



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101310368 B

(45) 授权公告日 2011.08.31

(21) 申请号 200680043065.8

H01L 21/8242(2006.01)

(22) 申请日 2006.11.14

H01L 27/108(2006.01)

H01L 29/786(2006.01)

(30) 优先权数据

11/282,923 2005.11.18 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008.05.16

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2006/044055 2006.11.14

(87) PCT申请的公布数据

W02007/061669 EN 2007.05.31

(73) 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 马克·E·纳皮耶腊拉

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

代理人 郁春艳 郭国清

(56) 对比文件

US 6924971 B2, 2005.08.02, 全文.

US 6432526 B1, 2002.08.13, 说明书第2栏
第38行至第8栏第52行.

J. Y. Lee, et al. Electrophoretic
response of poly(methyl methacrylate)
coated TiO₂ nanoparticles. Synthetic
Metals 153. 2005, 153221-224.

Ashok Maliakal et al.. Inorganic
Oxide Core, Polymer Shell Nanocomposite
as a High K Gate Dielectric for Flexible
Electronics Applications. J. AM. CHEM. SOC. 127
42. 2005, 127(42), 14655-14662.

审查员 田书凤

(51) Int. Cl.

H01L 21/31(2006.01)

权利要求书 4 页 说明书 9 页

(54) 发明名称

电子器件、可印刷分散体及制备含电介质电
子器件的方法

化时,所述有机官能团可与可固化组合物反应形
成共价键。

(57) 摘要

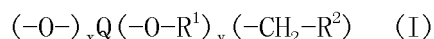
简而言之,本发明提供一种电子器件,通常为
晶体管或电容器,所述电子器件包括至少一个导
电电极和邻近所述电极的电介质层;其中所述电
介质层包含聚合物基质以及分散在所述聚合物基
质中的金属氧化物颗粒;其中所述金属氧化物颗
粒具有与它们的表面共价键合的有机官能团,并
且其中所述有机官能团未与所述聚合物基质共价
键合。在另一方面,本发明提供一种可印刷分散
体,通常为可喷涂印刷的分散体,其包括:a) 可固
化组合物和 b) 金属氧化物颗粒;其中所述金属氧
化物颗粒具有与它们的表面共价键合的有机官能
团,并且其中所述有机官能团与可固化组合物的
任何部分均不共价键合。在一个实施例中,所述有
机官能团不与可固化组合物的任何部分反应形成
共价键。在一个实施例中,在所述可固化组合物固

1. 一种电子器件,其包括至少一个导电电极和邻近所述电极的电介质层;其中所述电介质层包含聚合物基质以及分散在所述聚合物基质中的金属氧化物颗粒;其中所述金属氧化物颗粒具有与它们的表面共价键合的有机官能团,并且其中所述有机官能团未与所述聚合物基质共价键合。

2. 根据权利要求1所述的电子器件,其中用于形成所述金属氧化物颗粒的金属选自自由下列物质组成的组:Ti、Y、Zr和Hf。

3. 根据权利要求1所述的电子器件,其中用于形成所述金属氧化物颗粒的金属包括Ti。

4. 根据权利要求1所述的电子器件,其中所述有机官能团的分子量是1000或以下,并且符合以下化学式:



其中Q为Si或P=O;

其中每个 R^1 均独立地选自自由下列物质组成的组:氢、烷基和取代的烷基;

其中每个 R^2 均独立地选自自由下列物质组成的组:氢、烷基、取代的烷基、烷氧基、取代的烷氧基;

其中当Q为Si时,x为1至3,y为0至2,和 $x+y=3$;

其中当Q为P=O时,x为1至2,y为0至1,和 $x+y=2$;并且

其中开氧键与所述金属氧化物颗粒的表面共价键合。

5. 根据权利要求4所述的电子器件,其中Q为Si。

6. 根据权利要求5所述的电子器件,其中:

每个 R^1 均独立地选自自由下列物质组成的组:甲基和乙基;并且 R^2 为 $-CH_2-(O-CH_2-CH_2-)_z-OCH_3$,其中z为1至19。

7. 根据权利要求4所述的电子器件,其中Q为P=O。

8. 根据权利要求1所述的电子器件,其中所述聚合物基质为选自自由下列物质组成的组的聚合物的基质:丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、环氧树脂、苯乙烯、氟聚合物、乙烯醇和乙酸酯。

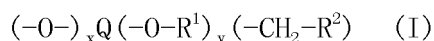
9. 根据权利要求1所述的电子器件,其中所述聚合物基质是交联的。

10. 根据权利要求1所述的电子器件,其中所述电子器件为晶体管。

11. 根据权利要求1所述的电子器件,其中所述电子器件为电容器。

12. 一种电子器件,其包括至少一个导电电极和邻近所述电极的电介质层;其中所述电介质层包含聚合物基质以及分散在所述聚合物基质中的 SiO_2 颗粒;其中所述 SiO_2 颗粒具有与它们的表面共价键合的有机官能团,并且其中所述有机官能团未与所述聚合物基质共价键合。

13. 根据权利要求12所述的电子器件,其中所述有机官能团的分子量是1000或以下,并且符合以下化学式:



其中Q为Si或P=O;

其中每个 R^1 均独立地选自自由下列物质组成的组:氢、烷基和取代的烷基;

其中每个 R^2 均独立地选自自由下列物质组成的组:氢、烷基、取代的烷基、烷氧基、取代的烷氧基;

其中当 Q 为 Si 时, x 为 1 至 3, y 为 0 至 2, 和 $x+y = 3$;

其中当 Q 为 $P = O$ 时, x 为 1 至 2, y 为 0 至 1, 和 $x+y = 2$;并且

其中开氧键与所述 SiO_2 颗粒的表面共价键合。

14. 根据权利要求 13 所述的电子器件, 其中 Q 为 Si。

15. 根据权利要求 14 所述的电子器件, 其中:

每个 R^1 均独立地选自由下列物质组成的组: 甲基和乙基; 并且 R^2 为 $-CH_2-(O-CH_2-CH_2-)_z-OCH_3$, 其中 z 为 1 至 19。

16. 根据权利要求 13 所述的电子器件, 其中 Q 为 $P = O$ 。

17. 根据权利要求 12 所述的电子器件, 其中所述聚合物基质为选自由下列物质组成的组的聚合物的基质: 丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、环氧树脂、苯乙烯、氟聚合物、乙烯醇和乙酸酯。

18. 根据权利要求 12 的电子器件, 其中所述聚合物基质是交联的。

19. 根据权利要求 12 所述的电子器件, 其中所述电子器件为晶体管。

20. 根据权利要求 12 所述的电子器件, 其中所述电子器件为电容器。

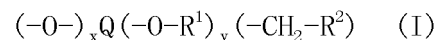
21. 一种可印刷分散体, 包括:

a) 可固化组合物;

b) 金属氧化物颗粒;

其中所述金属氧化物颗粒具有与它们的表面共价键合的有机官能团, 并且其中所述有机官能团与所述可固化组合物的任何部分均不共价键合,

其中所述有机官能团的分子量是 1000 或以下, 并且符合以下化学式:



其中 Q 为 Si 或 $P = O$;

其中每个 R^1 均独立地选自由下列物质组成的组: 氢、烷基和取代的烷基;

其中每个 R^2 均独立地选自由下列物质组成的组: 氢、烷基、取代的烷基、烷氧基、取代的烷氧基;

其中当 Q 为 Si 时, x 为 1 至 3, y 为 0 至 2, 和 $x+y = 3$;

其中当 Q 为 $P = O$ 时, x 为 1 至 2, y 为 0 至 1, 和 $x+y = 2$;并且

其中开氧键与所述金属氧化物颗粒的表面共价键合。

22. 根据权利要求 21 所述的可印刷分散体, 所述分散体为可喷涂印刷的分散体。

23. 根据权利要求 21 所述的可印刷分散体, 其中所述有机官能团与所述可固化组合物的任何部分均不共价键合, 并且不与所述可固化组合物的任何部分反应形成共价键。

24. 根据权利要求 21 所述的可印刷分散体, 其中所述有机官能团与所述可固化组合物的任何部分均不共价键合, 但是在所述可固化组合物固化时能够与所述可固化组合物反应, 形成共价键。

25. 根据权利要求 22 所述的可印刷分散体, 其中用于形成所述金属氧化物颗粒的金属选自由下列物质组成的组: Ti、Y、Zr 和 Hf。

26. 根据权利要求 22 所述的可印刷分散体, 其中用于形成所述金属氧化物颗粒的金属包括 Ti。

27. 根据权利要求 21 所述的可印刷分散体, 其中 Q 为 Si。

28. 根据权利要求 27 所述的可印刷分散体,其中:每个 R^1 均独立地选自由下列物质组成的组:甲基和乙基;并且 R^2 为 $-\text{CH}_2-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_z-\text{OCH}_3$,其中 z 为 1 至 19。

29. 根据权利要求 21 所述的可印刷分散体,其中 Q 为 $P = \text{O}$ 。

30. 根据权利要求 22 所述的可印刷分散体,其中所述可固化组合物包括选自由下列物质组成的组的聚合物:丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、环氧树脂、苯乙烯、氟聚合物、乙烯醇和乙酸酯。

31. 根据权利要求 22 所述的可印刷分散体,其中所述可固化组合物包括选自由下列物质组成的组的聚合物单体:丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、环氧树脂、苯乙烯、乙烯醇和乙酸酯。

32. 根据权利要求 22 所述的可印刷分散体,其中所述可固化组合物包括交联剂。

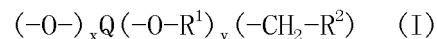
33. 一种可印刷分散体,包括:

a) 可固化组合物;

b) SiO_2 颗粒;

其中所述 SiO_2 颗粒具有与它们的表面共价键合的有机官能团,并且其中所述有机官能团与所述可固化组合物的任何部分均不共价键合,

其中所述有机官能团的分子量是 1000 或以下,并且符合以下化学式:



其中 Q 为 Si 或 $P = \text{O}$;

其中每个 R^1 均独立地选自由下列物质组成的组:氢、烷基和取代的烷基;

其中每个 R^2 均独立地选自由下列物质组成的组:氢、烷基、取代的烷基、烷氧基、取代的烷氧基;

其中当 Q 为 Si 时, x 为 1 至 3, y 为 0 至 2, 和 $x+y = 3$;

其中当 Q 为 $P = \text{O}$ 时, x 为 1 至 2, y 为 0 至 1, 和 $x+y = 2$;并且

其中开氧键与所述 SiO_2 颗粒的表面共价键合。

34. 根据权利要求 33 所述的可印刷分散体,所述分散体为可喷涂印刷的分散体。

35. 根据权利要求 33 所述的可印刷分散体,其中所述有机官能团与所述可固化组合物的任何部分均不共价键合,并且不与所述可固化组合物的任何部分反应形成共价键。

36. 根据权利要求 33 所述的可印刷分散体,其中所述有机官能团与所述可固化组合物的任何部分均不共价键合,但是在所述可固化组合物固化时能够与所述可固化组合物反应,形成共价键。

37. 根据权利要求 33 所述的可印刷分散体,其中 Q 为 Si 。

38. 根据权利要求 33 所述的可印刷分散体,其中:

每个 R^1 均独立地选自由下列物质组成的组:甲基和乙基;并且 R^2 为 $-\text{CH}_2-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_z-\text{OCH}_3$,其中 z 为 1 至 19。

39. 根据权利要求 33 所述的可印刷分散体,其中 Q 为 $P = \text{O}$ 。

40. 根据权利要求 34 所述的可印刷分散体,其中所述可固化组合物包括选自由下列物质组成的组的聚合物:丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、环氧树脂、苯乙烯、氟聚合物、乙烯醇和乙酸酯。

41. 根据权利要求 34 所述的可印刷分散体,其中所述可固化组合物包括选自由下列物质组成的组的聚合物单体:丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、环氧树脂、苯乙烯、乙烯醇和乙酸酯。

42. 根据权利要求 34 所述的可印刷分散体,其中所述可固化组合物包括交联剂。

43. 一种制备包含电介质的电子器件的方法,其中,所述电介质由喷墨印刷根据权利要求 34 所述的可喷涂印刷的分散体得到。

44. 一种制备包含电介质的电子器件的方法,其中,所述电介质由喷墨印刷根据权利要求 26 所述的可喷涂印刷的分散体得到。

45. 一种制备包含电介质的电子器件的方法,其中,所述电介质由喷墨印刷根据权利要求 42 所述的可喷涂印刷的分散体得到。

电子器件、可印刷分散体及制备含电介质电子器件的方法

技术领域

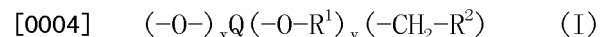
[0001] 本发明涉及诸如薄膜晶体管和电容器之类的薄膜电子器件及其制造方法，具体地讲通过喷墨印刷的方法。

背景技术

[0002] 据称，US 2005/0095448 A1 公开了利用芯-壳颗粒形成电介质层。

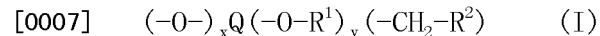
发明内容

[0003] 简而言之，本发明提供了一种电子器件，通常为晶体管或电容器，所述电子器件包括至少一个导电电极和邻近所述电极的电介质层；其中所述电介质层包含聚合物基质以及分散在所述聚合物基质中的金属氧化物颗粒；其中所述金属氧化物颗粒具有与它们的表面共价键合的有机官能团，并且其中所述有机官能团未与所述聚合物基质共价键合。所述金属氧化物颗粒通常包括选自由下列物质组成的组的金属：Ti、Y、Zr、Hf 和 Si，并且最典型的是 Ti。通常，所述有机官能团的分子量是 1000 或更低，并且符合以下化学式：



[0005] 其中 Q 为 Si 或 P = O；其中每个 R^1 均独立地选自由下列物质组成的组：氢、烷基、和取代的烷基；其中每个 R^2 均独立地选自由下列物质组成的组：氢、烷基、取代的烷基、烷氧基、取代的烷氧基；其中当 Q 为 Si 时，x 为 1 至 3，y 为 0 至 2，并且 $x+y = 3$ ；其中当 Q 为 P = O 时，x 为 1 至 2，y 为 0 至 1，并且 $x+y = 2$ ；并且其中开氧价 (open oxygen valences) 与金属氧化物颗粒的表面共价键合。通常，所述聚合物的基质为选自由下列物质组成的组的聚合物的基质：丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、环氧树脂、苯乙烯、氟聚合物、乙烯醇和乙酸酯。所述聚合物的基质可以是交联的。

[0006] 在另一方面，本发明提供可印刷分散体，通常为可喷涂印刷的分散体，其包括：a) 可固化组合物和 b) 金属氧化物颗粒；其中所述金属氧化物颗粒具有与它们的表面共价键合的有机官能团，并且其中所述有机官能团与可固化组合物的任何部分均不共价键合。在一个实施例中，所述有机官能团不与可固化组合物的任何部分反应，不会形成共价键。在一个实施例中，在所述可固化组合物固化时，所述有机官能团可与可固化组合物反应，形成共价键。所述金属氧化物颗粒通常包括选自由下列金属组成的组：Ti、Y、Zr、Hf 和 Si，并且最典型的为 Ti。通常，所述有机官能团的分子量是 1000 或更低，并且符合以下化学式：



[0008] 其中 Q 为 Si 或 P = O；其中每个 R^1 均独立地选自由下列物质组成的组：氢、烷基、和取代的烷基；其中每个 R^2 均独立地选自由下列物质组成的组：氢、烷基、取代的烷基、烷氧基、取代的烷氧基；其中当 Q 为 Si 时，x 为 1 至 3，y 为 0 至 2，和 $x+y = 3$ ；其中当 Q 为 P = O 时，x 为 1 至 2，y 为 0 至 1，和 $x+y = 2$ ；并且其中开氧价与金属氧化物颗粒的表面共价键合。在一个实施例中，在所述可固化组合物固化时，所述有机官能团可与可固化组合物反应，形成共价键，每个 R^1 均可独立地选自由下列物质组成的组：氢、烷基、取代的烷基、活性

取代的烷基、烯基、取代的烯基、活性取代的烯基,并且每个 R^2 可独立地选自由下列物质组成的组:氢,烷基,取代的烷基、活性取代的烷基、烯基、取代的烯基、活性取代的烯基、烷氧基、取代的烷氧基、活性取代的烷氧基。通常,所述可固化组合物包括聚合物、低聚物或聚合物的单体,所述聚合物选自由下列物质组成的组:丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、环氧树脂、苯乙烯、氟聚合物、乙烯醇和乙酸酯。所述可固化组合物还可包括交联剂。

[0009] 在另一方面,本发明提供了一种制备含电介质的电子器件的方法,所述方法包括喷墨印刷根据本发明所述的可喷涂印刷的分散体的步骤。

[0010] 在本申请中:

[0011] “可印刷分散体”指基本上不包括平均半径大于 0.5 微米的颗粒的分散体;

[0012] “可喷涂印刷的分散体”指基本上不包括平均半径大于 0.2 微米的颗粒分散体;

[0013] “取代的”指对化学物质而言,被不与聚合物基质反应,形成与其相关的共价键的常规取代基取代,例如,取代基可以是烷基、烷氧基、多乙氧基、芳基、苯基、卤素(-F、-Cl、-Br 或 -I)、羟基等;其中当可能时,取代基自身可被取代;并且

[0014] “活性取代”指对化学物质而言,在所述可固化组合物固化时,被和可固化组合物反应,形成与之相关的共价键的常规取代基取代。

[0015] 本发明的优点在于提供了易于制造的电子器件以及用于它们的制造方法和分散体。

具体实施方式

[0016] 在一个方面,本发明提供了一种电子器件,通常为晶体管或电容器,所述电子器件包括至少一个导电性电极和邻近所述电极的电介质层;其中所述电介质层包含聚合物基质以及分散在所述聚合物基质中的金属氧化物颗粒;其中所述金属氧化物颗粒具有与它们的表面共价键合的有机官能团,并且其中所述有机官能团未与所述聚合物基质共价键合。

[0017] 薄膜晶体管(TFT)是用包含诸如并五苯的有机半导体材料或诸如氧化锌的无机半导体材料的薄膜制得的FET。在一些实施例中,将所述薄层施用到柔性基底上,提供多种用途的柔性电路。在一些应用中,预期TFT技术将显示出比传统晶体管更具竞争力的诸如低成本、低温加工性和结构柔韧性的优点。

[0018] TFT通常包括与源电极和漏电极电接触的半导体。所述电极由导电材料制得,其可包括碳或诸如铜、银或金之类的金属。电介质材料隔开半导体与第三电极,栅电极。可以任何适宜的次序堆叠薄层。在一些实施例中,可以以下次序堆叠所述层:基底、栅电极、栅极电介质、半导体、源和漏电极。在一些实施例中,可以以下次序堆叠所述层:基底、源和漏电极、半导体、栅极电介质、栅电极。其它布置方式也是可能的。

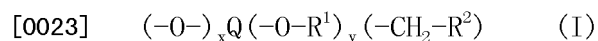
[0019] 薄膜电路可包括电容器。与传统电容器相同,薄膜电容器包括介于两个导电电极之间的电介质材料。

[0020] 根据本发明所述的电子器件包括邻近至少一个导电电极的电介质层。根据本发明所述的电子器件可以是TFT、电容器、麦克风、天线或包括电介质材料的任何电路元件。所述电路元件可具有大于零的任何数量的电极。通常,根据本发明所述的电子器件为TFT或电容器。所述电介质层包含聚合物基质和分散在所述聚合物基质中的金属氧化物颗粒;其中所述金属氧化物颗粒具有与它们的表面共价键合的有机官能团,并且其中所述有机官能团

未与所述聚合物基质共价键合。

[0021] 在本发明的实践中,可使用任何适宜的金属氧化物颗粒。适宜的金属氧化物颗粒的体积介电常数通常是七或以上,较典型的是 10 或以上,并且更典型的是 15 或以上。适宜的金属氧化物颗粒可包括过渡金属。适宜的金属氧化物颗粒可包括 IIA、IVA、VA 和 VIA 族金属,在用于本专利申请时,可包括 Al、Si、Ga、Ge、As、Se、In、Sn、Sb、Te、Tl、Pb、Bi 和 Po。适宜的金属氧化物颗粒可包括选自由下列物质组成的组的金属:Ti、Y、Zr、Hf 和 Si,并且更典型地包括 Ti。适宜的金属氧化物颗粒可包含一种以上的金属元素,并且可另外包含除氧以外的非金属元素。适宜的金属氧化物颗粒包括含诸如 TiO_2 、 BaTiO_3 之类的钛酸盐₂、 BaTiO_3 和铌酸铅镁-钛酸铅的颗粒。所述颗粒的平均半径通常不超过 0.5 微米;更典型的不超过 0.2 微米。

[0022] 在本发明的实践中可使用将与金属氧化物颗粒的表面共价键合且不与聚合物基质共价键合的任何适宜的有机官能团。适宜的有机官能团的分子量通常是 1000 或以下。通常,所述有机官能团属于硅烷和膦酸综合范畴中的一个。通常,所述有机官能团是符合以下化学式的基团:



[0024] 其中 Q 为 Si 或 $P=O$;其中每个 R^1 均独立地选自由下列物质组成的组:氢、烷基、和取代的烷基;其中每个 R^2 均独立地选自由下列物质组成的组:氢、烷基、取代的烷基、烷氧基、取代的烷氧基;其中当 Q 为 Si 时, x 为 1 至 3, y 为 0 至 2, 和 $x+y=3$;其中当 Q 为 $P=O$ 时, x 为 1 至 2, y 为 0 至 1, 和 $x+y=2$;并且其中开氧价与金属氧化物颗粒的表面共价键合。所述有机官能团与金属氧化物颗粒的表面键合 x 次;也就是说,通过每个开氧价表面键合。在一些实施例中, Q 为 Si。在一些实施例中, Q 为 $P=O$ 。在一些实施例中,每个 R^1 均独立地选自由下列物质组成的组:甲基和乙基。在一些实施例中, Q 为 Si, 每个 R^1 均独立地选自由下列物质组成的组:甲基和乙基;并且 R^2 为 $-CH_2-(O-CH_2-CH_2-)_z-OCH_3$, 其中 z 为 1 至 19。在一个实施例中,在所述可固化组合物固化时,所述有机官能团可与可固化组合物反应而形成共价键,每个 R^1 均可独立地选自由下列物质组成的组:氢、烷基、取代的烷基、活性取代的烷基、烯基、取代的烯基、活性取代的烯基,并且每个 R^2 均可独立地选自由下列物质组成的组:氢,烷基,取代的烷基、活性取代的烷基、烯基、取代的烯基、活性取代的烯基、烷氧基、取代的烷氧基、活性取代的烷氧基。

[0025] 在根据本发明所述的器件中,所述聚合物基质是将不与键合金属氧化物颗粒的有机官能团共价键合的任何适宜聚合物基质。代表性的基质聚合物选自由下列物质组成的组:丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、环氧树脂、苯乙烯、氟聚合物、乙烯醇和乙酸酯。最典型的基质聚合物为丙烯酸酯。通常,所述基质聚合物是交联的,但是作为另外一种选择,所述基质聚合物可以是非交联的。

[0026] 本发明还提供了可印刷分散体,所述可印刷分散体可用于制备薄膜电子器件,包括根据本发明所述的电子器件。可印刷分散体包括:a) 可固化组合物;和 b) 具有与它们的表面共价键合的有机官能团的金属氧化物颗粒。所述金属氧化物颗粒和有机官能团基本上如上所述,但是以下说明例外。在一个实施例中,所述有机官能团不与可固化组合物的任何部分共价键合,并且不与可固化组合物的任何部分反应,不会形成共价键。在一个实施例中,所述有机官能团不与可固化组合物的任何部分共价键合,但是在可固化组合物固化时,

可与可固化组合物反应,形成共价键。在本发明的一个实施例中,可印刷分散体为可喷涂的印刷分散体。

[0027] 在根据本发明所述的分散体中,所述可固化组合物是可固化形成本发明聚合物基质的任何适宜的组合物。代表性的可固化组合物包括聚合物、低聚物、单体、或它们的混合物。代表性的可固化组合物包括聚合物、低聚物、单体、或聚合物的混合物,所述聚合物选自由下列物质组成的组:丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、环氧树脂、苯乙烯、氟聚合物、乙烯醇和乙酸酯。在一些实施例中,所述基质聚合物为丙烯酸酯。在一些实施例中,所述基质聚合物为聚乙烯基苯酚(PVP)聚合物。在一些实施例中,所述基质聚合物为诸如共同未决的已公布的专利申请 U. S. 2004/0222412 A1 描述的含腈苯乙烯-马来酸酐共聚物之类的苯乙烯-马来酸酐共聚物。在一些实施例中,所述基质聚合物为氰甲基苯乙烯。通常,可固化组合物包括一种或多种交联剂,但是作为另外一种选择不包括交联剂。

[0028] 本发明还提供了一种制备包括根据本发明所述电子器件在内的薄膜电子器件的方法,所述方法经由喷墨印刷施用根据本发明所述的可喷涂印刷的分散体。通常将所述分散体施用到基底上,所述基底可以是无机或有机基底,并且可包括玻璃、陶瓷和/或聚合材料。可将所述分散体施用到柔性聚合物基底上。施用所述分散体时通常采用根据所构建电路的需要确定的图案形式。所述图案不受对模板型图案的约束,例如,禁止孤“岛”,的限制。

[0029] 本发明可用于制备诸如薄膜晶体管和电容器之类的薄膜电子器件。

[0030] 下面的实例进一步说明了本发明的目标和优点,但是这些实例中提到的具体材料和数量以及其它条件和细节均不应被解释为是对本发明的不当限制。

[0031] 实例

[0032] 除非另外指明,所有试剂均获自或可得自 Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI, 或可以通过已知方法合成。

[0033] 制备性实例 A- 制备 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 纳米颗粒分散体

[0034] 将 214g 硅酸盐/钛酸盐颗粒溶胶(可以商品名 OPTOLAKE 3 得自 Catalysts and Chemicals Ind. Co., Ltd, Kawasaki City, Kamagama, Japan) 加入烧瓶。经由 XRF 分析发现 Optolake 3 为 68.21% TiO_2 、23.7% SiO_2 、5.92% K_2O 以及一些少量的其它元素。加入 7.5g SILQUEST A-1230(可得自 GE Silicones, Wilton, CT), 其为 CH_3 -封端的聚乙二醇三烷氧基硅烷,并且在 95°C 烘箱中将所述混合物加热 1 小时,其后加入溶于 2.67g 1-甲氧基-2-丙醇(DOWANOL-PM, 可得自 Aldrich, Milwaukee, WI) 中的 2.67g 甲基三乙氧硅烷(可得自 Gelest Inc., Morrisville, PA)。在 95°C 下整夜搅拌所述混合物。利用蒸发或加入 1-甲氧基-2-丙醇的方法,将所述分散体调节成为包括 15.3% 的固体。

[0035] 制备性实例 B- 制备聚合物 B

[0036] 聚合物 B 为美国专利公布 No. 2004/0222412 A1 中描述的含腈苯乙烯-马来酸酐共聚物,所述文献以引用的方式并入本文。其中在第 107 和 108 段利用标题“实例 1, 合成聚合物 1”描述了如下的合成:

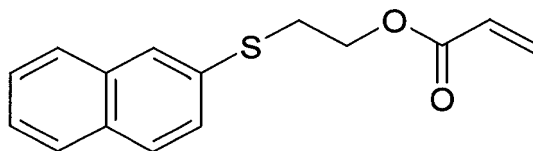
[0037] 在配有磁力搅拌器和氮气入口的 250 毫升 (mL) 三颈烧瓶中,加入 8.32 克 (g) 位于 50mL 无水二甲基丙烯酰胺(DMAc, Aldrich) 中的 3-甲基氨基丙腈(Aldrich) 和 20.00g 苯乙烯-马来酸酐共聚物(可得自 Sartomer, Exton, PA 的 SMA 1000 树脂。)溶液。在室温

下搅拌所述混合物 30 分钟后,加入 N, N- 二甲基氨基吡啶 (DMAP) (0.18g, 99%, Aldrich), 然后在 110°C 下加热所述溶液 17 小时。使所述溶液冷却至室温, 并且缓慢倒入 1.5 升 (L) 异丙醇, 同时执行机械搅拌。通过过滤收集形成的黄色沉淀 (聚合物 B), 并且在较低压力 (约 30 毫米 (mm) Hg 汞柱) 下, 在 80°C 下干燥 48 小时。收率: 26.0g。

[0038] 将二十克 (20g) 此物质 (聚合物 B) 溶于 50mL 无水 DMAc 中, 然后加入 28.00g 甲基丙烯酸缩水甘油酯 (GMA) (Sartomer)、0.20g 对苯二酚 (J. T. Baker, Phillipsburg, NJ) 和 0.5g N, N- 二甲基苄胺 (Aldrich)。用氮气闪蒸, 然后在 55°C 下加热所述混合物 20 小时。在使所述溶液冷却至室温后, 将它缓慢倒入 1.5L 己烷和异丙醇混合物 (2 : 1, 体积 : 体积 (v/v), GR, E. M. Science), 同时执行机械搅拌。将形成的沉淀溶于 50mL 丙酮中, 并且沉淀两次, 首先加入与以前使用的相同溶剂混合物, 然后使用异丙醇。通过过滤收集固体 (聚合物 B), 并且在较低压力 (约 30mmHg) 下, 在 50°C 下干燥 24 小时。收率: 22.30g。FT-IR (薄膜): 3433、2249、1723、1637、1458、1290、1160 和 704cm⁻¹。Mn (数均分子量) = 8000 克 / 摩尔 (g/mol), Mw (重均分子量) = 22,000g/mol。Tg = 105°C。

[0039] 制备性实例 C- 制备丙烯酸 2-(萘-2-基硫烷基)-乙基酯 (NSEA)

[0040]



[0041] NSEA 的合成公开于 2004 年 12 月 30 日提交的共同未决的美国专利申请系列 No. 11/026, 573, 所述文献以引用的方式并入本文。详细说明如下:

[0042] 为十二升的三颈圆底烧瓶配备温度探针、机械搅拌器和冷凝器。将 2000g 2-萘硫酚、4000g 甲苯和 63.1g 三乙胺加入所述烧瓶。将所述混合物加热至 95°C, 同时使用中速搅拌。逐滴地将 1209g 的熔融碳酸乙二酯加入所述反应混合物。所述反应释放 CO₂。该加入大约使用三小时。在加入结束时, 使所述反应混合物保持 95°C 大约十二小时。然后将所述混合物冷却至室温, 并且利用旋转蒸发器脱除溶剂, 得到中间体醇, 其为黄色的, 静置时结晶的油。收率为 1815g。此物质的熔点为 61 至 63°C。

[0043] 为 250mL 三颈圆底烧瓶配备温度探针、机械搅拌器和冷凝器。将 50g 上述中间体醇与 29.7g 三乙胺、分别为 0.01 克的水杨醛肟和四甲基苯二胺以及 430g 叔丁基甲基醚一起加入烧瓶。将所述混合物加热至 40°C, 并且逐滴地将 24.4g 丙烯酰氯加入反应。使所述反应混合物保持 40°C 一小时。然后加入 400 克水与五克浓 HCl。在摇晃所述混合物后, 分离并且用 300 克水与 30 克碳酸钠的混合物洗涤有机相。然后用 300 克水与 30 克氯化钠的混合物洗涤所述有机相。利用旋转蒸发器脱除溶剂, 得到丙烯酸 2-(萘-2-基硫烷基)-乙基酯 (NSEA), 其为黄色的油。收率为 50g。

[0044] 制备性实例 D- 制备 ZrO₂ 纳米颗粒分散体

[0045] 根据美国专利 No. 6, 376, 590 公开的步骤制备 ZrO₂ 溶胶。经由 XRF 分析发现 ZrO₂ 为 79.27% ZrO₂、13.34% SiO₂、3.55% HfO₂ 和 2.96% Y₂O₃。将 ZrO₂ 溶胶 (300.41g, ZrO₂ 含量 36.16%) 加入反应容器。按说明顺序加入 1-甲氧基-2-丙醇 (302g)、SILQUEST A-174 (可得自 GE Silicones, Wilton, CT) (37.57g) 和 Prostab 5190 (Ciba) (0.27g, 含量 5.3 重量%), 同时搅拌。持续 4 小时 15 分钟加热所述混合物至 90°C。将除盐水 (1400g) 和

浓氨水 (33g) 加入 2 升烧杯。将上述反应混合物加入氨水,同时执行最低速搅拌。形成白色沉淀,并且使其静置约 10 分钟。经由真空过滤 (Whatmann 滤纸 No. 1) 分离出沉淀。将潮湿的固体分散于 1- 甲氧基 -2- 丙醇 (700g) 中,获得半透明的混合物。将所述混合物 (904g) 浓缩至 369g。加入 1- 甲氧基 -2- 丙醇 (311g),并且将所述混合物浓缩至 273g。加入 1- 甲氧基 -2- 丙醇 (403g),并且将所述混合物浓缩至 258g。加入 1- 甲氧基 -2- 丙醇 (72g),获得最终混合物。重量分析测得固体含量为 37.1 重量%。

[0046] 实例 1

[0047] 在瓶中加入 6g 9.7 重量%的聚合物 B 的 1- 甲氧基 -2- 丙醇 (Dowanol PM, Aldrich) 溶液、3.8g 得自制备性实例 A 的硅酸盐 / 钛酸盐纳米颗粒溶液、0.1g 有机硅聚醚丙烯酸酯 (TegoRad 2250, Goldschmidt Chemical Corp., Hopewell, VA)、0.078g 2-,4-,6- 三甲基苯甲酰 - 二苯基 - 氧化膦 (TPOL, Ciba, Basel, Switzerland) 和 0.05g 四丙烯酸季戊四醇酯 (SR444, Sartomer, Exton, PA)。搅拌此样本,直至均匀,然后通过 0.2 微米过滤器过滤。

[0048] 实例 2

[0049] 在小瓶中加入 6g 9.7 重量%的聚合物 B 的 1- 甲氧基 -2- 丙醇 (Dowanol PM, Aldrich) 溶液、8.876g 得自制备性实例 A 的硅酸盐 / 钛酸盐纳米颗粒溶液、0.1g 有机硅聚醚丙烯酸酯 (TegoRad 2250, Goldschmidt Chemical Corp.) 和 0.081g 2-,4-,6- 三甲基苯甲酰 - 二苯基 - 氧化膦 (TPOL, Ciba)。搅拌此样本,直至均匀,然后通过 0.2 微米过滤器过滤。

[0050] 比较例 2C (实例 2 的对比物)

[0051] 在小瓶中加入 20g 10 重量%的聚合物 B 的 1- 甲氧基 -2- 丙醇 (Dowanol PM, Aldrich) 溶液、0.195g 有机硅聚醚丙烯酸酯 (TegoRad2250, Goldschmidt Chemical Corp.) 和 0.2g 2-,4-,6- 三甲基苯甲酰 - 二苯基 - 氧化膦 (TPOL, Ciba)。搅拌此样本,直至均匀,然后通过 0.2 微米过滤器过滤。

[0052] 实例 3

[0053] 在小瓶中加入 6g 除盐水、3g 1- 甲氧基 -2- 丙醇 (Dowanol PM, Aldrich) 和 5.25g 聚 (乙烯乙二醇 (600) 二丙烯酸酯) (SR610, Sartomer)。搅拌此混合物,直至得到均匀的溶液。然后加入 0.75g 二氧化钛 ($n\text{TiO}_2$, 可得自 Buhler, Uzivil, Switzerland), 并且使用手持剪切搅拌器剪切搅拌混合物 1 分钟。然后加入 0.15g 有机硅聚醚丙烯酸酯 (TegoRad 2250, Goldschmidt Chemical Corp.) 和 0.05g 2-,4-,6- 三甲基苯甲酰 - 二苯基 - 氧化膦 (TPOL, Ciba), 并且再剪切搅拌所述混合物 30 秒。使其静置,然后通过 0.45 微米过滤器过滤。

[0054] 实例 4

[0055] 在小瓶中加入 0.25g 聚 (α - 甲基苯乙烯) (AMS $M_n = 126,000$, $M_w = 133,600$, PDI = 1.06, Polymer Source, Dorval, QE, Canada)、4.75g 环己酮 (Lancaster Synthesis, Inc.) 和 1.63g 得自制备性实例 A 的硅酸盐 / 钛酸盐纳米颗粒溶液。在 50°C 下搅拌此样本,直至 AMS 溶解,然后通过 0.45 微米过滤器过滤。

[0056] 比较例 4C (实例 4 的对比物)

[0057] 在小瓶中加入 0.25g 聚 (α - 甲基苯乙烯) (AMS $M_n = 126,000$, $M_w = 133,600$, PDI

= 1.06, Polymer Source) 和 4.75g 环己酮 (LancasterSynthesis, Inc.)。在 50℃下搅拌此样本,直至 AMS 溶解,然后通过 0.45 微米过滤器过滤。

[0058] 实例 5

[0059] 在小瓶中加入 2g 含 40 重量%固体的交联剂甲苯溶液,所述固体是 20 重量%的 9,9-二(3-氯-4-氨基苯基)氟(按照美国专利 No. 4,684,678 所述制备),64 重量%的 Epon 1001F 环氧树脂 (Resolution Performance Products),16 重量%的 Epon 1050 环氧树脂 (Resolution Performance Products),0.4 重量%的 5-氨基苯并三唑 (Lancaster Synthesis, Inc))、和 0.59g 得自制备性实例 A 的硅酸盐 / 钛酸盐纳米颗粒溶液。搅拌此混合物,直至均匀,然后通过 0.45 微米过滤器过滤。

[0060] 比较例 5C(实例 5 的对比物)

[0061] 在小瓶中加入 2g 含 40 重量%固体的交联剂甲苯溶液,所述固体是 20 重量%的 9,9-二(3-氯-4-氨基苯基)氟(按照美国专利 No. 4,684,678 所述制备),64 重量%的 Epon 1001F 环氧树脂 (Resolution Performance Products),16 重量%的 Epon 1050 环氧树脂 (Resolution Performance Products),0.4 重量%的 5-氨基苯并三唑 (Lancaster Synthesis, Inc))、和 2g 1-甲氧基-2-丙醇 (Dowanol PM, Aldrich)。搅拌此混合物,直至均匀,然后通过 0.45 微米过滤器过滤。

[0062] 实例 6

[0063] 在小瓶中加入 2g 含 40 重量%固体的交联剂甲苯溶液,所述固体是 20 重量%的 9,9-二(3-氯-4-氨基苯基)氟(按照美国专利 No. 4,684,678 所述制备),64 重量%的 Epon 1001F 环氧树脂 (Resolution Performance Products),16 重量%的 Epon 1050 环氧树脂 (Resolution Performance Products),0.4 重量%的 5-氨基苯并三唑 (Lancaster Synthesis, Inc))、和 5.2g 得自制备性实例 A 的硅酸盐 / 钛酸盐纳米颗粒溶液。搅拌内容物,直至均匀,然后通过 0.45 微米过滤器过滤。

[0064] 实例 7

[0065] 在小瓶中加入 0.52g 聚 4-乙烯基苯酚 (Aldrich, Mw = 20,000)、9.5g 环己酮 (Lancaster Synthesis, Inc.)、3.43g 得自制备性实例 A 的硅酸盐 / 钛酸盐纳米颗粒溶液、和 0.015g 聚(三聚氰胺-共-甲醛) (Aldrich)。搅拌所述混合物,直至均匀,并且通过 0.45 微米过滤器过滤。

[0066] 比较例 7C(实例 7 的对比物)

[0067] 在小瓶中加入 0.5g 聚 4-乙烯基苯酚 (Aldrich, Mw = 20,000)、9.5g 环己酮 (Lancaster Synthesis, Inc.)、和 0.015g 聚(三聚氰胺-共-甲醛) (Aldrich)。搅拌此混合物,直至均匀,并且通过 0.45 微米过滤器过滤。

[0068] 实例 8

[0069] 在小瓶中加入 9g NSEA、1g 四丙烯酸季戊四醇酯 (SR444, Sartomer)、10.41g 得自制备性实例 D 的 ZrO₂、和 0.015g 2-,4-,6-三甲基苯甲酰-二苯基-氧化膦 (TPOL, Ciba)。搅拌所述样本,直至均匀,然后通过 0.45 微米过滤器过滤。

[0070] 比较例 8C(实例 8 的对比物)

[0071] 在小瓶中加入 9g NSEA、1g 四丙烯酸季戊四醇酯 (SR444, Sartomer)、和 0.015g 2-,4-,6-三甲基苯甲酰-二苯基-氧化膦 (TPOL, Ciba)。搅拌所述样本,直至均匀,然后通

过 0.45 微米过滤器过滤。

[0072] 制备电容器

[0073] 以类似方式制得所有电容器。在 5.08cm x 5.08cm 的载玻片 (Precision Glass) 表面喷涂 5 埃的 Ti (Alfa Aesar), 然后喷涂 600 埃的 Au (Williams Advanced Materials)。随后用丙酮 (JT Baker)、IPA (JT Baker) 和除盐水清洗, 然后吹干 Au 表面。将 1 至 2mL 待测电介质溶液放置在 Au 表面上, 完全覆盖 Au。使载玻片以介于 4000 至 6100 转 / 分钟之间的转速旋转 40 至 60 秒, 然后执行如下处理。在实例 1、2、2C 和 3 中, 以 120℃ 加热所述载玻片 5 分钟, 然后暴露于 4.96J/cm² 紫外能量, 完成交联。在实例 8 和 8C 中, 使所述载玻片暴露于 4.96J/cm² 紫外能量, 完成交联。在实例 4、4C、7 和 7C 中, 利用 100℃ 烘焙所述载玻片 5 分钟, 然后利用 200℃ 烘焙 5 分钟。在实例 5、5C 和 6 中, 利用 190℃ 烘焙所述载玻片 2 小时。一旦干燥且固化所述电介质, 就将含图案的掩模放置在顶上, 并且沉淀 600 埃的 Au (Williams Advanced Materials), 形成顶部触点。利用表 I 报告取自所得电容器的测量值。

[0074] 表一

[0075]

实例	重量% 无机物	体积% 无机物	电介质层 厚度(nm)	10kHz 时的 介电常数	100kHz 时的 介电常数
1	50% TiO ₂ /SiO ₂	23.1	640	6.9	6.5
2	70% TiO ₂ /SiO ₂	29.7	700	8.6	7.9
2C	0	0	640	4.6	4.5
3	12.5% TiO ₂	3.5	2800	14.9	10.8
4	50% TiO ₂ /SiO ₂	24.6	480	7	6.5
4C	0	0	270	3.1	3.1
5	10% TiO ₂ /SiO ₂	3.6	3500	4	3.6
5C	0	0	1300	3.5	3.5
6	50% TiO ₂ /SiO ₂	24.9	1340	5.9	5.6
7	50% TiO ₂ /SiO ₂	27.5	250	8.2	8
7C	0	0	260	4.1	3.8
8	51% ZrO ₂	17.3	2800	6.3	6.3
8C	0	0	1280	3.8	3.8

[0076] 表一指出, 与类似的对比组合物相比, 使用本发明的组合物可获得更高的介电常数。应当理解, 增加无机颗粒填充量通常会导致更大的介电常数。

[0077] 在不背离本发明的范围和原则的前提下,本发明的各种修改和更改对本领域内的技术人员来说将是显而易见的,并且应该理解,本发明不应不当地受限于上文所述的示例性实施例。