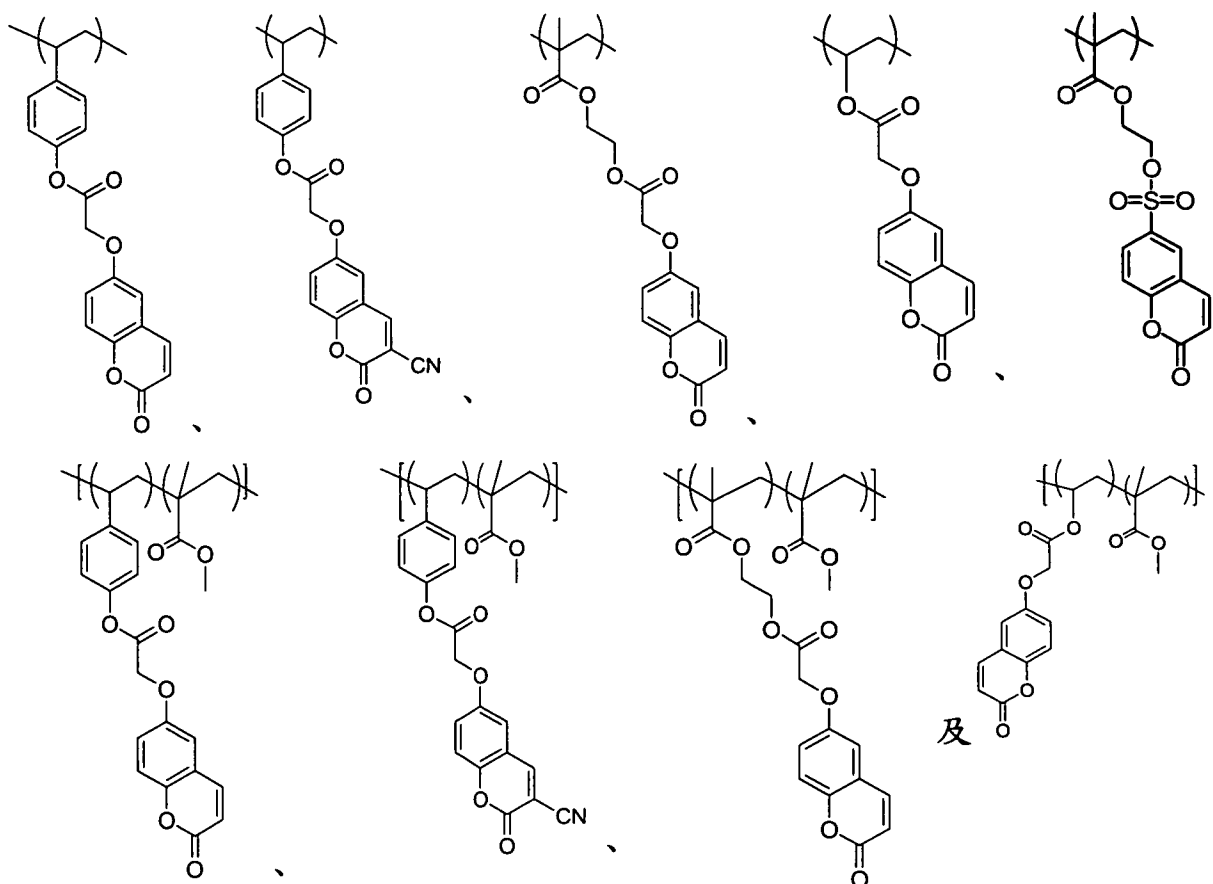
m係1、2、3、4、5或6；

p係介於0至10間之整數；且

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及b係如請求項2中所界定。

9. 如請求項1至5中任一項之裝置，其中該聚合物包含一或

多種具有選自下列之式的重複單元：



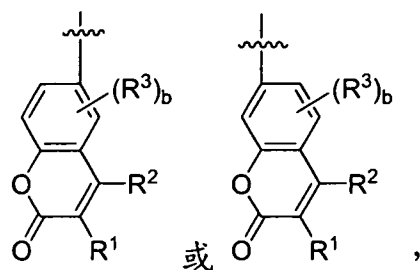
10. 如請求項1至5中任一項之裝置，其中該聚合物之特徵在於一或多個選自以下之特性：介電常數介於約1.1與約5.0之間；玻璃轉變溫度(T_g)介於約100°C與約200°C之間；在選自苯甲醚、二甲苯、環戊酮、環己烷及環己酮之溶劑中的溶解度大於約0.1 mg/mL；最大吸收波長介於約250 nm與約500 nm之間；且分子量介於約10,000 Da與約100,000 Da之間。

11. 如請求項1至5中任一項之裝置，其係經構造成頂部閘極裝置結構且在該介電質層與該半導體層之間包含一夾層。

12. 一種由一或多種乙烯基單體聚合得到之乙烯基聚合物，其中該等乙烯基單體中至少一種係乙烯基酚或其衍生物

且該等乙烯基單體中至少一種係丙烯酸酯；且其中該乙烯基聚合物包含一重複單元，該重複單元具有包含視情況經取代之香豆素部分之側基重複單元，且該香豆素部分為C6處連接之香豆素部分。

13. 如請求項12之乙烯基聚合物，其中該視情況經取代之香豆素部分具有下式：



其中：

R¹及R²獨立地選自 a) H，b) 鹵素，c) -CN，d) -NO₂，e) -OR⁴，f) -N(R⁴)₂，g) -CHO，h) -C(O)R⁴，i) -C(O)OR⁴，j) -C(O)N(R⁴)₂，k) C₁₋₂₀烷基，l) C₂₋₂₀烯基，m) C₂₋₂₀炔基，n) C₁₋₂₀烷氧基，o) C₁₋₂₀烷硫基，p) C₁₋₂₀鹵代烷基，q) -Y-C₃₋₁₄環烷基，r) -Y-C₆₋₁₄芳基，s) -Y-3-14員雜環烷基，及t) -Y-5-14員雜芳基，其中該C₁₋₂₀烷基、該C₂₋₂₀烯基、該C₂₋₂₀炔基、該C₃₋₁₄環烷基、該C₆₋₁₄芳基、該3-14員雜環烷基及該5-14員雜芳基各自視情況經1-5個R⁵基團取代；

R³在每次出現時係獨立地選自 a) 鹵素，b) -CN，c) -NO₂，d) -OR⁴，e) -N(R⁴)₂，f) -CHO，g) -C(O)R⁴，h) -C(O)OR⁴，i) -C(O)N(R⁴)₂，j) C₁₋₂₀烷基，k) C₂₋₂₀烯基，l) C₂₋₂₀炔基，m) C₁₋₂₀烷氧基，n) C₁₋₂₀烷硫基，o) C₁₋₂₀鹵代烷

基，p) -Y-C₃₋₁₄環烷基，q) -Y-C₆₋₁₄芳基，r) -Y-3-14員雜環烷基，及s) -Y-5-14員雜芳基，其中該C₁₋₂₀烷基、該C₂₋₂₀烯基、該C₂₋₂₀炔基、該C₃₋₁₄環烷基、該C₆₋₁₄芳基、該3-14員雜環烷基及該5-14員雜芳基各自視情況經1-5個R⁵基團取代，

其中：

R⁴在每次出現時係獨立地選自a) H，b) C₁₋₂₀烷基，c) C₂₋₂₀烯基，d) C₂₋₂₀炔基，e) C₁₋₂₀烷氧基，f) C₁₋₂₀烷硫基，g) C₁₋₂₀鹵代烷基，h) -Y-C₃₋₁₄環烷基，i) -Y-C₆₋₁₄芳基，j) -Y-3-14員雜環烷基，及k) -Y-5-14員雜芳基，其中該C₁₋₂₀烷基、該C₂₋₂₀烯基、該C₂₋₂₀炔基、該C₃₋₁₄環烷基、該C₆₋₁₄芳基、該3-14員雜環烷基及該5-14員雜芳基各自視情況經1-5個R⁵基團取代；

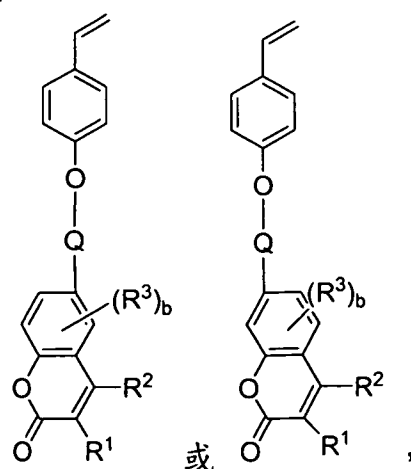
R⁵在每次出現時係獨立地選自a) 鹵素，b) -CN，c) -NO₂，d) -OH，e) -O-C₆₋₁₄芳基，f) -NH₂，g) -NH-C₁₋₁₀烷基，h) -N(C₁₋₁₀烷基)₂，i) -NH-C₆₋₁₄芳基，j) -N(C₁₋₁₀烷基)-C₆₋₁₄芳基，k) -N(C₆₋₁₄芳基)₂，l) -CHO，m) -C(O)-C₁₋₁₀烷基，n) -C(O)-C₆₋₁₄芳基，o) -C(O)OH，p) -C(O)-OC₁₋₁₀烷基，q) -C(O)-OC₆₋₁₄芳基，r) -C(O)NH₂，s) -C(O)NH-C₁₋₁₀烷基，t) -C(O)N(C₁₋₁₀烷基)₂，u) -C(O)NH-C₆₋₁₄芳基，v) -C(O)N(C₁₋₁₀烷基)-C₆₋₁₄芳基，w) -C(O)N(C₆₋₁₄芳基)₂，x) C₁₋₁₀烷基，y) C₂₋₁₀烯基，z) C₂₋₁₀炔基，aa) C₁₋₁₀烷氧基，ab) C₁₋₁₀烷硫

基，ac) C_{1-10} 鹵代烷基，ad) $-Y-C_{3-14}$ 環烷基，ae) $-Y-C_{6-14}$ 芳基，af) $-Y-3-14$ 員雜環烷基，及 ag) $-Y-5-14$ 員雜芳基，其中該 C_{1-10} 烷基、該 C_{2-10} 烯基、該 C_{2-10} 炔基、該 C_{3-14} 環烷基、該 C_{6-14} 芳基、該 3-14 員雜環烷基及該 5-14 員雜芳基各自視情況經 1-5 個獨立地選自以下之取代基取代：鹵素、CN、 C_{1-6} 烷基、 C_{1-6} 鹵代烷基、 C_{1-6} 烷氧基、 $-O-C_{1-6}$ 鹵代烷基、 $-C(O)-C_{1-6}$ 烷基、 $-C(O)-C_{1-6}$ 鹵代烷基及 $-C(O)-O-C_{1-6}$ 烷基；且

Y 在每次出現時為二價 C_{1-6} 烷基、二價 C_{2-6} 烯基、二價 C_{2-6} 炔基或共價鍵；且

b 係 0、1、2 或 3。

14. 如請求項 13 之乙烯基聚合物，其中該等乙烯基單體中至少一種具有下式：



其中：

Q 係 $-(L'')_p-L'''-$ ；

其中：

L'' 在每次出現時係獨立地選自 $-Y''-$ 、 $-(Y'')_m-O-$ 、 $-Y''-Si(R^4)_2-$ 、 $-O-Si(R^4)_2-$ 及共價鍵；

L'''連接至該香豆素部分且選自 -C(O)-、-C(O)-O-、-O-C(O)-、-C(O)-Y'''-O-、-O-Y'''-C(O)-、-C(O)-Y'''-NR⁴-、-NR⁴-Y'''-C(O)-、-O-S(O)_k-、-O-Y'''-S(O)_k-及共價鍵；

Y''在每次出現時係選自二價 C₁₋₆烷基、二價 C₂₋₆烯基及二價 C₆₋₁₄芳基，其中該 C₁₋₆烷基、該 C₂₋₆烯基及該 C₆₋₁₄芳基各自視情況經 1-5 個 R⁵基團取代；

Y'''選自二價 C₁₋₆烷基、二價 C₂₋₆烯基及二價 C₆₋₁₄芳基，其中該 C₁₋₆烷基、該 C₂₋₆烯基及該 C₆₋₁₄芳基各自視情況經 1-5 個 R⁵基團取代；

k 係 0、1 或 2；

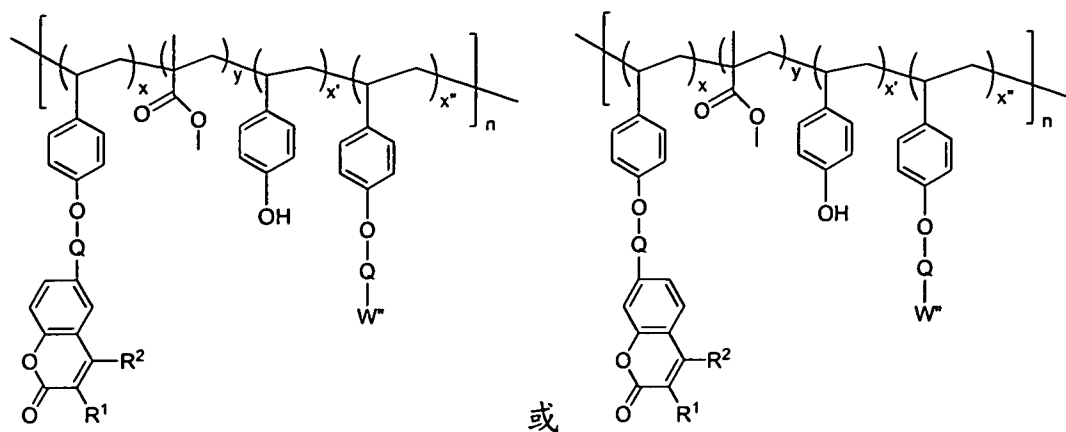
m 係 1、2、3、4、5 或 6；

p 係介於 0 至 10 間之整數；且

R¹、R²、R³及 b 係如請求項 13 中所界定。

15. 如請求項 12 或 13 之乙烯基聚合物，其中該視情況經取代之香豆素部分係在該一或多種乙烯基單體聚合之後引入。

16. 如請求項 12 至 14 中任一項之乙烯基聚合物，其具有下式：



其中：

Q係 $-(L'')_p-L'''-$ ；

其中：

L'' 在每次出現時係獨立地選自 $-Y''-$ 、 $-(Y'')_m-O-$ 、 $-Y''-$ 、 $Si(R^4)_2-$ 、 $-O-Si(R^4)_2-$ 及共價鍵；

L''' 連接至該香豆素部分且選自 $-C(O)-$ 、 $-C(O)-O-$ 、 $-O-C(O)-$ 、 $-C(O)-Y'''-O-$ 、 $-O-Y'''-C(O)-$ 、 $-C(O)-Y'''-NR^4-$ 、 $-NR^4-Y'''-C(O)-$ 、 $-O-S(O)_k-$ 、 $-O-Y'''-S(O)_k-$ 及共價鍵；

Y'' 在每次出現時係選自二價 C_{1-6} 烷基、二價 C_{2-6} 烯基及二價 C_{6-14} 芳基，其中該 C_{1-6} 烷基、該 C_{2-6} 烯基及該 C_{6-14} 芳基各自視情況經1-5個 R^5 基團取代；

Y''' 選自二價 C_{1-6} 烷基、二價 C_{2-6} 烯基及二價 C_{6-14} 芳基，其中該 C_{1-6} 烷基、該 C_{2-6} 烯基及該 C_{6-14} 芳基各自視情況經1-5個 R^5 基團取代；

k 係0、1或2；

m 係1、2、3、4、5或6；且

p 係介於0至10間之整數；

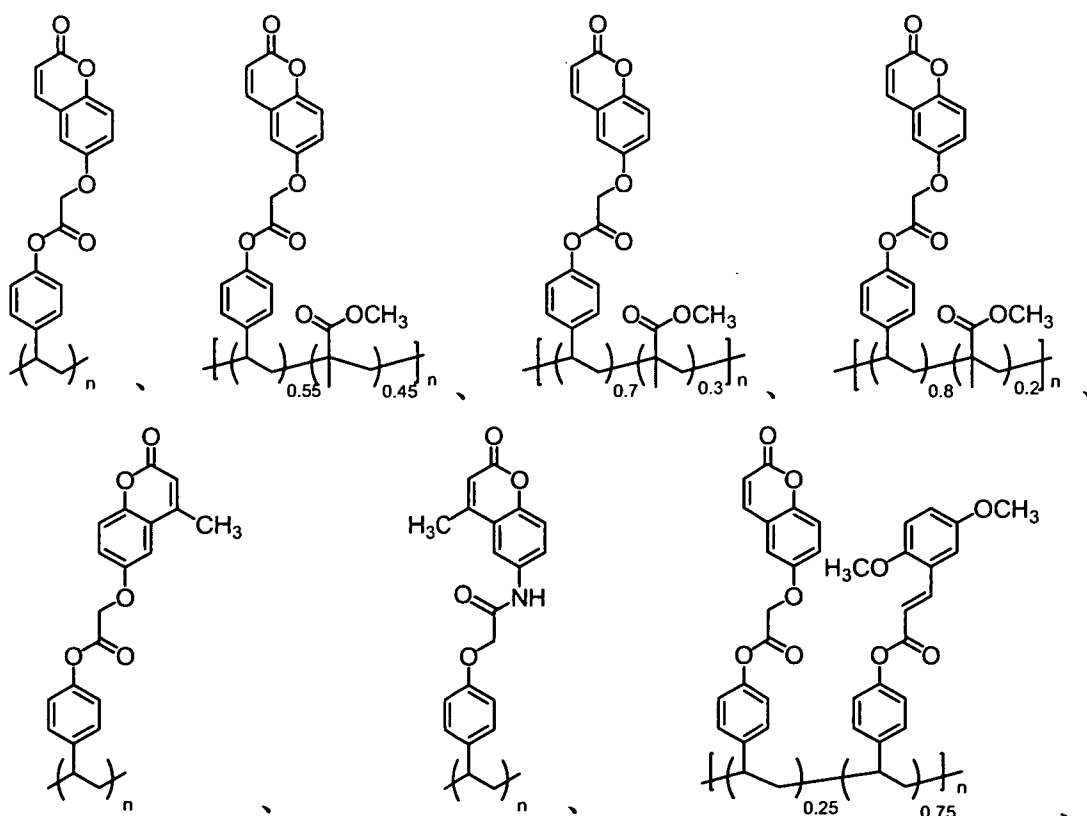
W"係選自 a) H, b) 鹵素, c) C₁₋₂₀烷基, d) C₂₋₂₀烯基, e) C₁₋₂₀鹵代烷基, f) C₃₋₁₄環烷基, g) C₆₋₁₄芳基, h) 3-14員環烷基, 及 i) 5-14員雜芳基, 其中該 C₁₋₂₀烷基、該 C₂₋₂₀烯基、該 C₁₋₂₀鹵代烷基、該 C₃₋₁₄環烷基、該 C₆₋₁₄芳基、該 3-14員雜環烷基及該 5-14員雜芳基各自視情況經 1 個至 5 個獨立地選自以下之取代基取代: 鹵素、-CN、側氧基、C₁₋₆烷基、C₁₋₆鹵代烷基、C₁₋₆烷氧基、-C(O)-C₁₋₆烷基、-C(O)-C₁₋₆鹵代烷基及 -C(O)-O-C₁₋₆烷基;

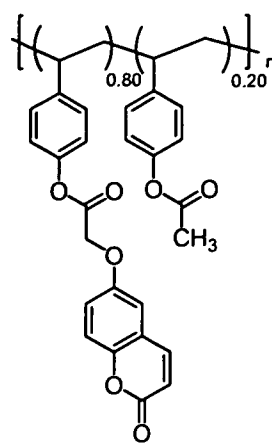
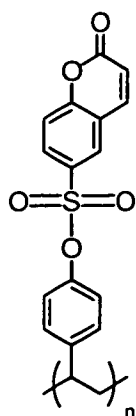
x、x'、x"及 y 獨立地為實數, 其中 $0 < x \leq 1$, $0 \leq x' < 1$, $0 \leq x'' < 1$, $0 < y < 1$, 且 $x + x' + x'' + y = 1$;

n 係介於 10 至 1,000 間之整數; 且

R¹、R²、R⁴及 R⁵係如請求項 13 中所界定。

17. 如請求項 12 之乙烯基聚合物, 其選自:





及

;

其中 n 係介於 10 至 1,000 間之整數。

18. 如請求項 12 至 14 中任一項之乙烯基聚合物，其中該聚合物之特徵在於一或多個選自以下之特性：介電常數介於 1.1 與 5.0 之間；玻璃轉變溫度 (T_g) 介於約 100°C 與約 200°C 之間；在選自苯甲醚、二甲苯、環戊酮、環己烷及環己酮之溶劑中的溶解度大於約 0.1 mg/mL ；最大吸收波長介於約 250 nm 與約 450 nm 之間；且分子量介於約 $10,000 \text{ Da}$ 與約 $100,000 \text{ Da}$ 之間。
19. 一種如請求項 12 至 18 中任一項之乙烯基聚合物的用途，其係用於製備電子裝置中之介電質層。
20. 一種製備介電質材料之方法，該方法包含：製備一包含如請求項 12 至 18 中任一項之乙烯基聚合物的溶液；將該溶液沈積至基板上以提供塗層；及使該塗層暴露於輻射以誘導交聯並產生一交聯介電質材料。
21. 一種藉由如請求項 20 之方法製備之介電質材料，其特徵在於在 2 MV/cm 下洩漏電流密度小於或約為 $1 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ 。

八、圖式：

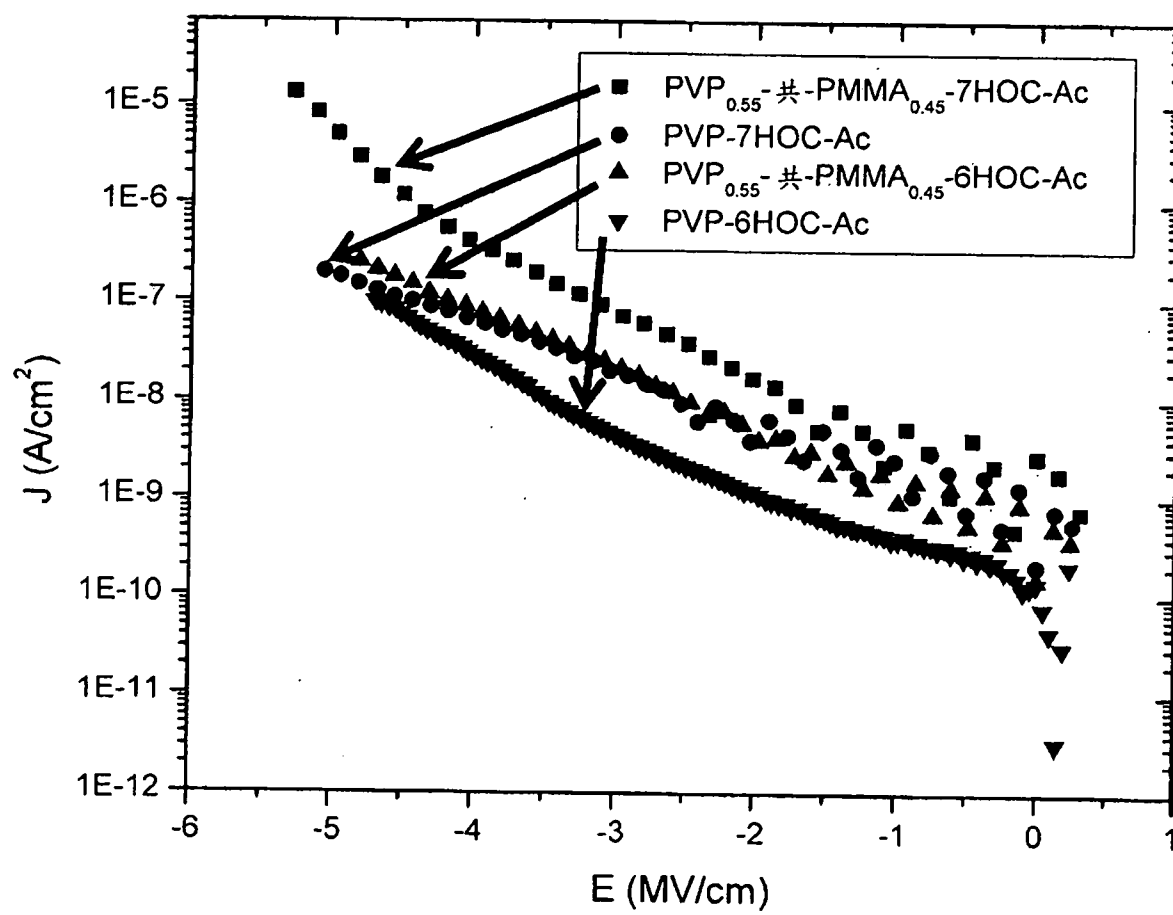


圖 1

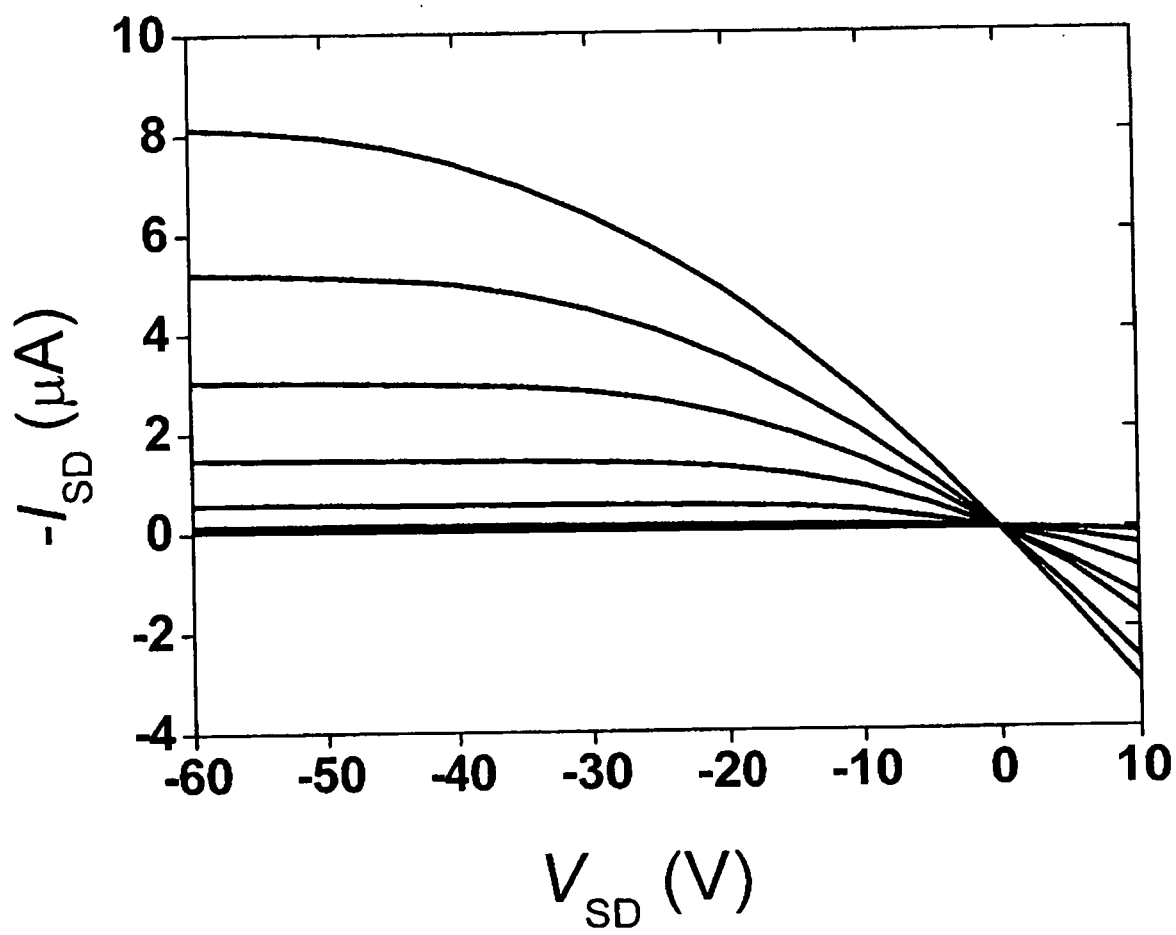


圖 2

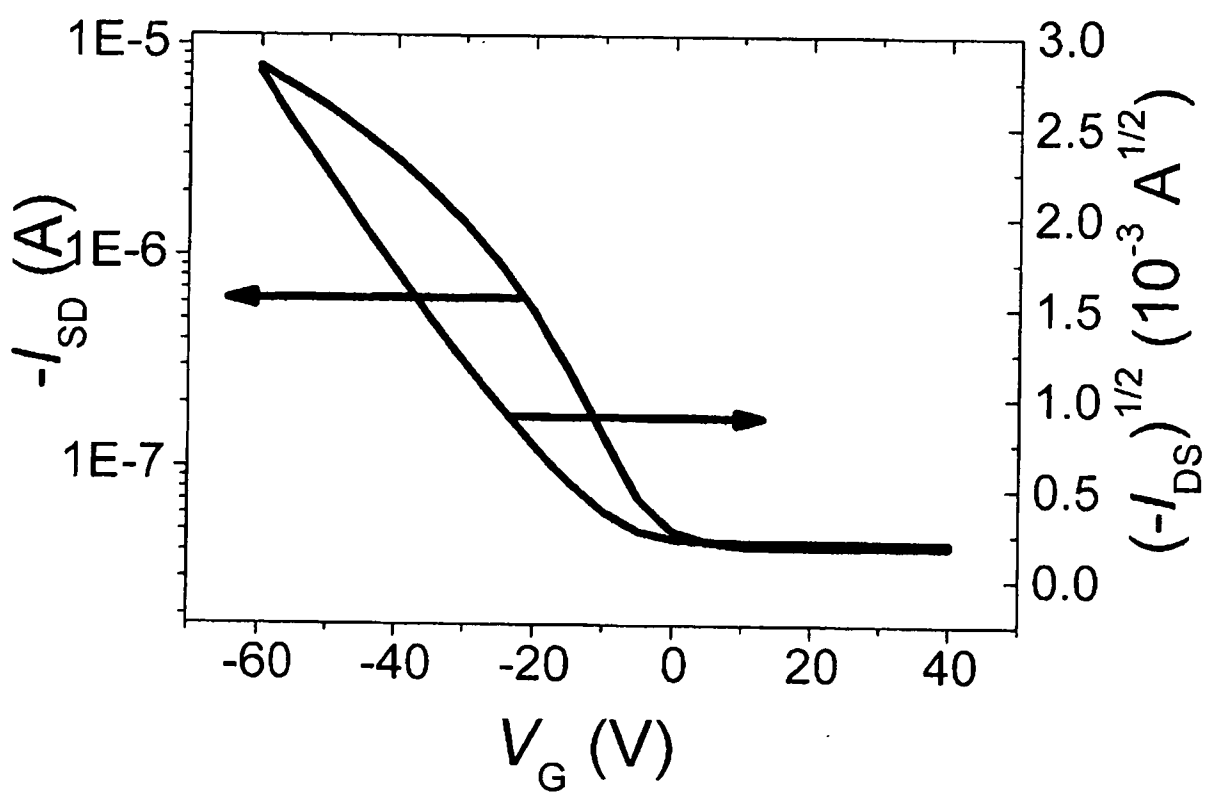


圖 3

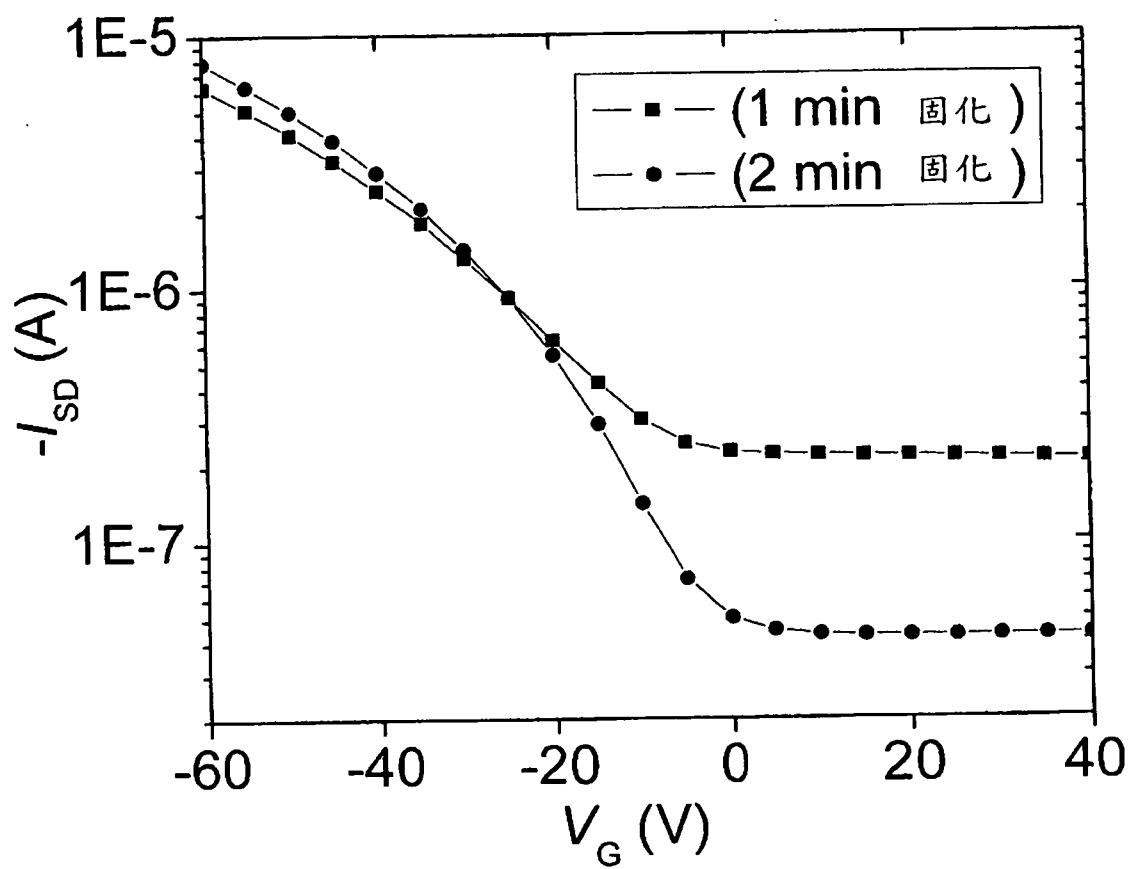


圖 4

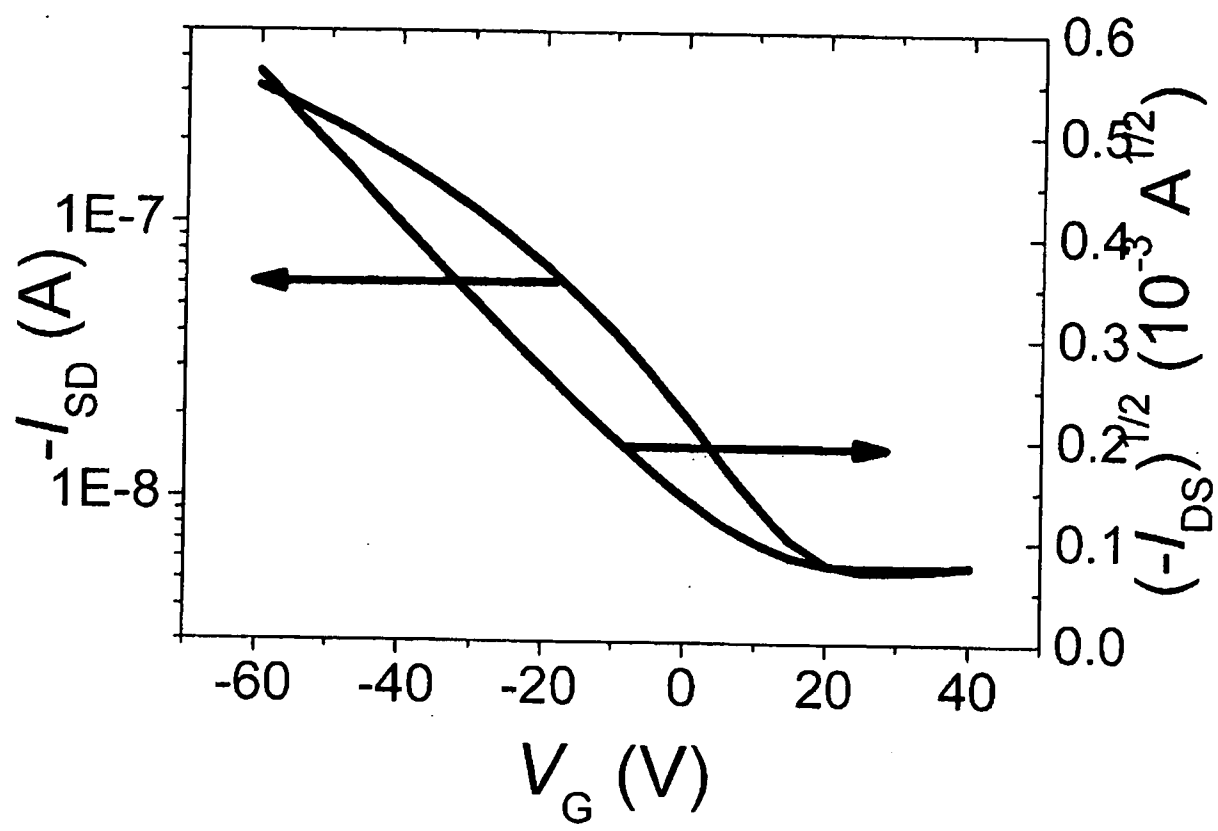


圖 5

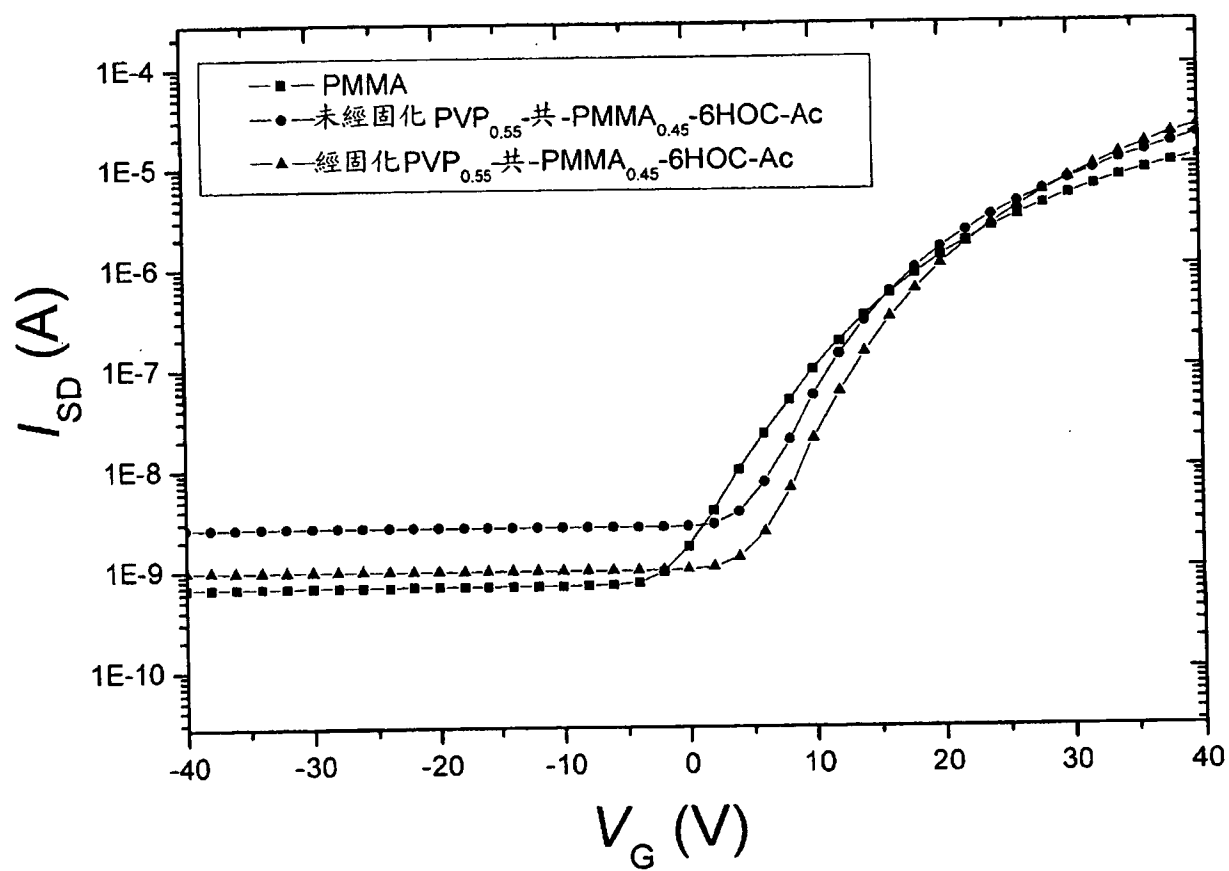


圖 6

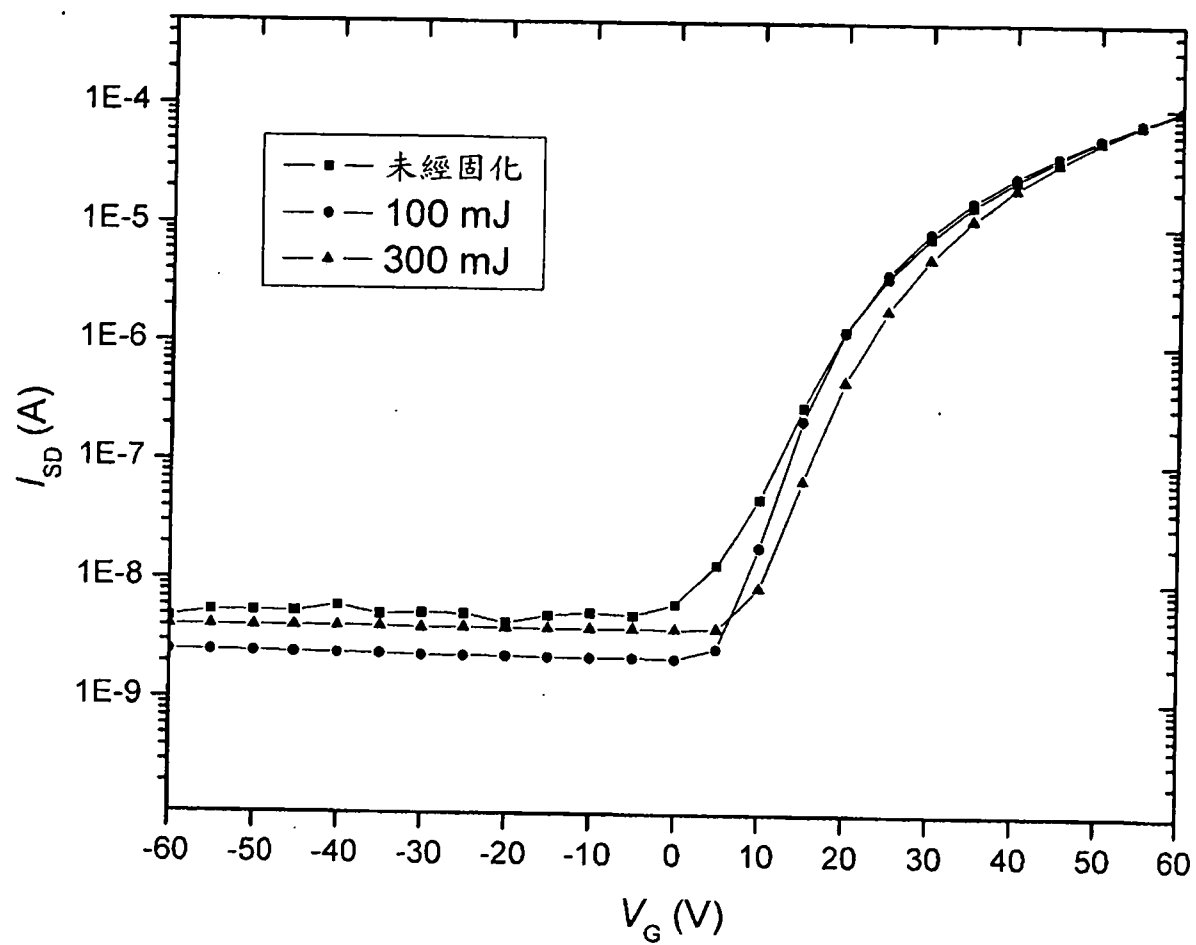


圖 7

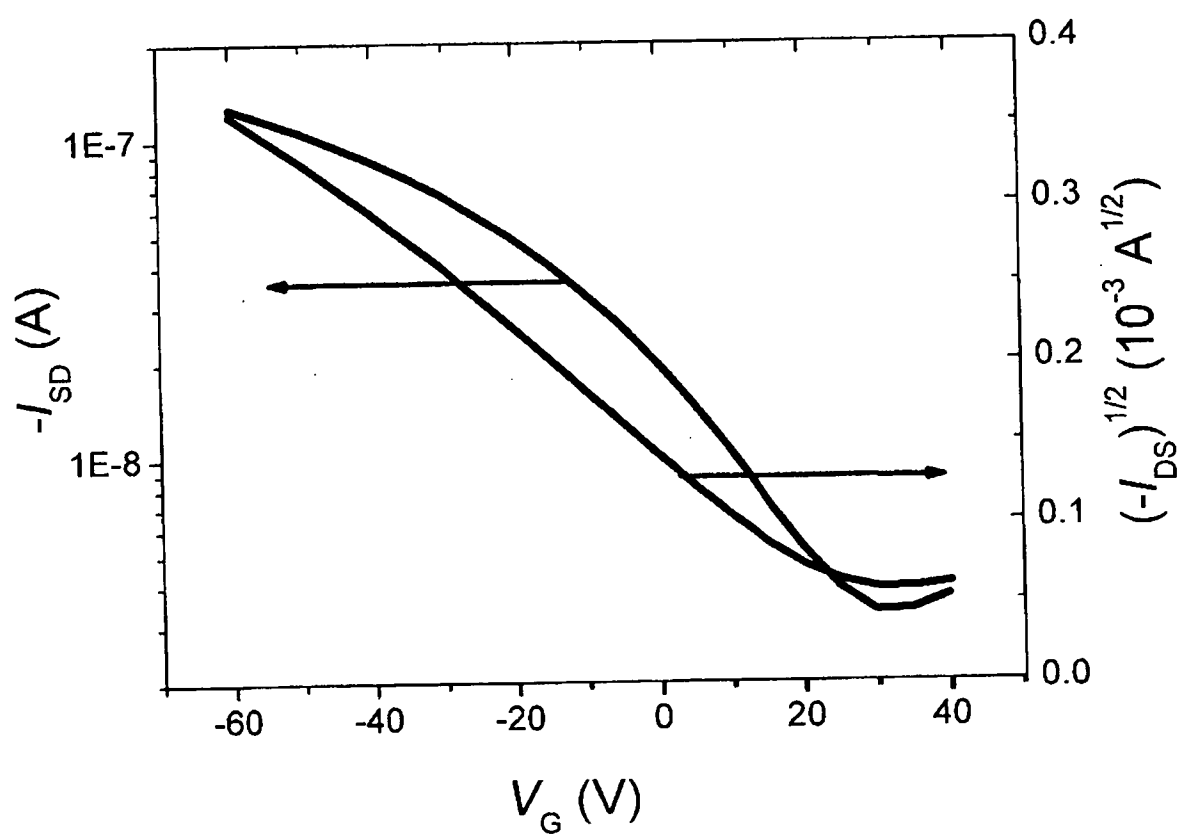


圖 8

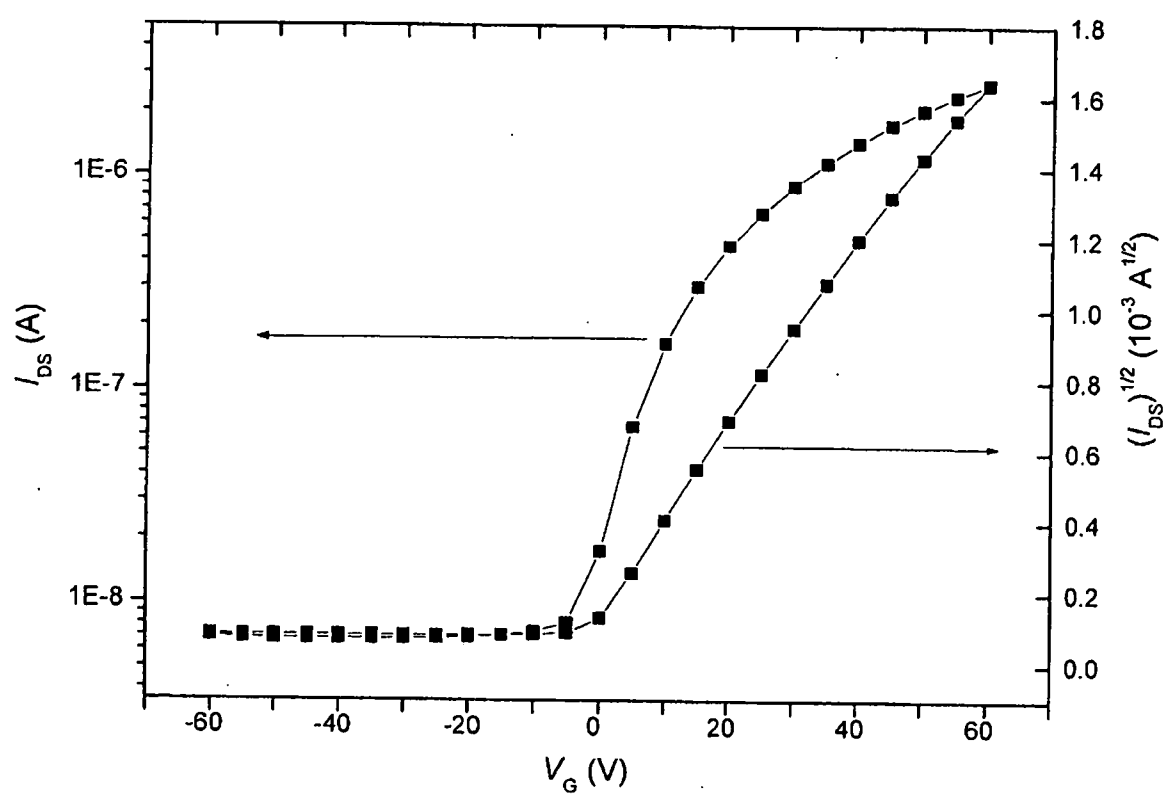


圖 9

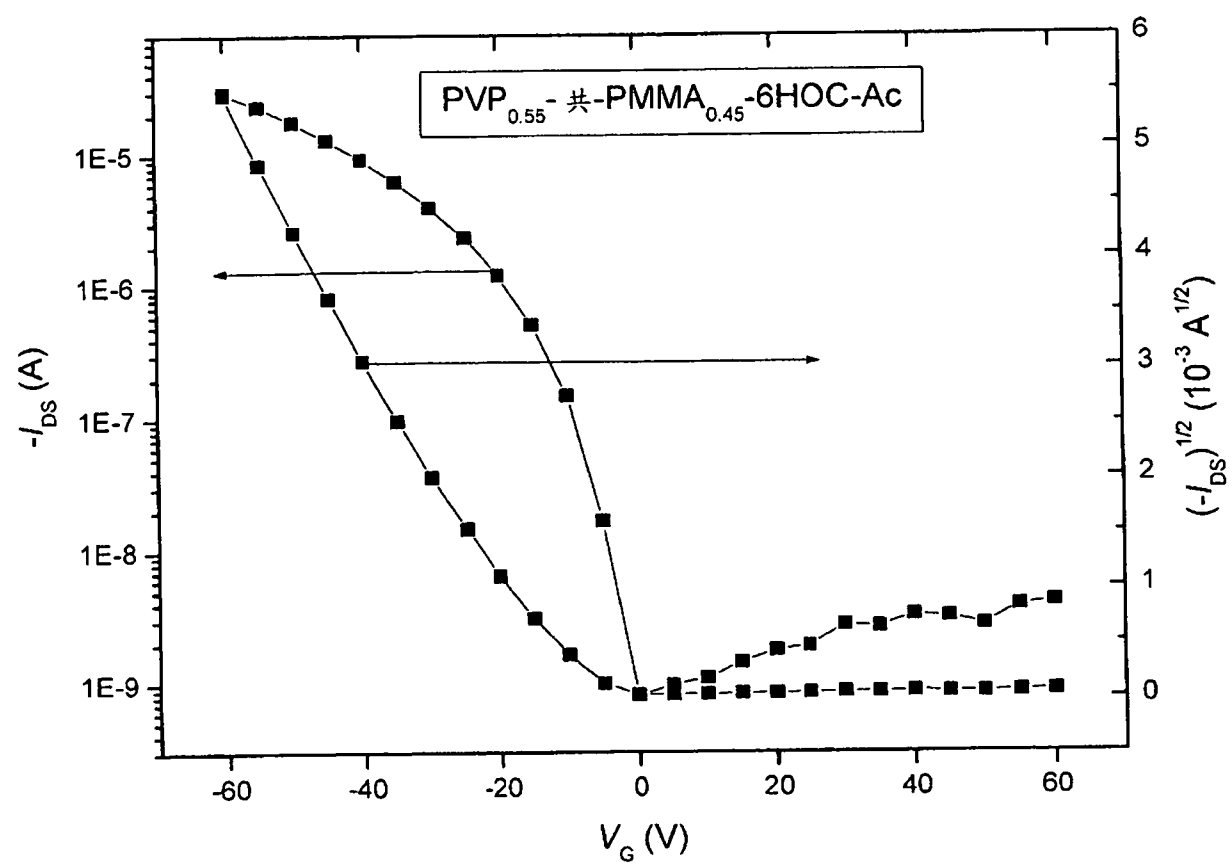


圖 10

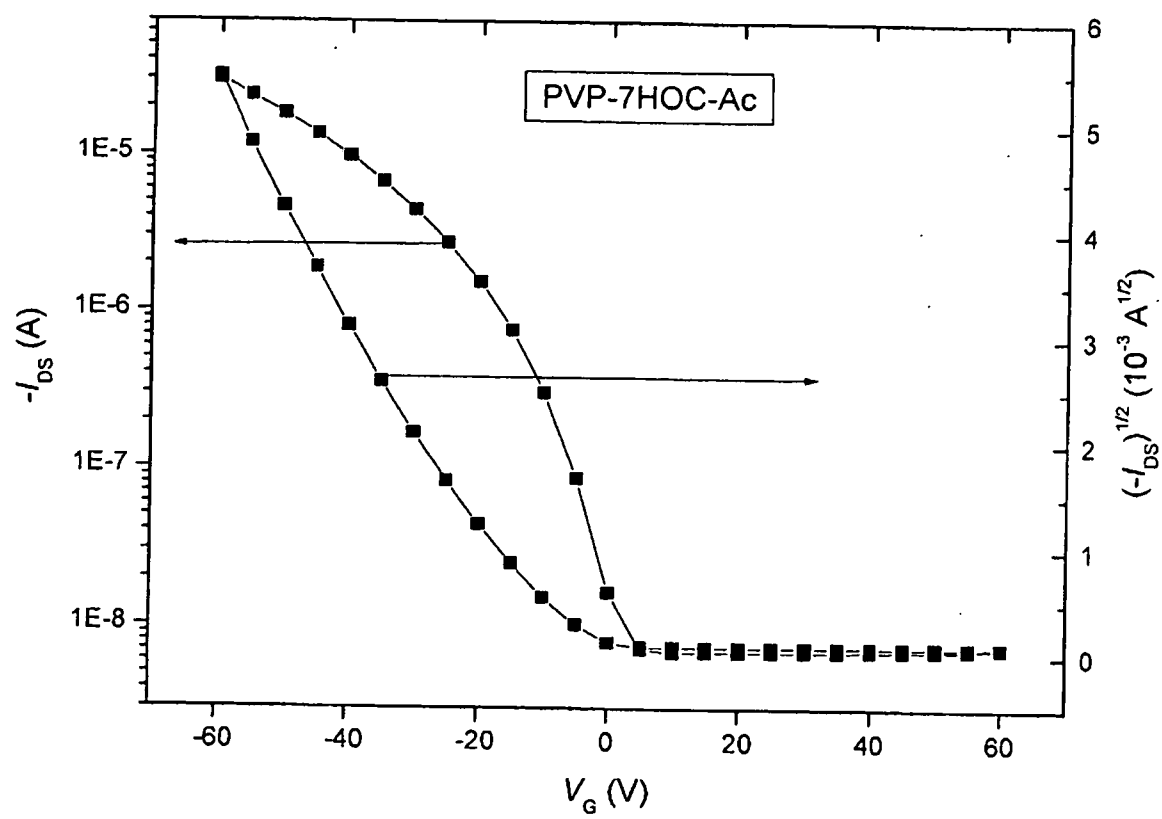


圖 11

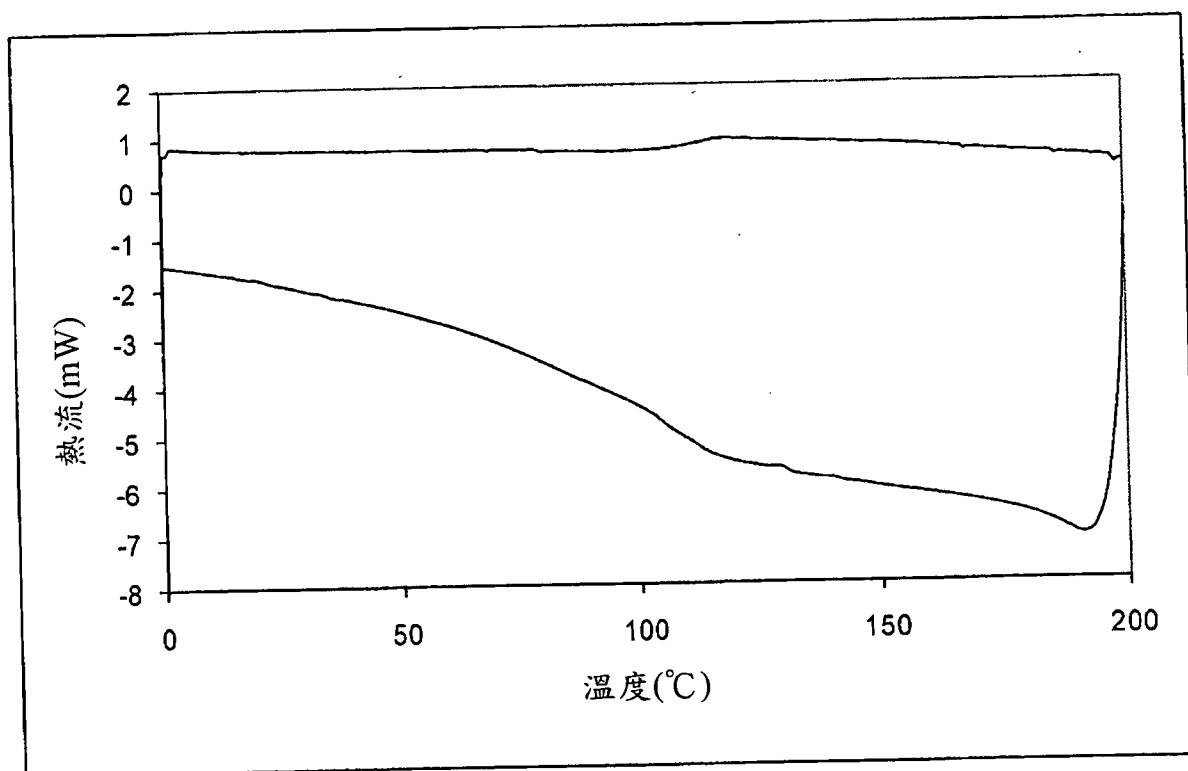


圖 12

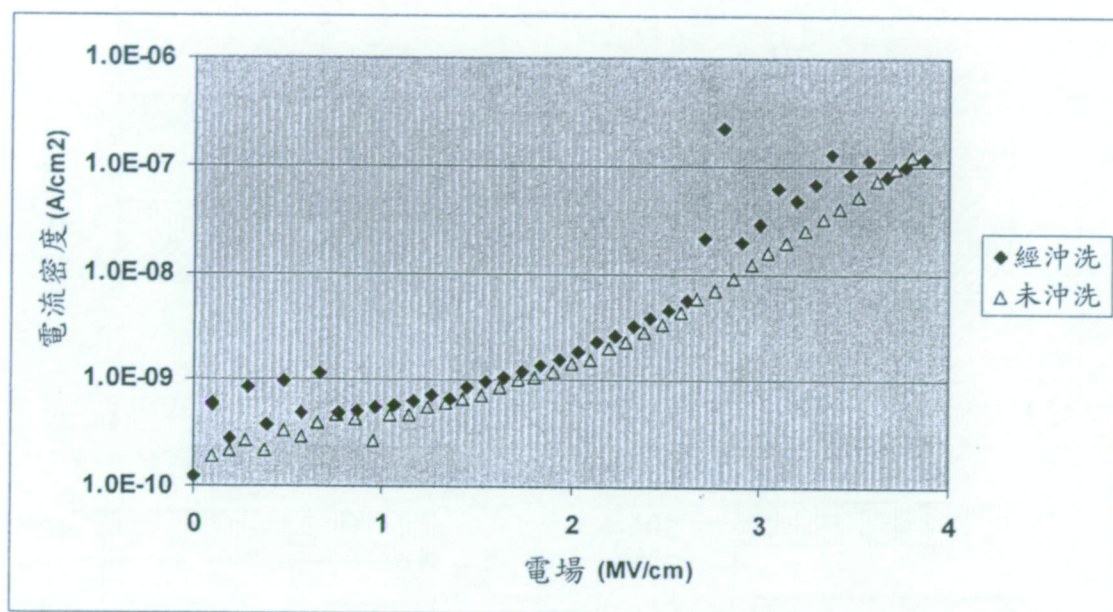


圖 13

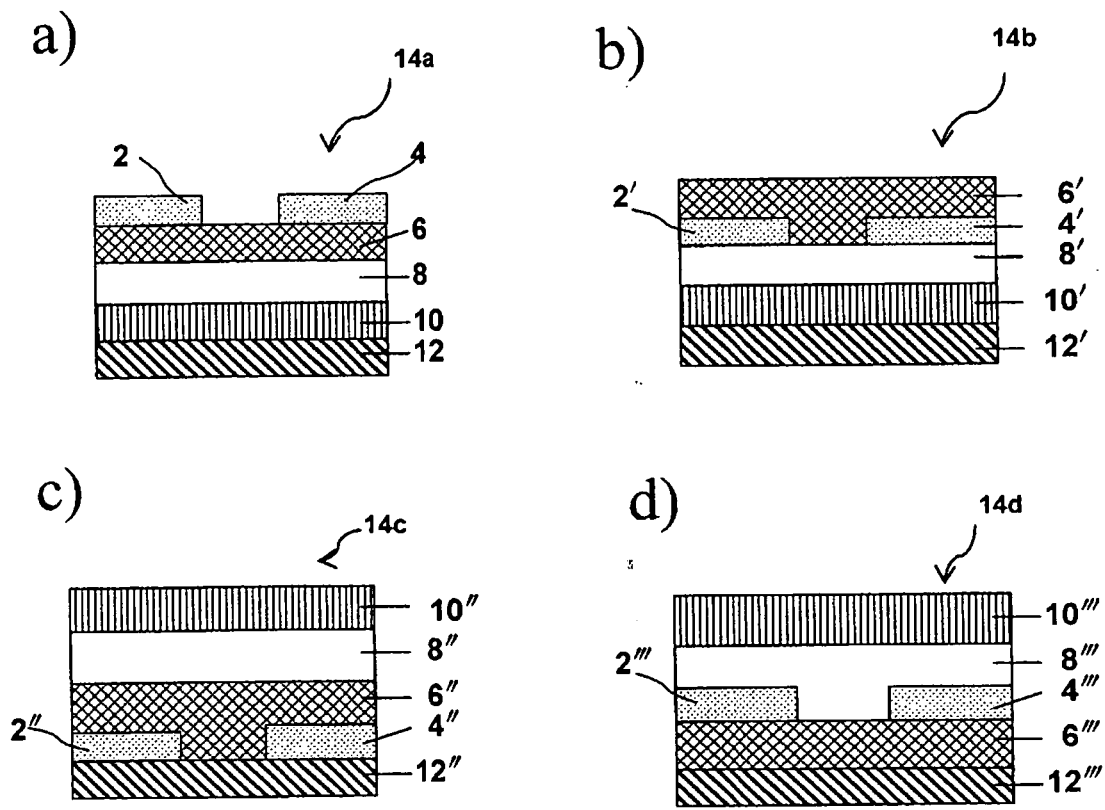


圖 14