



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102804439 B

(45) 授权公告日 2015. 05. 27

(21) 申请号 201080032571. 3

(22) 申请日 2010. 05. 20

(30) 优先权数据

09160980. 0 2009. 05. 25 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 01. 19

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2010/056983 2010. 05. 20

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/136385 EN 2010. 12. 02

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

专利权人 破立纪元有限公司

(72) 发明人 M·卡斯特勒 S·A·克勒

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 刘金辉 林柏楠

(51) Int. Cl.

H01L 51/05(2006. 01)

H01G 4/14(2006. 01)

H01L 21/312(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1925092 A, 2007. 03. 07,

CN 1925092 A, 2007. 03. 07,

US 2005/0040394 A1, 2005. 02. 24,

US 2005/0040394 A1, 2005. 02. 24,

US 2006/0006380 A1, 2006. 01. 12, 全文.

审查员 王倩

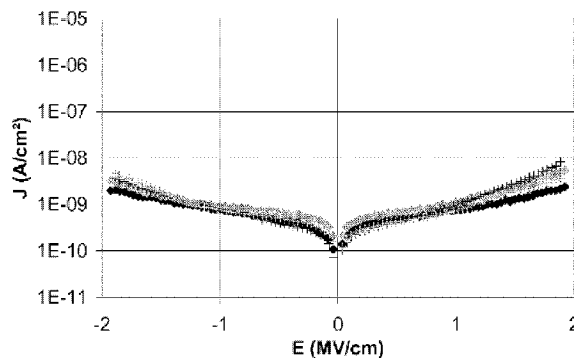
权利要求书2页 说明书29页 附图4页

(54) 发明名称

可交联的电介质及其制备方法和用途

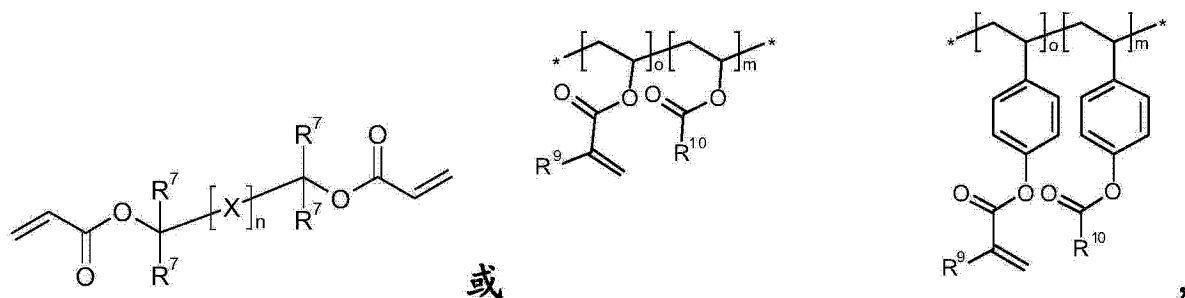
(57) 摘要

本发明涉及一种包含至少一个介电层的电子器件及所述电子器件的制作方法, 其中所述介电层包含基于至少一种可自由基交联的化合物的交联有机化合物。



1. 一种包含至少一个介电层的电子器件,其中所述介电层包含基于至少一种可自由基交联的化合物的交联有机化合物,其中所述化合物包含至少一种如下官能团:

(i) 至少一个丙烯酸酯基团,选自呈共聚物形式的丙烯酸酯,其中所述共聚物可为具有下式之一的无规共聚物或嵌段共聚物:


$$R^9 = H, Me,$$

$R^{10} = C_nH_{2n+1}$, 其中 n 为 1-6,

其中：

R^7 独立地为H, OR^8 -, 烷基, 烯基, 炔基, $-C(O)-OR^8$, $-C(O)-R^8$, $-OH$, 由 $-OH$ 、 $-C(O)-OR^8$ 、 $-C(O)-R^8$ 取代的烷基, 其中烷基链由一个或多个氧原子间断的烷基, 芳基, 杂芳基, 环烷基和杂环烷基,

X 为 CR^8 、0、 NR^8 、Si0 或 SiR^8 ，

R^8 为H、烷基、芳基、杂芳基、环烷基或杂环烷基、乙烯基、烯基、炔基、环烯基、环炔基,

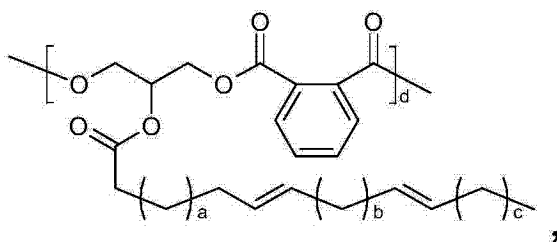
n 为 1-20,

o+m 为 1-500 ;和 / 或

(iii) 在至少一个侧链中至少一个烯属双键和 / 或至少一个三键, 其中所述至少一种在至少一个侧链中包含至少一个烯属双键和 / 或至少一个三键的化合物为至少一种醇酸树脂。

2. 根据权利要求 1 的电子器件, 其中:

(iii) 所述醇酸树脂具有下式：



其中：

a 和 c 独立地为 1-20,

b 为 0 或 1,

d 为 1-1000。

3. 根据权利要求 1 或 2 的电子器件, 其中所述至少一种可自由基交联的化合物可通过使用辐射和 / 或热能交联。

4. 根据权利要求 1 或 2 的电子器件, 其中所述至少一种可自由基交联的化合物在至少一种选自如下的引发剂存在下交联: 过氧化物、氢过氧化物、过酸酯、偶氮化合物、空间受阻

的乙烷衍生物、偶姻及其衍生物、二酮、苯酮、有机硫化物、S- 酰基 - 硫代氨基甲酸酯以及包含乙烯基或丙烯酸酯基的引发剂。

5. 根据权利要求 1 或 2 的电子器件, 其中将所述至少一种可自由基交联的化合物与至少一种反应性稀释剂和 / 或与至少一种非交联性聚合物混合使用。

6. 根据权利要求 1 或 2 的电子器件, 其中将所述至少一种可自由基交联的化合物与至少一种选自填料、稀释剂、流变增稠剂、着色剂、表面活性剂、成膜剂和稳定剂的添加剂混合使用。

7. 根据权利要求 1 或 2 的电子器件, 其中所述介电层的介电常数 ≥ 2.3 。

8. 根据权利要求 1 或 2 的电子器件, 其中所述电子器件选自薄膜晶体管、晶体管阵列、电容器、电致发光灯和集成电路。

9. 根据权利要求 1 或 2 的电子器件, 其中所述电子器件进一步包含半导体层。

10. 根据权利要求 8 的电子器件, 其中所述器件为具有顶栅极构造的薄膜晶体管。

11. 根据权利要求 8 的电子器件, 其中所述器件为具有底栅极构造的薄膜晶体管。

12. 一种制作根据权利要求 1 或 2 的电子器件的方法, 其包括使所述至少一种可自由基交联的化合物自由基交联的步骤。

可交联的电介质及其制备方法和用途

[0001] 本发明涉及一种包含至少一个介电层的电子器件及制作所述电子器件的方法,其中所述介电层包含基于至少一种可自由基交联的化合物的交联有机化合物。

[0002] 有机聚合物材料,如有机电介质广泛用于各种电子器件。实例包括电子、光学和光电器件,如薄膜晶体管(TFT),特别是有机场效应晶体管(OFET),以及传感器、电容器、单极电路、补码电路(如倒相电路)等。

[0003] 本发明特别涉及晶体管,特别是场效应晶体管(FET),更特别是有机场效应晶体管(OFET)。典型的FET包含许多层且可以各种方式配置。FET例如可包含衬底,绝缘体,半导体,连接至半导体上的源和漏电极和与绝缘体相邻的栅极电极。当在栅极电极上施加电势时,载荷子累积在与绝缘体的界面处的半导体中。因此,在源和漏电极之间形成导电沟道,且如果在漏电极上施加电势,电流将会流动。

[0004] 在过去十年中,对开发电子器件,特别是使用有机材料的FET的兴趣日益增长。有机器件提供了如下优点:结构灵活性、可能低得多的制造成本和在大面积上低温环境制造工艺的可能性。为充分利用有机电路,需要基于有效涂覆方法的材料和工艺,以在FET上形成各种元件。

[0005] 对于各种电子设备而言,有机半导体,如并四苯、并五苯和倍半噻吩非常重要。与标准的硅基材料相比,使用所述有机半导体的一个主要优点为使用溶液沉积技术的可能性。然而,为了能完全实现该优点,器件的所有组件均应适用于溶液沉积,包括绝缘体(介电层)。

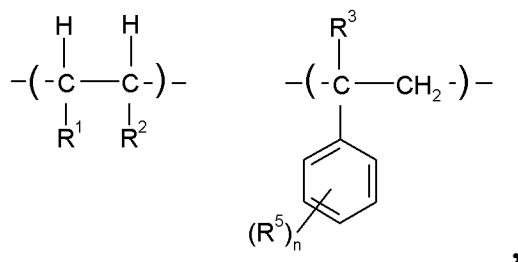
[0006] 此外,由有机聚合物制备的器件(如晶体管)产生比完全无机的器件低得多的迁移率。希望的是在器件内具有合理的载荷子迁移率,通常为至少 $0.01\text{cm}^2/\text{Vs}$,优选大于 $0.1\text{cm}^2/\text{Vs}$,更优选大于 $1.0\text{cm}^2/\text{Vs}$ 。然而,使用有机聚合物电介质的优点为它们可溶液加工且可影印。

[0007] 除了较高的介电常数之外,还希望绝缘体(介电材料)允许使用较薄的膜以降低器件的操作电压。因此,有机聚合物是各种电子器件(如晶体管、电容器等)所需要的。具体而言,需要如下有机聚合物:将较低漏电流与较高的介电常数相组合,且优选例如能够通过旋涂或类似技术而从溶液中沉积。

[0008] 在WO 03/052841中,公开了一种制造有机场效应器件的方法,其包括如下步骤:
a) 从溶液中沉积有机半导体层;和 b) 从溶液中沉积低电导率的绝缘材料层并形成至少部分栅极绝缘体,以使所述低电导率的绝缘材料与有机半导体层相接触,其中低电导率绝缘材料具有1.1至低于3.0的相对电容率。根据WO 03/052841,已经发现在栅极绝缘体层中使用低电容率的绝缘体通过本身消除势垒而解决了界面捕捉的问题且使有机半导体产生好得多的性能。根据WO 03/052841,栅极绝缘体层优选包含有机材料,如聚合物。优选的绝缘体为低极性的聚合物。所述聚合物可任选在涂覆之后通过热或辐射交联。用于交联的合适聚合物或用于交联的合适方法未在WO 03/052841中提及。

[0009] US 2004/0222412 A1公开了用于电子器件的有机聚合物,其中所述聚合物包括具有下式的重复单元:

[0010]



[0011] 其中：

[0012] R^1 各自独立地为 H、芳基、Cl、Br、I，或包括可交联基团的有机基团，[0013] R^2 各自独立地为 H、芳基或 R^4 ，[0014] R^3 各自独立地为 H 或甲基，[0015] R^5 各自独立地为烷基、卤素或 R^4 ，[0016] R^4 各自独立地为包括至少 1 个 CN 基且分子量为约 30 至约 200/ 每个 CN 基的有机基团，[0017] n 为 0-3，[0018] 其前提为聚合物中至少 1 个重复单元包含 R^4 。

[0019] 前述聚合物在电子器件如有机薄膜晶体管中是有用的。为此，对在 US 2004/0222412 A1 中提及的聚合物而言，所述聚合物必须包含包括至少 1 个 CN 基的有机基团。

[0020] WO 2008/002660 A2 公开了交联的聚合物介电材料及其制备方法和用途。所述交联聚合物材料包含前体组合物的热固化产物，其中前体组合物包含如下物质的至少一种：

[0021] i) 聚合物组分和交联剂组分，其中所述交联剂组分包含具有下式的可热固化的交联剂： $(\text{X})_{3-m}(\text{Y})_m\text{Si}-\text{Z}-\text{Si}(\text{Y})_m(\text{X})_{3-m}$ ，和[0022] ii) 包含侧基的聚合物交联剂，其中所述侧基包含具有下式的可热固化的交联结构部分： $-\text{Q}-\text{Si}(\text{Y})_m(\text{X})_{3-m}$ 。

[0023] 所述交联聚合物材料可用作薄膜晶体管中的介电材料。根据 WO 2008/002660，使用包含至少一个 Si 基的非常特定的交联剂或交联结构部分。

[0024] A. Facchetti 等人，Adv. Mater. 2005, 17, 1705-1725 涉及用于有机场效应晶体管的栅极电介质。该文章为综述且涉及栅极介电材料的最新进展，其并入有机电子学的有机薄膜晶体管 (OTFT)。该综述中考虑的有机材料的一个分类为聚合物材料。提及的数种不同聚合物介电材料例如为聚乙烯基苯酚 (PVP)、聚苯乙烯 (PS)、聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)、聚乙烯醇 (PVA)、聚氯乙烯 (PVC)、聚偏二氟乙烯 (PVDF)、聚[α -甲基苯乙烯](P α MS)、氰乙基普鲁兰 (cyanoethylpolulan) (CYPEL)。Facchetti 等人所提及的 PVP 聚合物可交联。提供 Facchetti 等人提及的聚合物介电材料的另一方法包括使用 α ， ω -二(三氯甲硅烷基)烷基试剂与栅极电极常规聚合物交联和链接，且基于氯硅烷在产生牢固的硅氧烷网络中快速、定量的反应性。最后获得以电介质类命名的交联的聚合物共混物或 CPB，其易于经由旋涂制备，得到稳定，不溶，无针孔，厚度为 10-20nm 的膜。研究了各种 CPB 结构，以探索聚合物官能化水平和交联试剂对膜性能的重要性。为此，研究了两种聚合物 (PVP 和 PS) 和三种交联剂 (六氯二硅氧烷、二(三氯甲硅烷基)己烷和二(三氯甲硅烷基)十二烷)。为此，Facchetti 等人提及的交联聚合物介电材料为主要基于交联 PVP 的非常特定的材料。

[0025] M.-H. Yoon 等人, J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 10388-10395 公开了通过作为栅极电介质的超薄交联聚合物而能够实现的低电压的有机场效应晶体管和倒换器。据报道新的可旋涂的, 超薄 ($< 20\text{nm}$) 交联聚合物共混物的实现显示了优异的绝缘性能。根据 Yoon 等人, 交联的聚合物共混物材料通过将合适聚合物和 α, ω -二(三氯甲硅烷基)交联试剂的溶液旋涂而制备。Yoon 等人研究了与 Facchetti 等人所提及的相同的两种聚合物 (PVP 和 PS) 和相同的三种交联剂 (六氯二硅氧烷、1,6-二(三氯甲硅烷基)己烷和 1,12-二(三氯甲硅烷基)十二烷) (如上文所讨论)。为此, Yoon 等人涉及使用 α, ω -二(三氯甲硅烷基)交联试剂的非常特定的交联聚合物。

[0026] T. G. Kim 等人, Synthetic Metals 159 (2009) 749-753 公开了用于有机薄膜晶体管的基于 PMMA 的可形成图案的栅极绝缘体。根据 Kim 等人, 研究了两种方法。在第一种方法中, 合成了用肉桂酸酯基团官能化的聚(甲基丙烯酸甲酯-共聚-甲基丙烯酸2-羟基乙酯)并使其光致交联。在第二种方法中, 半互穿 PMMA 网络通过光致交联, 使用 25 重量% PMMA/二季戊四醇六丙烯酸酯 (DPEHA)/二苯基 (2,4,6-三甲基苯) 氧化膦 (TPO) 的溶液而制备。根据 Kim 等人, 公开了用于制备聚合物栅极绝缘体的非常特定的体系。

[0027] 本发明目的为提供包含基于交替交联材料的介电层的电子器件, 所述交联材料可在特别适于所建立的制备特定电子器件的方法的条件下交联 (如波长、能量剂量、温度、固化时间等的调整)。因此, 本领域需要可提供可溶液加工的介电膜的可调整, 可交联的介电组合物, 其优选为空气稳定和 / 或水分稳定, 与不同栅极和 / 或半导体材料相容, 且特别显示了低的漏电流密度。

[0028] 本目的通过包含至少一个介电层的电子器件解决, 其中所述介电层包含基于至少一种可自由基交联的化合物的交联有机化合物, 其中所述可自由基交联的化合物包含至少一种如下官能团:

[0029] (i) 至少一个丙烯酸酯基团,

[0030] (ii) 在低聚物或聚合物的主链中至少一个烯属双键和 / 或至少一个三键, 和 / 或

[0031] (iii) 在至少一个侧链中至少一个烯属双键和 / 或至少一个三键。

[0032] 本发明的可自由基交联的化合物可溶于通用有机溶剂, 但在进行交联之后变得显著微溶或不溶于相同溶剂。

[0033] 根据本发明, 当至少 1mg 化合物可溶于 1mL 溶剂时, 可认为化合物可溶于溶剂。其中小于 1mg 化合物可均匀溶解在 1mL 溶剂中的化合物被认为是不溶的。

[0034] 本发明的交联有机化合物通常具有优异的电绝缘性能和低的漏电流密度, 这能使其用作电介质。本发明的交联有机化合物的漏电流密度通常优选在 1MV/cm 电场下为小于或等于 $1 \times 10^{-7} \text{A/cm}^2$, 优选在 1MV/cm 电场下为 $1 \times 10^{-8} \text{A/cm}^2$, 更优选在 2MV/cm 电场下为 $1 \times 10^{-8} \text{A/cm}^2$ 。

[0035] 根据本发明, 漏电流密度 (关于电容器) 被定义为其大小为单位横截面积漏电流密度的矢量。如本文所用, “漏电流”指横穿其中不应有电流流动的区域的不受控制 (“寄生”) 的电流流动, 如在电介质-半导体结构中横穿栅极电介质的电流流动。如本领域熟练技术人员所知, 介电材料的漏电流密度可如下测定: 制造具有介电材料的标准金属-绝缘器-金属 (MIM) 电容器结构, 然后测量漏电流, 并将电流测量值除以金属电极的面积。

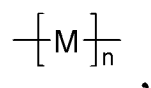
[0036] 包含在本发明电子器件的介电层中的交联有机化合物通常还可耐受非常高的击

穿电压（即可在电介质击穿并开始导电之前施加其上的最大电压差）。

[0037] 为此，包含本发明交联有机化合物的本发明电子器件的介电层显示了宽范围的所希望的性能和特征，其包括但不限于低漏电流密度、高击穿电压、低滞后、调谐电容值、均匀的膜厚度、可溶液加工性、在低温和 / 或大气压力下的可加工性、空气和水分稳定性，和 / 或与不同栅极材料和 / 或半导体的相容性。

[0038] 如本文所用，“聚合物”或“聚合化合物”指包括多个通过共价化学键连接的重复单元的分子（如大分子）。聚合物可通过以下通式表示：

[0039]



[0040] 其中 M 为重复单元或单体，n 为聚合物中 M 的数目。例如，如果 n 为 3，则上文所示聚合物应理解为：M-M-M。

[0041] 聚合物或聚合化合物可仅具有一种类型的重复单元以及两种或更多种类型的不同重复单元。在前一情况下，聚合物可称作均聚物。在后一情况下，特别是当聚合物包括化学上显著不同的重复单元时，可使用术语“共聚物”或“共聚化合物”代替。聚合物或聚合化合物可为线性或支化的。支化聚合物可包括树枝状聚合物，如树枝化聚合物、超支化聚合物、刷状聚合物（也称作瓶刷）等。如果不另外指出，则共聚物中重复单元的排列可为头-尾、头-头或尾-尾。此外，如果不另外指出，共聚物可为无规共聚物、交替共聚物或嵌段共聚物。

[0042] 如本文所用，“侧基”指在聚合物骨架上取代的结构部分。

[0043] 如本文所用，“可溶液加工”指可在包括旋涂、印刷（如喷墨印刷、丝网印刷、压印、胶版印刷、凹版印刷、柔版印刷、石版印刷、大量印刷等）、喷涂、电喷涂、滴铸、浸涂和刮涂的各种液相方法中使用的化合物、聚合物、材料或组合物。

[0044] 可自由基交联的有机化合物（前体）

[0045] 所述在本发明电子器件中的至少一个介电层包含基于至少一种可自由基交联的化合物的特定的交联有机化合物。为此，可自由基交联的化合物为形成交联有机化合物的前体。所述前体（可自由基交联的有机化合物）包含位于有机化合物骨架中，骨架侧面或作为端基的一个或多个双键。特别的是，可自由基交联的有机化合物（前体）包含至少一种以下基团：

[0046] (i) 至少一个丙烯酸酯基团

[0047] (ii) 在低聚物或聚合物的主链中至少一个烯属双键和 / 或至少一个三键，和 / 或

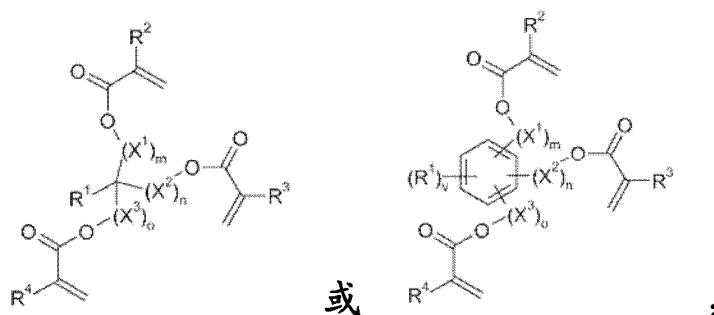
[0048] (iii) 在至少一个侧链中至少一个烯属双键和 / 或至少一个三键。

[0049] (i) 包含至少一个丙烯酸酯基团的可自由基交联的有机化合物

[0050] 优选的包含至少一个丙烯酸酯基团的可自由基交联的有机化合物为 n- 丙烯酸酯，其中 n 为 3、4 或 5，特别是三丙烯酸酯，其中优选的三丙烯酸酯具有下式：

[0051] 优选的三丙烯酸酯：

[0052]



[0053] 其中：

[0054] R^1 为 H 或烷基，优选 C_1-C_6 烷基，如甲基、乙基、丙基（如正丙基和异丙基）、丁基（如正丁基、异丁基、仲丁基和叔丁基）、戊基（如正戊基和支化戊基）或己基（如正己基和支化己基），

[0055] R^2 、 R^3 和 R^4 独立地为 H 或烷基，优选 C_1-C_6 烷基，更优选 C_1-C_3 烷基，如甲基、乙基、丙基（如正丙基和异丙基），

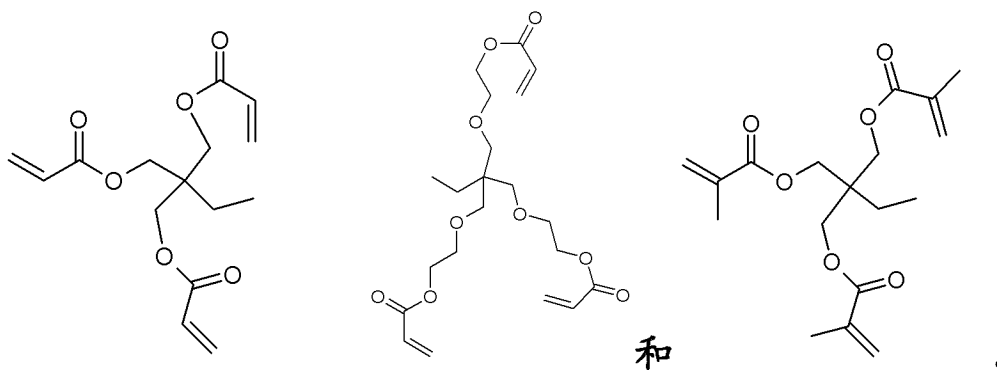
[0056] X^1 、 X^2 和 X^3 独立地为 C_1-C_3 亚烷基，如 $(-CR^5R^6-)_p$ ，其中 R^5 和 R^6 独立地为 H 或 C_1-C_6 烷基，优选 C_1-C_3 烷基，如甲基、乙基、丙基（如正丙基和异丙基）且 p 为 1、2 或 3， X^1 、 X^2 和 X^3 优选为亚甲基、亚乙基或亚丙基，更优选亚甲基，或 X^1 、 X^2 和 X^3 为 $-CR^5R^6-O-CR^5R^6CR^5R^6-$ ，其中 R^5 和 R^6 如前所定义，优选 $-CH_2-O-CH_2CH_2-$ ，

[0057] m 、 n 和 o 独立地为 0、1、2 或 3，优选 0 或 1，

[0058] v 为 0、1、2 或 3。

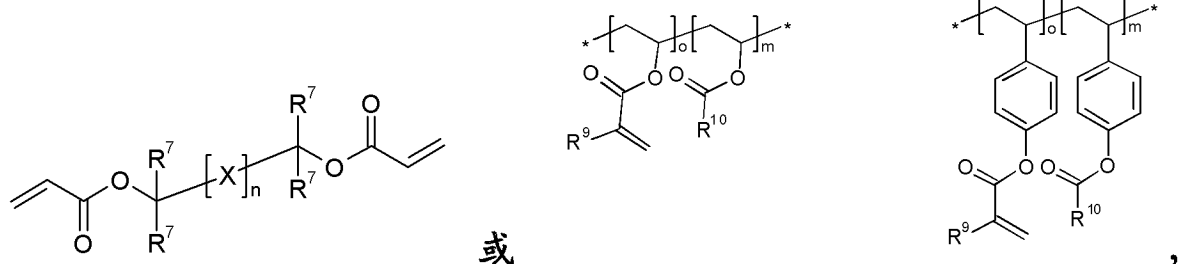
[0059] 更优选的三丙烯酸酯选自：

[0060]



[0061] 其它合适的包含至少一个丙烯酸酯基团的自由基交联的有机化合物为聚醚丙烯酸酯，即丙烯酸或甲基丙烯酸与以下多元醇的酯：如两元脂族醇，如乙二醇、丙二醇、丁二醇、二甘醇、1,4-丁二醇和 1,6-己二醇，三元醇如三羟甲基丙烷或甘油，四元醇如季戊四醇，或六元醇如山梨糖醇，或脂环族醇如环己醇和 1,4-二（羟基甲基）环己烷，芳脂族醇如 1,3-亚甲硅基二醇和苯酚如 2,2-二（4-羟基苯基-丙烷）（双酚 A），其中将所述醇在用丙烯酸或甲基丙烯酸酯化之前用氧化烯烃如氧化乙烯或氧化丙烯烷氧基化；聚酯丙烯酸酯，如丙烯酸或甲基丙烯酸与多元醇的酯，其中所述醇为含 OH 基的聚酯；以及呈均聚物或共聚物形式的丙烯酸酯，其中所述共聚物可为无规共聚物或嵌段共聚物，其中优选无规共聚物。丙烯酸基团可作为端基存在或存在于侧链中。实例为具有下式的丙烯酸酯：

[0062]



[0063] $R^9 = H, Me,$

[0064] $R^{10} = C_nH_{2n+1}$, 其中 n 为 1-6, 优选 1、2、3 或 4,

[0065] 其中:

[0066] R^7 独立地为 H, OR^8- , 烷基, 烯基, 炔基, $-C(O)-OR^8$, $-C(O)-R^8$, $-OH$, 由 $-OH$ 、 $-C(O)-OR^8$ 、 $-C(O)-R^8$ 取代的烷基, 其中烷基链由一个或多个, 优选一个或两个氧原子间断的烷基, 芳基, 杂芳基, 环烷基和杂环烷基,

[0067] X 为 CR^8_2 、 O 、 NR^8 、 SiO 或 SiR^8_2 ,

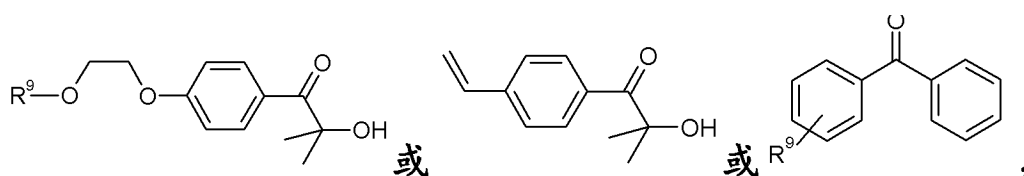
[0068] R^8 为 H 、烷基、芳基、杂芳基、环烷基或杂环烷基、乙烯基、烯基、炔基、环烯基、环炔基,

[0069] n 为 1-20, 优选 1-10, 更优选 1-3,

[0070] $o+m$ 为 1-500, 优选 10-300, 更优选 100-200。

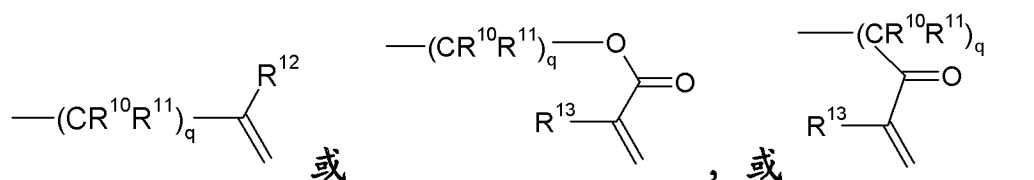
[0071] 一方面, 本教导提供了如下材料: 其包含一个或多个可交联官能团和当暴露于具有特定波长的光和能量剂量和 / 或一定温度时能引发自由基交联的添加剂或官能团。交联基团可形成或为共价连接至材料骨架上的侧基的一部分, 或形成材料骨架的一部分。这意味着如前所述的包含至少一个丙烯酸酯基团的可自由基交联的化合物还可在骨架上包含侧基或在端基处包含能够通过使用辐射引发交联的残基。能够通过使用辐射引发交联的残基例如基于至少一种包含可共聚基团的引发剂, 其中使所述引发剂与用于制备包含至少一个丙烯酸酯基团的可自由基交联的有机化合物的单体一起共聚。合适引发剂例如为: 包含乙烯基或丙烯酸酯基团的引发剂, 如

[0072]



[0073] 其中 R^9 独立地为

[0074]



[0075] 其中:

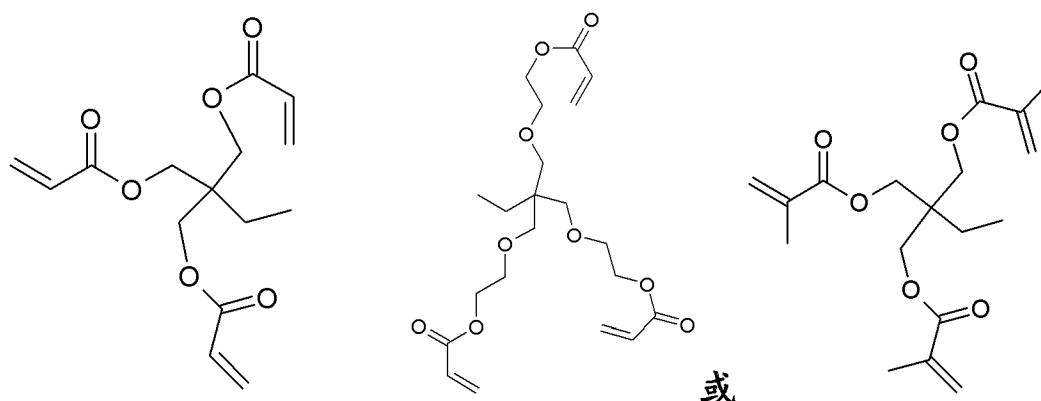
[0076] R^{10} 和 R^{11} 独立地为 H 或 C_1-C_6 烷基, 优选 C_1-C_3 烷基, 如甲基、乙基、丙基 (如正丙基和异丙基), 更优选 H , q 为 0、1、2 或 3,

[0077] R^{12} 和 R^{13} 独立地为 H 或烷基, 优选 C_1-C_6 烷基, 更优选 C_1-C_3 烷基, 如甲基、乙基、丙

基（如正丙基和异丙基），更优选 H。

[0078] 最优选的是，所述包含至少一个丙烯酸酯基团的至少一种化合物选自三丙烯酸酯，特别是具有下式的三丙烯酸酯：

[0079]

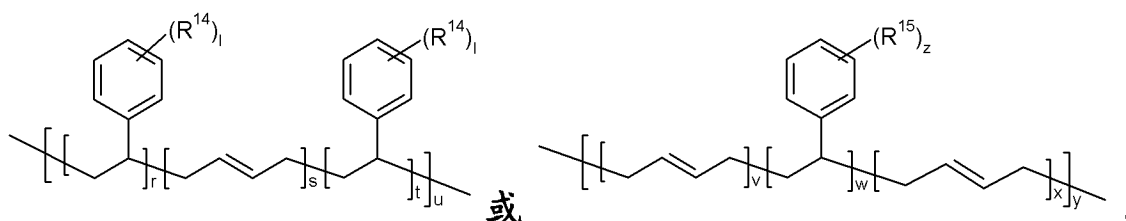


[0080] (ii) 在低聚物或聚合物主链中包含至少一个烯属双键和 / 或至少一个三键的可自由基交联的有机化合物

[0081] 合适的在低聚物或聚合物主链中包含至少一个烯属双键和 / 或至少一个三键的可自由基交联的有机化合物是本领域熟练技术人员已知的。在低聚物或聚合物主链中包含至少一个烯属双键和 / 或至少一个三键的可自由基交联的有机化合物优选为丁二烯-苯乙烯共聚物。丁二烯-苯乙烯共聚物可为嵌段共聚物或无规共聚物。嵌段共聚物例如可为二或三嵌段共聚物，优选具有以下序列的三嵌段共聚物：-[苯乙烯-丁二烯-苯乙烯]-或-[丁二烯-苯乙烯-丁二烯]-，其中“丁二烯”为衍生自丁二烯的单元且“苯乙烯”为衍生自苯乙烯的单元。在本发明的另一实施方案中，共聚物为无规共聚物。在所述丁二烯-苯乙烯共聚物中衍生自丁二烯的单元的量优选为 10-40 重量%，更优选 15-35 重量%。在所述丁二烯-苯乙烯共聚物中衍生自苯乙烯的单元的量优选为 60-90 重量%，更优选 65-85 重量%，其中在所述共聚物中衍生自丁二烯和苯乙烯的单元的总量为 100 重量%。在优选实施方案中，共聚物包含 20-30 重量%衍生自丁二烯的单元和 70-80 重量%衍生自苯乙烯的单元，其中衍生自丁二烯和苯乙烯单元的总量为 100 重量%。衍生自丁二烯的单元可以 1,2-丁二烯单元和 / 或 1,4-丁二烯单元的形式存在于共聚物中。苯乙烯-丁二烯共聚物可任选部分氢化。然而，在部分氢化的共聚物中应存在足以用于交联的双键。丁二烯-苯乙烯共聚物的重均分子量通常为 10,000-500,000，优选 30,000-400,000，更优选 50,000-300,000（用聚苯乙烯标志物，通过 SEC 测定）。

[0082] 合适的丁二烯-苯乙烯共聚物例如为具有下式的丁二烯-苯乙烯共聚物：

[0083]



[0084] 其中：

[0085] r、s、t、v、w 和 x 独立地为 0-1000，优选 0-900 或 10-900，更优选 0-800 或 100-800，

[0086] u 和 y 独立地为 1-1000, 优选 1-900, 更优选 1-800,

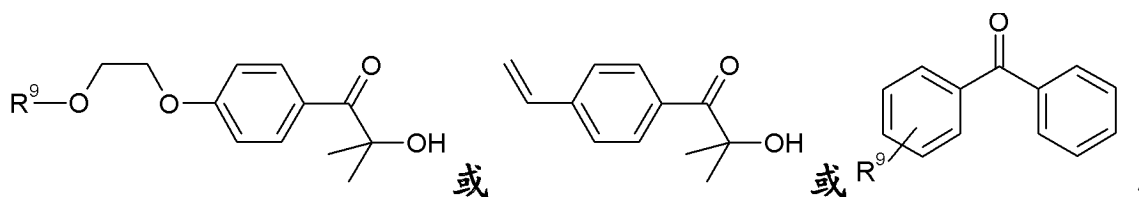
[0087] R^{14} 和 R^{15} 独立地为 C_1-C_6 烷基, 优选 C_1-C_3 烷基, 如甲基、乙基、丙基 (如正丙基和异丙基)、烷氧基 (OR^{16})、羧基 ($OC(O)R^{17}$), 其中:

[0088] R^{16} 和 R^{17} 独立地为 C_1-C_6 烷基, 优选 C_1-C_3 烷基, 如甲基、乙基、丙基 (如正丙基和异丙基),

[0089] l 和 z 独立地为 0、1、2、3、4 或 5, 优选 0、1 或 2。

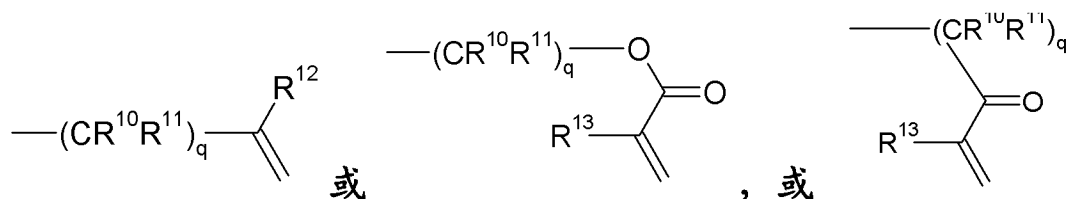
[0090] 丁二烯-苯乙烯共聚物可由能够通过辐射交联的残基取代。能够通过使用辐射引发交联的残基例如基于至少一种包含可共聚基团的引发剂, 其中所述引发剂与用于制备在低聚物或聚合物主链中包含至少一个烯属双键和 / 或至少一个三键的可自由基交联的有机化合物的单体一起共聚, 合适引发剂例如为: 包含乙烯基或丙烯酸酯基的引发剂, 如:

[0091]



[0092] 其中 R^9 独立地为

[0093]



[0094] 其中:

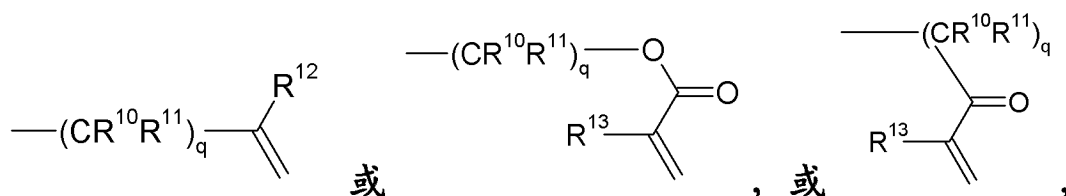
[0095] R^{10} 和 R^{11} 独立地为 H 或 C_1-C_6 烷基, 优选 C_1-C_3 烷基, 如甲基、乙基、丙基 (如正丙基和异丙基), 更优选 H, q 为 0、1、2 或 3,

[0096] R^{12} 和 R^{13} 独立地为 H 或烷基, 优选 H 或 C_1-C_6 烷基, 更优选 H 或 C_1-C_3 烷基, 如 H 或甲基、乙基、丙基 (如正丙基和异丙基)。

[0097] (iii) 在至少一个侧链中包含至少 (一个) 烯属双键和 / 或至少一个三键的可自由基交联的有机化合物

[0098] 优选的在至少一个侧链中包含至少一个烯属双键和 / 或至少一个三键的可自由基交联的有机化合物为聚酯, 特别是醇酸树脂。

[0099] 醇酸树脂为通过天然或合成的脂或油改性的聚酯树脂。醇酸树脂通常通过用多元羧酸使多元醇酯化而制备, 其中至少一种多元醇为三元的。合适的多元醇如前所述。优选的多元醇例如为甘油。合适的多元羧酸例如为邻苯二甲酸、间苯二甲酸和对苯二甲酸, 邻苯二甲酸、间苯二甲酸和对苯二甲酸的酸酐, 邻苯二甲酸单磺酸酯, 间苯二甲酸单磺酸酯, 对苯二甲酸单磺酸酯, 卤代邻苯二甲酸如四氯或四溴邻苯二甲酸, 草酸, 丙二酸, 琥珀酸, 戊二酸, 己二酸, 庚二酸, 辛二酸, 壬二酸, 癸二酸, 十一烷二甲酸, 十二烷二甲酸, 马来酸, 富马酸, 衣康酸, 1,2-环丁烷二甲酸, 1,3-环丁烷二甲酸, 1,2-环戊烷二甲酸, 1,3-环戊烷二甲酸, 六氢邻苯二甲酸, 1,6-环己烷二甲酸, 1,4-环己烷二甲酸, 4-甲基六氢邻苯二甲酸, 三环癸烷二甲酸, 四氢邻苯二甲酸或 4-甲基四氢邻苯二甲酸。脂环族二羧酸可以顺式或反式



[0115] 其中：

[0116] R^{10} 和 R^{11} 各自独立地为H或 $\text{C}_1\text{--C}_6$ 烷基,优选 $\text{C}_1\text{--C}_3$ 烷基,如甲基、乙基、丙基(如正丙基和异丙基),更优选H, q 为0、1、2或3,

[0117] R^{12} 和 R^{13} 独立地为H或烷基,优选H或 $\text{C}_1\text{--C}_6$ 烷基,更优选H或 $\text{C}_1\text{--C}_3$ 烷基,如H或甲基、乙基、丙基(如正丙基和异丙基)。

[0118] 可自由基交联的有机化合物最优选为选自三丙烯酸酯、丁二烯-苯乙烯共聚物和醇酸树脂的化合物,其中甚至更优选三丙烯酸酯,以及更优选丁二烯-苯乙烯共聚物,更优选醇酸树脂已经在前文中提及。

[0119] 如本文所用,“烷基”指直链或支化的饱和烃基。烷基实例包括甲基(Me)、乙基(Et)、丙基(如正丙基和异丙基)、丁基(如正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基)、戊基(如正戊基、异戊基、新戊基)、己基等。在各实施方案中,烷基可具有1-40个碳原子(即 C_{1-40} 烷基),如1-20个碳原子(即 C_{1-20} 烷基)。在一些实施方案中,烷基可具有1-6个碳原子,且可称作“低级烷基”。低级烷基的实例包括甲基、乙基、丙基(如正丙基和异丙基)、丁基(如正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基)、以及己基。在一些实施方案中,烷基可如本文所述被取代。

[0120] 如本文所使用,“烯基”指具有一个或多个碳-碳双键的直链或支化的烷基。烯基的实例包括乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、己烯基、丁二烯基、戊二烯基、己二烯基等。所述一个或多个碳-碳双键可为内部的(如在2-丁烯中)或端部的(如在1-丁烯中)。在各实施方案中,烯基可具有2-40个碳原子(即 C_{2-40} 烯基),如2-20个碳原子(即 C_{2-20} 烯基)。在一些实施方案中,烯基可如本文所述被取代。烯基例如可额外包含三键。

[0121] 如本文所使用,“炔基”指具有一个或多个碳-碳三键的直链或支化的烷基。炔基的实例包括乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、己炔基等。所述一个或多个碳-碳三键可为内部的(如在2-丁炔中)或端部的(如在1-丁炔中)。在各实施方案中,炔基可具有2-40个碳原子(即 C_{2-40} 炔基),如2-20个碳原子(即 C_{2-20} 炔基)。在一些实施方案中,炔基可如本文所述被取代。

[0122] 如本文所使用,“环烷基”指非芳族的碳环基团,包括环状的烷基、烯基和炔基。在各实施方案中,环烷基可具有3-20个碳原子,如3-14个碳原子(即 C_{3-14} 环烷基)。环烷基可为单环(如环己基)或多环(如含稠合、桥环和/或螺环体系),其中碳原子位于环体系的内部或外部。环烷基的任何合适环位置可与所定义的化学结构共价连接。环烷基的实例包括环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环戊烯基、环己烯基、环己二烯基、环庚三烯基、降冰片基、降冰片烯基、降茛基、金刚烷基和螺[4.5]癸基,以及其同系物、异构体等。在一些实施方案中,环烷基可如本文所述被取代。

[0123] 如本文所用,“杂原子”指除了碳或氢之外任何元素的原子,且例如包括氮、氧、硅、硫、磷和硒。

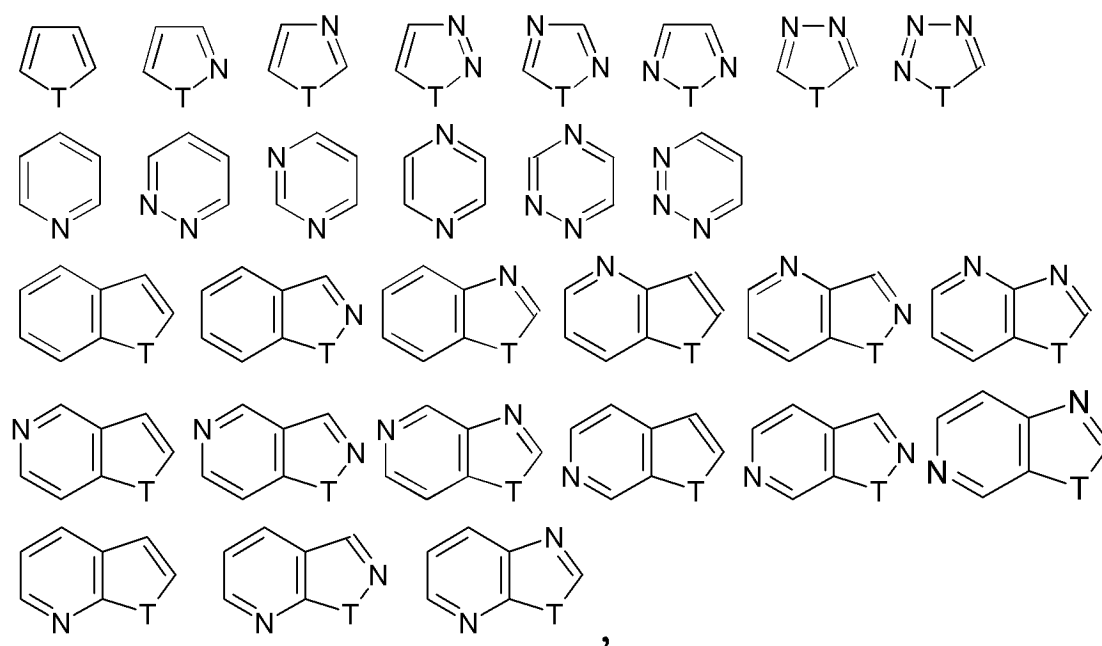
[0124] 如本文所用,“杂环烷基”指非芳族的环烷基,其含至少一个选自O、S、Se、N、P和

Si (如 O、S 和 N) 的杂环原子且任选含有一个或多个双键或三键。杂环烷基可具有 3-20 个环原子,如 3-14 个环原子 (即 3-14 元杂环烷基)。在杂环烷基环中一个或多个 N、P、S 或 Se 原子 (如 N 或 S) 可被氧化 (如吗啉 N-氧化物、硫代吗啉 S-氧化物、硫代吗啉 S, S-二氧化物)。在一些实施方案中,杂环烷基的氮或磷原子可带有取代基,如氢原子、烷基或如本文所述的其它取代基。杂环烷基也可含有一个或多个氧代基,如氧代哌啶基、氧代噁唑烷基、二氧代-(1H, 3H)-噁唑基、氧代-2(1H)-吡啶基等。其中,杂环烷基的实例包括吗啉基、硫代吗啉基、吡喃基、咪唑烷基、咪唑啉基、噁唑烷基、吡唑烷基、吡唑啉基、吡咯烷基、吡咯啉基、四氢呋喃基、四氢噻吩基、哌啶基、哌嗪基等。在一些实施方案中,杂环烷基可如本文所述被取代。

[0125] 如本文所用,“芳基”指芳族单环烃环体系或多环体系,在所述多环体系中两个或更多个芳族烃环稠合 (即具有共有的键) 在一起或至少一个芳族单环烃环与一个或多个环烷基和 / 或杂环烷基环稠合。芳基可在其环体系中具有 6-20 个碳原子 (如 C_{6-20} 芳基),其可包括多个稠环。在一些实施方案中,多环芳基可具有 8-20 个碳原子。芳基的任何合适的环位置可与所定义的化学结构共价连接。仅具有芳族碳环的芳基的实例包括苯基、1-萘基 (双环)、2-萘基 (双环)、蒎基 (三环)、菲基 (三环) 等基团。其中至少一个芳族碳环与一个或多个环烷基和 / 或杂环烷基环稠合的多环体系的实例包括环戊烷的苯并衍生物 (即茚满基,其为 5,6-双环环烷基 / 芳族环体系),环己烷的苯并衍生物 (即四氢萘基,其为 6,6-双环环烷基 / 芳族环体系),咪唑啉的苯并衍生物 (即苯并咪唑啉基,其为 5,6-双环杂环烷基 / 芳族环体系),以及吡喃的苯并衍生物 (即苯并吡喃基,其为 6,6-双环杂环烷基 / 芳族环体系)。芳基的其它实例包括苯并二噁烷基、苯并二氧杂环戊烯基、苯并二氢吡喃基、二氢吲哚基等。在一些实施方案中,芳基可如本文所述被取代,芳基可具有一个或多个卤素取代基,且可称作“卤代芳基”。在“卤代芳基”定义中包括全卤代芳基,即其中所有氢原子均被卤素原子代替的芳基 (如 -C₆F₅)。在某些实施方案中,芳基被其它芳基取代且可称作联芳基。如本文所公开,在联芳基中各芳基均可被取代。

[0126] 如本文所用,“杂芳基”指含有至少一个选自氧 (O)、氮 (N)、硫 (S)、硅 (Si) 和硒 (Se) 的杂环原子的芳族单环体系,或其中至少一个存在于环体系中的环为芳族的且含有至少一个杂环原子的多环体系。多环杂芳基包括两个或更多个稠合在一起的杂芳基环和与一个或多个芳族碳环、非芳族碳环和 / 或非芳族杂环烷基环稠合的单环杂芳基环。整体而言,杂芳基例如可具有 5-20 个环原子且含有 1-5 个杂环原子 (即 5-20 元杂芳基)。杂芳基可与所定义的化学结构在导致稳定结构的任何杂原子或碳原子处相连接。通常而言,杂芳基环不含 O-O、S-S 或 S-O 键。然而,可将杂芳基中一个或多个 N 或 S 原子氧化 (如吡啶 N-氧化物、噻吩 S-氧化物、噻吩 S, S-二氧化物)。杂芳基的实例例如包括 5 元或 6 元单环和 5-6 元双环体系,如下所示:

[0127]



[0128] 其中 T 为 O、S、NH、N- 烷基、N- 芳基、N-(芳基烷基) (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)。这类杂芳基环的实例包括吡咯基、呋喃基、噻吩基、吡啶基、咪唑基、哒嗪基、吡嗪基、三唑基、四唑基、吡唑基、咪唑基、异噻唑基、噻唑基、噻二唑基、异噁唑基、噁唑基、噁二唑基、吡啶基、异吡啶基、苯并呋喃基、苯并噻吩基、喹啉基、2- 甲基喹啉基、异喹啉基、喹喔啉基、喹唑啉基、苯并三唑基、苯并咪唑基、苯并噻唑基、苯并异噻唑基、苯并异噁唑基、苯并噁二唑基、苯并噁唑基、噻吩基、1H- 吡啶基、2H- 吡啶基、中氮茛基 (indoliziny1)、isobenzofuryl、萘啶基、酞嗪基、蝶啶基、嘌呤基、噁唑并吡啶基、噻唑并吡啶基、咪唑并吡啶基、呋喃并吡啶基、噻吩并吡啶基、吡啶并噻唑基、吡啶并咪唑基、吡啶并噻唑基、噻吩并噻唑基、噻吩并噁唑基、噻吩并咪唑基等。杂芳基的其它实例包括 4,5,6,7- 四氢吡啶基、四氢喹啉基、苯并噻吩并吡啶基、苯并呋喃并吡啶基等。在一些实施方案中,杂芳基可如本文所述被取代。

[0129] 如本文所用,“亚烷基”指直链或支化的饱和烃基。亚烷基的实例包括亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚戊基、亚己基等。在各实施方案中,亚烷基可具有 1-40 个碳原子 (即 C₁₋₄₀ 亚烷基),如 1-20 个碳原子 (即 C₁₋₂₀ 亚烷基)。在一些实施方案中,亚烷基可具有 1-6 个碳原子。在一些实施方案中,亚烷基可如本文所述被取代。

[0130] 交联

[0131] 用于本发明电子器件的介电层的所述至少一种可自由基交联的化合物可通过本领域熟练技术人员已知的任何方法交联。可自由基交联的有机化合物优选可通过通常在引发剂存在下使用辐射和 / 或热能而交联。

[0132] 就本发明而言,术语“可通过使用热能交联”相当于术语“热固化”且表示热引发的涂覆材料层的固化。热固化通常借助热引发剂引发。合适的热引发剂如下所述。

[0133] 就本发明而言,“可通过使用辐射交联”指可通过光化辐射,特别是电子束或优选 UV 辐射交联。通过 UV 辐射交联通常借助自由基光引发剂引发。合适的光引发剂如下所述。

[0134] 如果将使用热能的交联 (热固化) 和使用辐射的交联 (用光固化) 共同用于一种材料,则也使用术语“双重固化”。

[0135] 在本发明的优选实施方案中,交联通过辐射,更优选 UV 辐射而进行。通过经由辐射交联,选择性结构化是可行的。

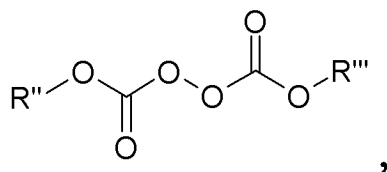
[0136] 在本发明的另一实施方案中,本发明电子器件因此包含至少一种可自由基交联的化合物,从而所述化合物在至少一种引发剂存在下交联。合适引发剂优选选自过氧化物 ($R-O-O-R'$)、氢过氧化物 ($R-O-OH$)、过酸酯 ($R-C(O)O-OR'$)、偶氮化合物 ($RN=NR'$)、空间受阻的乙烷衍生物 ($RR'C-CR''R'''$)、过硫酸酯、偶姻及其衍生物、二酮、苯酮、有机硫化物和 S-酰基-硫代氨基甲酸酯,其中 R、R'、R'' 和 R''' 为烷基、环烷基芳基或杂芳基。

[0137] 合适的过氧化物例如为 1,1-二(叔丁基过氧)-3,3,5-三甲基环己烷、1,1-二(叔戊基过氧)环己烷、1,1-二(叔丁基过氧)环己烷、2,2-二(叔丁基过氧)丁烷、丁基-4,4-二(叔丁基过氧)戊酸酯、二叔戊基过氧化物、二枯基过氧化物、二(叔丁基过氧化异丙基)安息香、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己烷、叔丁基枯基过氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己炔-3、二叔丁基过氧化物、3,6,9-三乙基-3,6,9-三甲基-1,4,7-三过氧化壬烷。

[0138] 合适的氢过氧化物例如为异丙基枯基过氧化氢、1,1,3,3-四甲基丁基过氧化氢、枯基过氧化氢、叔丁基过氧化氢和叔戊基过氧化氢。

[0139] 合适的过酸酯为单酯以及二酯,优选二异丁酰基过氧化物、枯基过氧化十二烷酸酯、二(3-甲氧基丁基)过氧化二碳酸酯、1,1,3,3-四甲基丁基过氧化十二烷酸酯、枯基过氧化庚酸酯、叔戊基过氧化十二烷酸酯;过氧化二碳酸酯及过氧化二碳酸酯的混合物具有下式:

[0140]



[0141] 其中 R'' 和 R''' 为烷基或环烷基,

[0142] 优选二仲丁基过氧化二碳酸酯、二异丙基过氧化二碳酸酯、二(4-叔丁基环己基)过氧化二碳酸酯、二(2-乙基己基)过氧化二碳酸酯、叔丁基过氧化十二烷酸酯、二鲸蜡基过氧化二碳酸酯、二肉豆蔻基过氧化二碳酸酯;

[0143] 1,1,3,3-四甲基丁基过氧化新戊酸酯、叔丁基过氧化庚酸酯、叔戊基过氧化新戊酸酯、叔丁基过氧化新戊酸酯、二(3,5,5-三甲基己酰基)过氧化物、二月桂酰基过氧化物、二癸酰基过氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(过氧化 2-乙基己酰基)己烷、1,1,3,3-四甲基丁基过氧化-2-乙基己酸酯、叔戊基过氧化-2-乙基己酸酯、二苯甲酰基过氧化物、叔丁基过氧化-2-乙基己酸酯、叔丁基过氧化二乙基乙酸酯、叔丁基过氧化异丁酸酯、叔戊基过氧化-2-乙基己基碳酸酯、叔戊基过氧化乙酸酯、叔丁基过氧化-3,5,5-三甲基己酸酯、叔丁基过氧化异丙基碳酸酯、叔丁基过氧化-2-乙基己基碳酸酯、叔戊基过氧化苯甲酸酯、叔丁基过氧化乙酸酯、叔丁基过氧化苯甲酸酯。

[0144] 合适的偶氮化合物例如为 2,2'-偶氮二异丁腈、2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈)和 1,1'-偶氮二(六氢苯甲腈)。

[0145] 合适的空间受阻的乙烷衍生物例如为 2,3-二甲基 2,3-二苯基丁烷。

[0146] 偶姻及其衍生物例如为安息香、安息香甲醚、安息香乙醚、安息香异丙醚、安息香异丁醚和 (α)-甲基安息香。

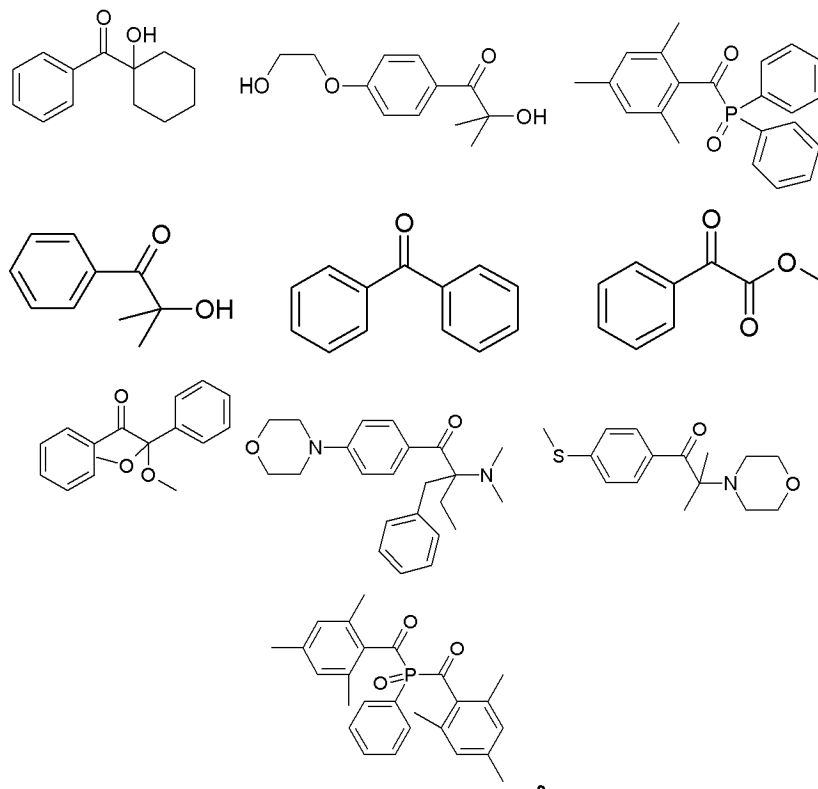
[0147] 合适的二酮例如为二苄基酮和二乙酰基酮。

[0148] 合适的有机硫化物例如为二苯基一硫化物、二苯基二硫化物、癸基苯基硫化物和四甲基秋兰姆一硫化物。

[0149] 合适的 S-酰基硫代氨基甲酸化物例如为 S-苯甲酰基-N,N-二甲基二硫代氨基甲酸化物。

[0150] 合适的苯酮为乙酰苯、二苯甲酮及其衍生物。合适苯酮的实例为：

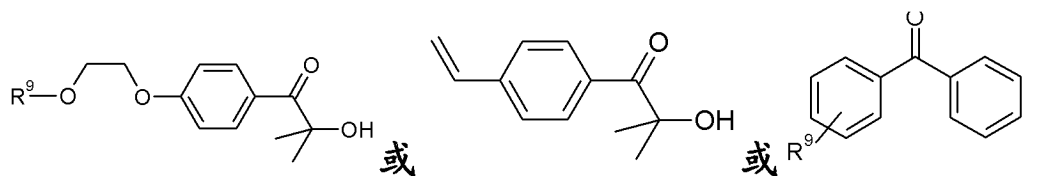
[0151]



[0152] 上述苯酮可以商品名 **Ciba**[®] 的 Irgacure[™] 和 Darocur[™] 市购获得。

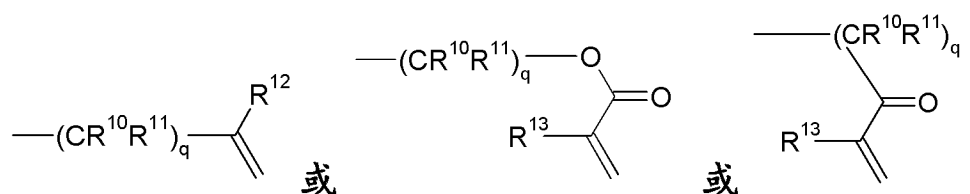
[0153] 其它实例为在交联过程中自掺入的引发剂, 如包含乙烯基或丙烯酸酯基的引发剂, 如：

[0154]



[0155] 其中 R⁹ 独立地为

[0156]



[0157] 其中：

[0158] R^{10} 和 R^{11} 独立地为H或 C_1-C_6 烷基，优选 C_1-C_3 烷基，如甲基、乙基、丙基（如正丙基和异丙基），更优选H，q为0、1、2或3，

[0159] R^{12} 和 R^{13} 相互独立地为H或烷基，优选H或 C_1-C_6 烷基，更优选H或 C_1-C_3 烷基，如H或甲基、乙基、丙基（如正丙基和异丙基）。

[0160] 包含乙烯基或丙烯酸酯基的引发剂也可用作可与用于制备上述可自由基交联的有机化合物的单体一起共聚的共聚用单体。另外，包含乙烯基或丙烯酸酯基的引发剂可与用于制备非交联性聚合物的单体一起共聚，所述非交联性聚合物可用于下文所述的包含本发明的可自由基交联的有机化合物的配制剂，以调节配制剂粘度。

[0161] 上述引发剂可市购户可通过已知制备方法制备。

[0162] 通常而言，引发剂用量基于可自由基交联的有机化合物的量为0.01-20重量%，优选0.1-15重量%，更优选1-10重量%。

[0163] 用作本发明电子器件中介电层的交联有机化合物的前体的可自由基交联的有机化合物可自固化（自交联）。这意味着可自由基交联的有机化合物包含可相互反应或与交联物质反应并形成键的官能团，即通过辐射和/或通过使用热能交联。合适的官能团如上所述。

[0164] 包含在本发明电子器件的介电层中的自由基交联的有机化合物的一个优点为其在沉积至衬底上之后能够交联，如光交联和/或热交联。这使聚合物基质形成，其中取决于有机化合物的性质和任选所用引发剂，所述基质在特定波长和/或温度下交联至特定程度。交联的聚合物基质足够牢固，可耐受器件制造方法（包括图案形成和随后的液相方法）中通常存在的各种条件，以形成/沉积叠加层（如在底栅极OTFT结构中的半导体层或用于顶栅极OTFT结构的栅极层）。在交联基质形成之后，本发明电子器件中的介电层可经受其它图案形成和可在介电材料顶部形成包括额外的介电层、半导体层和/或导电层的额外层的方法步骤。

[0165] 配制剂

[0166] 通常而言，可将本发明的可自由基交联的有机化合物以可自由基交联的有机化合物的配制剂的形式施加至衬底上。

[0167] 在本发明中描述的所述至少一种可自由基交联的有机化合物的配制剂可用于制备/沉积本发明电子器件的介电层的各种液相方法。合适的液相方法包括但不限于旋涂、印刷、滴铸、浸涂、喷雾和刮涂。旋涂包括将过量的涂覆溶液施加至衬底上，然后使衬底高速旋转以通过离心力使液体展开。通过该技术制备的所得介电膜的厚度取决于旋涂速度，溶液浓度，以及所用溶剂。印刷例如可用凹版印刷机、柔版印刷机、压印、丝网印刷或喷墨打印机进行。当通过这些印刷方法加工时介电层的厚度可取决于溶液浓度，溶剂的选择和印刷次数。环境条件如温度、压力和湿度也可影响所得膜厚度。取决于所用的特定印刷技术，印刷质量可受包括但不限于配制剂的流变性能，如张力能和粘度的不同参数的影响。

[0168] 用于制备本申请的可自由基交联的有机化合物的配制剂的合适溶剂为其中所述可交联的有机化合物具有令人满意的溶解性的所有通用溶剂。通用有机溶剂的实例包括但不限于石油醚，芳族烃如苯、氯苯、二氯苯、环己苯、甲苯、苯甲醚、二甲苯和1,3,5-三甲基苯；酮，如丙酮、2-丁酮、环戊酮和环己酮；醚，如四氢呋喃、二乙醚、二（2-甲氧基乙基）醚，

以及二噁烷；醇，如乙醇、丙醇和异丙醇，乙酸乙酯；脂族烃，如己烷和环己烷；乙酸酯，如乙酸乙酯，乙酸正丙酯和乙酸异丙酯，乙酸正丁酯、乙酸仲丁酯和乙酸叔丁酯；卤化的脂族烃，如二氯甲烷、氯仿和氯乙烯；和其它非质子溶剂，如二甲基甲酰胺、二甲亚砜和 N-甲基吡咯烷酮，以及两种或更多种所述溶剂的混合物。优选溶剂为乳酸乙酯，环戊酮，环己酮，乙酸酯，如包含 C₁-C₆烷基残基的乙酸酯，如乙酸异丙酯和乙酸正丁酯以及其两种或更多种的混合物。

[0169] 在本发明的另一实施方案中，通常将用作本发明电子器件的介电层的前体的所述至少一种可自由基交联的化合物与至少一种引发剂一起，以与至少一种反应性稀释剂和/或与至少一种非交联性聚合物的混合物使用。通过加入反应性稀释剂和/或非交联性聚合物，可调节所述至少一种可自由基交联的化合物的粘度。

[0170] 反应性稀释剂为具有至少一个可聚合的烯属不饱和双键的，低分子量的液体化合物。反应性稀释剂的综述例如在 J. P. Fouassier (编者), Radiation Curing in Polymer Science and Technology, Elsevier Science Publisher Ltd., 1993, 第 1 卷, 第 237-240 页及随后各页中找到。基于丙烯酸或甲基丙烯酸与脂族二元醇或多元醇的酯的反应性稀释剂是合适的，其中所述二元醇或多元醇的至少两个 OH 基团用丙烯酸或甲基丙烯酸酯化。通常而言，合适的脂族二元醇或多元醇具有 2-20 个碳原子且可具有线性、支化或环状的碳骨架。它们优选不包含官能团。除了一个或两个醚氧之外，它们优选不具有杂原子。这类反应性稀释剂的实例为丁二醇二丙烯酸酯、己二醇二丙烯酸酯、辛二醇二丙烯酸酯、癸二醇二丙烯酸酯、环己二醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇五 / 六丙烯酸酯、二丙二醇二丙烯酸酯和甲基丙烯酸的相应酯，以及 BASF SE 的以 **Laromer**[®] 牌出售的产品 LR8887、PO33F、LR8967 和 LR8982。其它合适的反应性稀释剂为 (甲基) 丙烯酸及其 C₁-C₁₀烷基酯，马来酸及其 C₁-C₁₀烷基酯或单酯，乙酸乙烯酯、乙烯醚、二乙烯脲、聚乙二醇二 (甲基) 丙烯酸酯、(甲基) 丙烯酸乙烯酯、(甲基) 丙烯酸烯丙基酯、苯乙烯、乙烯基甲苯、二乙烯苯、三 (丙烯酸酰氧基甲基) 异氰脲酸酯、乙氧基乙氧基乙基丙烯酸酯、N-乙烯基吡咯烷酮、苯氧基乙基丙烯酸酯、二甲基氨基乙基丙烯酸酯、(甲基) 丙烯酸羟基乙基酯、丁氧基乙基丙烯酸酯、(甲基) 丙烯酸异冰片基酯、二甲基丙烯酰胺和二环戊基丙烯酸酯，以及在 EP 0 250 631 A1 中描述且具有 400-4000，优选 600-2500 道尔顿的分子量的长链的线性二丙烯酸酯。也可使用 2 摩尔丙烯酸与 1 摩尔通常具有 36 个碳原子的二聚脂肪醇的反应产物。上述化合物的混合物也是合适的。

[0171] 与所述至少一种可自由基交联的化合物一起使用的合适的非交联性聚合物为具有良好成膜性的聚合物。合适的非交联性聚合物的实例为聚 (甲基) 丙烯酸酯，聚苯乙烯，苯乙烯衍生物的聚合物，如甲基苯乙烯、乙基苯乙烯或乙烯基甲苯的聚合物，聚酯，如 PMMA (聚甲基丙烯酸甲酯)、聚甲基丙烯酸环己酯，聚 (MMA-共聚-S) (甲基丙烯酸甲酯与苯乙烯的共聚物)，聚 (甲氧基苯乙烯) (PMeOS)，聚 (MeOS-共聚-S) (甲氧基苯乙烯与苯乙烯的共聚物)，聚乙酰氧基苯乙烯 (PAcOS)，聚 (AcOS-共聚-S) (乙酰氧基苯乙烯与苯乙烯的共聚物)，聚 (S-共聚-乙烯基甲苯) (苯乙烯与乙烯基甲苯的共聚物)，聚砜及其混合物。

[0172] 在本发明的一个实施方案中，所述至少一种可自由基交联且是用于本发明电子器件的介电层的交联有机化合物的前体的化合物可以与至少一种选自填料、稀释剂、流变增稠剂、着色剂、表面活性剂、成膜剂和稳定剂的添加剂混合使用。

[0173] 有用的填料例如为具有高介电常数的填料。已经将掺入超细陶瓷颗粒的电介质用于制造 OTFT 且在 2000 年 7 月 19 日申请的 US 序列号为 09/619,302 的美国申请中讨论。其它具有高介电常数的有用填料包括顺电陶瓷填料,如钛酸钡、钛酸锶、锆酸铅,以及具有高介电常数的许多其它填料,如在 US 6,159,611 中公开的那些。用偶联剂(如硅烷偶联剂)或“配体/分散剂”涂覆填料,以使其与自由基交联的有机化合物相容也是有用的。其它合适填料包括金属氧化物(如 SiO_2 、 Al_2O_3 和 TiO_2)、氮化物(如 Si_3N_4),以及在 US 5,126,915 和 US 5,358,775 中公开的那些。

[0174] 可作为添加剂与可自由基交联的有机化合物混合使用的稀释剂、流变增稠剂、着色剂、表面活性剂和抗氧化剂是本领域熟练技术人员已知的。

[0175] 本发明电子器件的介电层的介电常数通常为 ≥ 2.3 , 优选 5-10, 更优选 > 3 至 < 5 , 其中所述介电层包含基于前文所讨论的可自由基交联的有机化合物的自由基交联的有机化合物。

[0176] 电子器件中介电层的厚度取决于电子器件,以及施加介电层的技术。通常而言,介电层的厚度为 10-5000nm, 优选 50-1000nm, 更优选 200-500nm。

[0177] 电子器件

[0178] 包含介电层的本发明电子器件优选选自薄膜晶体管、晶体管阵列、电容器、电致发光灯和集成电路,其中所述介电层包含至少一种基于前文提及的可自由基交联的有机化合物的自由基交联的化合物。因此,本发明电子器件优选进一步包含半导体层。

[0179] 合适的薄膜晶体管(TFT) 优选包括衬底,放置在衬底上的栅极电极,放置在栅极电极上的本发明介电材料,放置在栅极电介质上的任选表面改性的膜,与表面改性的膜相邻的半导体层,以及与半导体层相邻的源电极以及漏电极,从而优选形成以下结构(构造):顶栅极顶接触结构,顶栅极底接触结构,底栅极顶接触结构,以及底栅极底接触结构。合适结构是本领域熟练技术人员已知的。

[0180] 在底栅极构造中,将源和漏电极限定在半导体的顶部(顶接触),或将半导体沉积在源和漏电极和介电组分的顶部(底接触)。

[0181] 在顶栅极构造中,将栅极线限定在电介质半导体层的顶部。

[0182] 因此,本发明的另一实施方案涉及其中所述器件为具有顶栅极构造的薄膜晶体管或具有底栅极构造的薄膜晶体管的本发明电子器件。

[0183] 如果电子器件为包括如下的薄膜晶体管:含有如本申请所述的自由基交联的有机材料的介电层,半导体层,栅极电极,源电极和漏电极,则通常将介电层放置在半导体层和栅极电极之间。介电层可直接或经由任选存在的插入层如保护性或表面改性的夹层与半导体层连接。

[0184] 电容器优选为优选包括两个柔性导电衬底的嵌入式电容器,其中在两个柔性衬底之间放入本发明介电材料。将电容器嵌入诸如玻璃纤维/环氧复合物的材料中。活性电子器件位于嵌入式电容器之上且与导电衬底电连接。嵌入式电容器用于高速电子器件中的低阻抗电力分布。对嵌入式电容器的描述例如可在 US 6,274,224 中找到。

[0185] 根据本发明,合适的电致发光灯包括在绝缘透明膜(如聚乙二醇对苯二甲酸酯)的上表面上形成的透明导电膜(如氧化铟锡)。发光膜例如通过丝网印刷而在透明导电膜上印刷图案。发光层的组合物通过将高介电树脂,如氰乙基普鲁兰或偏氟乙烯类橡胶溶解

在有机溶剂如二甲基甲酰胺或 N- 甲基吡咯烷酮中,然后使照明剂如硫化锌在其中扩散而制备。本发明介电材料在发光层上形成。背表面电极通过使用碳树脂类浆料或银树脂类浆料而在介电层上形成。绝缘涂层例如通过使用绝缘浆料而在背表面电极上形成。电极在导电层上形成。对这些器件的进一步描述例如可在 US 5,844,362 中找到。

[0186] 本发明电子器件最优选为薄膜晶体管 (TFT),特别是有机薄膜晶体管 (OTFT),特别是有机场效应晶体管 (OFET)。

[0187] 根据本发明,电子器件,优选薄膜晶体管 (TFT),更优选有机薄膜晶体管 (OTFT),甚至更优选有机场效应晶体管 (OFET) 通常包含衬底。衬底组分可选自,但不限于掺杂硅,氧化铟锡 (ITO),涂覆 ITO 的玻璃,涂覆 ITO 的聚酰亚胺或其它塑料,单独或涂覆在聚合物或其它衬底上的铝或其它金属,掺杂的聚噻吩等。

[0188] 另外,电子器件优选包含半导体。合适的半导体组分可选自,但不限于各稠合杂环、芳族烃、聚噻吩、稠合的 (杂) 芳烃 (如二萘嵌苯酰亚胺和萘酰亚胺),以及本领域已知或发现有用的 p 型或 n 型的其它这类有机半导体化合物或材料。如 US 6,585,914、US 6,608,323、US 6,991,749、US2005/0176970、US 2006/0186401、US 2007/0282094、US 2008/0021220、US 2008/0167435、US 2008/0177073、US 2008/0185555、US 2008/1085577 和 US 2008/0249309 所述,半导体组分例如可由一种或多种化合物和 / 或聚合物制备。半导体组分还可包括无机半导体材料,如硅、锗、镓砷化物、甲基氧化物等。

[0189] 另外,本发明电子器件可在半导体层和介电层之间包括一个或多个夹层。这类夹层可电绝缘且可由各种介电聚合物制备。在一些实施方案中,所述一个或多个夹层可由以下聚合物制备:如氟代聚合物 (如 **Cytop**[®], Asahi Glass co., Wilmington, DE; 以及 **Teflon**[®] AF, Dupont, Wilmington, DE)、聚 (异丁烯)、聚 (乙烯基苯酚-共聚-甲基丙烯酸甲酯)、聚 (乙烯醇)、聚 (丙烯)、聚 (氯乙烯)、聚氰基普鲁兰、聚 (乙烯基苯)、聚 (乙烯基环己烷)、苯并环丁烷基聚合物、聚 (甲基丙烯酸甲酯)、聚 (苯乙烯-共聚-丁二烯)、聚 (甲基丙烯酸环己酯)、聚 (MMA-共聚-S) (甲基丙烯酸甲酯和苯乙烯的共聚物)、聚 (甲氧基苯乙烯) (PMeOS)、聚 (MeOS-共聚-S) (甲氧基苯乙烯和苯乙烯的共聚物)、聚 (乙酰氧基苯乙烯) (PAcOS)、聚 (AcOS-共聚-S) (乙酰氧基苯乙烯和苯乙烯的共聚物)、聚 (S-共聚-乙烯基甲苯) (苯乙烯和乙烯基甲苯的共聚物)、聚砜、聚 (乙烯基吡啶)、聚 (偏氟乙烯)、聚丙烯腈、聚 (4-乙烯基吡啶)、聚 (2-乙基-2-噁唑啉)、聚 (氯代三氟乙烯)、聚乙烯基吡咯烷酮和聚 (五氟苯乙烯)。

[0190] 本发明电子器件可进一步包括一个或多个电接触。这类电接触可由金属 (如金) 制备且可用作源、漏或栅极接触。

[0191] 制作电器件的方法

[0192] 在另一实施方案中,本发明涉及一种制作本发明电子器件的方法,其包括使所述至少一种可自由基交联的化合物自由基交联的步骤。

[0193] 在优选实施方案中,该方法包括通过将所述化合物溶解在溶剂中并将组合物印刷至衬底上以形成介电层而制备上述可自由基交联的有机化合物的组合物。该方法进一步包括将所形成的介电层暴露于辐射源 (优选紫外光) 和 / 或热能以引发交联,从而形成存在于本发明电子器件的介电层中的自由基交联有机化合物。该方法还可包括将额外的介电层印刷至交联介电层上,以形成多层介电材料。

[0194] 在下文中,提及制作本发明电子器件的方法的部分优选实施方案:

[0195] 在一个实施方案中,该方法可包括如下:制备包括一种或多种本发明的交联有机化合物以及不含,或含一种或数种标准聚合物的配制剂,由溶液施用配制剂,如将配制剂印刷至衬底(栅极)上以形成介电层,在介电材料上形成半导体层,以及在半导体层上形成第一电接触和第二电接触(源极和漏极),以制备顶接触底栅极有机场效应晶体管。该方法包括将介电层暴露于辐射和/或热能以引发交联,以形成包含在介电材料中的自由基交联的有机化合物。

[0196] 在第二实施方案中,该方法可包括如下:制备包含一种或多种如本申请所述的可自由基交联的有机化合物,且不含或含一种或数种标准聚合物的溶液,由溶液施用配制剂,如将配制剂印刷至衬底(栅极)上以形成介电层,在介电材料上形成第一电接触和第二电接触(源极和漏极),以及在第一和第二电接触和介电材料上形成半导体层(即用于覆盖电接触和电接触之间介电材料的面积),以制备底接触底栅极有机场效应晶体管。该方法进一步包括将介电层暴露于辐射和/或热能以引发交联,以形成包含在介电层中的自由基交联的有机材料。

[0197] 交联可同时用于使介电层结构化,例如通过使介电层交联并通过用合适溶剂洗涤衬底而除去不交联部分。合适溶剂为其中不交联化合物可溶而交联化合物不溶的溶剂,且取决于所用的可自由基交联的化合物。合适溶剂是本领域熟练技术人员已知的。合适溶剂的实例为上述溶剂,其用于制备本申请的可自由基交联的有机化合物的配制剂。

[0198] 在第三实施方案中,该方法可包括如下:在衬底上形成第一电接触和第二电接触(源极和漏极),在衬底和第一和第二电接触上形成半导体层(以覆盖电接触和电接触之间衬底的面积),制备包括一种或多种如本申请所述的可自由基交联的有机材料以及不含或含一种或数种标准聚合物的配制剂,由溶液施用配制剂,如将配制剂印刷至半导体层上以形成介电层,在介电层上形成第三电接触(栅极),其中第三电接触在第一和第二电接触之间面积的上部,以制备底接触顶栅极有机场效应晶体管。该方法进一步包括将可自由基交联的有机化合物(介电层)暴露于辐射和/或热能以引发交联,以形成包含在介电材料中的自由基交联有机化合物。在一些实施方案中,该方法可包括如下:在将可自由基交联的有机化合物的配制剂沉积并形成包含在介电层中的自由基交联有机化合物之前,在半导体层上形成夹层。

[0199] 在第四实施方案中,该方法可包括如下:在衬底上形成半导体层,在半导体层上形成第一电接触和第二电接触(源极和漏极),制备包括一种或多种如本申请所述的可自由基交联的有机化合物以及不含或含一种或数种标准聚合物的配制剂,将配制剂印刷至第一和第二电接触和位于第一和第二电接触之间的半导体层面积之上以形成介电层,以及在介电材料上形成第三电接触(栅极),其中第三电接触(栅极)在第一和第二电接触之间面积的上部,以制备顶接触顶栅极有机场效应晶体管。该方法进一步包括将可自由基交联的有机化合物(介电层)暴露于辐射和/或热能以引发交联,以形成包含在介电层中的自由基交联有机化合物。在一些实施方案中,该方法可包括在将介电聚合物配制剂沉积之前在半导体层上形成夹层。

[0200] 半导体层和各电接触可通过本领域熟练技术人员已知的各种沉积方法形成。例如,半导体层和夹层可通过例如但不限于物理蒸气沉积,不同类型的印刷技术(如柔版印

刷、石版印刷、凹版印刷、喷墨、压印等),滴铸,浸涂,刮涂,辊涂和旋涂的方法而形成。电接触可通过例如但不限于热蒸发和用于电子束溅射的射频的方法,以及包括但不限于紧邻的上文所述的各种沉积方法而形成。

[0201] 提供以下实施例,以进一步说明并使本发明教导易于理解且不得以任何意欲方式限制本发明。

实施例

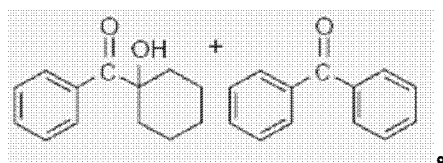
[0202] I 三丙烯酸酯、醇酸树脂和苯乙烯-丁二烯共聚物作为电介质

[0203] I.1 电容器制作(三丙烯酸酯)

[0204] 电介质配制剂通过将 2g 三丙烯酸酯 (a) 三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯 (TMPTMA), (b) 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (TMPTA), 200mg 聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 和 80mg 引发剂 (i) IRGACURE™ 500, **Ciba**®, ii) IRGACURE™ 819, **Ciba**®) 溶于 10mL 乙酸丁酯中而制备。将配制剂以 3000rpm (加速度 20) 经 30s 旋涂在清洁的 ITO 衬底上,得到厚度为约 500nm 的膜。ITO 玻璃片通过在使用前于有机溶剂中超声而清洁。在旋涂步骤之后,所得电介质膜使用紫外光辐射。在使用 IRGACURE™ 500 作为引发剂的情况下(实施例 I.1.a.i),紫外光波长为 256nm,在使用 IRGACURE™ 819 作为引发剂的情况下(实施例 I.1.a.ii)和 I.1.b.ii)紫外光波长为 365nm。固化剂量为 2000mJ/cm²。使用辐射计测量强度和剂量。

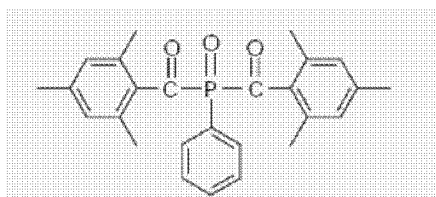
[0205] **Ciba**®的 IRGACURE™ 500 :

[0206]



[0207] **Ciba**®的 IRGACURE™ 819 :

[0208]



[0209] 在图 1 中显示了漏电流密度(电流密度 J[A/cm²] 相对于电场 E[MV/cm],关于实施例 I.1.a.i)、I.1.a.ii)、I.1.b.i) 和 I.1.b.ii) 电介质膜)。

[0210] 图 1 中的黑菱形曲线显示了根据实施例 I.1.a.i) 的电介质膜(TMPTMA, 500nm, 在 256nm 下固化)的漏电流密度。

[0211] 图 1 中的灰菱形曲线显示了根据实施例 I.1.a.ii) 的电介质膜(TMPTMA, 500nm, 在 365nm 下固化)的漏电流密度。

[0212] 图 1 中的黑加号曲线显示了根据实施例 I.1.b.i) 的电介质膜(TMPTA, 500nm, 在 256nm 下固化)的漏电流密度。

[0213] 图 1 中的灰加号曲线显示了根据实施例 I.1.b.ii) 的电介质膜(TMPTA, 500nm, 在 365nm 下固化)的漏电流密度。

[0214] I. 2 电容器制作 (醇酸树脂)

[0215] a) 电介质配制剂通过将 3g **Vialkyd**[®] AM 342 配制剂 (包含引发剂) (Cytec 工业) 溶于 10mL 乙酸丁酯中而制备。将配制剂以 3500rpm (加速度 20) 经 30s 旋涂在清洁的 ITO 衬底上, 得到厚度为约 500nm 的膜。ITO 玻璃片通过在使用前于有机溶剂中超声而清洁。在旋涂步骤之后, 将所得电介质膜用紫外光 (220–380nm) (实施例 I. 2. a. i)) 固化, 或者在真空烘箱 (120°C, 1h) (实施例 I. 2. a. ii)) 中热处理固化。固化剂量为 2000mJ/cm²。使用辐射计测量强度和剂量。

[0216] b) 电介质配制剂通过将 2g **Uralac**[®] AM 352 配制剂 (包含引发剂) (DSM 树脂) 溶于 6mL 乙酸丁酯中而制备。将配制剂以 3800rpm (加速度 20) 经 30s 旋涂在清洁的 ITO 衬底上, 得到厚度为约 500nm 的膜。ITO 玻璃片通过在使用前于有机溶剂中超声而清洁。在旋涂步骤之后, 将所得电介质膜用紫外光 256nm (实施例 I. 2. b. i)) 固化, 或者在真空烘箱 (120°C, 1h) (实施例 I. 2. b. ii)) 中热处理固化。固化剂量为 2000mJ/cm²。使用辐射计测量强度和剂量。

[0217] 在图 2 中显示了漏电流密度 (电流密度 J[A/cm²] 相对于电场 E[MV/cm], 关于实施例 I. 2. a. i), I. 2. a. ii), I. 2. b. i) 和 I. 2. b. ii) 的电介质膜)。

[0218] 图 2 中的灰菱形曲线显示了根据实施例 I. 2. a. i) 的电介质膜 (**Vinylalkyd**[®] AM 342, 520nm, 2000mJ/cm²) 的漏电流密度。

[0219] 图 2 中的黑菱形曲线显示了根据实施例 I. 2. a. ii) 的电介质膜 (**Vinylalkyd**[®] AM 342, 475nm, 1h, 120°C) 的漏电流密度。

[0220] 图 2 中的加号 (+) 曲线显示了根据实施例 I. 2. b. i) 的电介质膜 (**Uralac**[®] AM, 500nm, 2000mJ/cm²) 的漏电流密度。

[0221] 图 2 中的粗加号 (+) 曲线显示了根据实施例 I. 2. b. ii) 的电介质膜 (**Uralac**[®] AM, 500nm, 1h, 120°C) 的漏电流密度。

[0222] I. 3 电容器制作 (苯乙烯-丁二烯共聚物)

[0223] a) 电介质配制剂通过将 1g 无规苯乙烯-丁二烯共聚物 (约 26% 丁二烯, 74% 苯乙烯 $M_w \sim 175.000$, $PDI \sim 2$) 和 80mg 引发剂 **Ciba**[®] 的 IRGACURE[™] 819 溶于 10mL 乙酸丁酯中而制备。将配制剂以 6000rpm (加速度 20) 经 30s 旋涂在清洁的 ITO 衬底上, 得到厚度为约 500nm 的膜。ITO 玻璃片通过在使用前于有机溶剂中超声而清洁。在旋涂步骤之后, 将所得电介质膜用紫外光固化, 紫外光波长为 365nm。固化剂量为 2000mJ/cm² (实施例 I. 3. a))。使用辐射计测量强度和剂量。

[0224] b) 电介质配制剂通过将 1g 苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物 (约 M_w 70 000 苯乙烯, M_w 30 000 丁二烯, M_w 35 000 苯乙烯) 和 80mg 引发剂 **Ciba**[®] 的 IRGACURE[™] 819 溶于 20mL 环己烷 / 甲苯 (1/6) 混合物中而制备。将配制剂以 4800rpm (加速度 20) 经 30s 旋涂在清洁的 ITO 衬底上, 得到厚度为约 500nm 的膜。ITO 玻璃片通过在使用前于有机溶剂中超声而清洁。在旋涂步骤之后, 将所得电介质膜用紫外光固化, 紫外光波长为 365nm。固化剂量为 4000mJ/cm² (实施例 I. 3. b))。使用辐射计测量强度和剂量。

[0225] 在图 3 中显示了漏电流密度 (电流密度 J[A/cm²] 相对于电场 E[MV/cm], 关于实施例 I. 3. a) 的电介质膜)。

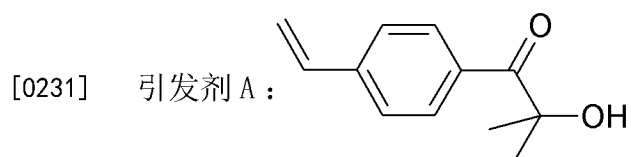
[0226] 图 3 中的加号 (+) 曲线显示了根据实施例 I. 3. a) 的电介质膜 (统计 S/B 共聚物, 500nm, 2000mJ/cm²) 的漏电流密度。

[0227] 在图 4 中显示了漏电流密度 (电流密度 J[A/cm²] 相对于电场 E[MV/cm], 关于实施例 I. 3. b) 的电介质膜)。

[0228] 图 4 中的加号 (+) 曲线显示了根据实施例 I. 3. b) 的电介质膜 (统计 S/B/S 嵌段共聚物, 500nm, 4000mJ/cm²) 的漏电流密度。

[0229] I. 4 具有自掺入引发剂的电容器制作

[0230] 具有三丙烯酸酯作为电介质的电容器制作根据实施例 I. 1. b. i) (TMPTA, 10 % PMMA 在乙酸丁酯中, 500nm, 2000mJ/cm²) 使用引发剂 A (4 重量 %) 代替 Ciba® 的 IRGACURE™ 500 进行。



[0232] 在图 5 中显示了漏电流密度 (电流密度 J[A/cm²] 相对于电场 E[MV/cm], 关于实施例 I. 1. a. i), I. 1. a. ii), I. 1. b. i) 和 I. 1. b. ii) 的电介质膜)。

[0233] 图 1 中的黑菱形曲线显示了根据实施例 I. 4 (TMPTA, 500nm, 在 256nm 下固化) 的电介质膜的漏电流密度。

[0234] II 介电表征

[0235] 器件制作

[0236] 在典型装置中, 使用上述所得电介质膜制作导体 - 绝缘体 - 导体电容器结构。然后通过聚合物绝缘体顶上的掩模板在 < 1x10⁻⁶ 托下真空沉积顶 Au 电极 (面积 = 0.785mm²) 而完成电容器结构。

[0237] 测试体系

[0238] I/V 曲线用 Agilent 4155C 参数分析仪在 +100...-100V 范围测量。电容使用 LCR meter Agilent 4284A 在 20Hz-100kHz 的频率范围在 1V 的交流电压下测量。为了在这两个仪器之间切换, 使用开关矩阵 Agilent E5250A。所用探针台为来自 Suess 的 Blue Ray 系统, 其包括探针本身、控制单元和加热单元。探针的控制经由控制 PC 完成。包括探针在内的所有仪器的控制用具有来自 Metrix 的 I/CV 软件包的第三台 PC 进行。

[0239] 测量程序

[0240] 在各测量点的测量以如下顺序进行:

[0241] 1) 在 1V 下的电阻: 由 1V 下的 I/V 数据。

[0242] 2) 电容, 损耗系数: 对如下频率测定电容和电介质损耗系数 20Hz、100Hz、1kHz、10kHz、100kHz。由这些数据可计算介电参数 ϵ' 和 ϵ'' (方程 1 和 2)。

[0243] 3) I/V 曲线: 在电极的一半上从 0 至 +100V 以 2V 的步长测量正电压 I/V 曲线。在电极的另一半上从 0 至 -100V 以 -2V 的步长测量负电压 I/V 曲线。

[0244] 将源极与 ITO 电极连接并将栅极与顶部的金接触电势连接。

[0245] 从测量的电阻 R, 可如下计算体积电阻率: $\rho = R A/d$ 。

[0246] 击穿电压 U_d 可由 I/V 曲线测定: 其中电流首次达到 1 μ A 值时的电压。击穿强度

Ed 可如下计算: $E_d = U_d/d$ 。

[0247] 本专利描述的电介质在关于加工和成膜以及电子特性方面显示优异性能。从 I/E 曲线可以看出,漏电流非常低,特别是在 -0.5MV/cm 至 $+0.5\text{MV/cm}$ 之间的最相关范围也是如此。

[0248] III 三丙烯酸酯和六丙烯酸酯作为电介质

[0249] 1 电容器制作(三丙烯酸酯)

[0250] 使用三丙烯酸酯作为电介质的电容器制作根据根据实施例 I. 1. b. i) 进行。

[0251] 2 电容器制作(六丙烯酸酯)

[0252] 电介质配制剂通过将 2g 二季戊四醇六丙烯酸酯(CDPHA), 200mg PMMA ($M_w = 996.000$) 和 80mg 引发剂 **Ciba**[®] 的 IRGACURE[™] 500 溶于 11.5mL 环己酮中而制备。将配制剂以 6000rpm (加速度 20) 经 30s 旋涂在清洁的 ITO 衬底上, 得到厚度为约 500nm 的膜。ITO 玻璃片通过在使用前于有机溶剂中超声而清洁。在旋涂步骤之后, 所得电介质膜使用紫外光辐射。紫外光波长为 256nm, 固化剂量为 2000mJ/cm^2 。使用辐射计测量强度和剂量。将膜在真空烘箱中再 100°C 下干燥 10 分钟以完全除去任何残留溶剂。

[0253] 在图 6 中显示了漏电流密度(电流密度 $J[\text{A/cm}^2]$ 相对于电场 $E[\text{MV/cm}]$, 关于实施例 III. 1 和 III. 2 的电介质膜)。

[0254] 图 6 中的黑菱形曲线显示了根据实施例 III. 2 (CDPHA, 500nm, 在 256nm 下固化) 的电介质膜的漏电流密度。

[0255] 图 6 中的加号曲线 (+) 显示了根据实施例 III. 1 (TMPTA, 500nm, 在 256nm 下固化) 的电介质膜的漏电流密度。

[0256] 电介质膜可通过 UV 交联经由掩模板进行图案化。相同条件下固化的结构化 TMPTA 与二季戊四醇六丙烯酸酯的比较显示, 与 CDPHA 相比, 在本专利中所述的 TMPTA 配制剂可以以具有良好边缘的更确定方式以及非常均匀的结构图案化。

[0257] IV 在场效应晶体管中表征

[0258] 为了制作场效应晶体管, 将金通过掩模板蒸发在玻璃片上作为栅极。将 TMPTA 配制剂 (2g 三丙烯酸酯, 200mg PMMA 和 80mg 引发剂 **Ciba**[®] 的 IRGACURE[™] 500 在 10mL 乙酸丁酯中) 旋涂在顶上并如上文所述紫外固化。金源极/金漏极(厚度约 40nm) 通过掩模板蒸发在交联的介电层的顶上。半导体膜(聚(噻吩并 [2,3-b] 噻吩 - 共聚 -4,4'-二烷基 2,2'-并噻吩, 参见 Heeney, McCulloch, J. Am. Chem. Soc., 2005, 127, 1078-1079) 通过将氯苯中的 5mg/mL 热溶液旋涂 (2000rpm, 255acc, 60s) 而施加。在测量晶体管特性之前未将膜退火。所有程序未在保护气氛下进行。FET 特性在环境中使用 Keithley 4200 半导体参数分析仪测量。

[0259] 图 7 显示了 TMPTA/(聚(噻吩并 [2,3-b] 噻吩 - 共聚 -4,4'-二烷基 2,2'-并噻吩) 晶体管在底栅底接触构造中在 -1V 和 -30V 源 - 漏电压下的转换曲线。

[0260]

灰菱形	在 $U_{SD}=-1V$ 下的转换曲线
黑菱形	在 $U_{SD}=-30V$ 下的转换曲线
$U_g[V]$	栅电压
$I_{SD}[A]$	源漏电流

[0261] 所观察到的迁移率 $4.40E-02cm^2/Vs$ (对于饱和情况计算) 对于用该半导体制备并结合了良好电介质的未退火 FET 而言是典型的。I 开 / I 关 (最小 / 最大) = 112。栅极漏电流在 $U_{SD} = 30V$ 下比源极漏电流 I_{SD} 小约 3 个数量级。

[0262] 图 8 显示了 TMPTA/(聚 (噻吩并 [2,3-b] 噻吩 - 共聚 -4,4- 二烷基 2,2- 并噻吩晶体管在 5V、0V、-5V、-10V、-15V、-20V 栅电压 (从顶部至底部) 在底栅底接触构造中在 -5V、0V、-5V、-10V、-15V、-20V 栅电压下的输出曲线。

[0263]

黑菱形	在 $U_G=5V$ 下的输出曲线
灰菱形	在 $U_G=0V$ 下的输出曲线
黑正方形	在 $U_G=-5V$ 下的输出曲线
灰正方形	在 $U_G=-10V$ 下的输出曲线
黑点	在 $U_G=-15V$ 下的输出曲线
灰点	在 $U_G=-20V$ 下的输出曲线

[0264] V 在场效应晶体管中表征

[0265] V.1 在场效应晶体管中表征 :Vialkyd AM 342

[0266] 为了制作场效应晶体管,将 ITO 玻璃用作具有未结构化栅极的衬底。将 2mm 宽的 ITO 衬底带在用电介质配制剂在顶部旋涂之前用透明胶带覆盖。将 **Vialkyd**[®] AM 342 配制剂混合物 (1.8g 配制剂和 80mg 引发剂 **Ciba**[®] 的 IRGACURE[™] 500 在 10mL 乙酸丁酯中,通过 $1\mu m$ PTFE 过滤器过滤,参见 1.2a) 旋涂在 ITO 玻璃上并如上文所述紫外固化。半导体膜 (Sepiolid[™] P1000, 来自 BASF **SE**[®]) 通过将甲苯中的 10mg/mL 溶液 (通过 $0.451\mu m$ PTFE 过滤器过滤) 旋涂 (1500rpm, 10 000rpm/s, 30s) 而施加。将膜在热板上在 90℃ 下干燥 30s。除去透明胶带,然后将金源极 / 金漏极 (厚度约 40nm) 通过掩模板蒸发在半导体层的顶上,形成底栅顶接触晶体管。FET 特性在环境中使用 Keithley 4200 半导体参数分析仪测量。

[0267] 所观察到的迁移率 $8E-02$ 至 $9E-02cm^2/Vs$ 对于用该半导体制备并结合了良好电介质的 FET 而言是典型的。栅极漏电流在 $U_{SD} = -20V$ 下比源极漏电流 I_{SD} 约小 2 个数量级。

[0268] V.2 在场效应晶体管中表征 :聚 [乙烷基 (甲基丙烯酸苯)] (PVMB)

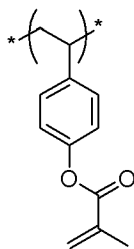
[0269] 为了制作场效应晶体管,将 ITO 玻璃用作具有未结构化栅极的衬底。将 2mm 宽的 ITO 衬底带在用电介质配制剂在顶部旋涂之前用透明胶带覆盖。将 300mg 聚 [乙烷基 (甲基丙烯酸苯)] (PVMB) (衍生自聚 (4- 乙烷基苯酚), Aldrich :通常 $M_w = 20000g/mol$, CAS : 24979-70-2, 通过类似聚合物的反应得到) 和 12mg **Ciba**[®] 的 IRGACURE[™] 500 在 2mL 乙酸丁酯中的混合物 (通过 $5\mu m$ PTFE 过滤器过滤) 旋涂在 ITO 玻璃上并在 256nm 波长下紫

外固化（通常：3500rpm, 10000rpm/s, 30s ; 2000mJ/cm²）。半导体膜 (Sepiolid™ P1000, 来自 BASF **SE**®) 通过将甲苯中的 10mg/mL 溶液（通过 0.451 μm PTFE 过滤器过滤）旋涂（1500rpm, 10000rpm/s, 30s）而施加。将膜在热板上在 90℃ 下干燥 30s。除去透明胶带, 然后将金源极 / 金漏极（厚度约 40nm）通过掩模板蒸发在半导体层的顶上, 形成底栅顶接触晶体管。所有程序在清洁室中在环境中进行。FET 特性在环境中使用 Keithley 4200 半导体参数分析仪测量。

[0270] 所观察到的迁移率 $\sim 5\text{E}-02\text{cm}^2/\text{Vs}$ 对于用该半导体制备并结合了良好电介质的 FET 而言是典型的。栅极漏电流在 $U_{\text{SD}} = -20\text{V}$ 下比源极漏电流 I_{SD} 约小 2 个数量级。

[0271] 聚 [乙烯基 (甲基丙烯酸苯)] (PVMB)

[0272]



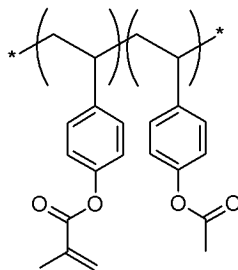
[0273] V. 3 在场效应晶体管中表征：无规聚 [乙烯基 (甲基丙烯酸苯)]- 共聚 - 乙酰氧基苯乙烯] (PVMB- 共聚 -AS)

[0274] 为了制作场效应晶体管, 将 ITO 玻璃用作具有未结构化栅极的衬底。将 2mm 宽的 ITO 衬底带在用电介质配制剂在顶部旋涂之前用透明胶带覆盖。将 300mg 无规聚 [乙烯基 (甲基丙烯酸苯)]- 共聚 - 乙酰氧基苯乙烯] (PVMB- 共聚 -AS, 典型比例为 17/83VMB/AS) (衍生自聚 (4- 乙烯基苯酚), Aldrich ; 通常 $M_w = 20000\text{g/mol}$, CAS : 24979-70-2, 通过类似聚合物的反应得到) 和 12mg **Ciba**® 的 IRGACURE™ 500 在 2mL 乙酸丁酯中的混合物（通过 1 μm PTFE 过滤器过滤）旋涂在 ITO 玻璃上并在 256nm 波长下紫外固化（通常：3500rpm, 10000rpm/s, 30s ; 2000mJ/cm²）。半导体膜 (Sepiolid™ P1000, 来自 BASF **SE**®) 通过将甲苯中的 10mg/mL 溶液（通过 0.451 μm PTFE 过滤器过滤）旋涂（1500rpm, 10 000rpm/s, 30s）而施加。将膜在热板上在 90℃ 下干燥 30s。除去透明胶带, 然后将金源极 / 金漏极（厚度约 40nm）通过掩模板蒸发在半导体层的顶上, 形成底栅顶接触晶体管。所有程序在清洁室中在环境中进行。FET 特性在环境中使用 Keithley 4200 半导体参数分析仪测量。

[0275] 所观察到的迁移率 $\sim 5\text{E}-02\text{cm}^2/\text{Vs}$ 对于用该半导体制备并结合了良好电介质的 FET 而言是典型的。栅极漏电流在 $U_{\text{SD}} = -20\text{V}$ 下比源极漏电流 I_{SD} 约小 2 个数量级。

[0276] 聚 [乙烯基 (甲基丙烯酸苯)]- 共聚 - 乙酰氧基苯乙烯] (PVMB- 共聚 -AS)

[0277]



[0278] V. 4 在场效应晶体管中表征：无规聚 [乙烯基 (甲基丙烯酸苯)]- 共聚 - 乙酰氧基

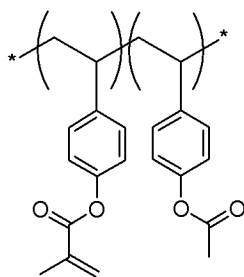
基苯乙烯] (PVMB- 共聚 -AS) + PMMA

[0279] 为了制作场效应晶体管, 将 ITO 玻璃用作具有未结构化栅极的衬底。将 2mm 宽的 ITO 衬底带在用电介质配制剂在顶部旋涂之前用透明胶带覆盖。将 300mg 无规聚 [乙 烯 基 (甲 基 丙 烯 酸 苯)] - 共 聚 - 乙 酰 氧 基 苯 乙 烯] (PVMB- 共 聚 -AS, 典型 比 例 为 17/83 VMB/AS) (衍 生 自 聚 (4- 乙 烯 基 苯 酚), Aldrich : 通 常 $M_w = 20000\text{g/mol}$, CAS : 24979-70-2, 通 过 类 似 聚 合 物 的 反 应 得 到), 300mg PMMA (通 常 $M_w = 996000\text{g/mol}$) 和 12mg **Ciba**[®] 的 IRGACURE[™] 500 在 2mL 乙 酸 丁 酯 中 的 混 合 物 (通 过 $1\mu\text{m}$ PTFE 过 滤 器 过 滤) 旋 涂 在 ITO 玻 璃 上 并 在 256nm 波 长 下 紫 外 固 化 (通 常 : 3500rpm, 10000rpm/s, 30s ; 2000mJ/cm²)。半 导 体 膜 (Sepiolid[™] P1000, 来 自 BASF **SE**[®]) 通 过 将 甲 苯 中 的 10mg/mL 溶 液 (通 过 $0.451\mu\text{m}$ PTFE 过 滤 器 过 滤) 旋 涂 (1500rpm, 10000rpm/s, 30s) 而 施 加。将 膜 在 热 板 上 在 90℃ 下 干 燥 30s。除 去 透 明 胶 带, 然 后 将 金 源 极 / 金 漏 极 (厚 度 约 40nm) 通 过 掩 膜 板 蒸 发 在 半 导 体 层 的 顶 上, 形 成 底 栅 顶 接 触 晶 体 管。所 有 程 序 在 清 洁 室 中 在 环 境 中 进 行。FET 特 性 在 环 境 中 使 用 Keithley 4200 半 导 体 参 数 分 析 仪 测 量。

[0280] 所观察到的迁移率 $\sim 4\text{E}-02\text{cm}^2/\text{Vs}$ 对于用该半导体制备并结合了良好电介质的 FET 而言是典型的。栅极漏电流在 $U_{\text{SD}} = -20\text{V}$ 下比源极漏电流 I_{SD} 约小 2 个数量级。

[0281] 聚 [乙 烯 基 (甲 基 丙 烯 酸 苯)] - 共 聚 - 乙 酰 氧 基 苯 乙 烯] (PVMB- 共 聚 -AS)

[0282]



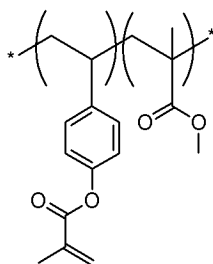
[0283] V. 5 在场效应晶体管中表征 : 聚 [4- 乙 烯 基 (甲 基 丙 烯 酸 苯)] - 共 聚 - 甲 基 丙 烯 酸 甲 酯] (PVMB- 共 聚 -MMA)

[0284] 为了制作场效应晶体管, 将 ITO 玻璃用作具有未结构化栅极的衬底。将 2mm 宽的 ITO 衬底带在用电介质配制剂在顶部旋涂之前用透明胶带覆盖。将 300mg 聚 [4- 乙 烯 基 (甲 基 丙 烯 酸 苯)] - 共 聚 - 甲 基 丙 烯 酸 甲 酯] (PVMB- 共 聚 -MMA, 典型 比 例 为 44/56 VMB/MMA) (衍 生 自 聚 (4- 乙 烯 基 苯 酚), Aldrich : 通 常 $M_w = 20000\text{g/mol}$, CAS : 24979-71-3, 通 过 类 似 聚 合 物 的 反 应 得 到) 和 12mg **Ciba**[®] 的 IRGACURE[™] 500 在 2mL 乙 酸 丁 酯 中 的 混 合 物 (通 过 $1\mu\text{m}$ PTFE 过 滤 器 过 滤) 旋 涂 在 ITO 玻 璃 上 并 在 256nm 波 长 下 紫 外 固 化 (通 常 : 4000rpm, 10000rpm/s, 30s ; 2000mJ/cm²)。半 导 体 膜 (Sepiolid[™] P1000, 来 自 BASF **SE**[®]) 通 过 将 甲 苯 中 的 10mg/mL 溶 液 (通 过 $0.451\mu\text{m}$ PTFE 过 滤 器 过 滤) 旋 涂 (1500rpm, 10 000rpm/s, 30s) 而 施 加。将 膜 在 热 板 上 在 90℃ 下 干 燥 30s。除 去 透 明 胶 带, 然 后 将 金 源 极 / 金 漏 极 (厚 度 约 40nm) 通 过 掩 膜 板 蒸 发 在 半 导 体 层 的 顶 上, 形 成 底 栅 顶 接 触 晶 体 管。所 有 程 序 在 清 洁 室 中 在 环 境 中 进 行。FET 特 性 在 环 境 中 使 用 Keithley 4200 半 导 体 参 数 分 析 仪 测 量。

[0285] 所观察到的迁移率 $\sim 5\text{E}-02\text{cm}^2/\text{Vs}$ 对于用该半导体制备并结合了良好电介质的 FET 而言是典型的。栅极漏电流在 $U_{\text{SD}} = -20\text{V}$ 下比源极漏电流 I_{SD} 约小 2 个数量级。

[0286] 聚 [4- 乙 烯 基 (甲 基 丙 烯 酸 苯)] - 共 聚 - 甲 基 丙 烯 酸 甲 酯] (PVMB- 共 聚 -MMA)

[0287]



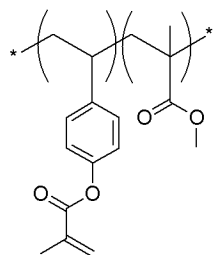
[0288] V. 6 在场效应晶体管中表征：聚[4-乙烯基(甲基丙烯酸苯)]-共聚-甲基丙烯酸甲酯] (PVMB-共聚-MMA)+PMMA

[0289] 为了制作场效应晶体管，将 ITO 玻璃用作具有未结构化栅极的衬底。将 2mm 宽的 ITO 衬底带在用电介质配制剂在顶部旋涂之前用透明胶带覆盖。将 300mg 无规聚[4-乙烯基(甲基丙烯酸苯)]-共聚-甲基丙烯酸甲酯] (PVMB-共聚-MMA，典型比例为 44/56 VMB/MMA) (衍生自聚(4-乙烯基苯酚)，Aldrich：通常 $M_w = 20000 \text{ g/mol}$ ，CAS：24979-71-3，通过类似聚合物的反应得到)，300mg PMMA (通常 $M_w = 996000 \text{ g/mol}$) 和 12mg **Ciba**[®] 的 IRGACURE[™] 500 在 2mL 乙酸丁酯中的混合物 (通过 $1 \mu\text{m}$ PTFE 过滤器过滤) 旋涂在 ITO 玻璃上并在 256nm 波长下紫外固化 (通常：3500rpm, 10000rpm/s, 30s； 2000 mJ/cm^2)。半导体膜 (Sepiolid[™] P1000，来自 BASF **SE**[®]) 通过将甲苯中的 10mg/mL 溶液 (通过 $0.451 \mu\text{m}$ PTFE 过滤器过滤) 旋涂 (1500rpm, 10000rpm/s, 30s) 而施加。将膜在热板上在 90℃ 下干燥 30s。除去透明胶带，然后将金源极/金漏极 (厚度约 40nm) 通过掩模板蒸发在半导体层的顶上，形成底栅顶接触晶体管。所有程序在清洁室中在环境中进行。FET 特性在环境中使用 Keithley 4200 半导体参数分析仪测量。

[0290] 所观察到的迁移率 $\sim 7\text{E}-02 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 对于用该半导体制备并结合了良好电介质的 FET 而言是典型的。栅极漏电流在 $U_{SD} = -20\text{V}$ 下比源极漏电流 I_{SD} 约小 2 个数量级。

[0291] 聚[4-乙烯基(甲基丙烯酸苯)]-共聚-甲基丙烯酸甲酯] (PVMB-共聚-MMA)

[0292]



[0293] V. 7 在场效应晶体管中表征：无规苯乙烯-丁二烯-共聚物

[0294] 为了制作场效应晶体管，将 ITO 玻璃用作具有未结构化栅极的衬底。将 2mm 宽的 ITO 衬底带在用电介质配制剂在顶部旋涂之前用透明胶带覆盖。将无规苯乙烯-丁二烯-共聚物 (约 26% 丁二烯, 74% 苯乙烯, $M_w \sim 175,000$, $\text{PDI} \sim 2$) 混合物 (1g 聚合物和 80mg **Ciba**[®] 的 IRGACURE[™] 819 在 10mL 乙酸丁酯中，通过 $1 \mu\text{m}$ PTFE 过滤器过滤，参见 1.3a) 并如上文所述紫外固化。半导体膜 (Sepiolid[™] P1000，来自 BASF **SE**[®]) 通过将甲苯中的 10mg/mL 溶液 (通过 $0.451 \mu\text{m}$ PTFE 过滤器过滤) 旋涂 (1500rpm, 10000rpm/s, 30s) 而施加。将膜在热板上在 90℃ 下干燥 30s。除去透明胶带，然后将金源极/金漏极 (厚度约 40nm) 通过掩模板蒸发在半导体层的顶上，形成底栅顶接触晶体管。所有程序在清洁室中在环境

中进行。FET 特性在环境中使用 Keithley 4200 半导体参数分析仪测量。

[0295] 所观察到的迁移率 $\sim 5\text{E}-02\text{cm}^2/\text{Vs}$ 对于用该半导体制备并结合了良好电介质的 FET 而言是典型的。栅极漏电流在 $U_{\text{SD}} = -20\text{V}$ 下比源极漏电流 I_{SD} 约小 2 个数量级。

[0296] V. 8 在场效应晶体管中表征 : **Uralac**[®] AM 352

[0297] 为了制作场效应晶体管, 将 ITO 玻璃用作具有未结构化栅极的衬底。将 2mm 宽的 ITO 衬底带在用电介质配制剂在顶部旋涂之前用透明胶带覆盖。将 **Uralac**[®] AM 352 配制剂的混合物 (1.7g 配制剂和 80mg 引发剂 **Ciba**[®] 的 IRGACURE[™] 500 在 10mL 乙酸丁酯中, 通过 $1\mu\text{m}$ PTFE 过滤器过滤, 参见 1.2b) 并如上文所述紫外固化。半导体膜 (Sepiolid[™] P1000, 来自 BASF **SE**[®]) 通过将甲苯中的 10mg/mL 溶液 (通过 $0.451\mu\text{m}$ PTFE 过滤器过滤) 旋涂 (1500rpm, 10 000rpm/s, 30s) 而施加。将膜在热板上在 90°C 下干燥 30s。除去透明胶带, 然后将金源极 / 金漏极 (厚度约 40nm) 通过掩模板蒸发在半导体层的顶上, 形成底栅顶接触晶体管。所有程序在清洁室中在环境中进行。FET 特性在环境中使用 Keithley 4200 半导体参数分析仪测量。

[0298] 所观察到的迁移率 $\sim 4\text{E}-02\text{cm}^2/\text{Vs}$ 对于用该半导体制备并结合了良好电介质的 FET 而言是典型的。栅极漏电流在 $U_{\text{SD}} = -20\text{V}$ 下比源极漏电流 I_{SD} 约小 2 个数量级。

[0299] V. 9 在场效应晶体管中表征 : 三丙烯酸酯

[0300] 为了制作场效应晶体管, 将具有照相平板印刷法蚀刻的 ITO 的钠钙玻璃具有栅极的衬底。将 TMPTA 配制剂 (2g 三丙烯酸酯, 200mg PMMA 和 80mg **Ciba**[®] 的 IRGACURE[™] 500 在 30mL 乙酸丁酯和乙酸乙酯的 2 : 1 混合物中, 通过 $1\mu\text{m}$ PTFE 过滤器过滤) 旋涂在顶上并如上文所述紫外固化。得到一系列 115nm 后的 24 片膜, 其中在 FET 中均显示相似的特征。将金源极 / 金漏极 (厚度约 40nm) 施加在交联的介电层上。半导体膜 (Sepiolid[™] P1000, 来自 BASF **SE**[®]) 通过将邻二甲苯中的 5mg/mL 溶液 (通过 $0.45\mu\text{m}$ PTFE 过滤器过滤) 旋涂 (500rpm, 10 000rpm/s, 2 分钟) 而施加, 以形成底栅, 底接触晶体管。所有程序在清洁室中在环境中进行。FET 特性在环境中使用 Keithley 4200 半导体参数分析仪测量。

[0301] 对于所有通过该程序制备的晶体管, 所观察到的平均迁移率 $\sim 3\text{E}-03\text{cm}^2/\text{Vs}$ 对于用该半导体制备并结合了良好电介质的底栅底接触 FET 而言是典型的。所测量的 $I_{\text{开}}/I_{\text{关}}$ (最小 / 最大) 比通常位于 $I_{\text{开}}/I_{\text{关}} = 10\text{E}+05$ 至 $10\text{E}+06$ 。在 $U_{\text{SD}} = -30\text{V}$ 下观察到的最大栅极漏电流为约 90nA, 其比源极漏电流 I_{SD} 小约 4-5 个数量级。

[0302] VI 其他丙烯酸系化合物、醇酸树脂和苯乙烯 - 丁二烯共聚物作为电介质

[0303] VI. 1 电容器制作

[0304] 电介质膜制备的一般说明

[0305] 电介质配制剂通过将 1-5g 相应材料或材料配制剂溶解在 5-20mL 合适溶剂 (如乙酸丁酯、环己酮、乙酸乙酯) 中而制备。在加入引发剂 (2-12 重量%, 相对于聚合物 / 树脂含量) 之后, 将配制剂旋涂在清洁 ITO 衬底上。选择旋涂速度和加速度以使所得膜厚度位于约 500nm 的范围 (旋涂速度通常 2000-5000rpm, 加速度通常为约 10.000rpm/s)。

[0306] ITO 玻璃片通过在使用前于有机溶剂中超声而清洁。在旋涂步骤之后, 将所得电介质膜用紫外光固化 (220-380nm)。固化剂量为 $2000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。使用辐射计测量强度和剂量。

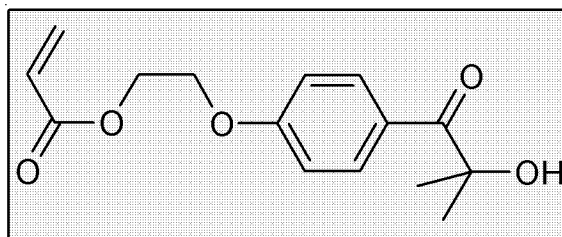
[0307] 所制备的电介质膜的漏极电流显示在下表中 :

[0308]

聚合物	成膜粗糙度	膜厚	50V 下漏极电流	100V 下漏极电流
Laromer TM LR 8987+Irgacure 500	~50nm	530nm	~6x10 ⁻⁹	~6x10 ⁻⁸
Laromer TM UA 9028+Irgacure 500	~10nm	545nm	~3x10 ⁻⁸	~9x10 ⁻⁸
Laromer TM UA 9033+Irgacure 500	~30nm	515nm	~5x10 ⁻⁷	~2x10 ⁻⁶
Laromer TM UA 9047+Irgacure 500	~45nm	490nm	~3x10 ⁻⁹	~4x10 ⁻⁸
Laromer TM UA 9050+Irgacure 500	~20nm	540nm	~2x10 ⁻⁹	~1x10 ⁻⁸
Laromer TM UA 9028+Irgacure 819	~10nm	525nm	~9x10 ⁻⁹	~2x10 ⁻⁸
Laromer TM UA 9028+Acrylic-Irgacure 2959*	~15nm	530nm	~1x10 ⁻⁸	~8x10 ⁻⁸
Laromer TM UA 9028+Irgacure 2959	~15nm	530nm	~5x10 ⁻⁸	~2x10 ⁻⁷
Laromer TM UA 9029+Acrylic-Irgacure 2959*	~70nm	485nm	~3x10 ⁻⁹	~3x10 ⁻⁸
Laromer TM UA 9029+Irgacure 2959	~50nm	495nm	~4x10 ⁻⁹	~4x10 ⁻⁸
Laromer TM UA 9047+Irgacure 819	~30nm	500nm	~2x10 ⁻⁹	~2.5x10 ⁻⁸
Laromer TM UA 9047+Acetylic-Irgacure 2959*	~30nm	510nm	~1.5x10 ⁻⁹	~1x10 ⁻⁸
Laromer TM UA 9047+Irgacure 2959	~30nm	510nm	~3x10 ⁻⁹	~3x10 ⁻⁸
无规 SBS 共聚物+Irgacure 500	~10nm	500nm	~2x10 ⁻⁹	~4x10 ⁻⁸
SBS 三嵌段共聚物+Irgacure 500	~10nm	400nm	~6x10 ⁻⁹	~6x10 ⁻⁹
SBS 三嵌段共聚物+Irgacure 369	~20nm	510nm	~6x10 ⁻⁹	~6x10 ⁻⁸
醇酸树脂 Vialkyd TM AM 342+Irgacure 500	~15nm	520nm	~3x10 ⁻⁹	~1.5x10 ⁻⁸
醇酸树脂 Uralac TM AM 352+Irgacure 500	~10nm	500nm	~3.5x10 ⁻⁹	~4x10 ⁻⁹
醇酸树脂 Banbeam TM UV-22A+Irgacure 500	~35nm	510nm	~6x10 ⁻⁹	~6x10 ⁻⁸
醇酸树脂 Synthalat TM HL30+Irgacure 500	~5nm	495nm	~3x10 ⁻⁹	~5x10 ⁻⁸
醇酸树脂 Synthalat TM RT35+Irgacure 500	~5nm	505nm	~8x10 ⁻⁹	~2x10 ⁻⁸
醇酸树脂 Setal TM 118 XX-60+Irgacure 500	~5nm	510nm	~2.5x10 ⁻⁷	~1x10 ⁻⁶

[0309] Acrylic-Irgacure 2959 :

[0310]



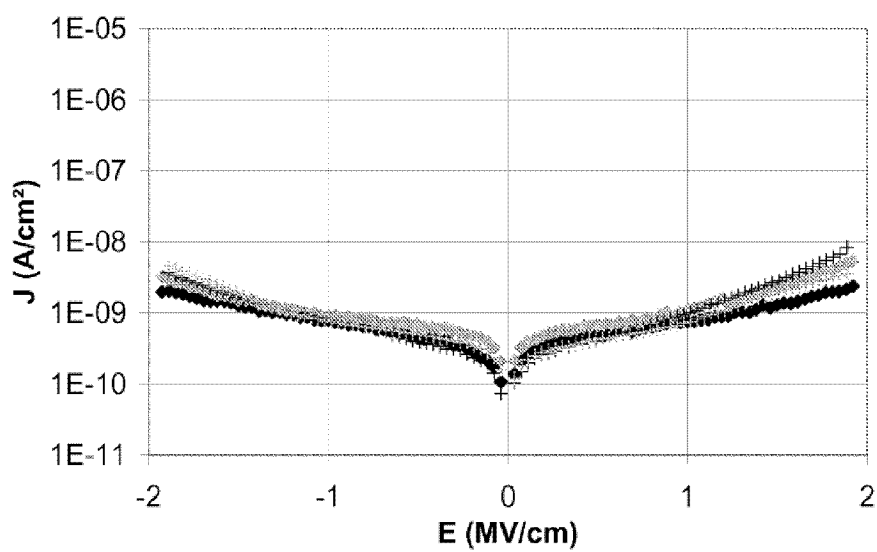


图 1

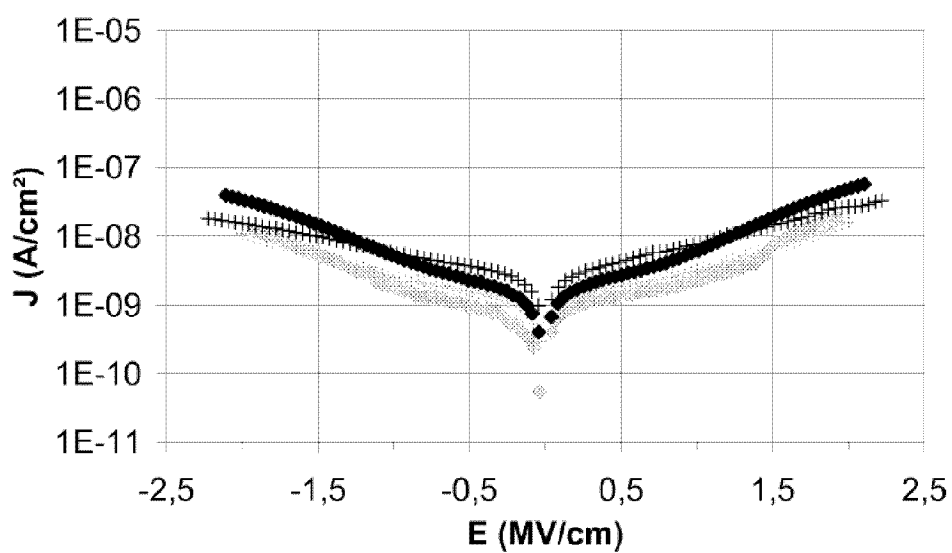


图 2

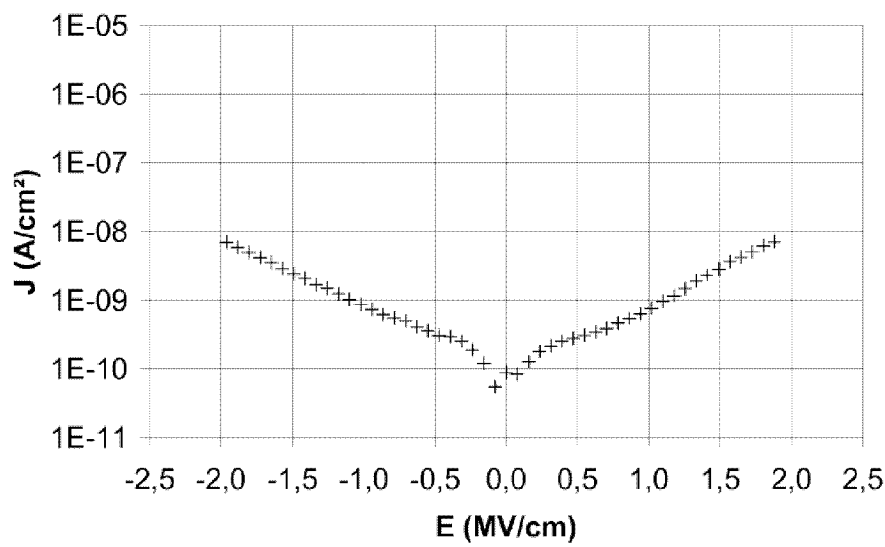


图 3

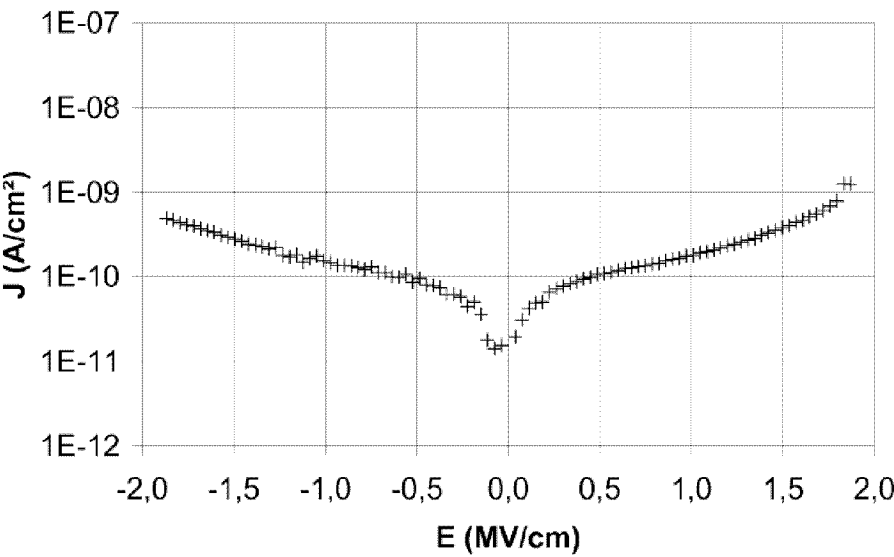


图 4

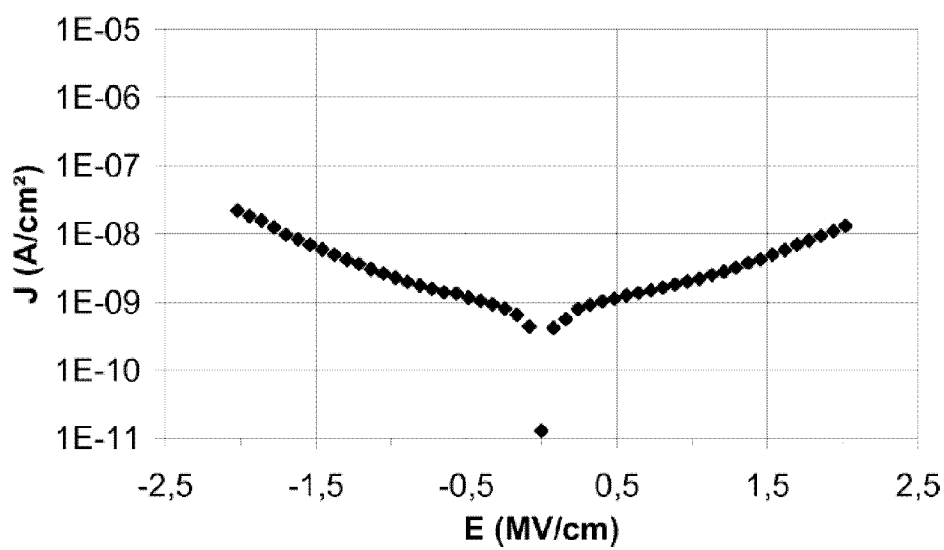


图 5

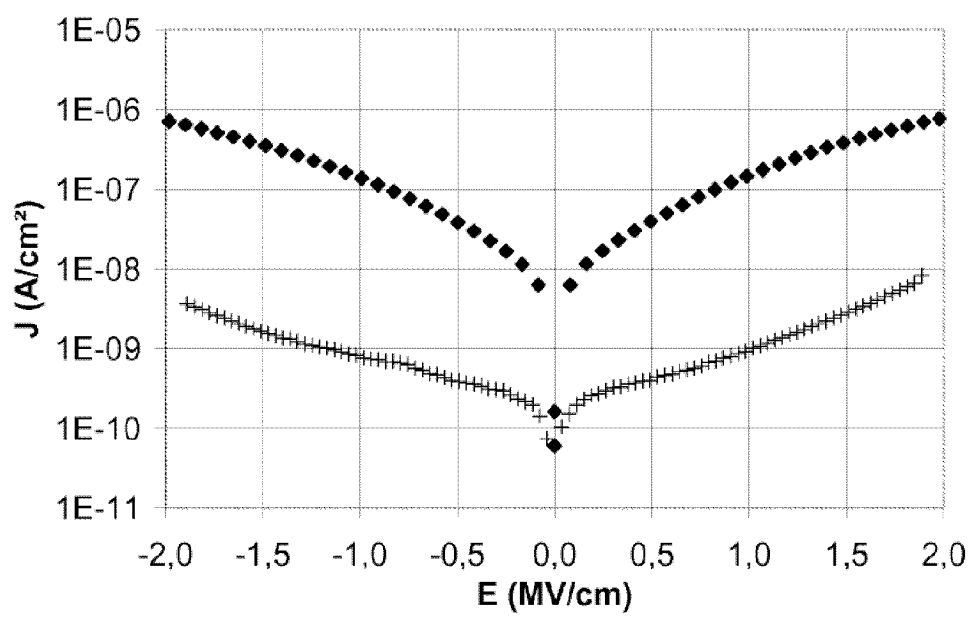


图 6

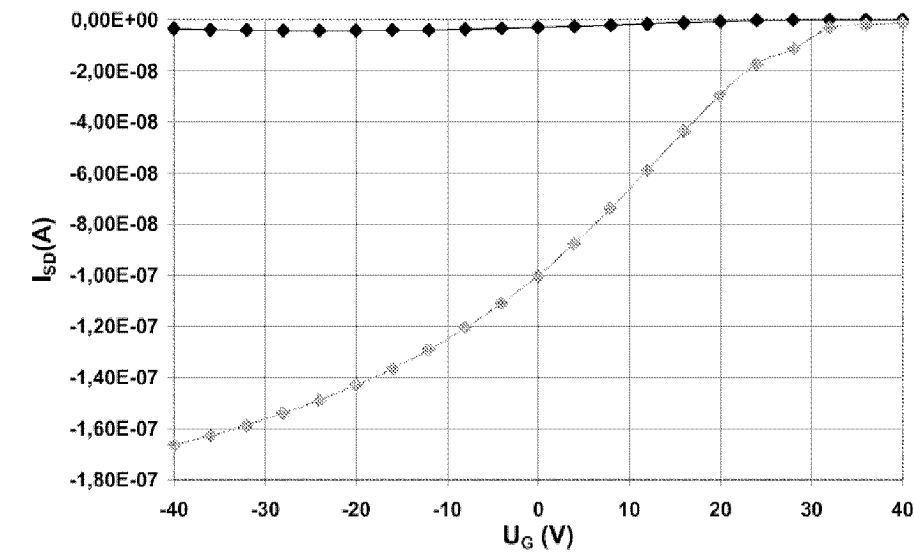


图 7

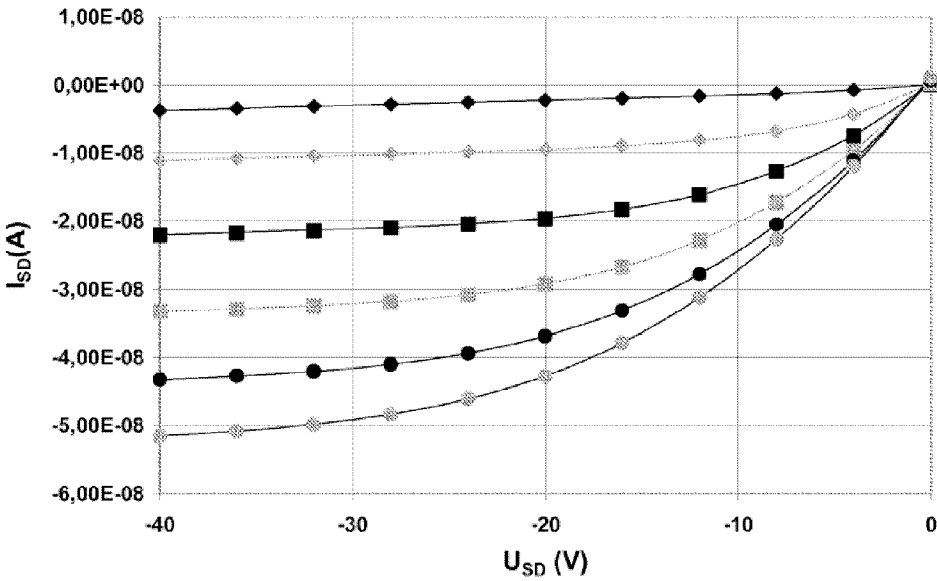


图 8