

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2007-528811

(P2007-528811A)

(43) 公表日 平成19年10月18日(2007.10.18)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 3 2 B 27/30 (2006.01)	B 3 2 B 27/30	B 4 F 1 0 0
C O 8 F 290/12 (2006.01)	C O 8 F 290/12	4 J 1 0 0
C O 8 F 12/26 (2006.01)	C O 8 F 12/26	4 J 1 2 7
H O 1 L 29/786 (2006.01)	H O 1 L 29/78	6 1 8 B
	H O 1 L 29/78	6 1 7 T
		5 F 1 1 0
		審査請求 有 予備審査請求 有 (全 44 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2006-532815 (P2006-532815)
 (86) (22) 出願日 平成16年5月6日(2004.5.6)
 (85) 翻訳文提出日 平成17年11月4日(2005.11.4)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2004/014101
 (87) 国際公開番号 W02004/102690
 (87) 国際公開日 平成16年11月25日(2004.11.25)
 (31) 優先権主張番号 10/434,377
 (32) 優先日 平成15年5月8日(2003.5.8)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 PCT/US04/011986
 (32) 優先日 平成16年4月16日(2004.4.16)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 10/839,193
 (32) 優先日 平成16年5月5日(2004.5.5)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 599056437
 スリーエム イノベイティブ プロパティ
 ズ カンパニー
 アメリカ合衆国, ミネソタ 55144-
 1000, セント ポール, スリーエム
 センター
 (74) 代理人 100062144
 弁理士 青山 稜
 (74) 代理人 100088801
 弁理士 山本 宗雄
 (74) 代理人 100122297
 弁理士 西下 正石

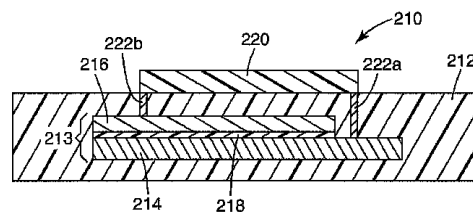
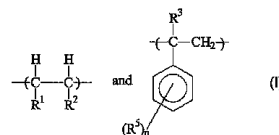
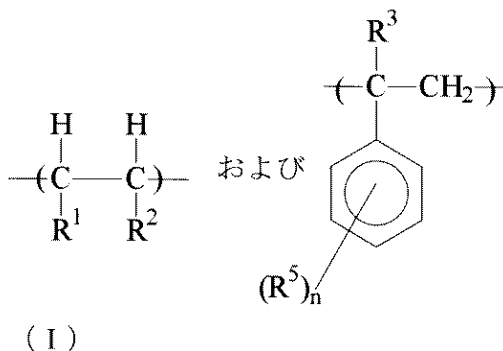
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機ポリマー、ラミネート、およびコンデンサー

(57) 【要約】

コンデンサーなどのラミネートに使用するための有機ポリマー。このポリマーは、式：

【化1】



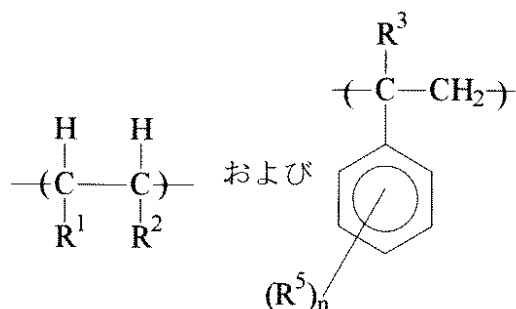
で示される反復単位を含む。上記式中、各R1は、独立して、H、アリール基、Cl、Br、I、または架橋性基を含む有機基であり；各R2は、独立して、H、アリール基、またはR4であり；各R3は、独立して、Hま

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第 1 および第 2 の導電層間に誘電体層を有するラミネートを含む物品であって、該誘電体層が、式：

【化 1】



10

(式中、

各 R^1 は、独立して、H、Cl、Br、I、アリール基、または架橋性基を含む有機基であり；

各 R^2 は、独立して、H、アリール基、または R^4 であり；

20

各 R^3 は、独立して、H またはメチルであり；

各 R^5 は、独立して、アルキル基、ハロゲン、または R^4 であり；

各 R^4 は、独立して、少なくとも 1 つの CN 基を含みかつ CN 基 1 つあたり約 30 ~ 約 200 の分子量を有する有機基であり；そして

$n = 0 \sim 3$ であり；

ただし、ポリマー中の少なくとも 1 つの反復単位は、 R^4 を含む）

で示される反復単位を有する実質的にフッ素化されていない有機ポリマーを含む、物品。

【請求項 2】

各 R^1 が、独立して、H、(C5 ~ C8) アリール基、Cl、Br、I、または(メタ)アクリレート基、アミン基、ヒドロキシ基、チオール基、オキシラン基、アジリジン基、クロロシラン基、ビニル基、もしくはアルコキシシラン基を含む有機基である、請求項 1 に記載の物品。

30

【請求項 3】

各 R^2 が、独立して、H、(C5 ~ C8) アリール基、または R^4 であり、しかも各 R^4 が、少なくとも 1 つの CN 基を含みかつ CN 基 1 つあたり約 30 ~ 約 200 の分子量を有する(C2 ~ C20)有機基である、請求項 1 に記載の物品。

【請求項 4】

R^4 が、N - メチル - (2 - シアノエチル)カルバミド、N - ビス(2 - シアノエチル)カルバミド、p - (2 - シアノエチル)フェニル、p - (2, 2 - ジシアノプロピル)フェニル、p - (1, 2 - ジシアノプロピオニトリロ)フェニル、N - メチル - N - (2 - シアノエチル)ベンジルアミノ、ビス - N - (2 - シアノエチル)ベンジルアミノ、シアノメチル、2, 2' - ジシアノプロピル、1, 2, 2' - トリシアノエチル、および N, N' - ビス(2 - シアノエチル)アミノエチルから選択される、請求項 1 に記載の物品。

40

【請求項 5】

少なくとも 1 つの R^1 が架橋性基を含む、請求項 1 に記載の物品。

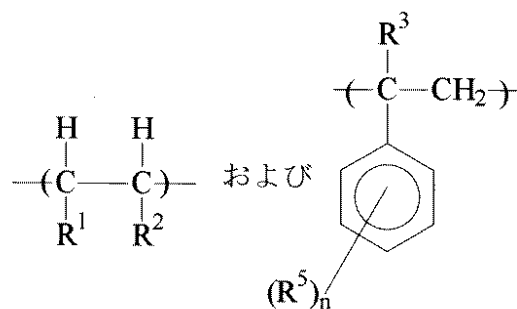
【請求項 6】

前記架橋性基が、(メタ)アクリレート基、アミン基、ヒドロキシ基、チオール基、オキシラン基、アジリジン基、クロロシラン基、ビニル基、またはアルコキシシラン基を含む、請求項 5 に記載の物品。

50

- 【請求項 7】
前記ラミネートがコンデンサーを含む、請求項 1 に記載の物品。
- 【請求項 8】
前記ラミネートが内蔵コンデンサーを含む、請求項 1 に記載の物品。
- 【請求項 9】
前記ポリマー誘電体層が充填材をさらに含む、請求項 1 に記載の物品。
- 【請求項 10】
前記充填材が、チタン酸バリウム、チタン酸バリウムストロンチウム、チタン酸ストロンチウム、酸化チタン、チタンジルコン酸鉛 (PZT)、およびそれらの混合物 (PZT またはチタン酸バリウムと、カルシウム、ビスマス、鉄、ランタン、またはストロンチウムの添加剤との混合物を包含する) から選択される、請求項 9 に記載の物品。 10
- 【請求項 11】
前記充填材が、約 20 ~ 約 60 体積パーセントで誘電体材料中に充填される、請求項 9 に記載の物品。
- 【請求項 12】
充填剤が、約 0.05 ~ 約 11 μm の直径を有する粒子を含む、請求項 9 に記載の物品。
- 【請求項 13】
前記充填材の誘電率が約 200 ~ 約 1000 である、請求項 9 に記載の物品。
- 【請求項 14】
前記誘電体層が少なくとも約 3.5 の誘電率を有する、請求項 1 に記載の物品。 20
- 【請求項 15】
前記ラミネートが、約 20 ~ 約 100 の誘電率を有するコンデンサーを含む、請求項 9 に記載の物品。
- 【請求項 16】
前記誘電体層の厚さが約 2 μm ~ 約 25 μm である、請求項 9 に記載の物品。
- 【請求項 17】
前記導電層の厚さが約 3 μm ~ 約 80 μm である、請求項 9 に記載の物品。
- 【請求項 18】
前記ポリマー誘電体層がポリマーの混合物を含む、請求項 1 に記載の物品。 30
- 【請求項 19】
前記実質的にフッ素化されていない有機ポリマーが、架橋されている、請求項 1 に記載の物品。
- 【請求項 20】
前記有機ポリマー誘電体層が、その表面にスチレン系単位を含む、請求項 1 に記載の物品。
- 【請求項 21】
前記有機ポリマー誘電体層の表面のスチレン系単位が、シアノ官能性スチレン系単位である、請求項 20 に記載の物品。
- 【請求項 22】
請求項 1 に記載のラミネートを含む回路板を含む、物品。 40
- 【請求項 23】
請求項 1 に記載のラミネートを含むチップパッケージを含む、物品。
- 【請求項 24】
第 1 および第 2 の導電層間に光パターンニング可能な誘電体層を有するラミネートを含む物品であって、該誘電体層が、式：

【化 2】



10

(式中、

各 R^1 は、独立して、架橋性基を含む有機基であり；各 R^2 は、独立して、H、アリール基、または R^4 であり；各 R^3 は、独立して、Hまたはメチルであり；各 R^5 は、独立して、アルキル基、ハロゲン、または R^4 であり；各 R^4 は、独立して、少なくとも1つのCN基を含みかつCN基1つあたり約30～約200の分子量を有する有機基であり；そして $n = 0 \sim 3$ であり；ただし、ポリマー中の少なくとも1つの反復単位は、 R^4 を含む)

20

で示される反復単位を有する有機ポリマーを含む、物品。

【請求項 25】

R^4 が、N - メチル - (2 - シアノエチル)カルバミド、N - ビス(2 - シアノエチル)カルバミド、p - (2 - シアノエチル)フェニル、p - (2, 2 - ジシアノプロピル)フェニル、p - (1, 2 - ジシアノプロピオニトリロ)フェニル、N - メチル - N - (2 - シアノエチル)ベンジルアミノ、ビス - N - (2 - シアノエチル)ベンジルアミノ、シアノメチル、2, 2' - ジシアノプロピル、1, 2, 2' - トリシアノエチル、およびN, N' - ビス(2 - シアノエチル)アミノエチルから選択される、請求項 24 に記載の物品。

【請求項 26】

前記架橋性基が、(メタ)アクリレート基、アミン基、ヒドロキシル基、チオール基、オキシラン基、アジリジン基、クロロシラン基、ビニル基、またはアルコキシシラン基を含む、請求項 24 に記載の物品。

30

【請求項 27】

前記ラミネートがコンデンサーを含む、請求項 24 に記載の物品。

【請求項 28】

前記ラミネートが内蔵コンデンサーを含む、請求項 24 に記載の物品。

【請求項 29】

請求項 24 に記載のラミネートを含む集積回路を含む、物品。

【請求項 30】

前記ポリマー誘電体層が充填材をさらに含む、請求項 24 に記載の物品。

40

【請求項 31】

前記充填材が、チタン酸バリウム、チタン酸バリウムストロンチウム、チタン酸ストロンチウム、酸化チタン、チタンジルコン酸鉛(PZT)、およびそれらの混合物(PZTまたはチタン酸バリウムと、カルシウム、ビスマス、鉄、ランタン、またはストロンチウムの添加剤との混合物を包含する)から選択される、請求項 24 に記載の物品。

【請求項 32】

前記ポリマー誘電体層がポリマーの混合物を含む、請求項 24 に記載の物品。

【請求項 33】

前記誘電体層が少なくとも約3.5の誘電率を有する、請求項 24 に記載の物品。

50

【請求項 3 4】

前記有機ポリマーが、実質的にフッ素化されていない有機ポリマーである、請求項 2 4 に記載の物品。

【請求項 3 5】

前記有機ポリマー誘電体層が、その表面にスチレン系単位を含む、請求項 2 4 に記載の物品。

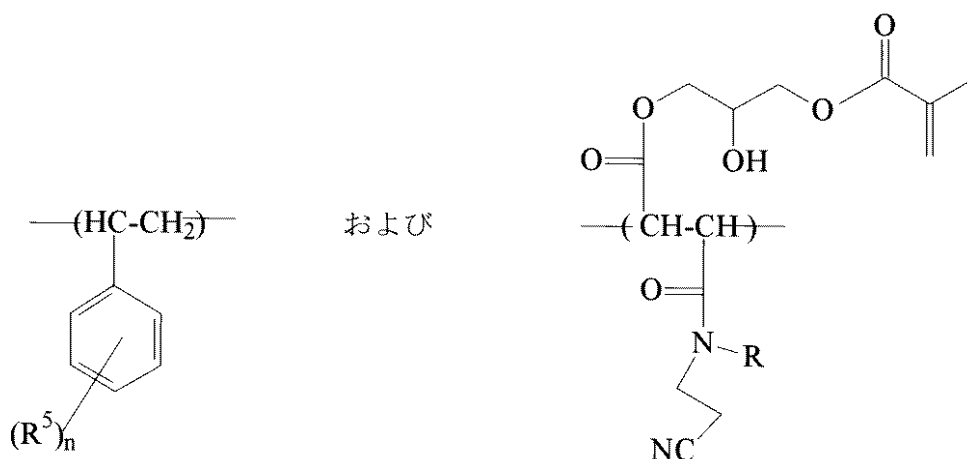
【請求項 3 6】

前記有機ポリマー誘電体層の表面のスチレン系単位が、シアノ官能性スチレン系単位である、請求項 3 5 に記載の物品。

【請求項 3 7】

式：

【化 3】



10

20

(式中、

R は、CH₃ または CH₂CH₂CN であり；

各 R⁵ は、独立して、アルキル基、ハロゲン、または少なくとも 1 つの CN 基を含みかつ CN 基 1 つあたり約 30 ~ 約 200 の分子量を有する有機基であり；そして

n = 0 ~ 3 である)

で示される反復単位を有するポリマーを含む有機ポリマー誘電体層を有するラミネートを含む、物品。

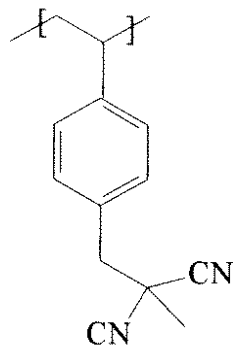
【請求項 3 8】

ビス(2-シアノエチル)アクリルアミドと反応性ポリスチレンオリゴマーとのコポリマーを含む有機ポリマー誘電体層を有するラミネートを含む、物品。

【請求項 3 9】

式：

【化 4】



40

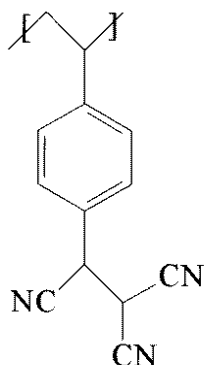
50

で示される反復単位を有するポリマーを含む有機ポリマー誘電体層を有するラミネートを含む、物品。

【請求項 40】

式：

【化 5】



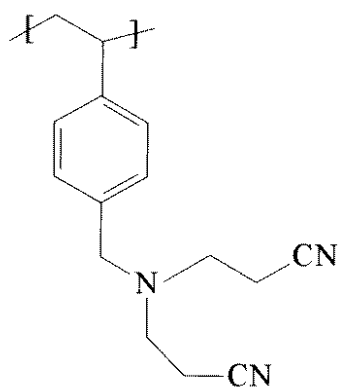
10

で示される反復単位を有するポリマーを含む有機ポリマー誘電体層を有するラミネートを含む、物品。

【請求項 41】

式：

【化 6】



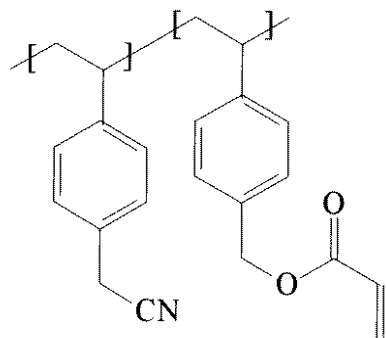
30

で示される反復単位を有するポリマーを含む有機ポリマー誘電体層を有するラミネートを含む、物品。

【請求項 42】

式：

【化 7】



40

50

で示される反復単位を有するコポリマーを含む有機ポリマー誘電体層を有するラミネートを含む、物品。

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

【0001】

有機誘電体のような有機高分子材料は、光電子デバイスをはじめとする多種多様な電子デバイスで使用される。例としては、トランジスター、ダイオード、コンデンサー（たとえば、内蔵コンデンサー）、レジスターが挙げられる。これらは、たとえば、増幅器、受信機、送信機、インバーター、および発振器を形成するために、種々のアレイで使用することができる。有機高分子材料は、プリント回路板および集積回路（IC）パッケージで使用することができる。

10

【0002】

テトラセン、ペンタセン、およびセキシチオフェンのような有機半導体は、現在、さまざまなエレクトロニクス用途でも大きな関心が寄せられている。標準的なシリコン系材料に対して有機半導体を用いる主要な利点の1つは、溶液堆積法を使用しうる点である。しかしながら、この利点を十分に生かすために、誘電体層を含めてデバイスのすべての素子を溶液から堆積させなければならない。

【0003】

さらに、有用なデバイス（たとえば、トランジスター）を得るために、デバイス内の適正な電荷キャリア移動度（好ましくは $1.0 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ 超）を有することが重要である。歴史的にみると、有機ポリマー誘電体は、低い移動度を有するデバイスを生じる。しかしながら、有機ポリマー誘電体を使用する利点は、溶液加工可能かつ光パターンニング可能であるという点にある。有機ポリマーの薄層は、ほとんどの有機ポリマーよりも高い誘電率を有する Al_2O_3 や SiO_2 のような無機酸化物上で作製されたデバイスの移動度を改善することが明らかにされている。

20

【0004】

いくつかの有機ポリマーは誘電体材料であると考えられている。これらには、ポリイミド、パリレンC、架橋ベンゾシクロブテン、およびシアノエチルプルランが包含される。たとえば、非特許文献1、特許文献1（カツ（Katz）ら）、および特許文献2（ガルニエ（Garnier）ら）を参照されたい。しかしながら、これらのポリマーを用いて作製されたデバイスで測定された移動度は、典型的には $0.7 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ 以下である。

30

【0005】

これに加えて、薄膜よりもピンホール欠陥の可能性が比較的低い比較的厚い膜を使用できるようにするために、高誘電率が望ましい。また、同一電荷分極を保持しつつデバイスの動作電圧を低下させるためにも、高誘電率が望ましい。

【0006】

したがって、さまざまな電子デバイス（たとえば、トランジスター、コンデンサーなど）で有機ポリマーが望まれる。とくに、比較的高いデバイス移動度観測値と比較的高い誘電率とを兼備しかつ好ましくは溶液堆積（たとえば、スピニング法または類似の方法による）が可能である有機ポリマーが望まれる。

40

【特許文献1】米国特許第6,265,243号明細書

【特許文献2】米国特許第5,347,144号明細書

【非特許文献1】シー・ディー・シェロー（C. D. Sheraw）ら著、「高性能有機薄膜トランジスター用のスピオンポリマーゲート誘電体（Spin-on polymer gate dielectric for high performance organic thin film transistors）」、材料研究学会シンポジウム予稿集（Materials Research Society Symposium Proceedings）、第558巻、材料研究学会（Materials Research Society）、米国ペンシルバニア州ウォーレンデール（Wa

50

rrendale, PA, USA)、p. 403 - 408 (2000年)

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、電子デバイスに使用するのに好適なポリマーに関する。より特定的には、本発明は、好ましくは比較的高い誘電率を有するシアノ官能性（好ましくはシアノ官能性スチレン系）ポリマーを提供する。これらのポリマーは、標準的化学技術（たとえば、対応するモノマーからの遊離基重合または既存のポリマーの化学修飾）により調製可能であり、場合により表面改質膜を付加することなく、電子デバイスで誘電体層として使用可能である。

10

【0008】

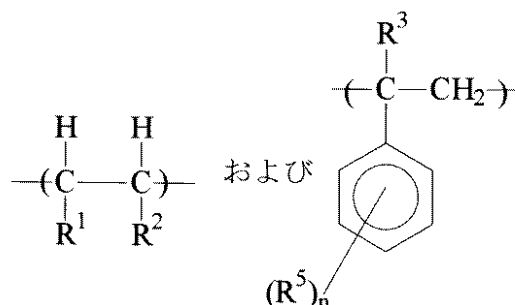
デバイスに使用するのに好適なポリマーは、好ましくは、シアノ官能性部分と、ポリマー全体に比較的高い誘電率を付与する部分と、を含む。それらの部分は、同一であっても異なってもよい。ポリマーは、ホモポリマーであってもコポリマーであってもよい。コポリマーは、2種以上の異なるモノマーから調製されるポリマーであり、ターポリマー、テトラポリマーなどを包含する。ランダムコポリマー、ブロックコポリマー、セグメント化コポリマー、さらには任意のさまざまな他の構造配列を形成するように、モノマーを連結させることができる。

【0009】

一実施形態では、本発明は、有機ポリマー誘電体層を含む電子デバイスを提供する。誘電体層は、式：

20

【化1】



30

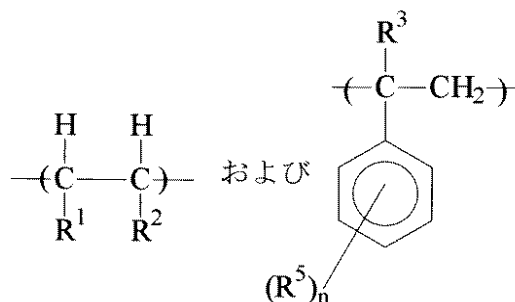
で示される反復単位を有する実質的にフッ素化されていない有機ポリマーを含む。上記式中、各 R^1 は、独立して、H、アリアル基（アラルキルおよびアルカリールを包含する）、Cl、Br、I、または架橋性基（すなわち、1つ以上の架橋性基）を含む有機基であり；各 R^2 は、独立して、H、アリアル基（アラルキルおよびアルカリールを包含する）、または R^4 であり；各 R^3 は、独立して、Hまたはメチルであり；各 R^5 は、芳香環上の置換基であり、独立して、アルキル基、ハロゲン、または R^4 であり； $n = 0 \sim 3$ ；そして各 R^4 は、独立して、少なくとも1つのCN基を含みかつCN基1つあたり約30～約200の分子量を有する有機基であり；ただし、ポリマー中の少なくとも1つの反復単位は、 R^4 を含む。好ましくは、少なくとも1つの R^1 は、架橋性基を含む。2つの反復単位が同一になってホモポリマーを形成することも可能である。特定の実施形態については、実質的にフッ素化されていない誘電体ポリマーは架橋されている。

40

【0010】

他の実施形態では、本発明は、式：

【化 2】



10

で示される反復単位を有する有機ポリマー（好ましくは実質的にフッ素化されていない有機ポリマー）を含む光パターンニング可能な有機ポリマー誘電体層を備えた電子デバイスを提供する。上記式中、各 R¹ は、独立して、架橋性基（すなわち、1つ以上の架橋性基）を含む有機基であり；各 R² は、独立して、H、アリール基（アルカリールおよびアラルキルを包含する）、または R⁴ であり；各 R³ は、独立して、H またはメチルであり；各 R⁵ は、芳香環上の置換基であり、独立して、アルキル基、ハロゲン、または R⁴ であり；n = 0 ~ 3；そして各 R⁴ は、独立して、少なくとも1つのCN基を含みかつCN基1つあたり約30 ~ 約200の分子量を有する有機基であり；ただし、ポリマー中の少なくとも1つの反復単位は、R⁴ を含む。2つの反復単位が同一になってホモポリマーを形成することも可能である。特定の実施形態については、有機ポリマーは、光パターンニング時に架橋されている。

20

【0011】

デバイス、方法、および好ましいポリマーの特定の実施形態をも提供する。

【0012】

たとえば、とくに好ましいデバイスとしては、コンデンサー（たとえば、内蔵コンデンサー）、薄膜トランジスターまたはトランジスターアレイ、およびエレクトロルミネセンスランプが挙げられる。デバイスは、好ましくは、スチレン系単位（好ましくはシアノ官能性スチレン系単位）を表面に有する有機ポリマー誘電体層を含む。

【0013】

本明細書に記載の有機ポリマーの層（すなわち膜）を形成し、場合により有機ポリマーをアニーリングし、そして場合により有機ポリマーを架橋することにより、多種多様な電子デバイスを作製することができる。

30

【0014】

電子デバイスを作製するとくに好ましい方法は、少なくとも約3.5の誘電率を有する有機ポリマーの層を形成することと、ここで、有機ポリマーは、シアノ官能性基およびスチレン系単位（シアノ官能性基を含んでいてもよい）を含む；有機ポリマーをアニーリングしてスチレン系単位を層の表面に移動させることと；場合により、有機ポリマーを架橋させて有機ポリマー誘電体層を形成することと；を含む。本発明はまた、この方法により作製される電子デバイスを提供する。

40

【0015】

本明細書中で使用する場合、「ポリマー」は、2つ以上の反復単位を含み（たとえば、ホモポリマーおよびコポリマー）、「コポリマー」は、2つ以上の異なる反復単位を含み、ターポリマー、テトラポリマーなどを包含する。コポリマーは、ランダムコポリマー、ブロックコポリマー、交互コポリマーなどでありうる。

【0016】

本明細書中で使用する場合、「a」または「an」または「the」は、「1つ以上」の素子が改変されることを示すべく、「少なくとも1つ」と同義的に用いられる。

【0017】

本明細書中で使用する場合、「有機基」という用語は、脂肪族基、環状基、または脂肪

50

族基と環状基との組合せ（たとえば、アルカリアル基およびアラルキル基）として分類される炭化水素基（酸素、窒素、硫黄、ケイ素、およびハロゲンのような炭素および水素を除く任意の元素を有していてもよい）を意味する。本発明に関連して、有機基は、有機誘電体層の皮膜形成性および/または有機誘電体層に隣接する半導体層の形成もしくは機能を阻害しないものである。「脂肪族基」という用語は、飽和もしくは不飽和の線状もしくは分枝状の炭化水素基を意味する。この用語は、たとえば、アルキル基、アルケニル基、およびアルキニル基を包含するように使用される。「アルキル基」という用語は、メチル、エチル、イソプロピル、*t*-ブチル、ヘキシル、ヘプチル、ドデシル、オクタデシル、アミル、2-エチルヘキシルなどをはじめとする飽和の線状もしくは分枝状の炭化水素基を意味する。「アルケニル基」という用語は、ビニル基のような炭素-炭素二重結合を1つ以上有する不飽和の線状もしくは分枝状の炭化水素基を意味する。「アルキニル基」という用語は、1つ以上の炭素-炭素三重結合を有する不飽和の線状もしくは分枝状の炭化水素基を意味する。「環状基」という用語は、脂環式基、芳香族基、またはヘテロ環式基として分類される閉環炭化水素基を意味する。「脂環式基」という用語は、脂肪族基の特性に類似した特性を有する環状炭化水素基を意味する。「芳香族基」または「アリアル基」という用語は、単核もしくは多核の芳香族炭化水素基を意味し、その範囲内にアルカリアル基およびアラルキル基を包含する。「ヘテロ環式基」という用語は、環中の1つ以上の原子が炭素以外の元素（たとえば、窒素、酸素、硫黄など）である閉環炭化水素を意味する。

10

【0018】

20

本発明に係るポリマーの有機基上での置換が予想される。考察および本出願全体にわたって使用される特定の専門用語の記述を簡潔にする手段として、「基」および「部分」という用語は、置換が許容され置換されていてもよい化学種と、置換が許容されもしないし置換されていてもいけない化学種と、を区別するように使用される。したがって、化学置換基を記述するために「基」という用語が使用された場合、記述された化学物質は、無置換型の基および（アルコキシ基の場合のように）鎖中にたとえばO、N、Si、またはS原子を有する基さらにはカルボニル基または他の従来型の置換を有する基を包含する。化学化合物または置換基を記述するために「部分」という用語が使用された場合、無置換型の化学物質だけが包含されるものとする。たとえば、「アルキル基」という表現は、メチル、エチル、プロピル、*t*-ブチルなどのような純粋な開鎖飽和炭化水素アルキル置換基だけでなく、ヒドロキシ、アルコキシ、アルキルスルホニル、ハロゲン原子、シアノ、ニトロ、アミノ、カルボキシルなどのような当技術分野で公知のさらなる置換基を有するアルキル置換基も包含されるものとする。したがって、「アルキル基」は、エーテル基、ハロアルキル、ニトロアルキル、カルボキシアリル、ヒドロキシアリル、スルホアルキルなどを包含する。一方、「アルキル部分」という表現は、メチル、エチル、プロピル、*t*-ブチルなどのような純粋な開鎖飽和炭化水素アルキル置換基だけを包含するように限定される。

30

【0019】

本明細書中で使用する場合、「層」とは、たとえば溶液コーティング法または気相堆積法を用いて前駆体化合物から基板上に形成しうる任意の層を意味する。「層」という用語は、「バリアー層」、「誘電体層」、「絶縁層」、および「導電層」のような半導体産業に特有な層を包含するものとする（「層」という用語は、半導体産業でよく使用される「膜」という用語と同義である）。「層」という用語はまた、ガラス上のコーティングのような半導体技術以外の技術で見いだされる層をも包含するものとする。本明細書中で使用される「誘電体層」は、シアノ官能性ポリマー（好ましくはスチレン系ポリマー）を含有する比較的高い誘電率を有する層（または膜）を意味する。

40

【0020】

本発明の他の特徴および利点は、以下の発明の詳細な説明および特許請求の範囲から明らかであろう。本開示の原理に関する上記の概要は、例示されたそれぞれの実施形態について説明しようとするものではなく、本開示のすべての実施態様について説明しようとする

50

るものでもない。以下の詳細な説明により、本明細書中に開示されている原理を利用する特定の好ましい実施形態についてより具体的に説明する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0021】

本発明は、光電子デバイスをはじめとする電子デバイスに使用するのに好適なポリマーに関する。より特定的には、本発明は、比較的高い誘電率（好ましくは少なくとも約3.5、より好ましくは少なくとも約4.0、さらにより好ましくは少なくとも約4.5）を有するシアノ官能性ポリマーを提供する。特定の好ましい実施形態では、ポリマーは、シアノ官能性基およびスチレン系単位を含む。スチレン系単位はシアノ官能性基を含んでいてもよくかつ/またはシアノ官能性基は他のインター重合単位の一部であってもよい。

10

【0022】

本明細書に記載のポリマーは、標準的化学技術（たとえば、対応するモノマーからの遊離基重合または既存のポリマーの化学修飾）により調製可能であり、電子デバイス（たとえば、電界効果薄膜トランジスター、コンデンサー、内蔵コンデンサー、またはエレクトロルミネセンスランプ）中の誘電体層として、または集積回路の素子（たとえば、インバーターまたは発振器）として使用されるデバイス中の誘電体層として使用可能である。本発明に係るデバイスにおいて、本明細書に記載のシアノ官能性ポリマー（他の有機ポリマーの有無を問わず）の種々の組合せ（たとえば混合物）を使用することができる。

【0023】

電子デバイスとしては、トランジスター、トランジスターアレイ、ダイオード、コンデンサー、内蔵コンデンサー、および回路の形成に使用されるレジスターのような素子が挙げられる。このほかに、電子デバイスとしては、エレクトロニクス機能を発揮する回路のアレイが挙げられる。これらのアレイまたは集積回路の例は、増幅器、受信機、送信機、インバーター、および発振器である。

20

【0024】

これらのデバイスおよびアレイの用途としては、無線周波数識別デバイス（RFID）、スマートカード、ランプ、ディスプレイなどが挙げられる。本発明に係るデバイスには、カメラフラッシュコンデンサー、エネルギー貯蔵コンデンサーなども包含されうる。本発明は、デバイスのタイプによって限定されるものではない。

【0025】

とくに好ましいタイプのデバイスとしては、薄膜トランジスター、コンデンサー、内蔵コンデンサーおよびエレクトロルミネセンスランプが挙げられる。薄膜トランジスター（TFET）では、本発明に係るポリマー層は、典型的には、導電性ゲート電極層と半導体層との間または代替的に導電性ゲート電極層と第2の導電性ソース/ドレイン層との間に挟置されるであろう。コンデンサーでは、本発明に係る高分子層は、典型的には、2層の導電層間に挟置されるであろう。

30

【0026】

内蔵コンデンサーとは、多層プリント回路板、集積回路パッケージ、またはフレキシブル回路の素子として内蔵または集積されるコンデンサーである。単一用途で複数の内蔵コンデンサーを使用することができる。内蔵コンデンサーは、第1の自立性導電性基板と、第2の自立性導電性基板と、第1および第2の基板間の電気絶縁性層（2つの基板に固着する）と、を含みうる。電気絶縁性層は自立性シートであってもよいし、または各導電性基板の一方の主要表面上に電気絶縁性材料をコーティングしてからコーテッド表面を向かい合わせにして導電性基板をラミネート一体化させることにより形成してもよい。他の選択肢として、自立性電気絶縁性層の両側に導電層を形成することにより（たとえば、スパッタリングにより）コンデンサーを作製してもよい。このほかの方法では、導電性基板上に電気絶縁性層をコーティングしてからスパッタリングや蒸発などにより電気絶縁性層の上に導電層をコーティングしてもよい。

40

【0027】

本発明に係る高分子層は、コーティング後に急速にキュアされるので、いくつかの他

50

のポリマーよりも優れた利点を提供しうる。したがって、ポリマー層は、後続の処理時の損傷に対してより耐性がある。この耐損傷性は、生成物収率および印加電圧に伴う破壊を回避する能力を増大させるのに寄与する。

【0028】

内蔵コンデンサーデバイスでは、本発明に係る高分子層は、2つの基板に固着する電気絶縁性層であろう。それは、典型的には、約2～約25 μm の厚さを有する。

【0029】

内蔵コンデンサーの基板は、単一の層または複数の層（たとえばラミネート）を含みうる。多層導電性基板の一例は、ポリイミド上の銅である。第1および第2の基板は、同一であっても異なってもよい。

【0030】

「自立性導電性基板」という用語は、支持用担体を用いることなくコーティングおよび取扱いが可能になるように構造的完全性を有する導電性基板を意味する。導電性基板は可撓性であることが好ましいが；剛性導電性基板も使用することも可能である。

【0031】

導電性基板の厚さは、具体的用途に依存する。典型的には、プリント配線板の場合、自立性導電性基板は、約0.5～約3ミル（約10～約80 μm ）の範囲内の厚さを有する。典型的には、ICパッケージング用途の場合、自立性導電性基板は、約0.15～約1.5ミル（約3～約38 μm ）の範囲内の厚さを有する。

【0032】

好ましい基板は銅である。代表的な銅としては、独国ニュルンベルクのカール・シュレンク・アーゲー（Carl Schlenk, AG, Nurnberg, Germany）またはコネチカット州ウォーターベリーのオーリン（Olin Corporation, Waterbury, CT）から入手可能な銅箔が挙げられる。

【0033】

導電性材料を電気絶縁性層上にスパッタリングする場合、それは、典型的には、約10nm～約1500nmの厚さを有する。スパッタリング法を用いる場合、銅は、通常、導電性材料として使用される。

【0034】

内蔵コンデンサーは、たとえば、回路板およびチップパッケージで使用しうる。内蔵コンデンサーを備えた回路板およびチップパッケージの種々の作製方法が当技術分野で公知である。

【0035】

エレクトロルミネセンスランプ（EL）は、電流を流したときに光を発生する電子デバイスである。そのようなデバイスでは、本発明に係る高分子層は、発光層と一方または両方の電極との間に挟置されるであろう。

【0036】

本発明に係る材料を用いて作製されるトランジスター（たとえばペンタセン系トランジスター）は、好ましくは約0.5 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 超、より好ましくは約1.5 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 超、さらにより好ましくは約3.0 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 超の電荷キャリア移動度を有する。これらのトランジスターは、好ましくは、許容範囲内（たとえば、+15ボルト（V）と-15Vとの間のスレッシュホールド電圧、少なくとも 10^3 のオン/オフ比、および約2.5V/decade未満のサブスレッシュホールドスロープ）の妥当なデバイスパラメータを有する。

【0037】

これに加えて、本発明に係る材料はまた、一般的には、オリゴチオフェン類、アセン類、ペリレン類、フラレン類、フタロシアニン類などをはじめとする他のタイプの有機半導体と併用するのに有用である。本発明に係る材料はまた、一般的には、アモルファスなSi、CdS、CdSeなどのような無機半導体および当技術分野で周知の他の半導体と併用するのに有用である。

10

20

30

40

50

【0038】

有機高分子誘電体はまた、高分子半導体、たとえば、限定されるものではないが、出願人の譲受人の同時係属出願（2001年9月27日出願および2003年5月22日公開の米国特許公開US2003-0097010-A1号明細書、2001年9月27日出願の米国特許出願第09/966,961号明細書、ならびに2002年9月27日出願および2003年5月29日公開の米国特許公開US2003-0100779-A1号明細書）に論述されているような高分子半導体を用いる有機薄膜トランジスターを作製するのに有用でありうる。

【0039】

本発明に係る材料を用いて作製されるコンデンサーの特定の実施形態は、好ましくは、高い降伏電圧（たとえば、2000オングストローム（ ）の層厚さで50V超）および/または周波数の関数として比較的一定した誘電損失を呈する。

【0040】

特定の実施形態では、本発明に係る比較的高い誘電率のポリマーは、次の特性：溶液からのコーティング性、架橋性、光パターンニング性、高い熱安定性（たとえば、約250の温度まで安定）、低い加工温度（たとえば、約150未満、好ましくは約100未満）、および可撓性基材との適合性のうちの1つ以上を有する。

【0041】

架橋可能および/または光パターンニング可能なポリマーは、とくに望ましい。この理由は、それらが製造方法に柔軟性を提供し、溶液加工されたデバイス層に容易に集積され、高速ロールツーロール処理を可能にすることにある。放射線（ごく一般的にはUV線）を照射したときに架橋網状構造を形成するように誘導することのできる1つ以上の架橋性（すなわち架橋可能）基を含む場合、ポリマーは光パターンニング可能である。照射部分（ポリマーの架橋部分）は、特定の溶媒に不溶になり、ポリマーの非照射部分は、現像溶媒を用いて洗浄除去することができる。これは、ネガ型光パターンニング性ポリマーの例である。特定の溶媒に最初は不溶であるが照射時にUV照射領域が可溶になるポリマーを光パターンニングすることも可能である。これは、ポジ型光パターンニング性ポリマーの例である。

【0042】

光パターンニングは、当業者に周知のさまざまな方法により実施可能である。典型的には、光パターンニングは、紫外光およびフォトリソグラフィを用いて行われる。光パターンニングについては、1997年4月24日公開の国際出願国際公開第97/15173号パンフレットにさらに記載されている。マスクもパターンも用いずにデバイスの全表面上に一樣に光パターンニング性ポリマーをコーティングすることが望ましいこともある。次に、パターン形成を行ってまたは行わずに、先に記載したようにポリマー層を架橋することができる。

【0043】

本発明に係るポリマーは、好ましくは、溶液コーティング法を用いて堆積される。そのような方法の例としては、ナイフコーティング、スピンコーティング、ドロップコーティング、ディップコーティング、インクジェットリング、輪転グラビアコーティング、スプレーコーティング、およびロールコーティングが挙げられる。溶液コーティングで本発明に係るポリマーと併用するのに好適な溶媒には、ポリマーを溶解したときに上記の方法のいずれかによりコーティングするのに適した低粘度溶液を形成する任意の溶媒または溶媒混合物が包含される。有用な溶媒の例としては、炭化水素、塩素系溶媒、およびケトン系溶媒が挙げられる。より特定的には、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、ジクロロエタン、ジメチルホルムアミド、トルエン、およびクロロホルムのような溶媒が有用である。これに加えて、本発明に係るポリマーは転写印刷が可能である。

【0044】

TFTの場合、本発明に係る高分子誘電体層は、約5000オングストローム（ ）未満、より好ましくは約3000未満、最も好ましくは約2000未満の厚さを有する。本発明に係る高分子誘電体層は、好ましくは少なくとも約500、より好ましくは少

10

20

30

40

50

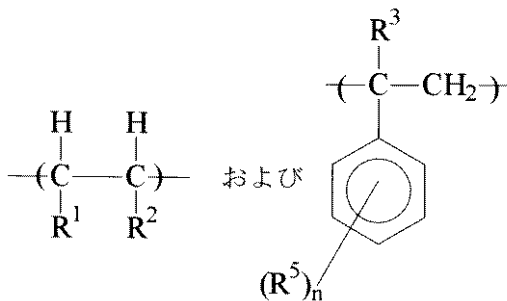
なくとも約1000の厚さを有する。厚さは、エリブソメトリーやプロフィルメトリーなどの公知の方法により決定しうる。プリント回路板およびICパッケージの用途を含めて、内蔵コンデンサーの場合、誘電体層の厚さは、TFTに対して先に記載した厚さを包含しうるが、典型的には、約2ミクロン～約25ミクロン（すなわち、マイクロメートルすなわち μm ）またはそれ以上であろう。

【0045】

CN含有ポリマーおよび調製方法

本発明に係るポリマーは、シアノ官能性基とシアノ官能性基を含んでいてもよいスチレン系単位とを含む。本発明に係る好ましいポリマーは、式：

【化3】



で示される反復単位を含む。上記式中、各 R^1 は、独立して、H、アリール基、Cl、Br、I、または架橋性基（すなわち、1つ以上の架橋性基）を含む有機基であり；各 R^2 は、独立して、H、アリール基、または R^4 であり；各 R^3 は、独立して、Hまたはメチルであり；各 R^5 は、芳香環上の置換基であり、独立して、アルキル基、ハロゲン、または R^4 であり；そして $n = 0 \sim 3$ であり；さらに各 R^4 は、少なくとも1つのCN基を含み（特定の実施形態では、窒素原子および酸素原子を含む）かつCN基1つあたり約30～約200の分子量を有する有機基であり；ただし、ポリマー中の少なくとも1つの反復単位は、 R^4 を含む。2つの反復単位が同一になって（たとえば、 R^1 および R^3 が水素でありかつ R^2 がフェニル- $\text{(R}^5\text{)}_n$ 基と同一である場合）ホモポリマーを形成することも可能である。本発明に係るポリマーは、上記の反復単位を形成する1つ以上のモノマーと共重合（たとえば、イオン共重合、遊離基共重合）しうる他のモノマー（たとえばスチレン）を含みうる。

【0046】

特定の実施形態では、ポリマーは架橋されている。架橋ポリマーは、典型的には、それらの非架橋類似体よりも高い降伏電界強度に耐える。また、典型的には、架橋ポリマーの誘電率と非架橋ポリマーの誘電率との間には差異がある。

【0047】

特定の実施形態では、ポリマーは、実質的にフッ素化されていない。本明細書中では、「実質的にフッ素化されていない」とは、高分子層中の炭素の約5%未満（より好ましくは約1%未満、さらにより好ましくは0%）がフッ素置換基を有することを意味する。したがって、特定のポリマーは、少量のフッ素を有しうる（たとえば、 R^5 中に）。

【0048】

特定の実施形態では、少なくとも1つの R^1 は、少なくとも1つの架橋性基を含む。架橋性基の例としては、たとえば、（メタ）アクリレート類（すなわち、アクリレート類およびメタクリレート類）、アミン類、ヒドロキシル類、チオール類、オキシラン類、アジリジン類、クロロシラン類（たとえば、トリアルコキシシラン類）、ビニル類、およびアルコキシシラン類（たとえば、トリアルコキシシラン類）が挙げられる。好ましくは、架橋性基はアクリレート類である。種々の架橋性基の組合せがいずれか1つのポリマー内に存在しうる。架橋性基は、典型的には、約20炭素原子までのサイズをとりうる有機基中に組み込まれる。これに加えて、架橋性基は、O、N、S、P、およびSiのようなヘテ

10

20

30

40

50

口原子を含有しうる。

【0049】

特定の実施形態では、 R^1 および R^2 は、18炭素原子までのサイズを含みうるアリール基を含む。好ましくは、 R^1 および R^2 のアリール基は、(C5~C8)アリール基であり、その例としては、フェニル、ナフチル、フェナントリル、アントラセニル、またはそれらのアルキル置換誘導体が挙げられるが、これらに限定されるものではない。 R^1 および R^2 の好ましいアリール基としては、フェニルが挙げられる。これらの基は、1~3個の R^5 基で置換可能である。

【0050】

特定の実施形態では、 R^5 は、(C1~C20)アルキル基、より好ましくは(C1~C12)アルキル基、さらにより好ましくは(C1~C8)アルキル基、さらにより好ましくは(C1~C4)アルキル基でありうる。その例としては、メチル、エチル、プロピル、ブチルが挙げられるが、これらに限定されるものではない。特定の他の実施形態では、 R^5 は、ハロゲン、好ましくは、Cl、Br、またはIでありうる。特定の他の実施形態では、 R^5 は R^4 でありうるが、この場合、 R^4 は、少なくとも1つのCN基を有しかつCN基1つあたり約30~約200の分子量を有する(C2~C12)有機基である。

【0051】

特定の実施形態では、各 R^4 は、少なくとも1つのCN基を含みかつCN基1つあたり約30~約200の分子量を有する(C2~C20)有機基、より好ましくは(C2~C12)有機基である。特定の実施形態では、 R^4 は、1つ以上の芳香族基を含む。好ましくは、分子量は、CN基1つあたり約30~約150である。 R^4 のCN含有基の例としては、N-メチル-(2-シアノエチル)カルバミド、N-ビス(2-シアノエチル)カルバミド、p-(2-シアノエチル)フェニル、p-(2,2-ジシアノプロピル)フェニル、p-(1,2-ジシアノプロピオニトリロ)フェニル、N-メチル-N-(2-シアノエチル)ベンジルアミノ、ビス-N-(2-シアノエチル)ベンジルアミノ、シアノメチル、2,2'-ジシアノプロピル、1,2,2'-トリシアノエチル、およびN,N'-ビス(2-シアノエチル)アミノエチルが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0052】

特定の実施形態では、 R^2 は、独立して、H、(C5~C8)アリール基、または R^4 であり、そして R^4 は、少なくとも1つのCN基を有しかつCN基1つあたり約30~約200の分子量を有する(C2~C20)有機基、より好ましくは(C2~C12)有機基である。

【0053】

好ましいポリマーは、スチレン系インター重合単位を含む。特定の実施形態では、そのようなスチレン系単位(場合によりシアノ官能性)は、ポリマーの膜の表面に移動することにより相分離ポリマーを形成することができる。次に、所望により、ポリマーを架橋することができる。そのような相分離ポリマーは、上側表面改質層(以下で論述する)を用いることなく使用することができる。ポリマー膜の表面へのスチレン系単位のそのような移動は、アニーリング処理時に生じうる。アニーリング条件は、アニーリング条件に付されるポリマーまたは他の材料の劣化や損傷を引き起こすことなくこの移動を生じるように選択される。当業者であれば過度の実験を行うことなく、そのようなアニーリング条件を決定することができる。好ましくは、アニーリングは、少なくとも120の温度で少なくとも10分間にわたり行われる。好ましくは、アニーリングは、160以下の温度で60分間以下の時間にわたり行われる。

【0054】

本発明に係るポリマーの設計では、比較的高い誘電率を有するポリマーが得られると同時に、形成されるデバイスの比較的高い移動度が保持されるように、いくつかの方法を使用することができる。典型的には、これらのポリマーは、対応するモノマーからの遊離基重合または既存のポリマーの化学修飾のような標準的化学技術により調製することができ

10

20

30

40

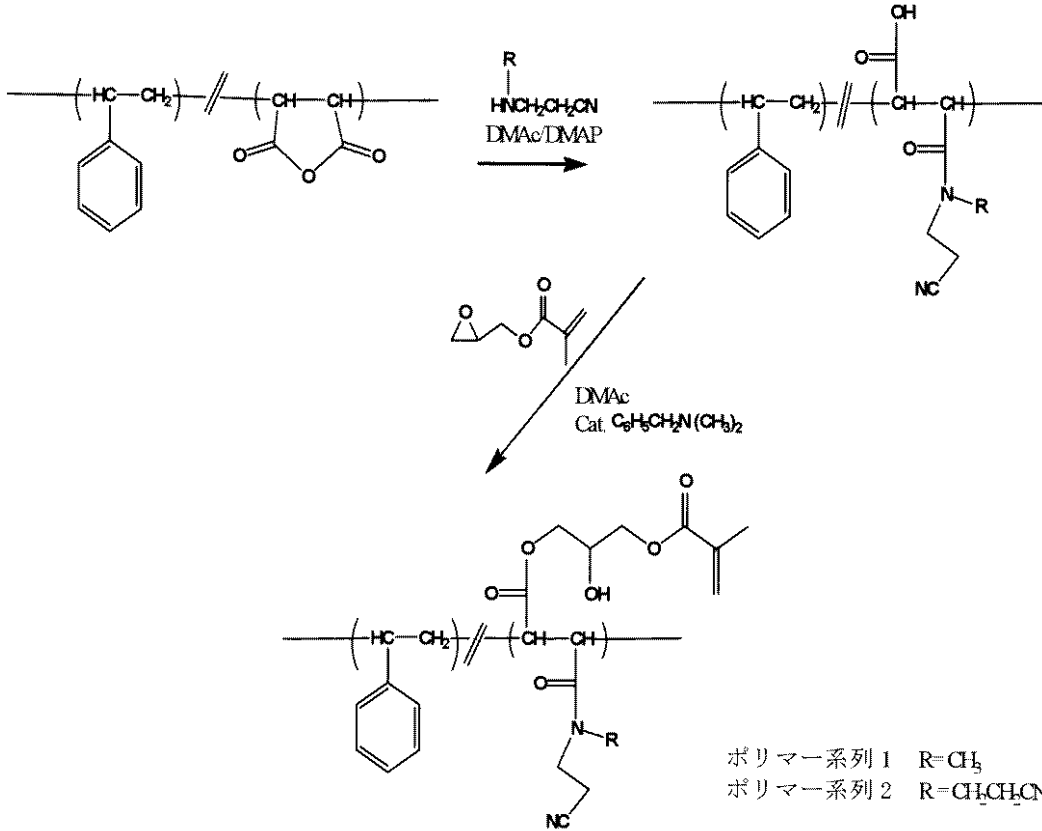
50

る。これらの方法は、これらの望ましい特性を得るための実質的に異なる材料を提供する。

【0055】

一方法では、架橋を目的としてメタクリレート官能基を付加することにより、かつ無置換ポリ(スチレン) (好ましくは約1000~約500,000の数平均分子量を有する)と比較して誘電率(ポリマー系列1および2)が増大されるようにCN官能基を結合させることにより、スチレン無水マレイン酸(SMA)コポリマーをスキーム1に示されるように修飾することができる。

【化4】

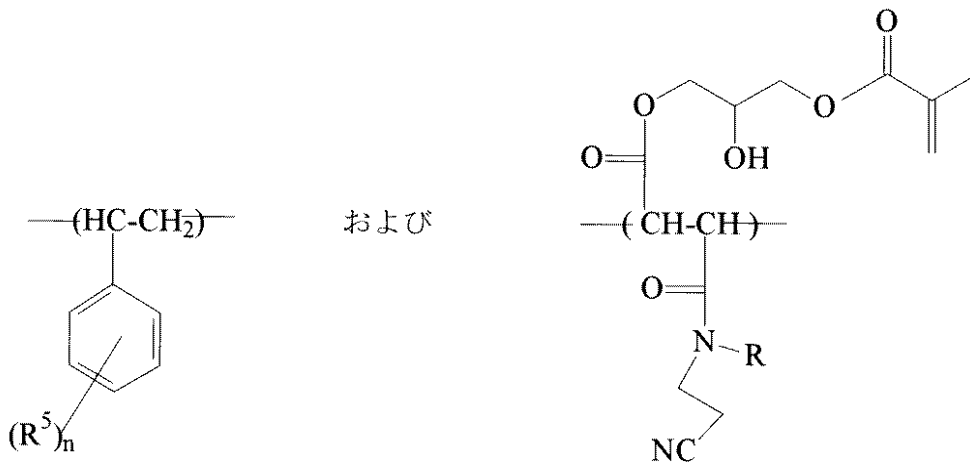


スキーム1

【0056】

したがって、本発明は、式：

【化5】



で示される反復単位を含むポリマーを提供する。上記式中、Rは、 CH_3 または CH_2CN であり；各 R^5 は、独立して、アルキル基、ハロゲン、または少なくとも1つのCN基を含みかつCN基1つあたり約30～約200の分子量を有する有機基であり；そして $n = 0 \sim 3$ である。

【0057】

他の方法は、良好な有機半導体膜を成長させるための基板として不適當である高誘電率を有するポリマーをベースにしたものである。たとえば、ポリイミド、ポリメチルメタクリレート (PMMA)、ポリビニルアセテートなどをはじめとする多くのエステル含有材料およびアミド含有材料は、表面エネルギー、粗さ、および/または露出した官能基もしくは化学基のような因子が原因で、ペンタセンの成長に不十分な基板を形成する。しかしながら、有機半導体堆積の前にアニーリング下で自由表面に移動させることのできるポリスチレンのブロックまたはグラフトをこのポリマーに導入すると、誘電率を減少させることなくデバイス性能を改善することができる。これらは、たとえば、リビング重合法を用いて逐次重合することにより、または官能性マクロマー（たとえばオリゴマー）との共重合を介してグラフトコポリマーを形成することにより、調製可能である。

10

【0058】

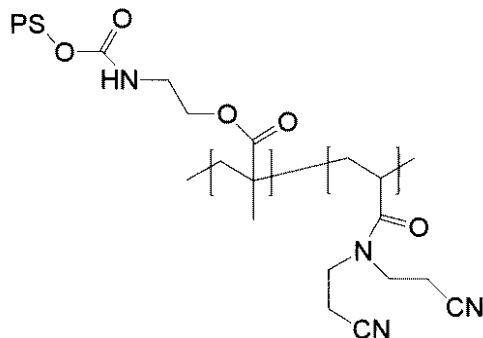
第3の方法では、有機半導体膜を成長させるのに本質的により好適であるポリマーを調製する。たとえば、エステル基およびアミド基を除去し、誘電率を増大させるためのシアノ基および半導体膜の成長および周波数非依存性を改善するための芳香族基を含有するモノマーを調製することにより、好適なポリマーを直接生成させることができる。続いて、架橋性のような追加の官能性を提供すべく、共重合を介して他の基を導入することができる。

20

【0059】

これらの方法のいずれかにより、さまざまな材料を生成させることができる。とくに有用であるポリマーの例は、ビス(2-シアノエチル)アクリルアミドとポリスチレン (PS) マクロマー（たとえばオリゴマー）とのコポリマーである (ポリマー3)。

【化6】



30

ポリマー3

40

このポリマーは、低い多分散度を有するポリスチレンを生成させるべくスチレンを n -ブチルリチウムにアニオン付加させることにより生成させたアクリル化ポリスチレンマクロマーの共重合により生成される。次に、米国特許第4,554,324号明細書 (フスマン (Husman)) に記載されている手順に従って、リビングポリマーをエチレンオキシドでクエンチングし、2-イソシアナトエチルメタクリレートと反応させることにより、アクリル化ポリスチレンマクロマーを形成する。次に、アクリル化ポリスチレンマクロマーをビス(2-シアノエチル)アクリルアミド (シュラー (Schuller) ら、有機化学誌 (J. Org. Chem.)、第23号、p. 1047 (1958年) の手順に従って調製した) と共重合させる。

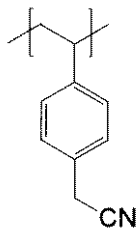
50

【0060】

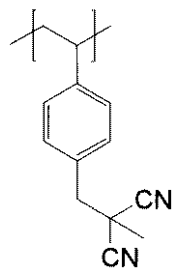
エステル結合も遊離ヒドロキシル基も含まれることなくシアノ官能性スチレンを含む他の材料の例は、4-ビニルベンジルシアニド（ポリマー4）、4-(2,2'-ジシアノプロピル)スチレン（ポリマー5）、4-(1,1',2-トリシアノエチル)スチレン（ポリマー6）、および/または4-(ビス-シアノエチル)アミノメチル)スチレン（ポリマー7）の重合から誘導されるポリマー（たとえば、コポリマーまたはホモポリマー）である。他のそのような材料としては、1:1の比で4-ビニルベンジルシアニドと4-ビニルベンジリアクリレートとを共重合させることにより生成されるコポリマー（コポリマー8）、または他のモノマーの有無を問わずそのようなモノマーの他のコポリマーが挙げられる。

10

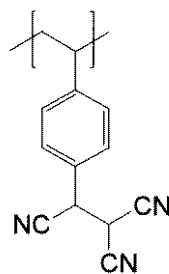
【化7】



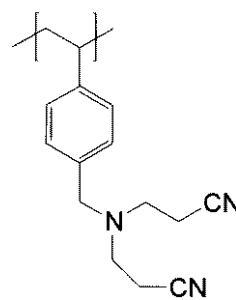
ポリマー4



ポリマー5

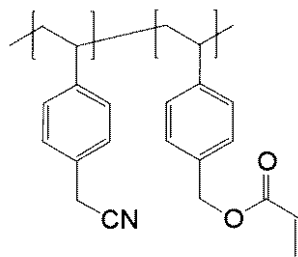


ポリマー6



ポリマー7

20



コポリマー8

30

【0061】

電子デバイスに使用するのに好適なポリマーは、好ましくは、スチレン系部分（好ましくはシアノ官能性スチレン系部分）と、ポリマー全体に比較的高い誘電率を付与する部分と、を含む。それらの部分は、同一であっても異なってもよい。したがって、ポリマーは、ホモポリマーまたはコポリマーでありうる。コポリマーは、2種以上の異なるモノマーから調製されるポリマーであり、ターポリマー、テトラポリマーなどを包含する。ランダムコポリマー、ブロックコポリマー、セグメント化コポリマー、さらには任意のさまざまな他の構造配列を形成するように、モノマーを連結させることができる。好ましいポリマーは、スチレン系ブロック（好ましくはシアノ官能性スチレン系ブロック）と、比較的高い誘電率を有するブロックと、を有するブロックコポリマーである。

40

【0062】

スチレン系部分（すなわち、スチレン系インター重合単位、好ましくはシアノ官能性スチレン系単位）を含むコポリマーは、これらのポリマーとしてとくに望ましく、ポリマーの膜の表面に移動することにより相分離ポリマーを形成することができる。そのような相分離ポリマーは、上側表面改質層（以下で論述する）を用いることなく使用することがで

50

きる。ポリマー膜の表面へのスチレン系単位のそのような移動は、アニーリング処理時に生じうる。

【0063】

さまざまなシアノ基連結部を用いて、多くの他の類似の構造体を調製することも可能である。これらの材料の合成については、実施例の節で詳述する。

【0064】

所望により、たとえば、放射線（たとえば、紫外（UV）線、e⁻ビーム線、ガンマ線）または熱エネルギーを用いて、本発明のポリマーを架橋することができる。所望により、化学架橋剤を使用することもできる。例としては、1,6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、1,4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、エチレンジ（メタ）アクリレート、グリセリルジ（メタ）アクリレート、グリセリルトリ（メタ）アクリレート、ジアリルフタレート、ペンタエリトリトールトリアクリレート、ジペンタエリトリトールペンタアクリレート、ネオペンチルグリコールトリアクリレート、および1,3,5-トリ（2-メタクリルオキシエチル-s-トリアジン）が挙げられるが、これらに限定されるものではない。少量のジエポキシドを添加することにより、架橋を引き起こすこともできる。他の選択肢として、ジオール類、トリオール類などを添加することにより、ペンダントエポキシド官能基を有するポリマーを化学架橋させることも可能である。

10

【0065】

適切な反応性希釈剤を用いて、固形分100%の配合物として本発明に係るポリマーを配合することが可能である。この方法に有用な反応性希釈剤には、架橋剤として先に挙げたものが含まれ、さらにまた、ポリマーを溶解することが可能でありかつ架橋反応時にポリマーと重合することが可能である任意の低粘度モノマーが含まれるが、これらに限定されるものではない。反応性希釈剤の例としては、エチレン性不飽和モノマー、たとえば、アクリル酸およびアクリレートエステル類、具体的には、メチルメタクリレート、エチルアクリレート（ethyl acrylate）、2-エチルヘキシルアクリレート、およびシクロヘキシルアクリレートが挙げられる。

20

【0066】

所望により、架橋を增强するために本発明に係るポリマーを光開始剤と混合することが可能である。遊離基重合を開始させる有用な光開始剤については、たとえば、「光化学（Photochemistry）」、カルバート（Calvert）およびピッツ（Pitts）著、ジョン・ワイリー・アンド・サンズ（John Wiley & Sons）刊、（1966年）の第II章に記載されている。これらの光開始剤の例としては、アシロイン（acryloin）およびその誘導体、たとえば、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、および（アルファ）-メチルベンゾイン；ジケトン類、たとえば、ベンジルおよびジアセチルなど；有機スルフィド類、たとえば、ジフェニルモノスルフィド、ジフェニルジスルフィド、デシルフェニルスルフィド、およびテトラメチルチウラムモノスルフィド；S-アシルチオカルバメート類、たとえば、S-ベンゾイル-N,N-ジメチルジチオカルバメート；ならびにフェノン類、たとえば、アセトフェノン、ベンゾフェノン、および誘導体が挙げられる。

30

40

【0067】

他の添加剤を本発明に係るポリマーと併用することができる。これらには、たとえば、充填剤、希釈剤（たとえばモノアクリレート）、レオロジー増粘剤、着色剤、界面活性剤、酸化防止剤、強靱化剤などが含まれる。

【0068】

特定の実施形態では、好ましくは、キュア時にポリマー複合体になるディスパージョンを形成すべく本発明のCN含有ポリマーを充填剤とブレンドする。ベースポリマーが高誘電率を有する場合および高誘電率を有する材料で充填剤が構成される場合、これらのポリマー複合体は、高誘電率を有しうる。有機薄膜トランジスター（OTFT）を作製するために、超微細セラミック粒子が組み込まれた誘電体を使用されており、これについては米

50

国特許第6,586,791号明細書(リー(Lee)ら)で論じられている。高誘電率を有する他の有用な充填剤としては、強誘電性セラミック充填剤、たとえば、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、ジルコン酸鉛、または米国特許第6,159,611号明細書(リー(Lee)ら)に開示されているような高誘電率を有する多くの他の充填剤が挙げられる。

【0069】

充填された誘電体材料もまた、コンデンサーの電気絶縁性材料として使用することが可能である。内蔵コンデンサー用の代表的な誘電性または絶縁性の粒子としては、ペロブスカイト材料、たとえば、チタン酸バリウム、チタン酸バリウムストロンチウム、チタン酸ストロンチウム、酸化チタン、チタンジルコン酸鉛(PZT)、およびそれらの混合物(PZTまたはチタン酸バリウムと、カルシウム、ビスマス、鉄、ランタン、またはストロンチウムの添加剤との混合物を包含する)が挙げられる。市販のチタン酸バリウムは、商品名「AKBT」としてニューヨーク州のジェイシーアイ・ユーエスエイ(JCIEUSA, NY)から入手可能である。粒子の誘電率は、約100~約1000の範囲内である。

10

【0070】

粒子は、任意の形状をとることが可能であり、規則的形狀であっても不規則的形狀であってもよい。代表的な形状としては、スフェア、プレートレット、キューブ、ニードル、オプレート、スフェロイド、ピラミッド、プリズム、フレイク、ロッド、プレート、ファイバー、チップ、ウィスカー、およびそれらの混合が挙げられる。粒子分布は、無秩序なものであってもよいし、秩序化されたものであってもよい。内蔵コンデンサーの場合、粒径(すなわち、粒子の直径)は、典型的には約0.16~約11 μm 、好ましくは約0.05~約0.3 μm 、より好ましくは約0.05~約0.2 μm の範囲内である。好ましくは、粒子は、電気絶縁性層の厚さ内で鉛直線上に約10個の粒子をスタッキングすることが可能なサイズを有する。

20

【0071】

内蔵コンデンサーの場合、ポリマー中の粒子の充填率は、電気絶縁性または電気伝導性の層の全体積を基準にして、典型的には20~60体積%、好ましくは30~55体積%、より好ましくは40~50体積%である。

【0072】

ポリマー系との相溶性をもたせるべく、充填剤にカップリング剤(たとえばシランカップリング剤)をコーティングするかまたはそれらを反応させることが有用なこともある。他の好適な充填剤としては、金属酸化物(たとえば、 SiO_2 、 Al_2O_3 、および TiO_2)、窒化物(たとえば、 Si_3N_4)など、さらには米国特許第5,126,915号明細書(ペピン(Pepin)ら)、同第5,739,193号明細書(ウォルピタ(Walpita)ら)、および同第5,358,775号明細書(ホーン,III(Horn, III))に開示されているものが挙げられる。好ましいそのような充填された複合体は、少なくとも25、より好ましくは少なくとも30、さらにより好ましくは少なくとも40の誘電率を有する。

30

【0073】

薄膜トランジスター

図1に示されるように、本発明は、基板12と、基材上に配設されたゲート電極14と、ゲート電極上に配設された本発明に係る誘電体材料16と、ゲート誘電体上に配設されたオプシオンの表面改質膜18と、表面改質膜に隣接する半導体層20と、半導体層に隣接するソース電極22およびドレイン電極24と、を含む薄膜トランジスター(TFT)10を提供する。図1は、1つの実現可能な薄膜トランジスター構成を示している。本発明に係る材料を用いて任意の他の公知の薄膜トランジスター構成が実現可能である。たとえば、半導体層をソース電極およびドレイン電極の上に配置した状態で、ソース電極およびドレイン電極を誘電体材料に隣接させてもよいし、またはソース電極およびドレイン電極と誘電体との間に半導体層を挟置してもよい。

40

50

【0074】

内蔵コンデンサー

図2に示されるように、本発明は、2つの導電性基板214および216を2つの基板間に挟置された本発明に係る誘電体材料218と共に含む内蔵コンデンサー213を提供する。コンデンサー213は、ファイバーガラス/エポキシ複合体212のような材料中に内蔵される。能動電子デバイス220は、内蔵コンデンサー213上に位置し、導電性基板214および216に対してそれぞれ電気接続部222aおよび222bを有する。内蔵コンデンサーは、高速電子デバイスで低インピーダンスパワー分配のために使用される。内蔵コンデンサーのさらなる説明は、米国特許第6,274,224号明細書(オブライアン(O'Bryan)ら)に見いだすことができる。

10

【0075】

エレクトロルミネセンスランプ

図3に示されるように、本発明は、絶縁性透明膜(たとえばポリエチレンテレフタレート)312の上側表面上に形成された透明導電性膜(たとえばインジウムスズ酸化物)314を含むエレクトロルミネセンスランプ310を提供する。発光層315は、たとえば、スクリーン印刷により透明導電性膜314上にパターン印刷される。発光層315の組成物は、ジメチルホルムアミドまたはN-メチルピロリジノンのような有機溶媒中にシアノエチルプルランまたはビニリデンフルオリド系ゴムのような高誘電体樹脂を溶解させてから硫化亜鉛のような発光体をその中に拡散させることにより作製される。本発明に係る誘電体材料316は、発光層315上に形成される。バック表面電極322は、カーボンレジン系ペーストまたは銀レジン系ペーストを用いて誘電体層316上に形成される。絶縁性コート層326は、たとえば絶縁性ペーストを用いて、背面電極層322上に形成される。電極314aおよび322aは、それぞれ、図示されるように導電層314および322上に形成される。これらのデバイスのさらなる説明は、たとえば米国特許第5,844,362号明細書(田邊ら)に見いだしうる。

20

【0076】

表面改質膜

本発明のいくつかの実施形態では、本発明に係るポリマー誘電体を用いて作製されるデバイス(たとえば有機薄膜トランジスター)の性能を改善するために、表面改質膜(すなわち表面処理)が使用される。たとえば、そのような表面処理を施すと、最適には、トランジスター移動度を3倍以上に増大させることができるので、これらのデバイスは、標準的な金属酸化物誘電体層で作製されたものに匹敵するようになる。この増大された移動度のおかげで、本発明に係る電子デバイスはまた、より複雑な回路で使用することも可能である。

30

【0077】

そのような表面処理は、誘電体層の少なくとも一部分上に配設された高分子表面改質膜の形態をとることができる。典型的なデバイスは、さらに、有機半導体層を含みうるが、この場合、高分子表面改質膜は、誘電体層と有機半導体層との間に挟置される。

【0078】

表面改質膜に好適な材料の例は、出願人の譲受人の同時係属出願(インター重合シロキサン単位を含有するポリマーが開示されている2001年11月5日出願および2003年6月5日公開の米国特許公開US2003-0102472-A1号明細書、ならびにスチレン系インター重合単位を含有するポリマーが開示されている2001年11月5日出願および2003年6月5日公開の米国特許公開US2003-0102741-A1号明細書)が開示されている。他の表面改質材料の例としては、エイチ・クラウク(H. Klauk)ら著、応用物理誌(J. Applied Physics)、第92巻(第9号)、p. 5259-5263(2002年)に記載されているようなオクタデシルトリクロロシランが挙げられる。

40

【0079】

特定の実施形態では、スチレン、 α -メチルスチレン、4-tert-ブチルスチレン

50

、 2 - メチルスチレン、 3 - メチルスチレン、もしくは 4 - メチルスチレンのホモポリマー；スチレンと（トリメトキシシリル）プロピルメタクリレートとのコポリマー；シリル含有末端基を有するポリスチレン；またはスチレン、シリル含有コモノマー、 - メチルスチレン、 4 - tert - ブチルスチレン、 2 - メチルスチレン、 3 - メチルスチレン、および 4 - メチルスチレンから選択される少なくとも 2 種の異なるモノマーのコポリマー；のようなスチレン含有表面改質ポリマーが使用される。

【 0 0 8 0 】

本発明に係る高分子表面改質膜は、好ましくは約 4 0 0 オングストローム () 未満、より好ましくは約 2 0 0 未満、最も好ましくは約 1 0 0 未満の厚さを有する。本発明に係る高分子表面改質膜は、好ましくは少なくとも約 5 、より好ましくは少なくとも約 1 0 の厚さを有する。厚さは、エリプソメトリーなどの公知の方法により決定しうる。

10

【 0 0 8 1 】

基板

基板は、たとえば、製造時、試験時、保存時、使用時、またはそれらの任意の組合せにおいて、デバイスを支持するために使用しうる。他の選択肢として、誘電体層は、他の基板が必要とされないように、得られるデバイスの使用目的に十分な支持体を提供しうる。特定の実施形態では、種々の実施形態の試験またはスクリーニングのために 1 つの基板を選択することが可能であり、一方、市販の実施形態に対しては他の基板を選択する。他の実施形態では、一時的な目的で支持体が望まれる場合のように、支持体を引離し可能に基板に接着させたり、または機械的に固定したりすることが可能である。たとえば、取外し可能な剛性ガラス支持体に可撓性高分子基板を接着されることが可能である。いくつかの実施形態では、基板は、デバイスに必要な電気的機能をなんら提供しない。このタイプの基板は、「非関与基板」と呼ばれる。

20

【 0 0 8 2 】

有用な基板材料には、有機および/または無機の材料が包含されうる。たとえば、基板としては、無機ガラス、セラミック箔、高分子材料、充填高分子材料、コーテッドもしくは非コーテッド金属箔、アクリル、エポキシ、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリケトン、ポリ(オキシ - 1 , 4 - フェニレンオキシ - 1 , 4 - フェニレンカルボニル - 1 , 4 - フェニレン) (ポリ(エーテルエーテルケトン)すなわち P E E K と呼ばれることもある)、ポリノルボルネン、ポリフェニレンオキシド、ポリ(エチレンナフタレンジカルボキシレート) (P E N)、ポリ(エチレンテレフタレート) (P E T)、ポリ(フェニレンスルフィド) (P P S)、および繊維強化プラスチック (F R P) が挙げられうる。

30

【 0 0 8 3 】

本発明のいくつかの実施形態では可撓性基板が使用される。これによりロール加工(連続方式をとりうる)が可能になるので、いくつかのフラット基板および/または剛性基板よりも優れた規模の経済性および製造の経済性が提供されうる。好ましく選択された可撓性基板は、歪みや破壊を生じることなく直径約 5 0 センチメートル (c m) 未満のシリンダーの周囲にラッピングすることが可能である。より好ましく選択された基板は、基板に歪みや破壊を生じることなく直径約 2 5 c m 未満のシリンダーの周囲にラッピングすることが可能である。いくつかの実施形態では、最も好ましく選択された基板は、基板に歪みや破壊を生じることなく直径約 1 0 c m 未満、さらには直径約 5 c m 未満のシリンダーの周囲にラッピングすることが可能である。特定のシリンダーの周囲に本発明に係る可撓性基板をラッピングするのに使用される力は、典型的には、素手で行える程度に、すなわち、レバー、機械、液圧などの助けが要らない程度に、小さい。好ましい可撓性基板は、それ自体に巻き取ることが可能である。

40

【 0 0 8 4 】

半導体

半導体層に有用な材料には、アントラセン、テトラセン、ペンタセン、および置換ペンタセンのようなアセンを含む有機半導体が包含される。本発明で有機半導体として有用な

50

置換ペンタセン化合物は、電子供与性置換基（たとえば、アルキル、アルコキシ、またはチオアルコキシ）、ハロゲン置換基、およびそれらの組合せよりなる群から選択されて少なくとも1つの置換基を含む。有用な置換ペンタセンとしては、2,9-ジアルキルペンタセン、2,9-ジフルオロペンタセン、および2,10-ジアルキルペンタセン（ここで、アルキル基は1~12個の炭素を有する）；2,10-ジアルコキシペンタセン；ならびに1,4,8,11-テトラアルコキシペンタセンが挙げられるが、これらに限定されるものではない。そのような置換ペンタセンは、出願人の譲受人の同時係属出願（2001年9月26日出願および2003年5月22日公開の米国特許公開US2003-0097010-A1号明細書および2001年9月26日出願の米国特許出願第09/966,961号明細書）に教示されている。

10

【0085】

他の有用な半導体の例としては、ペリレン、フラレン、フタロシアニン、オリゴチオフェン、およびそれらの置換誘導体が挙げられる。特定の有機半導体化合物としては、セキシチオフェン、 β -ジヘキシルセキシチオフェン、キルクエチオフェン、クアテルチオフェン、 β -ジヘキシルクアテルチオフェン、 β -ジヘキシルキルクエチオフェン、ポリ(3-ヘキシルチオフェン)、ビス(ジチエノチオフェン)、ポリ(3-アルキルチオフェン)、アントラジチオフェン、ジヘキシルアントラジチオフェン、ポリアセチレン、ポリ(チエニレンピニレン)、ポリ(フェニレンピニレン)、C60、銅(II)ヘキサデカフルオロフタロシアニン、およびN,N'-ビス(ペンタデカフルオロヘプチルメチル)ナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸ジイミドが挙げられる。

20

【0086】

有機半導体層は、たとえば、気相堆積法、溶液堆積法、スピンコーティング法、および印刷法のような任意の有用な手段により提供することができる。有機半導体層は、アパーチャマスクを介して堆積させるにより、パターンニングすることができる。この目的に有用なアパーチャマスクについては、出願人の譲受人の同時係属出願（いずれも2002年2月14日出願およびいずれも2003年8月14日公開の米国特許公開US2003-0151118-A1号明細書および米国特許公開US2003-0150384-A1号明細書）に記載されている。

【0087】

本発明に係るデバイスに無機半導体を含むこともまた本発明の範囲内である。そのような半導体の例としては、アモルファスシリコンおよび無機ナノ粒子系半導体（たとえば、硫化カドミウムまたはセレン化カドミウム）が挙げられる。

30

【0088】

ゲート電極

ゲート電極は、任意の有用な導電性材料でありうる。たとえば、ゲート電極は、ドーパドシリコンまたは金属（たとえば、アルミニウム、クロム、銅、金、銀、ニッケル、パラジウム、白金、タンタル、もしくはチタン）を含みうる。同様に、ポリアニリンまたはポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)/ポリ(スチレンスルホネート)(PEDOT:PSS)のような導電性ポリマーを使用することもできる。このほか、これらの材料の合金、組合せ、および多層が有用なこともある。

40

【0089】

ソース電極およびドレイン電極

ソース電極およびドレイン電極は、本発明に係る誘電体材料（たとえばゲート誘電体）によりゲート電極から分離されるが、有機半導体層は、ソース電極およびドレイン電極の上または下に存在しうる。ソース電極およびドレイン電極は、任意の有用な導電性材料でありうる。有用な材料には、ゲート電極に対して先に記載したものが包含される。たとえば、有用な材料としては、アルミニウム、バリウム、カルシウム、クロム、銅、金、銀、ニッケル、パラジウム、白金、チタン、ポリアニリン、PEDOT:PSS、他の導電性ポリマー、それらの合金、それらの組合せ、およびそれらの多層が挙げられる。

【0090】

50

薄膜電極（たとえば、ゲート電極、ソース電極、およびドレイン電極）は、物理気相堆積（たとえば、熱蒸発、スパッタリング）、メッキ、またはインクジェット印刷のような任意の有用な手段により提供することができる。これらの電極のパターニングは、シャドウマスキング、エッチング、アディティブフォトリソグラフィ、サブトラクティブフォトリソグラフィ、印刷、マイクロコンタクト印刷、転写印刷、およびパターンコーティングのような公知の方法により達成することができる。

【0091】

本発明の目的および利点について以下の実施例によりさらに説明するが、これらの実施例に記載の特定の材料およびその量ならびに他の条件および細目は、本発明を過度に限定するように解釈すべきものでない。

【実施例】

【0092】

これらの実施例で使用される材料はすべて、とくに指定されていないかぎり、アルドリッチ・ケミカル（Aldrich Chemical）（ウィスコンシン州ミルウォーキー（Milwaukee, WI））から入手可能である。溶媒を含めて材料はすべて、とくに明示されていないかぎり、入手したまま状態で使用した。

【0093】

ガラス転移温度

ガラス転移温度（ T_g ）は、変調DSC（モデルQ1000（Model Q1000））、デラウェア州ニューカッスルのティーエイ・インストラメンツ（TA Instruments, New Castle, DE）を用いて決定した。60秒間ごとに ± 0.796 の摂動振幅で毎分（min）5の直線加熱速度を利用した。サンプルを15~265の範囲で加熱-冷却-加熱プロファイルに付した。

【0094】

分子量および分子量分布

内部標準としてポリスチレンを使用し、モデルRID-10Aリフレクティブ・インデックス・ディテクター（Model RID-10A Reflective Index Detector）（マサチューセッツ州コロンビアのシマズN.A.（Shimadzu N.A., Columbia, MD））から入手可能）を備えたモデル2695セパレーション・モジュール（Model 2695 Separation Module）（マサチューセッツ州ミルフォードのウェーターズ・インコーポレーテッド（Waters, Inc., Milford, MA））から入手可能）を用いてゲル浸透クロマトグラフィ（GPC）により分子量を決定した。

【0095】

フーリエ変換赤外分光測定

ネクサス670フーリエ・トランスフォーム・インフラレッド・スペクトロメーター（NEXUS 670 Fourier Transform Infrared Spectrometer）（ウィスコンシン州マジソンのサーモ・ニコレット（Thermo-Nicolet, Madison, WI））から入手可能）を用いて赤外分光を行った。塩化ナトリウムプレート上にキャンティングしたポリマーのフィルムを用いて透過モードでスペクトルを測定した。

【0096】

実施例1. ポリマー1の合成

磁気攪拌機および窒素入口を備えた250ミリリットル（mL）三口フラスコに、8.32グラム（g）の3-メチルアミノプロピオニトリル（アルドリッチ（Aldrich））と、50mLの無水ジメチルアクリルアミド（DMAc, アルドリッチ（Aldrich））中の20.00gのスチレン-無水マレイン酸コポリマー（ペンシルバニア州エクストンのサートマー（Sartomer, Extton, PA.））から入手可能なSMA1000樹脂）の溶液と、を仕込んだ。混合物を室温で30分間（min）攪拌した後、N,N-ジメチルアミノピリジン（DMAp）（0.18g、99%、アルドリッチ（A

10

20

30

40

50

ldrich))を添加し、次に、溶液を110で17時間(h)加熱した。溶液を室温まで冷却させ、機械攪拌しながら1.5リットル(L)のイソプロパノール中に徐々に注いだ。生成した黄色の沈殿を濾過により捕集し、減圧下(約30ミリメートル(mm)Hg)、80で、48時間で乾燥させた。収量:26.0g。

【0097】

この材料の20グラム(20g)を50mL無水DMAcに溶解させ、続いて、28.00gのグリシジルメタクリレート(GMA)(サートマー(Sartomer))、0.20gのヒドロキノン(ニュージャージー州フィリップスバーグのジェイ・ティー・ベーカー(J.T.Baker, Phillipsburg, NJ))、および0.5gのN,N-ジメチルベンジルアミン(アルドリッチ(Aldrich))を添加した。混合物を窒素でフラッシングし、次に、55で20時間加熱した。溶液を室温まで冷却させた後、機械攪拌しながら、ヘキサンとイソプロパノールとの1.5Lの混合物(2:1、体積:体積(v/v)、GR、イー・エム・サイエンス(E.M.Science))中に徐々に注いだ。生成した沈殿を50mLアセトンに溶解させ、そして最初に先に使用したのと同じ溶媒混合物に加え、次に、イソプロパノールを使用することにより、2回沈澱させた。固体を濾過により捕集し、減圧下(約30mmHg)、50で、24時間乾燥させた。収量:22.30g。FT-IR(フィルム):3433、2249、1723、1637、1458、1290、1160、および704 cm^{-1} 。Mn(数平均分子量)=8000グラム/モル(g/mol)、Mw(重量平均分子量)=22,000g/mol。Tg=105。

10

20

【0098】

実施例2. ポリマー2の合成

25.00gのSMA1000、22.84gの3,3'-イミノジプロピオニトリル(アルドリッチ(Aldrich))および28.00gのGMAを用いて、実施例1で使用したのと同じ手順により、ポリマー2を調製し、20.00gの薄褐色粉末を得た。FT-IR(フィルム):3457、2247、1700、1632、1494、1454、1292、および1166 cm^{-1} 。Mn=6500g/mol、Mw=47,100g/mol。Tg=117。

【0099】

実施例3. ビス(2-シアノエチル)アクリルアミドとポリスチレンとのグラフトコポリマー(ポリマー3)の合成

10.82gのメチルエチルケトン中の205gのビス(2-シアノエチル)アクリルアミド(シュラー(Schuller)ら著、有機化学誌(J.Org.Chem.)、第23巻、p.1047(1958年)の手順に従って調製した)および2.06gのポリスチレン-メタクリレートマクロマー(米国特許第4,554,324号明細書(フルマン(Husman)ら)の実施例の部分の「モノマー」C-4(a)の節に詳述されている手順に従って調製した)の溶液を調製した。これに0.02gのバゾ67(VAZO 67)(デラウェア州のデュポン・ケミカルズ(Dupont Chemicals, Delaware))を添加した。溶液を窒素で20分間スパーキングし、70の振盪機浴中で一晚加熱した。過剰のメタノール中で沈澱させ、続いて、減圧濾過し、そして真空下、室温で、一晚乾燥させることにより、ポリマーを回収した。得られたポリマーは、140,000g/molの重量平均分子量(Mw)およびポリスチレン標準に対するテトラヒドロフラン中のGPCに基づいて5.5の多分散度を有していた。

30

40

【0100】

実施例4. ポリ(4-ビニルベンジルシアニド)(ポリマー4)の合成

22.2gの4-ビニルベンジルクロリド(0.131mol)と60mLジメチルスルホキシドと12.8gのカリウムシアニド(0.196mol)との混合物を室温で17時間攪拌した。混合物を500mLの水中に注ぎ、エチルアセテートで数回抽出した。合わせた有機層をブラインで洗浄し、真空下で濃縮させた。7/93エチルアセテート/ヘキサンを用いてシリカゲルのカラムクロマトグラフィーにより粗製の赤い油を精製し、

50

黄色の油 (18 . 03 g、96%) の 4 - ビニルベンジルシアニドを得た。

【0101】

次に、4 - ビニルベンジルシアニド (1 . 0 g) とシクロペンタノン (18 . 0 g) とバゾ67 (VAZO 67) (0 . 04 g) とを含有する溶液を調製した。溶液を窒素ガスで10分間スパーキングし、次に、65 の振盪機浴上で一晩加熱した。過剰のメタノール中に加えて沈殿させ、続いて、減圧濾過し、そして真空オープン中、室温で、一晩乾燥させることにより、ポリ (4 - ビニルベンジルシアニド) ポリマーを回収した。それは、23,500 g / mol の重量平均分子量およびポリスチレン標準に対する THF 中の GPC に基づいて 2 . 75 の多分散度を有していた。

【0102】

実施例 5 . ポリ (4 - (2 , 2' - ジシアノプロピル) スチレン) (ポリマー 5) の合成

以下に記載される一連の反応により、4 - (2 , 2' - ジシアノプロピル) スチレンモノマーを調製した。

【0103】

メチルマロンアミドの合成。アンモニアで飽和された 200 mL のメタノールと 0 . 40 g のナトリウム (17 mmol) との混合物を 0 に冷却し、これに 100 mL のメタノール中の 32 . 15 g のジメチルメチルマロネート (0 . 22 mol) の溶液を添加した。混合物を室温に加熱し、3日間放置した。沈殿した白色の固体を濾過し、メタノールで洗浄し、真空下で乾燥させた (17 . 0 g、67%) 。

【0104】

モノメチルマロンニトリルの合成。9 . 50 g のメチルマロンアミド (82 mmol) と 62 g の五酸化リン (0 . 22 mol) との混合物を真空下 (2 mmHg) で 200 に加熱した。反応混合物から生成物を蒸留し、冷却トラップ中に捕集した。生成物は、低融点の無色の固体 (3 . 35 g、51%) である。

【0105】

4 - (2 , 2' - ジシアノプロピル) スチレンの合成。4 . 01 g の 4 - ビニルベンジルクロリド (25 mmol) と 2 . 00 g のモノメチルマロンニトリル (25 mmol) と 15 mL の DMSO との混合物に、トリエチルアミン (25 mmol) のサンプル (2 . 53 g) を室温で滴下した。混合物を室温で 17 時間攪拌し、次に 100 mL の水中に注いだ。桃色の固体を沈殿させ、濾過した。メタノールと水との混合物から固体を再結晶させ、3 . 141 g (64%) の帯桃色の結晶を得た。

【0106】

ポリ (4 - (2 , 2' - ジシアノプロピル) スチレン) の合成。次に、1 . 0 g の 4 - (2 , 2' - ジシアノプロピル) スチレンと 9 . 0 g のシクロペンタノンと 0 . 0195 g のバゾ67 (VAZO 67) とを含有する溶液を調製した。この溶液を窒素ガスで10分間スパーキングし、次に、65 の振盪機浴中で一晩加熱した。過剰のメタノール中に加えて沈殿させ、次に、減圧濾過し、そして真空オープン中、室温で、一晩乾燥させることにより、ポリマーを回収した。それは、18,300 g / mol の重量平均分子量およびポリスチレン標準に対する THF 中の GPC に基づいて 2 . 58 の多分散度を有していた。

【0107】

実施例 6 . ポリ (4 - (1 , 1' , 2 - トリシアノエチル) スチレン) (ポリマー 6) の合成

以下に記載される一連の反応により、4 - (1 , 1' , 2 - トリシアノエチル) スチレンモノマーを調製した。

【0108】

4 - ビニルベンズアルデヒドの合成。26 . 82 g の p - テレフタルアルデヒド (p - terephthaldehyde) (0 . 20 mol) と 47 . 63 g のメチルトリフェニルホスホニウムブロミド (0 . 13 mol) と 300 mL の無水テトラヒドロフランと

10

20

30

40

50

の混合物に、テトラヒドロフラン(0.13 mol)中のカリウムt-ブトキシドの1モル(M)溶液130 mLを1時間かけて添加した。室温で17時間攪拌した後、真空下で溶媒を除去した。残渣を100 mLの50/50エチルアセテート/ヘキサンと混合し、濾過した。濾液を真空下で濃縮させ、ヘキサン中の5%酢酸エチルを用いてシリカゲルのカラムクロマトグラフィーにより精製した。黄色の油(11.51 g、67%)として生成物を得た。

【0109】

4-(2,2'-ジシアノエチル)スチレンの合成。5.00 gの4-ビニルベンズアルデヒド(38 mmol)と2.50 gのマロンニトリル(38 mmol)と20 mLのエタノールとの混合物に1滴のピペリジンを添加した。2時間攪拌した後、沈殿した固体を濾過し、エタノールで洗浄した。次に、黄色の固体を真空下で乾燥させた(5.62 g、83%)。

10

【0110】

4-(1,2,2'-トリシアノエチル)スチレンの合成。2.00 gの4-(2,2'-ジシアノエチル)スチレン(11 mmol)と30 mLのエタノールとの混合物に3 mLの水中の1.45 gのカリウムシアニド(22 mmol)の溶液を添加した。混合物を室温で17時間攪拌した。次に、1.8 mLの濃HCl(22 mmol)を添加し、混合物を真空下で濃縮した。10ミリリットルの(10 mL)水を残渣に添加し、混合物をエチルアセテートで抽出した。合わせた有機層を真空下で濃縮し、ヘキサン中の20%酢酸エチルを用いてシリカゲルのカラムクロマトグラフィーにより生成物を精製した。分離から回収された生成物を1.5 mLのメチレンクロリドおよび10 mLのヘキサンと混合し、次に、濾過した。白色の固体を得た(1.009 g、44%)。

20

【0111】

ポリ(4-(1,2,2'-トリシアノエチル)スチレン)の合成。0.50 gの4-(1,2,2'-トリシアノエチル)スチレンと4.53 gのシクロペンタノンと0.01 gのバゾ67(VAZO 67)とを含有する溶液を調製した。これを窒素ガスで10分間スパーキングし、次に、65の振盪機浴中で一晩加熱した。過剰のヘキサン中に加えて沈殿させ、続いて、減圧濾過し、そして真空オーブニング中、室温で、一晩乾燥させることにより、ポリマーを回収した。

【0112】

実施例7. ポリ(4-(ビス-シアノエチル)アミノメチル)スチレン)(ポリマー7)の合成

30

5.00 gの4-ビニルベンジルクロリド(32.8 mmol)と8.97 gのビス(シアノエチル)アミン(65.5 mmol)と11 mLのクロロホルムとの混合物を65に8時間加熱した。室温に冷却した後、混合物を20 mLのエチルアセテートで希釈し、次に濾過した。濾液を真空下で濃縮させ、エチルアセテートとヘキサンとの1:1混合物を用いてシリカゲルのカラムクロマトグラフィーにより残渣を精製した。粘稠な黄色の油(4.10 g、収率52%)として生成物を単離した。

【0113】

この物質のサンプル(2.68 g)を0.0149 gのバゾ52(VAZO 52)の存在下で6.04 gのメチルエチルケトンに溶解させた。溶液を窒素ガスで20分間スパーキングし、次に、ガラスボトル中に封入した。次に、50の水浴中で攪拌しながら36時間加熱した。溶液を約100 mLのメタノールに加えて沈殿させた。上澄みをデカントすることによりポリマー沈殿を回収し、真空下、約50で一晩乾燥させた。

40

【0114】

実施例8. ポリ(4-ビニルベンジルシアニド-co-4-ビニルベンジルアクリレート)(ポリマー8)の合成

2.06 gの4-ビニルベンジルシアニドと0.51 gの4-ビニルベンジルクロリドと10.04 gのメチルエチルケトンと0.0143 gのバゾ67(VAZO 67)とを含有する溶液を調製した。溶液を窒素ガスで20分間スパーキングし、次に、振盪機浴

50

上、65 で、一晚加熱した。過剰のメタノール中に加えて沈殿させ、次に、減圧濾過し、そして真空オーブン中、室温で、一晚乾燥させることにより、ポリマーを回収した。

【0115】

このポリマーのサンプル(0.40g)を4.66gのジメチルホルムアミドに溶解させた。この溶液に、0.09gのアクリル酸、0.01gのヒドロキノン、および0.20gのトリエチルアミンを添加した。この溶液を室温で一晩攪拌した。この間、沈殿が生成した。濾過後、水に加えて沈殿させ、次に、真空オーブン中、室温で、一晚乾燥させることにより、ポリマーを回収した。

【0116】

誘電率の測定

図4に示されるような試験デバイス(コンデンサー)410を構築することにより、本発明に係る高分子誘電体の誘電率を決定した。カリフォルニア州サンノゼのシリコン・バレー・マイクロエレクトロニクス(Silicon Valley Microelectronics, San Jose, CA)から購入した高ドーパドシリコンウェーハ412(<100>方位、背面上に5000オングストローム()のAl414、前面上に5000 のTa415)を四等分し、薄い(10000 未満の)高分子誘電体層416をTa層上にスピニングした。表1に示されるようにシクロペンタノンまたはジメチルホルムアミドのいずれかに5~15重量%の充填率でポリマーを加えて、スピニング溶液を調製した。毎分500回転(rpm)で20秒間(sec)、続いて、1000rpmで40秒間、溶液をスピニングした。オーブン中、140 で、コーテッドポリマーを35分間アニリングした。金属ステンシルマスク(アパーチャーは長方形の形状をもち、寸法は8~18ミリメートル(mm)の範囲であった)を介して、各高分子誘電体サンプル上に、 5×10^{-6} torr未満の圧力および2.5 /秒の速度で、1000オングストローム(1000)のAu422を熱堆積させた。インピーダンスモードのアジレント4396Bネットワーク/スペクトラム/インピーダンスアナライザー(Agilent 4396B Network/Spectrum/Impedance Analyzer)(カリフォルニア州パロアルトのアジレント(Agilent, Palo Alto, CA)から入手可能)および43961A RFインピーダンス・テスト・アダプター(43961A RF Impedance Test Adapter)(アジレント(Agilent))を用いて、直列キャパシタンス測定値を得た。各測定値セットを取得する前に、43961Aインピーダンス・テスト・キット(43961A Impedance Test Kit)を用いてアナライザーを校正し、補正ルーチンを実施してアナライザーおよび試験用固定具の内部キャパシタンスを補正した。補正ルーチンにより、試験用固定具の実効電氣的長さを規定することが可能であった。各ウェーハのAl層を試験用固定具の研磨平面に接触した状態で配置し、試験用固定具のプローブをAu膜に接触した状態で配置した。とくに明示されていないかぎり、100キロヘルツ(kHz)の周波数で各サンプルのキャパシタンスを測定した。測定を個別に3回行い、平均を求めて以下の表1に提示した最終値を得た。デクタク3030(Dektak 3030)プロフィールメーター(ニューヨーク州プレインビューのビーコ(Veeco, Plainview, NY)から入手可能)を用いてポリマー層厚さを測定し、続いて、これらの値を用いて誘電率を計算した。この計算は次式： $\epsilon_r = C s^* t / A^*$ 。(すべてSI単位、Csは、測定された直列キャパシタンスであり、tは誘電体層の厚さであり、AはAu接触の面積であり、 ϵ_0 は自由空間の誘電率であり、 8.85×10^{-12} F/m²とした)に基づくものであった。これらの測定の結果を以下の表1にまとめる。

【0117】

表1. ポリマー誘電率

10

20

30

40

ポリマー	溶媒	溶液 濃度 (wt-%)	厚さ(Å)	誘電率 (100 kHz)
ポリスチレン 対照				2.49-2.55 (アモルファス) 2.61 (結晶性) ^a
1 (架橋)	シクロペンタノン	12.8	5020	5.7 (1MHz)
2 (架橋)	シクロペンタノン	12.8	9060	6.0 (1MHz)
3	ジメチルホルムアミド	7.3	6530	4.6
4	シクロペンタノン	5.0	8520	7.0
5	シクロペンタノン	5.0	2540	4.9
6	ジメチルホルムアミド	5.0	1260	3.9
7	シクロペンタノン	5.0	2340	5.9
8	ジメチルホルムアミド	5.0	3750	5.6

10

20

a = ジェイ・ブランドラップ(J. Brandrup)およびイー・エイチ・イマーガット(E.H. Immergut)著、ポリマー便覧(Polymer Handbook)、第3版、V/81、ポリスチレンの物理定数(Physical Constants of Polystyrene)、ジョン・ワイリー・アンド・サンズ(John Wiley & Sons)、ニューヨーク(NY)、1989年からの文献値。

ポリマー1および2は、実施例9に記載の手順に従って架橋させた。

【0118】

デバイス移動度の測定

先に記載したのと類似の方法で調製した誘電体膜を、米国特許第6,433,359号明細書(ケリー(Kelley))に記載されているような有機トランジスターデバイスの作製および試験のための基本要素として使用した。記載のごとく作製されたデバイス510を図5に示す。カリフォルニア州サンノゼのシリコン・バレー・マイクロエレクトロニクス(Silicon Valley Microelectronics, San Jose, CA)から購入した高ドーブドシリコンウェーハ512(<100>方位、背面上に5000のAl(ゲート電極)514、前面上に5000のTa515)を四等分し、上記の誘電率測定に関して前の節に記載されているのと同じのスピニング手順を用いて、高誘電体ポリマー516の膜をウェーハの前面上に堆積させた。オープン中、140で、ポリマーを35分間アニリングした。 2×10^{-6} torr(水晶発振子微量天秤により測定)の圧力で600のペンタセン520を約0.1/秒の速度で基板の前面上に直接堆積させた。最後に、2.5/秒の速度および 2×10^{-6} torrの圧力でシャドウマスクを介して600の金ソースパッド522およびドレインパッド524をペンタセン520上に堆積させた。各ポリマーで測定されたトランジスター性能特性を以下の表2にまとめる。

30

40

【0119】

表2. 有機誘電体層を用いて作製された薄膜トランジスターの特性

誘電体	移動度 cm ² /V·s	Vth	サブスレッショルド スロープ V/decade	オン/オフ比
Al ₂ O ₃ 対照	0.87	-10.2	1.17	5.3 x 10 ⁶
SiO ₂ 対照	0.85	-9.28	2.72	4.4 x 10 ⁶
1 (架橋)	0.26	-20.71	1.62	2.6 x 10 ⁵
2 (架橋)	0.42	-20.61	3.11	2.2 x 10 ⁵
3	0.91	-12.45	3.12	3.1 x 10 ⁵
4	2.48	-5.6	1.4	1.3 x 10 ⁵
5	0.36	-15.5	9.5	1.2 x 10 ²
6	1.3	-11.3	2.2	2.0 x 10 ⁵
7	2.6	-8.6	1.8	3.6 x 10 ⁴

10

Al₂O₃対照およびSiO₂対照は、米国特許第6,433,359号明細書(ケリー(Kelley))に記載されているように作製した。

【0120】

実施例9．有機誘電体の光パターンニング

20

20gのシクロペンタノン(85.20部)中に、3.00gのポリマー1(12.80部)、0.3gのペンタエリトリトールトリアクリレート(1.30部、アルドリッチ(Alldrich))、および0.17gのイルガキュア819(IRGACURE 819)光開始剤(0.70部、スイス国バーゼルのチバ(Ciba, Basel, Switzerland))を溶解させることにより、ポリマー1の光パターンニング可能な溶液を作製した。溶液を暗所で保存し、使用前に0.45マイクロメートル(μmすなわちミクロン)フィルターに通して濾過した。

【0121】

スピナーコート上に取り付けられたシリコンウェーハを覆うのに十分なこの溶液をピペットにより移した。指触乾燥状態になるまでウェーハを6000rpmでスピニングした。ホットプレート上、80℃で、コートドウェーハを5分間焼成し、残留溶媒を除去した。40μmのバー間隔で1ミリメートル(mm)×0.2mmの寸法に切り抜かれた長方形バーを有するシリコンシャドウマスクを基板上に摺持した。窒素環境中で基板にUV光を照射し、ポリマーの露光領域を架橋させた。照射は、300ミリジュール/平方センチメートル(mJ/cm²)のエネルギーの紫外スペクトルのCバンドであった。

30

【0122】

シャドウマスクを除去し、基板を照射後焼成(ホットプレート上、約150℃で5秒間)に付してシステムの感受性を増強させた。テトラヒドロフラン中、20秒間未満でウェーハを現像することにより、非照射フォトポリマーを除去した。最後に、架橋を完了させるために、残留する光パターン化ポリマーを165℃で約2分間後焼成した。結果として、シャドウマスクのボイド空間に一致する光パターン化誘電体架橋ポリマーの長方形バーを有するシリコンウェーハが得られた。

40

【0123】

実施例10．光パターンニング可能な誘電体層の高周波安定性

実施例2に記載の手順に従って調製したポリマー1の光パターンニング可能な溶液を、厚さ35μmの銅箔(表面を酸素プラズマで処理した)上に500rpmで40秒間スピナーコートした。サンプルを80℃で4分間ソフト焼成した後、紫外スペクトルのCバンドの550mJ/cm²のエネルギーを有するUV光を照射し、続いて、110℃で2分間後焼成した。43961A RFインピーダンス・テスト・アダプター(43961A RF Impedance Test Adapter)(アジレント(Agilent

50

nt))に結合されたインピーダンスモードのアジレント4396Bネットワーク/スペクトラム/インピーダンスアナライザ(Agilent 4396B Network/Spectrum/Impedance Analyzer)(カリフォルニア州パロアルトのアジレント(Agilent, Palo Alto, CA)から入手可能)を用いて、高周波領域におけるサンプルのキャパシタンスおよび発散損の応答を記録した。結果を表3にまとめる。

【0124】

表3. ポリマー1の高周波応答

	100 kHz	1MHz	10MHz	100MHz
キャパシタンス (nF)	12.0	11.7	11.5	11.2
発散損(tan δ)	0.025	0.014	0.014	0.012

10

【0125】

実施例11. 光パターンニング可能な誘電体層を有するパターン化トランジスターの構築
パターン化トランジスターのレイ610(図4)をガラス基材上に次のように作製した。シリコン(Si)シャドウマスクを介して15のチタンおよび600の金のパターン化ゲート層614をクリーンなガラススライド612上に堆積させた。次に、実施例9に記載されるように作製したポリマー1の溶液をガラス基材上にスピンコーティングし、適切なシリコンシャドウマスクを介してフォトリソ層にUV線を照射し、パターン化誘電体層616を形成した。実施例9に記載されるように非架橋誘電体ポリマー層を除去して後焼成した後、図示されるように、600のパターン化気相堆積ペンタセン620、続いて600の金ソース電極622およびドレイン電極624を設けてトランジスター610を完成させた。すべての層を十分にアライメントし、先に記載したようにデバイスを試験した。

20

【0126】

シリコンシャドウマスクを介してアルミナを電子ビーム蒸発により堆積させたこと以外は先に記載したと同じ方法で、気相堆積アルミナを有するトランジスターのレイを作製し、出願人の譲受人の同時係属出願(2001年11月5日出願および2003年6月5日公開の米国特許公開US2003-0102471-A1号明細書)に記載されているようにポリ(-メチルスチレン)で表面処理した。表面処理後、シリコンシャドウマスクを介して600の最終厚さになるようにペンタセンを気相堆積させ、そしてシリコンシャドウマスクを介して600の金を熱蒸発させることによりトランジスターを完成させた。

30

【0127】

各グループの形成された薄膜トランジスターの1つを、先に記載したように試験した。結果を表4に示す。

【0128】

表4. パターン化有機誘電体層を有する有機薄膜トランジスターの特性

誘電体	移動度 (cm ² /V·sec)	V _{th}	サブスレッショルド スロープ	オン/オフ比
表面処理Al ₂ O ₃	0.71	-8.25	1.41	3.3 x 10 ⁶
ポリマー1	0.22	-12.12	1.57	1.6 x 10 ⁷

40

【0129】

実施例12. 移動度に及ぼす誘電体の表面処理の影響

誘電体層716とペンタセン半導体層720との間に位置するポリ(-メチルスチレン)の層718を有する一連の試験構造体710(図5)を作製した。次のようにデバイ

50

スを作製した。

【0130】

カリフォルニア州サンノゼのシリコン・バレー・マイクロエレクトロニクス (Silicon Valley Microelectronics, San Jose, CA) から購入した高ドーパドシリコンウェーハ712 (<100>方位、背面上に5000のAl (ゲート電極) 714、前面上に5000のTa 715) を四等分し、実施例9に記載の調合物を用いてポリマー1の光パターニング可能なフィルム716を基板上にスピニングした。先に記載したように窒素雰囲気下でUV光をブランク照射することにより、ポリマー誘電体層716を架橋させた。対照のために、Al₂O₃コーテッドシリコンウェーハをシリコン・バレー・マイクロエレクトロニクス (Silicon Valley Microelectronics) から入手した。

10

【0131】

トルエン中、キシレン中、またはシクロヘキサン中の0.1%ポリ(α-メチルスチレン) 718の表面処理材を誘電体716上に配置した。500rpmで20秒間、続いて2,000rpmで40秒間、スピニングでスピニングし、表面処理剤層718を適用した。次に、120のオープン中にコーテッドサンプルを約30分間配置した。次に、600のペンタセン720を0.2/秒の速度で処理表面上に堆積させた。最後に、シャドウマスクを介して600の金ソースおよびドレインパッド(722および724)をペンタセン上に堆積させた。デバイスを試験した。結果を以下の表5に示す。

【0132】

表5. 表面処理が施された高分子薄膜トランジスター

誘電体	表面処理剤ポリ(α-メチルスチレン)に対して使用した溶媒	移動度 (cm ² /V·sec)	V _{th}	サブスレッショルドスロープ	オン/オフ比
Al ₂ O ₃	処理なし	1.013	-7.88	1.10	2.6 × 10 ⁶
ポリマー1	処理なし	.5606	-14.42	2.38	4.9 × 10 ⁵
Al ₂ O ₃	トルエン	3.233	2.33	1.63	2.8 × 10 ⁵
ポリマー1	トルエン	1.663	-16.28	1.90	1.9 × 10 ⁶
Al ₂ O ₃	キシレン	1.681	-0.84	1.02	3.3 × 10 ⁵
ポリマー1	キシレン	.7733	-19.6	2.40	1.2 × 10 ⁶
Al ₂ O ₃	シクロヘキサン	.8834	-4.04	0.94	9.3 × 10 ⁵
ポリマー1	シクロヘキサン	.3399	-14.92	1.87	4.9 × 10 ⁵

20

30

【0133】

実施例13. ポリマー/セラミックス誘電体材料の作製

次の成分: 2.00gのポリマー1または2.20.0gのシクロペンタノン、および0.20gのペンタエリトリトールトリアクリレート(アルドリッチ(Aldrich))を混合することにより、溶液を調製した。この混合物を0.45μm濾過カートリッジに通して濾過した。この濾過された溶液2.0gに、メチルエチルケトン/メチルイソブチルケトン中に分散されたチタン酸バリウムの1.0gのディスパーション(2:3v/v、固形分60重量パーセント(重量%))を添加した。最終混合物は、ポリマーに対して充填率37体積%のBaTiO₃を有する。使用前、この混合物を超音波攪拌した。

40

【0134】

グラビアコーターを用いてポリマー/チタン酸バリウムディスパーションを35ミクロン銅箔上にコーティングし、乾燥させて溶媒を除去した。このコーティングをエポキシの薄層でコーティングされた銅箔の第2の部片にラミネーションした。次に、窒素下、190~200で、ラミネートを約10~約30分間キュアさせた。フォトレジストのラ

50

ミネーション、マスクを介する照射、さらに現像、銅エッチング、およびフォトレジストストリッピングを行う標準的フォトリソグラフィ法を用いて、ラミネートの片面上または両面上に個別電極を作製した。これらの電極は、個別コンデンサーを規定する。そのような方法でパターン化されたラミネートは、キャパシタンスを提供すべくプリント回路板およびICパッケージ中の内層として使用することができる。

【0135】

同一手順に従って、異なる体積充填率のBaTiO₃を有するさらなるディスパージョンを調製した。

【0136】

他のポリマー系に対して、先に記載したようにキャパシタンス試験を行った。結果を以下の表6に示す。 10

【0137】

表6. チタン酸バリウムを有するポリマー1および2の誘電率

サンプル粗製	誘電率(1 MHz)
ポリマー1 + BaTiO ₃ (55体積%)	33.3
ポリマー2 + BaTiO ₃ (55体積%)	40.0
ポリマー2 + BaTiO ₃ (37体積%)	25.6

20

【0138】

本明細書に引用されている特許、特許出願、および刊行物はすべて、あたかも個別に組み入れられたごとく、その全体が参照により組み入れられるものとする。以上の説明にかんがみて、本発明の種々の修正形態および変更形態は、本発明の範囲および原理から逸脱することなく、当業者には自明なものとなろう。したがって、当然のことながら、本発明は、以上に明示された例示的な実施形態に過度に限定されるものではない。

【図面の簡単な説明】

【0139】

【図1】有機薄膜トランジスターの概略図である。

【図2】内蔵コンデンサーの概略図である。

30

【図3】エレクトロルミネセンスランプの概略図である。

【図4】非パターン化電極、非パターン化誘電体層、およびパターン化電極を有する試験構造体(コンデンサー)の概略図である。

【図5】非パターン化ゲート電極、非パターン化誘電体層、非パターン化半導体層、およびパターン化ソース/ドレイン電極を有する有機薄膜トランジスターの試験構造体の概略図である。

【図6】パターン化ゲート電極、パターン化誘電体層、パターン化半導体層、およびパターン化ソース/ドレイン電極を有する有機薄膜トランジスターアレイの概略図である。

【図7】非パターン化ゲート電極、非パターン化誘電体層、非パターン化パッシベーション層、非パターン化半導体層、およびパターン化ソース/ドレイン電極を有する有機薄膜トランジスターの試験構造体の概略図である。 40

【 図 1 】

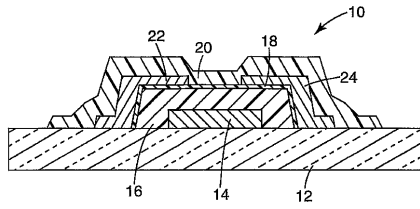


Fig. 1

【 図 2 】

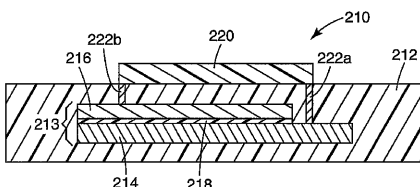


Fig. 2

【 図 3 】

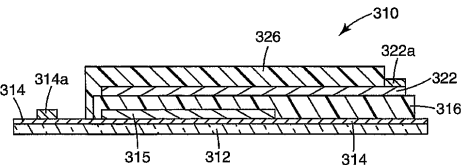


Fig. 3

【 図 7 】

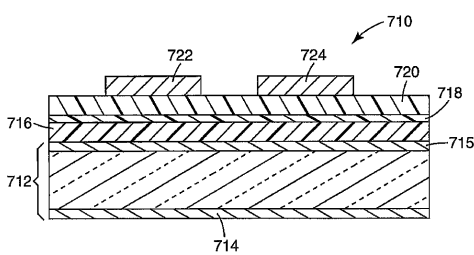


Fig. 7

【 図 4 】

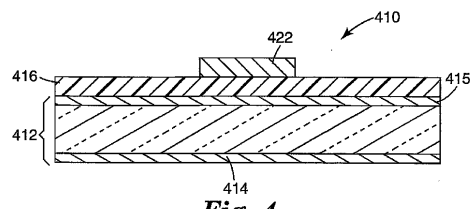


Fig. 4

【 図 5 】

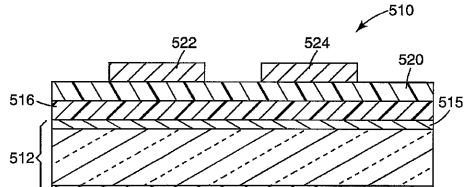


Fig. 5

【 図 6 】

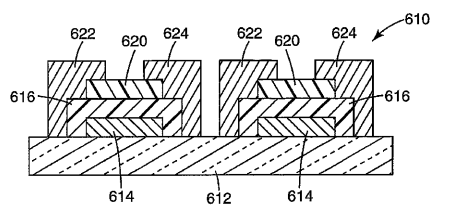


Fig. 6

【手続補正書】

【提出日】平成19年5月7日(2007.5.7)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

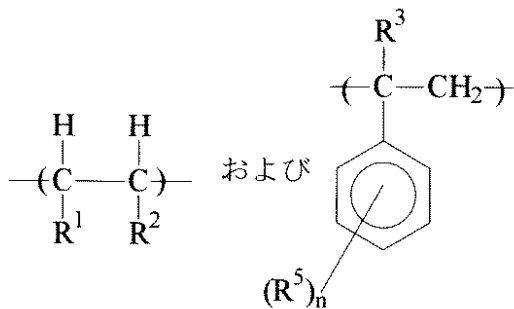
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

第1および第2の導電層間に誘電体層を有するラミネートを含む物品であって、該誘電体層が、式：

【化1】



(式中、

各 R^1 は、独立して、 H 、 Cl 、 Br 、 I 、アリール基、または架橋性基を含む有機基であり；

各 R^2 は、独立して、 H 、アリール基、または R^4 であり；

各 R^3 は、独立して、 H またはメチルであり；

各 R^5 は、独立して、アルキル基、ハロゲン、または R^4 であり；

各 R^4 は、独立して、少なくとも1つのCN基を含みかつCN基1つあたり約30～約200の分子量を有する有機基であり；そして

$n = 0 \sim 3$ であり；

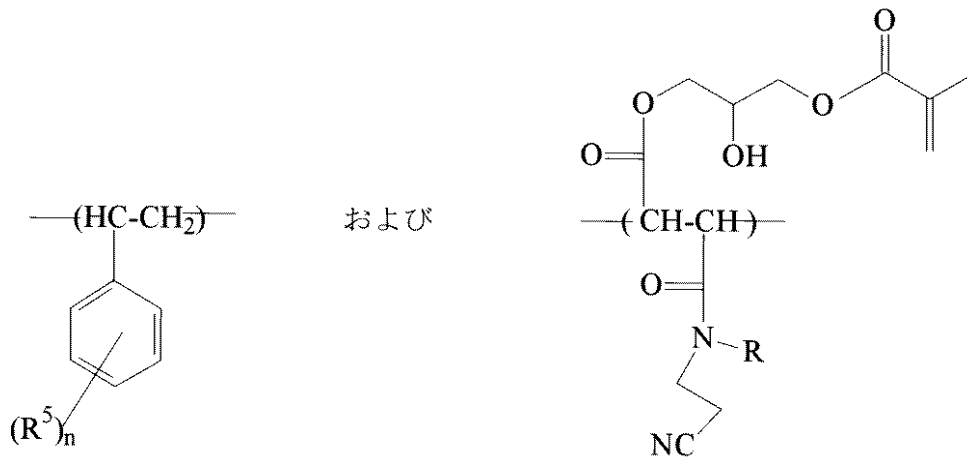
ただし、ポリマー中の少なくとも1つの反復単位は、 R^4 を含む)

で示される反復単位を有する実質的にフッ素化されていない有機ポリマーを含む、物品。

【請求項2】

式：

【化 2】



(式中、

R は、CH₃ または CH₂CH₂CN であり；

各 R⁵ は、独立して、アルキル基、ハロゲン、または少なくとも 1 つの CN 基を含みかつ CN 基 1 つあたり約 30 ~ 約 200 の分子量を有する有機基であり；そして

n = 0 ~ 3 である)

で示される反復単位を有するポリマーを含む有機ポリマー誘電体層を有するラミネートを含む、物品。

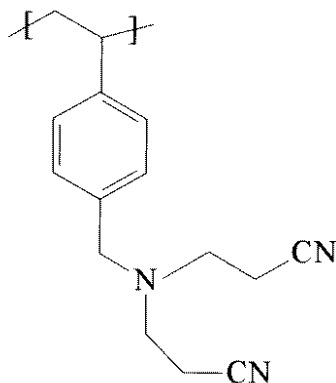
【請求項 3】

ビス(2-シアノエチル)アクリルアミドと反応性ポリスチレンオリゴマーとのコポリマーを含む有機ポリマー誘電体層を有するラミネートを含む、物品。

【請求項 4】

式：

【化 3】

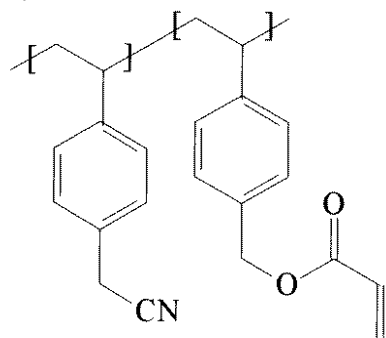


で示される反復単位を有するポリマーを含む有機ポリマー誘電体層を有するラミネートを含む、物品。

【請求項 5】

式：

【化4】



で示される反復単位を有するコポリマーを含む有機ポリマー誘電体層を有するラミネートを含む、物品。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No PCT/US2004/014101
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 H01L21/312 C08F212/08		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08F C08L H01L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, INSPEC, CHEM ABS Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KLAUK HAGEN ET AL: "High-mobility polymer gate dielectric pentacene thin film transistors" JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS, NEW YORK, US, vol. 92, no. 9, 1 November 2002 (2002-11-01), pages 5259-5263, XP012057568 ISSN: 0021-8979 page 5259 - page 5260; figure 1; table 1 ----- -/-	1-42
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
* Special categories of cited documents :		
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the International filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the International search 16 March 2005		Date of mailing of the international search report 14 04 2005
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx 31 861 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Wolfbauer, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No
 PCT/US2004/014101

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	BEDEKAR B A ET AL: "Dielectric relaxation of cyanoethylated poly(2,3-dihydroxypropyl methacrylate)" POLYMER, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V, GB, vol. 36, no. 25, 1995, pages 4735-4740, XP004194706 ISSN: 0032-3861 page 4735 - page 4736; table 1	1-42
Y	US 5 739 193 A (GOLDBERG HARRIS A ET AL) 14 April 1998 (1998-04-14) abstract	9-13,30, 31
Y	US 6 129 986 A (BESSHO ET AL) 10 October 2000 (2000-10-10) column 2	1-42
Y	SHERAW C D ET AL: "SPIN-ON POLYMER GATE DIELECTRIC FOR HIGH PERFORMANCE ORGANIC THIN FILM TRANSISTORS" MATERIALS RESEARCH SOCIETY SYMPOSIUM PROCEEDINGS, MATERIALS RESEARCH SOCIETY, PITTSBURG, PA, US, vol. 558, 4 April 1999 (1999-04-04), pages 403-408, XP001149886 ISSN: 0272-9172 page 403; table 1	1,2, 4-17, 22-42
Y	US 4 034 014 A (O NEILL CHARLES T ET AL) 5 July 1977 (1977-07-05) column 3 - column 4; table III	1,2,4-8, 14-17, 20,22-37
A	GARNIER F ET AL: "AN ALL-ORGANIC SOFT THIN FILM TRANSISTOR WITH VERY HIGH CARRIER MOBILITY" ADVANCED MATERIALS, VCH VERLAGSGESELLSCHAFT, WEINHEIM, DE, vol. 2, no. 12, December 1990 (1990-12), pages 592-594, XP000576217 ISSN: 0935-9648 page 592; figure 1	1,3,21, 24,25, 36-42
A	WO 92/11580 A (ALLIED-SIGNAL INC) 9 July 1992 (1992-07-09) the whole document	24
A	GREGOR L V: "Polymer dielectric films" IBM JOURNAL OF RESEARCH AND DEVELOPMENT USA, vol. 12, no. 2, March 1968 (1968-03), pages 140-162, XP002320093 the whole document	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PK IS2004/014101

Box II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Search Report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the International Application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful International Search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International Search Report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

INVITATION TO PAY ADDITIONAL FEES

International application No.

PCT/US2004/014101

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. claims: 1-23

An article with a dielectric layer comprising a nonfluorinated organic polymer with repeat units of ethylene and styrene.

The prior art (Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol 558, 403-408) discloses an organic semiconductor device with organic gate dielectrics.

The special technical feature (Rule 13(2) PCT) of this invention is a nonfluorinated organic polymer with repeat units of ethylene and styrene.

2. claims: 24-36

An article with a dielectric layer comprising a photopatternable specific organic polymer with repeat units of ethylene and styrene.

The special technical feature (Rule 13(2) PCT) of this invention is a photopatternable organic polymer with repeat units of ethylene and styrene.

3. claim: 37

An article with a dielectric layer comprising an organic polymer with repeat units of maleic acid and styrene.

The special technical feature (Rule 13(2) PCT) of this invention is an organic polymer with repeat units of maleic acid and styrene.

4. claim: 38

An article comprising a dielectric layer having an organic polymer with a copolymer of acrylamide and a polystyrene oligomer.

The special technical feature (Rule 13(2) PCT) of this invention is a organic polymer with a copolymer of acrylamide and a polystyrene oligomer.

5. claims: 39-41

INVITATION TO PAY ADDITIONAL FEES

International application No.

PCT/US2004/014101

An article comprising a dielectric layer having an organic polymer comprising repeat units of para-substituted styrene.

The special technical feature (Rule 13(2) PCT) of this invention is a organic polymer comprising repeat units of para-substituted styrene.

The inventions do not share corresponding technical features such as to link them to form a general inventive concept as required by Rule 13(1) and (2) PCT.

The application relates to a plurality of inventions, or groups of inventions, in the sense of Rule 13.1 PCT. They have been divided as defined above. If the applicant pays additional fees for one (or more) not yet searched group(s) of invention(s), then the further search(es) may reveal further prior art that gives evidence of a further lack of unity 'a posteriori' within one (or more) of the not yet searched group(s). In such a case only the first invention in this (each of these) group(s) of inventions, which is considered to lack unity of invention, will be the subject of a search. No further invitation to pay further additional fees will be issued. This is because Article 17(3)(a) PCT stipulates that the ISA shall establish the International Search Report on those parts of the international application which relate to the invention first mentioned in the claims ('main invention') and for those parts which relate to inventions in respect of which the additional fees were paid. Neither the PCT nor the PCT guidelines provide a legal basis for further invitations to pay further additional search fees (WI/00, point 11 and WI/97, points 11-16).

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/US2004/014101

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5739193	A	14-04-1998	EP 0897582 A1	24-02-1999
			JP 2000510639 T	15-08-2000
			WO 9742639 A1	13-11-1997
US 6129986	A	10-10-2000	JP 3477338 B2	10-12-2003
			JP 10245548 A	14-09-1998
US 4034014	A	05-07-1977	US 3929738 A	30-12-1975
			AU 3468471 A	19-04-1973
			BE 773987 A1	31-01-1972
			BE 773988 A1	31-01-1972
			CA 991648 A1	22-06-1976
			DE 2149583 A1	20-04-1972
			DE 2149584 A1	20-04-1972
			FR 2109725 A5	26-05-1972
			FR 2112300 A5	16-06-1972
			GB 1324496 A	25-07-1973
			IT 939841 B	10-02-1973
			IT 939661 B	10-02-1973
			JP 54030026 B	27-09-1979
			JP 54032038 B	11-10-1979
			NL 7114254 A ,B	18-04-1972
			NL 7114255 A ,B,	18-04-1972
US 3732332 A	08-05-1973			
US 3789038 A	29-01-1974			
WO 9211580	A	09-07-1992	US 5085886 A	04-02-1992
			US 5114741 A	19-05-1992
			EP 0563247 A1	06-10-1993
			JP 6505101 T	09-06-1994
			WO 9211580 A1	09-07-1992

フロントページの続き

(51) Int. Cl. F I テーマコード (参考)
H 0 1 L 29/78 6 1 7 U

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72) 発明者 フェン・バイ
アメリカ合衆国 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7 ミネソタ州セント・ポール、ポスト・オフィス・ボックス 3 3 4 2 7、スリーエム・センター

(72) 発明者 トッド・ディ・ジョーンズ
アメリカ合衆国 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7 ミネソタ州セント・ポール、ポスト・オフィス・ボックス 3 3 4 2 7、スリーエム・センター

(72) 発明者 ケビン・エム・レワンドースキー
アメリカ合衆国 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7 ミネソタ州セント・ポール、ポスト・オフィス・ボックス 3 3 4 2 7、スリーエム・センター

(72) 発明者 ツ・チェン・リー
アメリカ合衆国 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7 ミネソタ州セント・ポール、ポスト・オフィス・ボックス 3 3 4 2 7、スリーエム・センター

(72) 発明者 ドーン・ブイ・マイアーズ
アメリカ合衆国 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7 ミネソタ州セント・ポール、ポスト・オフィス・ボックス 3 3 4 2 7、スリーエム・センター

(72) 発明者 トミー・ダブリュー・ケリー
アメリカ合衆国 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7 ミネソタ州セント・ポール、ポスト・オフィス・ボックス 3 3 4 2 7、スリーエム・センター

F ターム(参考) 4F100 AA34B AB17 AK11B AK11J AK11K AK12B AK24 AL01B ARO0A ARO0C
BA03 BA06 BA10A BA10C CA23B GB41 JG01A JG01C JG05B YY00A
YY00B YY00C
4J100 AB07P AK32 AK32Q AL08Q AM37Q BA03H BA03Q BA15Q BA28P BA40H
BA40P BA40Q CA04 CA31 HA61 HA62 HC39 HC59 JA43
4J127 AA04 AA07 BB021 BB041 BB081 BB101 BB221 BC021 BC031 BC151
BD041 BE05X BE051 BE11X BE111 BE31Y BE311 BE39X BE391 BE51Y
BE511 BF27X BF271 BG05X BG051 BG10Y BG101 BG16X BG161 BG17Y
BG171 BG27Y BG271 CB161 CB341 CC091 CC261 DA05 EA29 FA00
FA37
5F110 AA30 CC03 DD01 DD02 EE01 EE02 EE03 EE04 EE09 EE42
EE44 EE45 FF01 FF09 FF27 GG02 GG04 GG05 GG15 GG25
GG42 GG44 HK01 HK02 HK03 HK04 HK32 HK33 HK34

【要約の続き】

たはメチルであり；各 R 5 は、独立して、アルキル基、ハロゲン、または R 4 であり；各 R 4 は、独立して、少なくとも 1 つの C N 基を含みかつ C N 基 1 つあたり約 3 0 ~ 約 2 0 0 の分子量を有する有機基であり；そして n は 0 ~ 3 に等しく；ただし、ポリマー中の少なくとも 1 つの反復単位は、R 4 を含む。