



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102224611 B

(45) 授权公告日 2014. 01. 22

(21) 申请号 200980146851. 4

(22) 申请日 2009. 11. 20

(30) 优先权数据

61/117, 404 2008. 11. 24 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 05. 24

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2009/065569 2009. 11. 20

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/057984 EN 2010. 05. 27

(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 J·奎因 颜河 郑焱 C·纽曼

S·A·克勒 A·法凯蒂 T·布赖纳

(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)

(56) 对比文件

US 2008/0021166 A1, 2008. 01. 24,

W0 2005/029605 A1, 2005. 03. 31,

H. J. Patel, etc. Synthesis,

characterization and antimicrobial

activity of important heterocyclic acrylic

copolymers. 《Polymer Letters》. 2008, 第 2 卷
(第 10 期), 727-734.

审查员 马泽宇

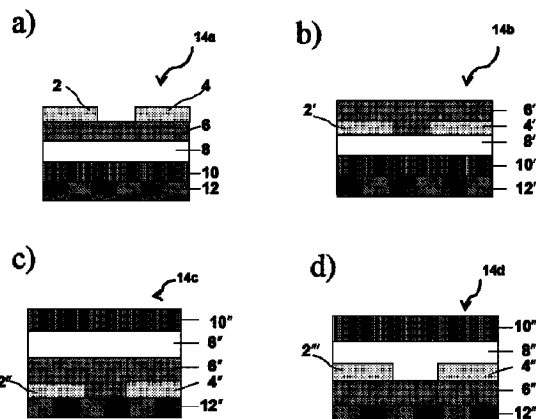
权利要求书4页 说明书35页 附图13页

(54) 发明名称

可光固化聚合物电介质及其制备方法和用途

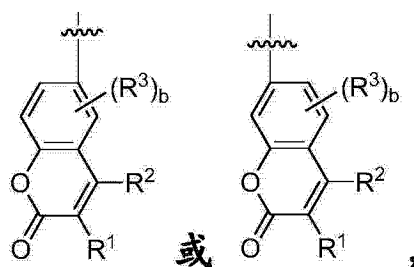
(57) 摘要

公开了基于聚合物的介电组合物(例如配制剂)以及材料(例如膜)和相关器件。该聚合物通常包括可光交联的侧基;例如,该聚合物可以包括一个或多个含香豆素的侧基。



1. 一种由一种或多种乙烯基单体聚合的乙烯基聚合物,其中至少一种乙烯基单体为乙烯基苯酚或其衍生物,并且所述乙烯基聚合物包含具有包含任选取代的香豆素结构部分的侧基的重复单元。

2. 权利要求 1 的乙烯基聚合物,其中所述任选取代的香豆素结构部分具有下式:



其中

R^1 和 R^2 相互独立地选自 a) H, b) 卤素, c) $-CN$, d) $-NO_2$, e) $-OR^4$, f) $-N(R^4)_2$, g) $-CHO$, h) $-C(O)R^4$, i) $-C(O)OR^4$, j) $-C(O)N(R^4)_2$, k) C_{1-20} 烷基, l) C_{2-20} 链烯基, m) C_{2-20} 炔基, n) C_{1-20} 烷氧基, o) C_{1-20} 烷硫基, p) C_{1-20} 卤代烷基, q) $-Y-C_{3-14}$ 环烷基, r) $-Y-C_{6-14}$ 芳基, s) $-Y-3-14$ 员环杂烷基和 t) $-Y-5-14$ 员杂芳基,其中所述 C_{1-20} 烷基、 C_{2-20} 链烯基、 C_{2-20} 炔基、 C_{3-14} 环烷基、 C_{6-14} 芳基、3-14 员环杂烷基和 5-14 员杂芳基各自任选被 1-5 个基团 R^5 取代;

R^3 在每次出现时独立地选自 a) 卤素, b) $-CN$, c) $-NO_2$, d) $-OR^4$, e) $-N(R^4)_2$, f) $-CHO$, g) $-C(O)R^4$, h) $-C(O)OR^4$, i) $-C(O)N(R^4)_2$, j) C_{1-20} 烷基, k) C_{2-20} 链烯基, l) C_{2-20} 炔基, m) C_{1-20} 烷氧基, n) C_{1-20} 烷硫基, o) C_{1-20} 卤代烷基, p) $-Y-C_{3-14}$ 环烷基, q) $-Y-C_{6-14}$ 芳基, r) $-Y-3-14$ 员环杂烷基和 s) $-Y-5-14$ 员杂芳基,其中所述 C_{1-20} 烷基、 C_{2-20} 链烯基、 C_{2-20} 炔基、 C_{3-14} 环烷基、 C_{6-14} 芳基、3-14 员环杂烷基和 5-14 员杂芳基任选被 1-5 个基团 R^5 取代,

其中:

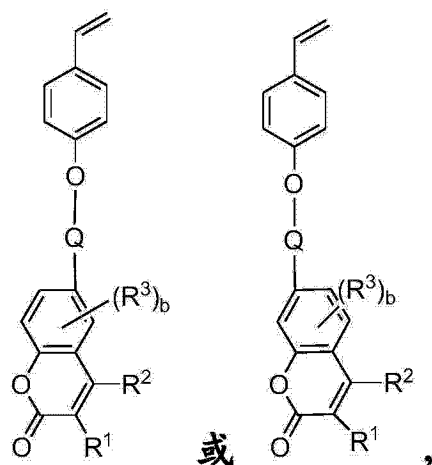
R^4 在每次出现时独立地选自 a) H, b) C_{1-20} 烷基, c) C_{2-20} 链烯基, d) C_{2-20} 炔基, e) C_{1-20} 烷氧基, f) C_{1-20} 烷硫基, g) C_{1-20} 卤代烷基, h) $-Y-C_{3-14}$ 环烷基, i) $-Y-C_{6-14}$ 芳基, j) $-Y-3-14$ 员环杂烷基和 k) $-Y-5-14$ 员杂芳基,其中所述 C_{1-20} 烷基、 C_{2-20} 链烯基、 C_{2-20} 炔基、 C_{3-14} 环烷基、 C_{6-14} 芳基、3-14 员环杂烷基和 5-14 员杂芳基各自任选被 1-5 个基团 R^5 取代;

R^5 在每次出现时独立地选自 a) 卤素, b) $-CN$, c) $-NO_2$, d) $-OH$, e) $-O-C_{6-14}$ 芳基, f) $-NH_2$, g) $-NH-C_{1-10}$ 烷基, h) $-N(C_{1-10} \text{ 烷基})_2$, i) $-NH-C_{6-14}$ 芳基, j) $-N(C_{1-10} \text{ 烷基})-C_{6-14}$ 芳基, k) $-N(C_{6-14} \text{ 芳基})_2$, l) $-CHO$, m) $-C(O)-C_{1-10}$ 烷基, n) $-C(O)-C_{6-14}$ 芳基, o) $-C(O)OH$, p) $-C(O)-OC_{1-10}$ 烷基, q) $-C(O)-OC_{6-14}$ 芳基, r) $-C(O)NH_2$, s) $-C(O)NH-C_{1-10}$ 烷基, t) $-C(O)N(C_{1-10} \text{ 烷基})_2$, u) $-C(O)NH-C_{6-14}$ 芳基, v) $-C(O)N(C_{1-10} \text{ 烷基})-C_{6-14}$ 芳基, w) $-C(O)N(C_{6-14} \text{ 芳基})_2$, x) C_{1-10} 烷基, y) C_{2-10} 链烯基, z) C_{2-10} 炔基, aa) C_{1-10} 烷氧基, ab) C_{1-10} 烷硫基, ac) C_{1-10} 卤代烷基, ad) $-Y-C_{3-14}$ 环烷基, ae) $-Y-C_{6-14}$ 芳基, af) $-Y-3-14$ 员环杂烷基和 ag) $-Y-5-14$ 员杂芳基,其中所述 C_{1-10} 烷基、 C_{2-10} 链烯基、 C_{2-10} 炔基、 C_{3-14} 环烷基、 C_{6-14} 芳基、3-14 员环杂烷基和 5-14 员杂芳基各自任选被 1-5 个选自卤素、 CN 、 C_{1-6} 烷基、 C_{1-6} 卤代烷基、 C_{1-6} 烷氧基、 $-O-C_{1-6}$ 卤代烷基、 $-C(O)-C_{1-6}$ 烷基、 $-C(O)-C_{1-6}$ 卤代烷基和 $-C(O)-O-C_{1-6}$ 烷基的取代基取代;以及

Y 在每次出现时为二价 C_{1-6} 烷基、二价 C_{2-6} 链烯基、二价 C_{2-6} 炔基或共价键;和

b 为 0、1、2 或 3。

3. 权利要求 2 的乙烯基聚合物,其中至少一种乙烯基单体具有下式:



其中

Q 为 $-(L'')_p-L'''-$;

其中:

L'' 在每次出现时独立地选自 $-Y''$ 、 $-(Y'')_m-O-$ 、 $-Y''-Si(R^4)_2-$ 、 $-O-Si(R^4)_2-$ 和共价键;

L''' 连接于香豆素结构部分且选自 $-C(O)-$ 、 $-C(O)-O-$ 、 $-O-C(O)-$ 、 $-C(O)-Y'''-O-$ 、 $-O-Y'''-C(O)-$ 、 $-C(O)-Y'''-NR^4-$ 、 $-NR^4-Y'''-C(O)-$ 、 $-O-S(O)_k-$ 、 $-O-Y'''-S(O)_k-$ 和共价键;

Y'' 在每次出现时选自二价 C_{1-6} 烷基、二价 C_{2-6} 链烯基和二价 C_{6-14} 芳基, 其中所述 C_{1-6} 烷基、 C_{2-6} 链烯基和 C_{6-14} 芳基各自任选被 1-5 个基团 R^5 取代;

Y''' 选自二价 C_{1-6} 烷基、二价 C_{2-6} 链烯基和二价 C_{6-14} 芳基, 其中所述 C_{1-6} 烷基、 C_{2-6} 链烯基和 C_{6-14} 芳基各自任选被 1-5 个基团 R^5 取代;

k 为 0、1 或 2;

m 为 1、2、3、4、5 或 6;

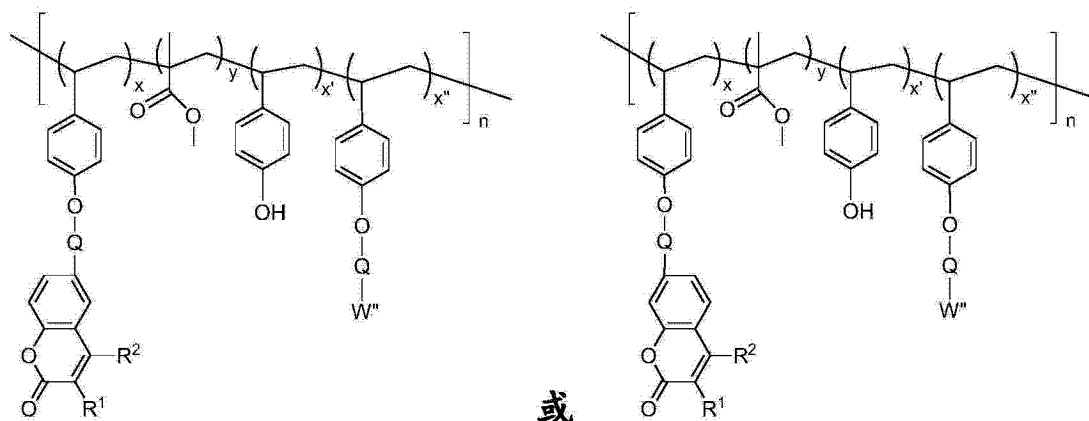
p 为 0-10 的整数; 和

R^1 、 R^2 、 R^3 和 b 如权利要求 2 所定义。

4. 权利要求 1 的乙烯基聚合物, 其中至少一种乙烯基单体为丙烯酸酯。

5. 权利要求 1 的乙烯基聚合物, 其中在所述一种或多种乙烯基单体聚合之后引入所述任选取代的香豆素结构部分。

6. 权利要求 1 的乙烯基聚合物, 具有下式:



其中：

Q 为 $-(L'')_p-L'''-$ ；

其中：

L'' 在每次出现时独立地选自 $-Y''-$ 、 $-(Y'')_m-O-$ 、 $-Y''-Si(R^4)_2-$ 、 $-O-Si(R^4)_2-$ 和共价键；

L''' 连接于香豆素结构部分且选自 $-C(O)-$ 、 $-C(O)-O-$ 、 $-O-C(O)-$ 、 $-C(O)-Y'''-O-$ 、 $-O-Y'''-C(O)-$ 、 $-C(O)-Y'''-NR^4-$ 、 $-NR^4-Y'''-C(O)-$ 、 $-O-S(O)_k-$ 、 $-O-Y'''-S(O)_k-$ 和共价键；

Y'' 在每次出现时选自二价 C_{1-6} 烷基、二价 C_{2-6} 链烯基和二价 C_{6-14} 芳基，其中所述 C_{1-6} 烷基、 C_{2-6} 链烯基和 C_{6-14} 芳基各自任选被 1-5 个基团 R^5 取代；

Y''' 选自二价 C_{1-6} 烷基、二价 C_{2-6} 链烯基和二价 C_{6-14} 芳基，其中所述 C_{1-6} 烷基、 C_{2-6} 链烯基和 C_{6-14} 芳基各自任选被 1-5 个基团 R^5 取代；

k 为 0、1 或 2；

m 为 1、2、3、4、5 或 6；和

p 为 0-10 的整数；

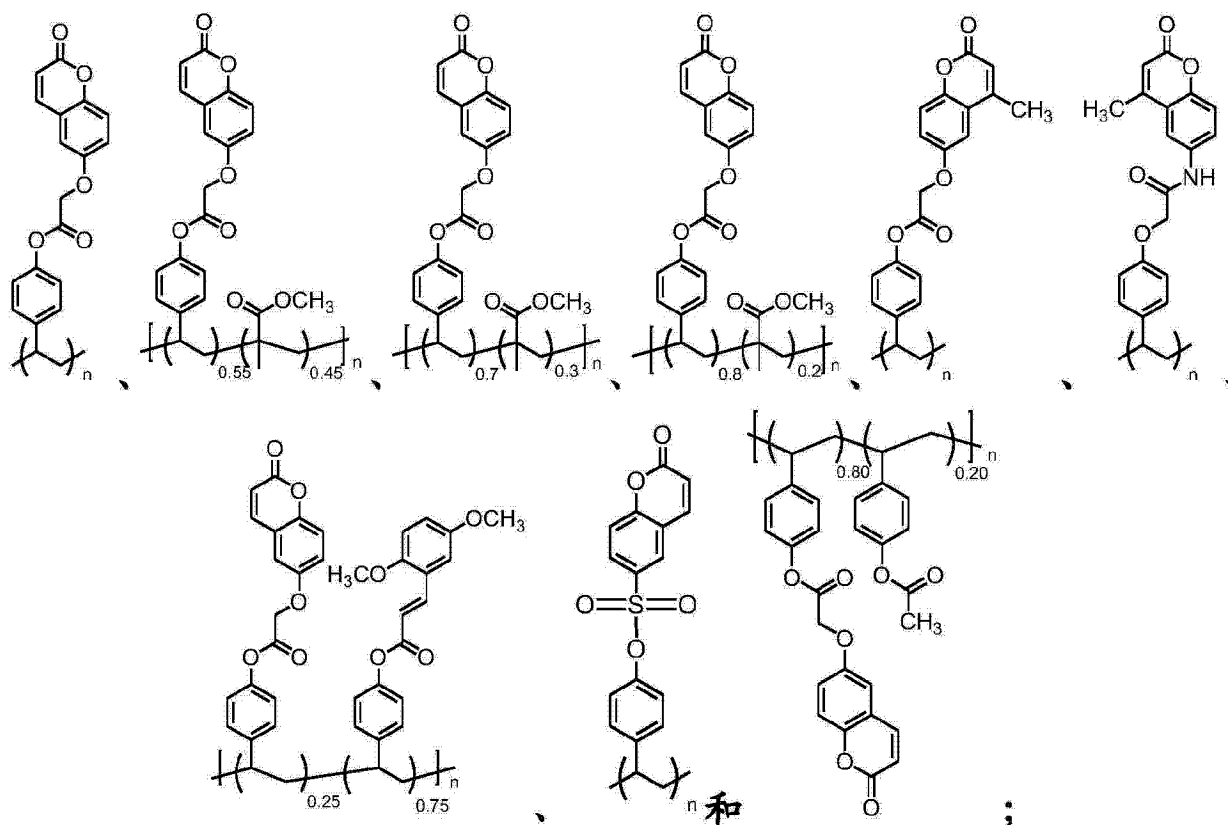
W'' 选自 a) H, b) 卤素, c) C_{1-20} 烷基, d) C_{2-20} 链烯基, e) C_{1-20} 卤代烷基, f) C_{3-14} 环烷基, g) C_{6-14} 芳基, h) 3-14 员环烷基和 i) 5-14 员杂芳基，其中所述 C_{1-20} 烷基、 C_{2-20} 链烯基、 C_{1-20} 卤代烷基、 C_{3-14} 环烷基、 C_{6-14} 芳基、3-14 员环杂烷基和 5-14 员杂芳基各自任选被 1-5 个独立地选自卤素、 $-CN$ 、氧代基团、 C_{1-6} 烷基、 C_{1-6} 卤代烷基、 C_{1-6} 烷氧基、 $-C(O)-C_{1-6}$ 烷基、 $-C(O)-C_{1-6}$ 卤代烷基和 $-C(O)-O-C_{1-6}$ 烷基的取代基取代；

x、 x' 、 x'' 和 y 独立地为实数，其中 $0 < x \leq 1$ ， $0 \leq x' < 1$ ， $0 \leq x'' < 1$ ， $0 < y < 1$ 且 $x + x' + x'' + y = 1$ ；

n 为 10-1,000 的整数；和

R^1 、 R^2 、 R^4 和 R^5 如权利要求 2 所定义。

7. 权利要求 1 的乙烯基聚合物，选自：



其中 n 为 10-1,000 的整数。

8. 权利要求 1 的乙烯基聚合物, 其中所述聚合物的特征在于一种或多种选自如下的性能: 介电常数为 1.1-5.0; 玻璃化转变温度 (T_g) 为 100°C 至 200°C; 在选自茴香醚、二甲苯、环戊酮、环己烷和环己酮的溶剂中的溶解度大于 0.1mg/mL; 最大吸收波长范围为 250nm 至 450nm; 且分子量为 10,000Da 至 100,000Da。

9. 权利要求 1-8 中任一项的乙烯基聚合物在制备电子器件中的介电层中的用途。

10. 一种制备介电材料的方法, 所述方法包括: 制备包含权利要求 1-8 中任一项的乙烯基聚合物的溶液; 将所述溶液沉积到基材上以提供涂层; 和使所述涂层暴露于辐照以引发交联并产生交联介电材料。

11. 一种由权利要求 10 的方法制备的介电材料, 其特征在于漏电流密度在 2MV/cm 下小于或为 $1 \times 10^{-8} \text{A/cm}^2$ 。

可光固化聚合物电介质及其制备方法和用途

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求 2008 年 11 月 24 日提交的美国临时申请序列号 61/117,404 的优先权和权益,其公开内容作为参考整体引入本文中。

[0003] 引言

[0004] 下一代电子器件的开发基于有机材料、柔性基材和低成本溶液加工。在大多数有机电子器件中的关键组件是在薄膜晶体管中用作栅极绝缘体的聚合物介电层,其为任何电子电路的关键组成部件。该聚合物介电层可通过经由溶液相方法如旋涂或印刷使电绝缘(即介电)聚合物溶液沉积而形成于栅极触点(对于底栅晶体管结构)或半导体层(对于顶栅晶体管结构)上。为了产生牢固的不溶性介电材料,通常要求交联步骤。

[0005] 交联介电薄膜可通过辐照(即光固化)、化学引发剂或热处理(即退火)而制备。光固化是有利的,因为其可容易地实施且可避免化学引发剂或长期加热,它们均可能破坏薄膜均匀性。几种产生电流的可光固化材料的局限在于需要高能量光如短波长 UV 射线和长期暴露以获得充分固化。然而,由于许多聚合物骨架和交联单元可吸收短波长 UV 光,因此使用这些可光固化材料可能导致介电薄膜的低效固化。因此,有利的是开发可以在更长波长下交联的聚合物介电材料,这将导致介电层的固化更快和更深。

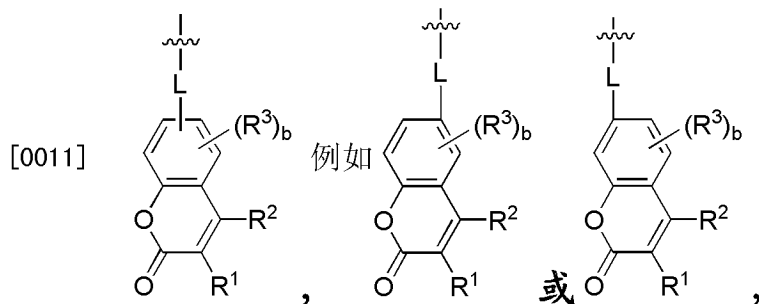
[0006] 因此,本领域需要可光固化的聚合物介电组合物,其可使用更长波长的紫外光交联。更一般的是本领域还需要可提供可溶液加工的介电薄膜的聚合物组合物,所述介电薄膜优选对空气和/或水分稳定、与不同栅极和/或半导体材料相容且显示出低漏电流密度。

[0007] 概述

[0008] 鉴于上述情况,本教导提供了电绝缘(即介电)聚合物、基于聚合物的介电组合物(例如配制剂)和材料(例如膜),以及可解决现有技术的各种缺陷和短处,包括上述那些缺陷和短处的相关器件。

[0009] 本教导在一个方面提供了可用于制备介电材料的各种聚合物和包括那些聚合物的组合物。在其他所需性能中,本教导的聚合物可在常规有机溶剂中可溶,但在发生交联,例如光交联之后可能变得在相同溶剂中不溶,这导致某些加工优点。更具体而言,本教导提供了在其侧基中具有可交联官能团,例如可光交联官能团的聚合物,从而使该聚合物例如在辐照暴露时可交联。交联官能团可允许形成致密的交联聚合物基体。本教导的光敏聚合物及其交联产物可具有优异的电绝缘性能,这可使其能够用作电介质。在某些实施方案中,该光敏聚合物及其交联产物可在 2MV/cm 的电场下具有小于或等于约 $1 \times 10^{-8} \text{A/cm}^2$ 的漏电流密度。

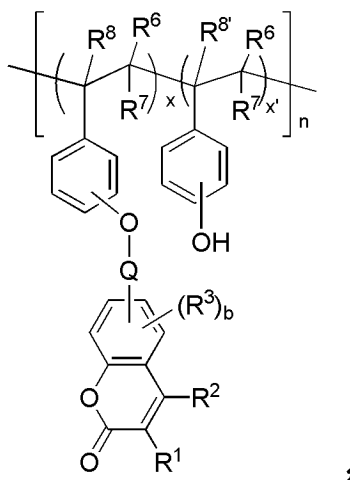
[0010] 本教导的聚合物可具有含香豆素的侧基,其中该含香豆素的侧基可由下式表示:



[0012] 其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 L 和 b 如本文所定义。

[0013] 在某些实施方案中,该聚合物可为基于乙烯基苯酚单体的均聚物或共聚物。例如,本发明聚合物的某些实施方案可由下式表示:

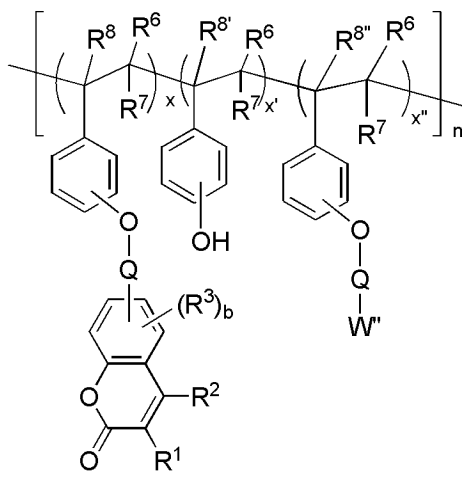
[0014]



[0015] 其中 x 和 x' 独立地为实数; $x+x'=1$; $x>0$; $0\leq x'<1$; n 为大于 2 的整数 (例如 10-1,000);并且 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^8' 、 Q 和 b 如本文所定义。

[0016] 在某些实施方案中,本发明聚合物可具有下式:

[0017]

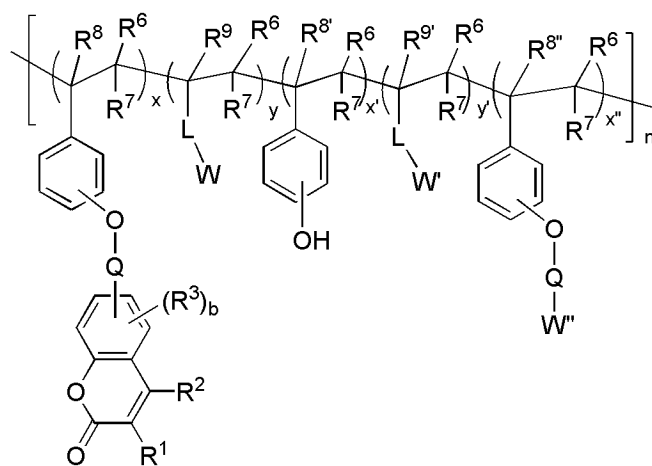


[0018] 其中 x 、 x' 、 x'' 独立地为实数; $x+x'+x''=1$; $x, x''>0$; $0\leq x'<1$; n 为大于 2 的整数 (例如 10-1,000);并且 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^8' 、 R^8'' 、 Q 、 W'' 和 b 如本文所定义。例如, $-O-Q-W''$ 可为酚基的羟基衍生物。

[0019] 在特定实施方案中,本发明聚合物可为包含侧基 $-L-W$ 和任选的侧基 $-L-W'$ 的共

聚物且可具有下式：

[0020]



[0021] 其中 x, x', x'', y 和 y' 各自独立地为实数； $x, y > 0$ ； $0 \leq x' < 1$ ； $0 \leq x'' < 1$ ； $0 \leq y' < 1$ ； n 为大于 2 的整数（例如 10-1,000）；并且 $R^1, R^2, R^3, R^6, R^7, R^8, R^8', R^8'', R^9, R^9', L, Q, W, W', W''$ 和 b 如本文所定义。

[0022] 本教导还提供了包含上述聚合物的聚合物组合物和介电材料。例如，介电材料可由上述聚合物制备。提供了多层介电材料，其包括两层或更多层依次叠置沉积的介电材料，其中至少一层由本教导的聚合物制备。

[0023] 本发明聚合物可用于使用包括各种印刷技术在内的各种溶液方法制备介电材料。

[0024] 本教导进一步提供包括或由上述介电材料中任一种制备的电子器件。

[0025] 电子器件的实例包括但不限于有机薄膜晶体管 (OTFT)（例如有机场效应晶体管 (OFET)）和电容器。除了介电组件外，这些器件可包括例如基材组件、半导体组件和 / 或一种或多种金属触点组件。在某些实施方案中，本教导可提供一种薄膜晶体管器件，其包括介电层、半导体层、栅电极、源电极和漏电极；其中介电层可与半导体层和栅电极耦合，并且源电极和漏电极可与半导体层接触，其中介电层可包括聚合物薄膜（例如光交联聚合物膜），后者包含一种或多种本文所述聚合物。

[0026] 还提供了制备所述聚合物的方法、其在电子器件中的用途、介电材料和上述电子器件，并且它们处于本教导的范围之内。

[0027] 本教导的上述以及其他特征和优点由下列附图、说明和权利要求书更充分理解。

附图简介

[0028] 应理解的是下述附图仅用于说明的目的。附图不一定按比例，通常着重于说明本教导的原理。附图的目的不是以任何方式限制本教导的范围。

[0029] 图 1 提供了使用本教导的介电材料制造的各种金属-绝缘体-金属电容器结构体的漏电流密度 (J)/ 电场 (E) 曲线图。

[0030] 图 2 提供了使用本教导的介电材料（由 PVP0.55- 共聚 -PMMA0.45-6HOC-Ac 制备的交联介电薄膜）以顶栅结构制造基于聚 (3- 己基噻吩) 的有机场效应晶体管的典型输出曲线图。

[0031] 图 3 提供了使用本教导的介电材料（由 PVP0.55- 共聚 -PMMA0.45-6HOC-Ac 制备

的交联介电薄膜)以顶栅结构制造的基于聚(3-己基噻吩)的有机场效应晶体管的典型转移曲线图。

[0032] 图4提供了使用以各种辐照剂量固化的本教导的介电材料(由PVP0.55-共聚-PMMA0.45-6HOC-Ac制备的交联介电薄膜)以顶栅结构制造的基于聚(3-己基噻吩)的有机场效应晶体管的典型转移曲线图。

[0033] 图5提供了使用SiO₂介电层以底栅顶接触结构制造的基于聚(3-己基噻吩)的有机场效应晶体管的对比用典型转移曲线图。

[0034] 图6提供了使用本教导的介电材料(由PVP0.55-共聚-PMMA0.45-6HOC-Ac制备的交联介电薄膜)以顶栅结构制造的基于茱二羧酰亚胺(PDI)的有机场效应晶体管的典型转移曲线图。

[0035] 图7提供了使用本教导的介电材料(由PVP-6HOC-Ac制备的交联介电薄膜)以顶栅结构制造的基于PDI的有机场效应晶体管在不同辐照剂量下的典型转移曲线图。

[0036] 图8提供了由本教导的介电材料(由PVP0.55-共聚-PMMA0.45-6HOC-Ac制备的交联介电薄膜)以底栅底接触结构制造的基于聚(3-己基噻吩)的有机场效应晶体管的典型转移曲线图。

[0037] 图9提供了使用本教导的介电材料(由PVP0.55-共聚-PMMA0.45-6HOC-Ac制备的交联介电薄膜)以底栅底接触结构制造的基于PDI的有机场效应晶体管的典型转移曲线图。

[0038] 图10提供了使用本教导的介电材料(由PVP0.55-共聚-PMMA0.45-6HOC-Ac制备的交联介电薄膜)以底栅顶接触结构制造的基于并五苯的有机场效应晶体管的典型转移曲线图。

[0039] 图11提供了使用本教导的介电材料(由PVP-7HOC-Ac制备的交联介电薄膜)以底栅顶接触结构制造的基于并五苯的有机场效应晶体管的典型转移曲线图。

[0040] 图12提供了本教导的聚合物(PVP-6HOC-Ac)的典型差示扫描量热法(DSC)曲线图。

[0041] 图13提供了引入本教导的介电材料(由PVP-6HOC-Ac制备的交联介电薄膜)的金属-绝缘体-金属电容器结构在交联后溶剂处理之前和之后的漏电流密度(J)/电场(E)曲线图。

[0042] 图14说明了4种不同构造的薄膜晶体管:a)底栅顶接触,b)底栅底接触,c)顶栅底接触和d)顶栅顶接触;它们各自可用于引入一种或多种本教导的聚合物,尤其是作为介电层或介电组件的一部分。

[0043] 详细描述

[0044] 本教导涉及包括可交联聚合物的有机介电材料以及包括该类可交联聚合物和介电材料的相关组合物、复合体和/或器件。更具体而言,本教导提供了可溶液加工的聚合物,后者可以交联,例如光交联而提供不溶性牢固介电材料,该材料可显示出电绝缘性能且可用于制造各种有机电子器件,包括OTFT。介电材料还可为空气稳定的且可具有长期储存稳定性,并且可与宽范围的p型和n型有机和无机半导体相容,这使得它们对制造各种有机电子器件而言是诱人的材料。

[0045] 在整个申请中,当将组合物描述为具有、包括或包含特定组件时或当将方法描述

为具有、包括或包含特定工艺步骤时,认为本教导的组合物也基本由或由所述组分组成且本教导的方法也基本由或由所述工艺步骤构成。

[0046] 在本申请中,当将元件或组件描述为包括在所述元件或组件的列举中和/或选自所述元件或组件的列举时,应理解的是该元件或组件可为所述元件或组件中的任一种或者可选自所述元件或组件中的两种或更多种。此外,应理解的是本文所述组合物、设备或方法的要素和/或特征可以在不背离本教导要旨和范围下以各种方式组合,不管在本文明示还是暗示。

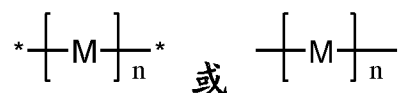
[0047] 术语“包括”或“具有”的使用通常应理解为开放式的和非限制性的,除非另外明确指明。

[0048] 除非另有明确指明,本文中单数的使用包括复数(反之亦然)。此外,当在定量值之前使用术语“约”时,本教导也包括具体的定量值本身,除非另有明确指明。本文所用术语“约”指偏离额定值 $\pm 10\%$,除非另外指明或暗示。

[0049] 应理解的是步骤的顺序或实施某些操作的顺序并不重要,只要本教导仍可操作。此外,可以同时两个或更多个步骤或操作。

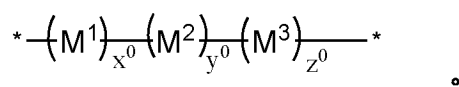
[0050] 本文所用“聚合物”或“聚合化合物”指包括通过共价化学键连接的多个重复单元分子(例如大分子)。聚合物可由如下通式表示:

[0051]



[0052] 其中M为重复单元或单体且n为该聚合物中M的数量。该聚合物或聚合化合物可仅具有一种重复单元,也可具有两种或更多种不同重复单元。在前一情况下,该聚合物可称为均聚物。在后一情况下,代之以可使用术语“共聚物”或“共聚化合物”,尤其是当该聚合物包括化学上显著不同的重复单元时。该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(也称瓶刷)等。除非另有指明,该共聚物中重复单元的组装可以是头尾、头头或尾尾。此外,除非另有指明,该共聚物可为无规共聚物、交替共聚物或嵌段共聚物。在某些实施方案中,可用类似于一个下式的式来表示共聚物,并且该式应解释为包括具有由 $x^0\%$ 的 M^1 、 $y^0\%$ 的 M^2 和 $z^0\%$ 的 M^3 组成的任意重复方式的共聚物,其中 M^1 、 M^2 和 M^3 为不同的重复单元:

[0053]



[0054] 也就是说, M^1 、 M^2 和 M^3 的顺序和取向并不是特定的,并且该式用来包括 M^1 、 M^2 和 M^3 的交替、无规和嵌段共聚物。

[0055] 本文所用“侧基”是聚合物重复单元的一部分且指共价连接于聚合物骨架的结构部分。

[0056] 本文所用“光敏聚合物”指可通过暴露于光(通常使用光谱的紫外区中的光)或其他类型的辐射而固化,例如交联的聚合物。

[0057] 本文所用“可溶液加工”指可用于各种溶液相方法的聚合物、材料或组合物,所述方法包括旋涂、印刷(例如喷墨印刷、丝网印刷、凹版移印、胶版印刷、照相凹版印刷、

柔版印刷、平版印刷、批量印刷 (mass-printing) 等)、喷涂、静电喷涂、液滴流延 (drop casting)、浸涂和刮涂。“可溶液加工”还包括聚合物、材料或组合物的分散体,只要它们可通过上述方法加工。

[0058] 本文所用“卤代”或“卤素”指氟、氯、溴和碘。

[0059] 本文所用“氧代”指双键氧 (即 = O)。

[0060] 本文所用“烷基”指直链或支化的饱和烃基。烷基的实例包括甲基 (Me)、乙基 (Et)、丙基 (例如正丙基和异丙基)、丁基 (例如正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基)、戊基 (例如正戊基、异戊基、新戊基)、己基等。在各种实施方案中,烷基可具有 1-40 个碳原子 (即 C_{1-40} 烷基),例如 1-20 个碳原子 (即 C_{1-20} 烷基)。在某些实施方案中,烷基可具有 1-6 个碳原子并且可称为“低级烷基”。低级烷基的实例包括甲基、乙基、丙基 (例如正丙基和异丙基)、丁基 (例如正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基) 和己基。在某些实施方案中,烷基可以如本文所述被取代。烷基通常不被另一烷基、链烯基或炔基取代。

[0061] 本文所用“卤代烷基”指具有一个或多个卤素取代基的烷基。在各种实施方案中,卤代烷基可具有 1-40 个碳原子 (即 C_{1-40} 卤代烷基),例如 1-20 个碳原子 (即 C_{1-20} 卤代烷基)。卤代烷基的实例包括 CF_3 、 C_2F_5 、 CHF_2 、 CH_2F 、 CCl_3 、 $CHCl_2$ 、 CH_2Cl 、 C_2Cl_5 等。全卤代烷基,即其中所有氢原子被卤原子替换的烷基 (例如 CF_3 和 C_2F_5) 包括在“卤代烷基”的定义内。例如, C_{1-40} 卤代烷基可具有式 $-C_zH_{2z+1-t}X_t^0$,其中 x^0 在每次出现时为 F、Cl、Br 或 I, z 为 1-40 的整数并且 t 为 1-81 的整数,条件是 t 小于或等于 $2z+1$ 。不为全卤代烷基的卤代烷基可如本文所述被取代。

[0062] 本文所用“烷氧基”指 $-O-$ 烷基。烷氧基的实例包括但不限于甲氧基、乙氧基、丙氧基 (例如正丙氧基和异丙氧基)、叔丁氧基、戊氧基、己氧基等。在 $-O-$ 烷基中的烷基可以如本文所述被取代。

[0063] 本文所用“烷硫基”指 $-S-$ 烷基。烷硫基的实例包括但不限于甲硫基、乙硫基、丙硫基 (例如正丙硫基和异丙硫基)、叔丁硫基、戊硫基、己硫基等。在 $-S-$ 烷基中的烷基可以如本文所述被取代。

[0064] 本文所用“芳烷基”指 $-$ 烷基芳基,其中芳烷基经由烷基与所定义的化学结构共价连接。芳烷基在 $-Y-C_{6-14}$ 芳基的定义内,其中 Y 如本文所定义。芳烷基的实例是苄基 ($-CH_2-C_6H_5$)。芳烷基可任选被取代,即芳基和 / 或烷基可以如本文所述被取代。

[0065] 本文所用“链烯基”指具有一个或多个碳-碳双键的直链或支化烷基。链烯基实例包括乙烯基、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。一个或多个碳-碳双键可位于内部 (如在 2-丁烯中) 或端部 (如在 1-丁烯中)。在各种实施方案中,链烯基可具有 2-40 个碳原子 (即 C_{2-40} 链烯基),例如 2-20 个碳原子 (即 C_{2-20} 链烯基)。在某些实施方案中,链烯基可如本文所述被取代。链烯基通常不被另一链烯基、烷基或炔基取代。

[0066] 本文所用“炔基”指具有一个或多个碳-碳叁键的直链或支化烷基。炔基的实例包括乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、己炔基等。一个或多个碳-碳叁键可位于内部 (如在 2-丁炔中) 或端部 (如在 1-丁炔中)。在各种实施方案中,炔基可具有 2-40 个碳原子 (即 C_{2-40} 炔基),例如 2-20 个碳原子 (即 C_{2-20} 炔基)。在某些实施方案中,炔基可以如本文所述被取代。炔基通常不被另一炔基、烷基或链烯基取代。

[0067] 本文所用“环烷基”指非芳族碳环基团,包括环化烷基、烯基和炔基。

[0068] 在各种实施方案中,环烷基可具有 3-20 个碳原子,例如 3-14 个碳原子(即 C_{3-14} 环烷基)。环烷基可以是单环的(例如环己基)或多环的(例如含有稠合、桥接和/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以与限定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、降蒎烷基、降莰烷基(norcaryl)、金刚烷基和螺[4.5]癸烷基,以及它们的同系物、异构体等。在某些实施方案中,环烷基可以如本文所述被取代。

[0069] 本文所用“杂原子”指碳或氢以外的任何元素的原子且例如包括氮、氧、硅、硫、磷和硒。

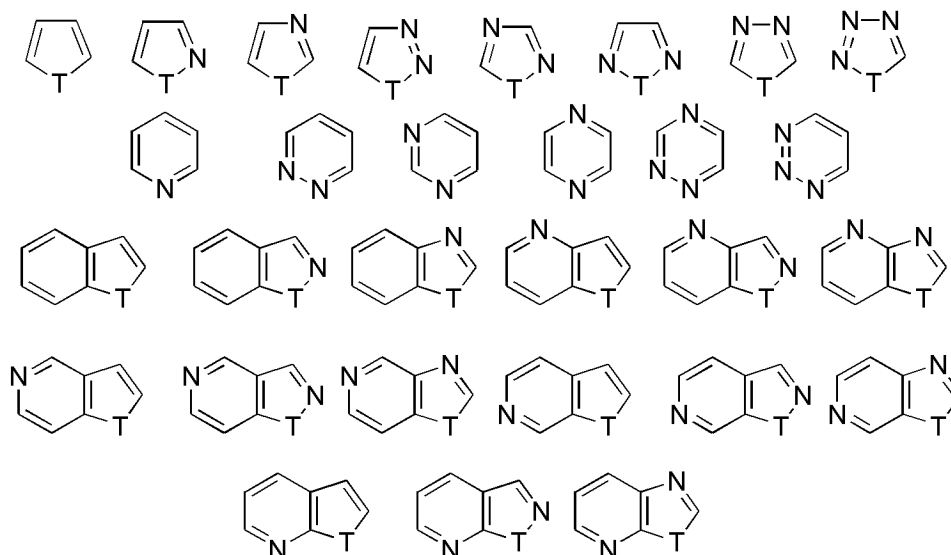
[0070] 本文所用“环杂烷基”指含有至少一个选自 O、S、Se、N、P 和 Si(例如 O、S 和 N)的环杂原子且任选含有一个或多个双键或叁键的非芳族环烷基。环杂烷基可具有 3-20 个环原子,例如 3-14 个环原子(即 3-14 元环杂烷基)。环杂烷基环中的一个或多个 N、P、S 或 Se 原子(例如 N 或 S)可被氧化(例如吗啉 N-氧化物、硫吗啉 S-氧化物、硫吗啉 S,S-二氧化物)。在某些实施方案中,环杂烷基的氮或磷原子可具有取代基,例如氢原子、烷基或本文所述的其他取代基。环杂烷基还可含有一个或多个氧代基团,如氧代哌啶基、氧代噁唑烷基、二氧代-(1H,3H)-噁唑基、氧代-2(1H)-吡啶基等。环杂烷基的实例尤其包括吗啉基、硫吗啉基、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。在某些实施方案中,环杂烷基可以如本文所述被取代。

[0071] 本文所用“芳基”指其中两个或更多个芳族烃环稠合在一起(即具有共同的键)或至少一个芳族单环烃环与一个或多个环烷基和/或环杂烷基环稠合的芳族单环烃环体系或多环体系。芳基可在可以包括多个稠合环的其环体系中具有 6-20 个碳原子(例如 C_{6-14} 芳基)。在某些实施方案中,多环芳基可具有 8-20 个碳原子。芳基的任何合适环位置可以与限定的化学结构共价相连。仅具有芳族碳环的芳基实例包括苯基、1-萘基(双环)、2-萘基(双环)、蒽基(三环)、菲基(三环)和类似基团。其中至少一个芳族碳环与一个或多个环烷基和/或环杂烷基环稠合的多环体系实例尤其包括环戊烷的苯并衍生物(即为 5,6-双环环烷基/芳族环体系的 2,3-二氢茛基),环己烷的苯并衍生物(即为 6,6-双环环烷基/芳族环体系的四氢萘基),咪唑啉的苯并衍生物(即为 5,6-双环环杂烷基/芳族环体系的苯并咪唑啉基)和吡喃的苯并衍生物(即为 6,6-双环环杂烷基/芳族环体系的苯并吡喃基)。芳基的其他实例包括苯并二噁烷基、苯并间二氧杂环戊烯基(benzodioxolyl)、苯并二氢吡喃基、二氢吲哚基等。在某些实施方案中,芳基可如本文所述被取代。在某些实施方案中,芳基可具有一个或多个卤素取代基并且可称为“卤代芳基”。全卤代芳基,即其中所有氢原子被卤原子替换的芳基(例如 $-C_6F_5$)包括在“卤代芳基”的定义内。在某些实施方案中,芳基被另一芳基取代且可称为联芳基。在联芳基中的芳基各自可如本文所述被取代。

[0072] 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)的环杂原子的芳族单环体系或其中存在于环体系中的至少一个环为芳族的且含有至少一个环杂原子的多环体系。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/或非芳族环杂烷基环稠合的单环杂芳基环。杂芳基总共可

具有 5-20 个环原子且含有 1-5 个环杂原子（即 5-20 员杂芳基）。杂芳基可在任何杂原子或碳原子处与限定的化学结构连接，这得到稳定结构。杂芳基环通常不含 O-O、S-S 或 S-O 键。然而，杂芳基中的一个或多个 N 或 S 原子可被氧化（例如吡啶 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如下所示 5 或 6 员单环体系和 5-6 双环体系：

[0073]



[0074] 其中 T 为 O、S、NH、N-烷基、N-芳基、N-(芳基烷基)（例如 N-苄基）、SiH₂、SiH(烷基)、Si(烷基)₂、SiH(芳基烷基)、Si(芳基烷基)₂ 或 Si(烷基)(芳基烷基)。该类杂芳基环的实例包括吡咯基、呋喃基、噻吩基、吡啶基、嘧啶基、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、异氮杂茛基、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、噌啉基、1H-吡啶基、2H-吡啶基、中氮茛基、异苯并呋喃基、1,5-二氮杂萘基、2,3-二氮杂萘基、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、吡啶并嘧啶基、吡啶并吡嗪基、吡啶并哒嗪基、噻吩并噻唑基、噻吩并噁唑基、噻吩并咪唑基等。杂芳基的其他实例包括 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。在某些实施方案中，杂芳基可如本文所述被取代。

[0075] 本教导的聚合物可包括本文所定义的“二价基团”作为能够与两个其他结构部分形成共价键的连接基。例如，本教导的聚合物可包括二价 C₁₋₂₀ 烷基（例如亚甲基），二价 C₂₋₂₀ 链烯基（例如亚乙烯基），二价 C₂₋₂₀ 炔基（例如亚乙炔基），二价 C₆₋₁₄ 芳基（例如亚苯基），二价 3-14 员杂环烷基（例如亚吡咯烷基）和 / 或二价 5-14 员杂芳基（例如亚噻吩基）。

[0076] 在本说明书各处，化学基团上的取代基以组或范围公开。具体要表达的是该说明包括该组和范围的各成员和每一单独子组合。例如，术语“C1-6 烷基”具体用来单独公开 C1、C2、C3、C4、C5、C6、C1-C6、C1-C5、C1-C4、C1-C3、C1-C2、C2-C6、C2-C5、C2-C4、C2-C3、C3-C6、C3-C5、C3-C4、C4-C6、C4-C5 和 C5-C6 烷基。作为其他实例，在 0-40 范围的整数具体用来单独公开 0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、30、31、32、33、34、35、36、37、38、39 和 40，而在 1-20 范围的整数具体用来

单独公开 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19 和 20。额外的实例包括短语“任选被 1-5 个取代基取代”具体用来单独公开可包括 0、1、2、3、4、5、0-5、0-4、0-3、0-2、0-1、1-5、1-4、1-3、1-2、2-5、2-4、2-3、3-5、3-4 和 4-5 个取代基的化学基团。

[0077] 本文所用“p 型半导体材料”或“p 型半导体”指具有空穴作为多数电流载流子的半导体材料。在某些实施方案中, 当将 p 型半导体材料沉积在基材上时, 它可提供超过约 $10^{-5} \text{cm}^2/\text{Vs}$ 的空穴迁移率。在场效应器件的情况下, p 型半导体还可显示出大于约 10 的电流开 / 关比。

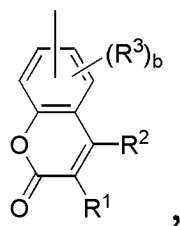
[0078] 本文所用“n 型半导体材料”或“n 型半导体”指具有电子作为多数电流载流子的半导体材料。在某些实施方案中, 当将 n 型半导体材料沉积在基材上时, 它可提供超过约 $10^{-5} \text{cm}^2/\text{Vs}$ 的电子迁移率。在场效应器件的情况下, n 型半导体还可显示出大于约 10 的电流开 / 关比。

[0079] 应理解的是当将两个组件描述为相互耦合时, 这两个组件可直接接触 (例如直接相互耦合), 或者这两个组件可经由一个或多个居中组件或居中层相互耦合。

[0080] 在整个说明书中, 结构体可用或可不用化学名称表示。当命名出现任何问题时, 结构压倒一切。

[0081] 在一个方面, 本教导提供了包含一个或多个可交联官能团的聚合物。所述交联基团可形成或为与聚合物骨架共价相连的侧基的一部分。更具体而言, 本教导提供了一种具有一个或多个包括含香豆素的侧基的重复单元的聚合物。香豆素结构部分可在聚合之前或之后引入聚合物中并且可任选被取代且由下式表示:

[0082]



[0083] 其中 R^1 和 R^2 可独立地为 H 或非氢取代基, 各 R^3 可独立地为非氢取代基且 b 为 0、1、2 或 3。

[0084] 例如, R^1 和 R^2 可独立地选自 a) H, b) 卤素, c) $-\text{CN}$, d) $-\text{NO}_2$, e) $-\text{OR}^4$, f) $-\text{N}(\text{R}^4)_2$, g) $-\text{CHO}$, h) $-\text{C}(\text{O})\text{R}^4$, i) $-\text{C}(\text{O})\text{OR}^4$, j) $-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R}^4)_2$, k) C_{1-20} 烷基, l) C_{2-20} 链烯基, m) C_{2-20} 炔基, n) C_{1-20} 烷氧基, o) C_{1-20} 烷硫基, p) C_{1-20} 卤代烷基, q) $-\text{Y}-\text{C}_{3-14}$ 环烷基, r) $-\text{Y}-\text{C}_{6-14}$ 芳基, s) $-\text{Y}-3-14$ 员环杂烷基和 t) $-\text{Y}-5-14$ 员杂芳基, 其中所述 C_{1-20} 烷基、 C_{2-20} 链烯基、 C_{2-20} 炔基、 C_{3-14} 环烷基、 C_{6-14} 芳基、3-14 员环杂烷基和 5-14 员杂芳基各自任选可被 1-5 个基团 R^5 取代; 和

[0085] R^3 在每次出现时可独立地选自 a) 卤素, b) $-\text{CN}$, c) $-\text{NO}_2$, d) $-\text{OR}^4$, e) $-\text{N}(\text{R}^4)_2$, f) $-\text{CHO}$, g) $-\text{C}(\text{O})\text{R}^4$, h) $-\text{C}(\text{O})\text{OR}^4$, i) $-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R}^4)_2$, j) C_{1-20} 烷基, k) C_{2-20} 链烯基, l) C_{2-20} 炔基, m) C_{1-20} 烷氧基, n) C_{1-20} 烷硫基, o) C_{1-20} 卤代烷基, p) $-\text{Y}-\text{C}_{3-14}$ 环烷基, q) $-\text{Y}-\text{C}_{6-14}$ 芳基, r) $-\text{Y}-3-14$ 员环杂烷基和 s) $-\text{Y}-5-14$ 员杂芳基, 其中所述 C_{1-20} 烷基、 C_{2-20} 链烯基、 C_{2-20} 炔基、 C_{3-14} 环烷基、 C_{6-14} 芳基、3-14 员环杂烷基和 5-14 员杂芳基各自可任选被 1-5 个基团 R^5 取代,

[0086] 其中

[0087] R^4 在每次出现时可独立地选自 a) H, b) C_{1-20} 烷基, c) C_{2-20} 链烯基, d) C_{2-20} 炔基, e) C_{1-20}

烷氧基, f) C_{1-20} 烷硫基, g) C_{1-20} 卤代烷基, h) $-Y-C_{3-14}$ 环烷基, i) $-Y-C_{6-14}$ 芳基, j) $-Y-3-14$ 员环杂烷基和 k) $-Y-5-14$ 员杂芳基, 其中所述 C_{1-20} 烷基、 C_{2-20} 链烯基、 C_{2-20} 炔基、 C_{3-14} 环烷基、 C_{6-14} 芳基、3-14 员环杂烷基和 5-14 员杂芳基各自可任选被 1-5 个基团 R^5 取代;

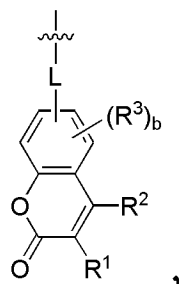
[0088] R^5 在每次出现时可独立地选自 a) 卤素, b) $-CN$, c) $-NO_2$, d) $-OH$, e) $-O-C_{6-14}$ 芳基, f) $-NH_2$, g) $-NH-C_{1-10}$ 烷基, h) $-N(C_{1-10} \text{ 烷基})_2$, i) $-NH-C_{6-14}$ 芳基, j) $-N(C_{1-10} \text{ 烷基})-C_{6-14}$ 芳基, k) $-N(C_{6-14} \text{ 芳基})_2$, l) $-CHO$, m) $-C(O)-C_{1-10}$ 烷基, n) $-C(O)-C_{6-14}$ 芳基, o) $-C(O)OH$, p) $-C(O)-OC_{1-10}$ 烷基, q) $-C(O)-OC_{6-14}$ 芳基, r) $-C(O)NH_2$, s) $-C(O)NH-C_{1-10}$ 烷基, t) $-C(O)N(C_{1-10} \text{ 烷基})_2$, u) $-C(O)NH-C_{6-14}$ 芳基, v) $-C(O)N(C_{1-10} \text{ 烷基})-C_{6-14}$ 芳基, w) $-C(O)N(C_{6-14} \text{ 芳基})_2$, x) C_{1-10} 烷基, y) C_{2-10} 链烯基, z) C_{2-10} 炔基, aa) C_{1-10} 烷氧基, ab) C_{1-10} 烷硫基, ac) C_{1-10} 卤代烷基, ad) $-Y-C_{3-14}$ 环烷基, ae) $-Y-C_{6-14}$ 芳基, af) $-Y-3-14$ 员环杂烷基和 ag) $-Y-5-14$ 员杂芳基, 其中所述 C_{1-10} 烷基、 C_{2-10} 链烯基、 C_{2-10} 炔基、 C_{3-14} 环烷基、 C_{6-14} 芳基、3-14 员环杂烷基和 5-14 员杂芳基各自可任选被 1-5 个独立地选自卤素、 CN 、 C_{1-6} 烷基、 C_{1-6} 卤代烷基、 C_{1-6} 烷氧基、 $-O-C_{1-6}$ 卤代烷基、 $-C(O)-C_{1-6}$ 烷基、 $-C(O)-C_{1-6}$ 卤代烷基和 $-C(O)-O-C_{1-6}$ 烷基的取代基取代; 和

[0089] Y 在每次出现时可为二价 C_{1-6} 烷基、二价 C_{2-6} 链烯基、二价 C_{2-6} 炔基或共价键。

[0090] 在某些实施方案中, 香豆素结构部分可未被取代, 此时 R^1 和 R^2 为 H 且 b 为 0。在其他实施方案中, 香豆素结构部分可被一个或多个官能团取代。在这些实施方案中, R^1 和 R^2 中至少一个可为非氢取代基和 / 或存在至少一个基团 R^3 。

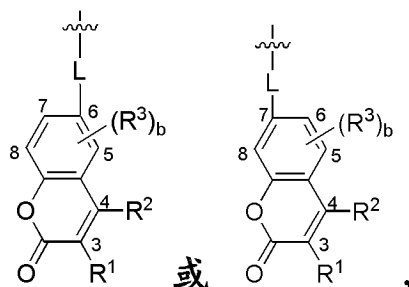
[0091] 在某些实施方案中, 可交联的香豆素结构部分可直接或经由连接基 (或间隔基) 在特定碳原子处与聚合物骨架共价键合:

[0092]



[0093] 其中 L 为共价键或连接基且 R^1 、 R^2 、 R^3 和 b 如本文所定义。例如, 所述可交联的香豆素结构部分可分别如下所示在 C6 或 C7 处与聚合物骨架共价连接:

[0094]



[0095] 其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 L 和 b 如本文所定义。在某些实施方案中, 可交联的香豆素结构部分可以在 C6 处与聚合物骨架共价连接。

[0096] 在各实施方案中, 具有 C6 连接的香豆素结构部分的聚合物可以以比它们的具有 C7 连接的香豆素结构部分的对应物更快的速率交联。即在使用本发明聚合物制备介电材料

(例如薄膜)时,通常希望确保该介电材料达到足够程度的交联,从而使得随后的器件加工条件不损害介电材料的性能。若在交联步骤之后在用制备介电材料所用溶剂(“母溶剂”)处理时介电薄膜的厚度下降不超过约10%,则认为该介电材料“充分交联”。此外或替换地,若在交联步骤之后在交联的介电薄膜与母溶剂接触时漏电流在2MV/cm下提高不超过约5倍,则认为该介电材料“充分交联”。在某些实施方案中,当将具有C6连接的香豆素结构部分的聚合物与具有C7连接的香豆素结构部分的其对应物比较时,具有C6连接的香豆素结构部分的聚合物可比具有C7连接的香豆素结构部分的其对应物至少快2倍(例如至少3倍)地实现足够的交联程度。

[0097] 在大多数实施方案中,本发明聚合物可包括含香豆素的重复单元,其中香豆素结构部分为侧基的端部结构部分。在这些实施方案中,香豆素结构部分上的任何取代基通常是小的官能团,如F、Cl、OH,或其他非环状有机基团如R、OR、C(O)R、OC(O)R、OC(O)OR,其中R为C₁₋₆烷基。

[0098] 然而,在某些实施方案中,本发明聚合物可包括含香豆素的重复单元,其中香豆素结构部分不为侧基的端部结构部分。在这些实施方案中,取决于香豆素结构部分如何连接至聚合物骨架,R¹、R²或R³可表示侧基的端部结构部分。例如,R¹、R²或R³可为较大的官能团(例如包含6个碳原子或更多碳原子),其任选可包含一个或多个可交联基团(例如肉桂酰基、偶氮苯类等)。

[0099] 本发明聚合物可为均聚物或共聚物。在大多数实施方案中,本发明聚合物是由一种或多种非环状乙烯基单体聚合的乙烯基聚合物,即非环状乙烯基单体不含有构成所得聚合物的骨架的一部分的环状基团,然而,非环状乙烯基单体可含有环状基团作为侧基。非环状乙烯基单体的实例包括乙烯、丙烯、丁二烯、苯乙烯、乙烯基苯酚(或羟基苯乙烯)、氯乙烯、乙酸乙烯酯、丙烯酸酯(例如甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酰胺)、丙烯腈及其衍生物。乙烯基聚合物具有仅为碳的骨架且所有重复单元可由式 $-\text{[CR}_2^0\text{-CR}_2^{0'}\text{]}_n-$ 表示,其中R⁰和R^{0'}各自独立地为H或侧基。

[0100] 在某些实施方案中,本发明聚合物可衍生自一种或多种乙烯基苯酚单体或其衍生物。在其中本发明聚合物衍生自乙烯基苯酚衍生物的实施方案中,所述衍生可在聚合之前或之后进行。作为该类衍生的结果,苯酚结构部分的羟基的氢原子被不同的官能团替换。例如,本发明聚合物可包括乙烯基苯酚聚合物(例如聚-4-乙烯基苯酚,PVP),其中至少一些苯酚侧基衍生而包括本文所述的香豆素结构部分。

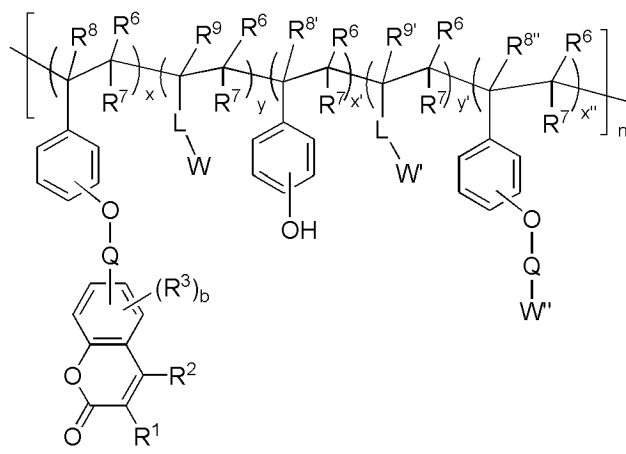
[0101] 在某些实施方案中,本发明聚合物可包含不为乙烯基苯酚或乙烯基苯酚衍生物的额外重复单元。在特定实施方案中,本发明聚合物可包括乙烯基苯酚和/或乙烯基苯酚衍生物和至少一种其他乙烯基单体的共聚物。例如,所述其他乙烯基单体可为丙烯酸系单体如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸酯、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酰胺及其衍生物。在该类实施方案中,香豆素结构部分颗粒可连接于乙烯基苯酚重复单元或丙烯酸酯重复单元上。为了进一步说明,本发明聚合物可包括乙烯基苯酚和/或乙烯基苯酚衍生物和甲基丙烯酸甲酯和/或甲基丙烯酸酯衍生物的共聚物,其中至少一些乙烯基苯酚重复单元用香豆素结构部分衍生。然而,代替或除了乙烯基苯酚单元外,还可将香豆素结构部分引入非乙烯基苯酚单元中。

[0102] 在某些实施方案中,例如具有C6连接的香豆素结构部分的那些中,本发明聚合物

可包含至少一个具有一个或多个杂原子（例如 O、N、Si）和 / 或一个或多个环状（碳环或杂环）结构部分的重复单元，其在聚合物骨架内提供一个或多个杂原子和 / 或环状结构部分。该类实施方案的实例包括聚醚（例如聚乙二醇）、聚乙烯胺、聚酯、聚酰胺、聚酰亚胺（例如聚马来酰亚胺）、硅氧烷聚合物及其共聚物，包括与一种或多种本文所述非环状乙烯基单体的共聚物，以及适于用作介电材料的其他聚合物。

[0103] 本发明聚合物的某些实施方案可由下式表示：

[0104]



[0105] 其中 L 和 Q 在每次出现时可独立地为连接基或共价键；

[0106] W、W' 和 W'' 可独立地选自 a) H, b) 卤素, c) C₁₋₂₀ 烷基, d) C₂₋₂₀ 链烯基,

[0107] e) C₁₋₂₀ 卤代烷基, f) C₃₋₁₄ 环烷基, g) C₆₋₁₄ 芳基, h) 3-14 员环烷基和 i) 5-14 员杂芳基, 其中所述 C₁₋₂₀ 烷基、C₂₋₂₀ 链烯基、C₁₋₂₀ 卤代烷基、C₃₋₁₄ 环烷基、C₆₋₁₄ 芳基、3-14 员环杂烷基和 5-14 员杂芳基各自可任选被 1-5 个独立地选自卤素、-CN、氧代基团、C₁₋₆ 烷基、C₁₋₆ 卤代烷基、C₁₋₆ 烷氧基、-C(O)-C₁₋₆ 烷基、-C(O)-C₁₋₆ 卤代烷基和 -C(O)-O-C₁₋₆ 烷基的取代基取代；

[0108] R⁶ 和 R⁷ 在每次出现时可独立地选自 a) H, b) 卤素, c) C₁₋₁₀ 烷基和 d) C₆₋₁₄ 芳基, 其中所述 C₁₋₁₀ 烷基和 C₆₋₁₄ 芳基各自可任选被 1-5 个基团 R⁵ 取代；

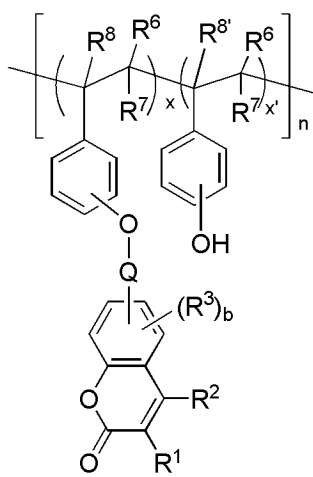
[0109] R⁸、R^{8'}、R^{8''}、R⁹ 和 R^{9'} 独立地选自 a) H, b) 卤素, c) C₁₋₁₀ 烷基和 d) C₆₋₁₄ 芳基, 其中所述 C₁₋₁₀ 烷基和 C₆₋₁₄ 芳基各自任选被 1-5 个基团 R⁵ 取代；x、x'、x''、y 和 y' 独立地为实数, 其中 0 < x ≤ 1, 0 ≤ x' < 1, 0 ≤ x'' < 1, 0 ≤ y < 1, 0 ≤ y' < 1 且 x+x'+x''+y+y' = 1；和

[0110] R¹、R²、R³、b 和 n 如本文所定义。

[0111] 换言之, 由上式所表示的聚合物通常包含其量为 x 的包括含香豆素结构部分的侧基的第一单元（单体 A）以及任选其量为 x' 的包含乙烯基苯酚的第二单元（单体 B）、其量为 x'' 的包含乙烯基苯酚衍生物的第三单元（单体 C）、其量为 y 的包含侧基 L-W 的第四单元（单体 D）和其量为 y' 的包含侧基 L-W' 的第五单元（单体 E）中的一种或多种, 其中 x、x'、x''、y、y'、L、W 和 W' 如本文所定义。

[0112] 在某些实施方案中, 本发明聚合物可为在其苯酚侧基的至少一些中包含可交联香豆素结构部分的聚（乙烯基苯酚）（即 x''、y、y' = 0；x+x' = 1）。这些实施方案可由下式表示：

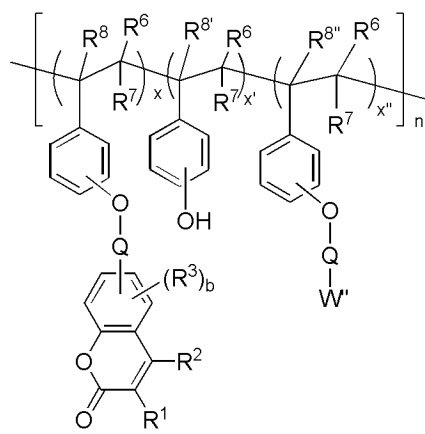
[0113]



[0114] 其中 x 和 x' 独立地为实数且 $x+x' = 1$; 以及 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 $R^{8'}$ 、 Q 、 b 和 n 如本文所定义。在特定实施方案中,基本上所有苯酚侧基可以用可交联香豆素结构部分衍生(例如 $x' \leq 0.1$)。在其他实施方案中,一定百分数的苯酚侧基可以用可交联香豆素结构部分衍生(例如 $0.1 \leq x \leq 0.8$),而剩余的苯酚侧基可以保持未衍生化。本文所用化合物或结构部分的“衍生物”应理解为该化合物或结构部分的改性形式,其中该改性形式以另一原子或原子团替换该化合物或结构部分中的至少一个原子。该衍生可以在聚合或共聚之前或之后进行。

[0115] 在某些实施方案中,苯酚侧基可以衍生而提供不同于含有香豆素结构部分的第一单元(单体A)的第三单元(单体C)。例如,本发明聚合物可为单体A和C以及任选的单体B的共聚物(即 y 和 y' 可为0)。因此,本发明聚合物可由下式表示:

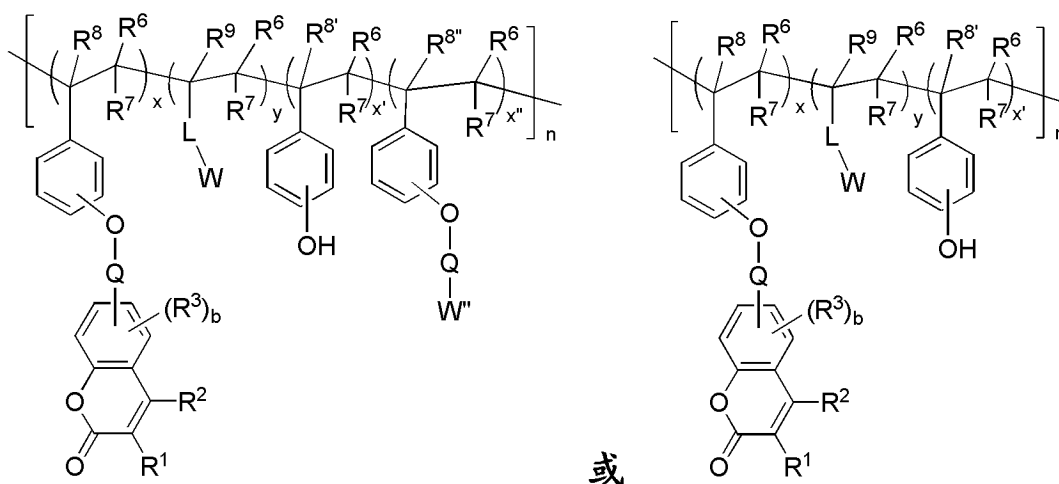
[0116]



[0117] 其中 x 、 x' 和 x'' 独立地为实数; $x+x'+x'' = 1$; $x, x'' > 0$; $0 \leq x' < 1$; 以及 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 $R^{8'}$ 、 $R^{8''}$ 、 Q 、 W' 、 b 和 n 如本文所定义。例如, $-O-Q-W'$ 可为苯酚基团的羟基的衍生物。在某些实施方案中, Q 和 / 或 W' 可提供第二(即非香豆素)可交联结构部分。在某些实施方案中, Q 和 / 或 W' 可包含可以整体赋予聚合物以某些有利性能的官能团。例如,该官能团可有助于改善该聚合物的溶解性,或者更一般地讲改善该聚合物的加工性,和 / 或改善该聚合物的稳定性(例如通过提高疏水性)。

[0118] 在某些实施方案中,本教导可提供包括含侧基 L-W 的重复单元的乙烯基苯酚共聚物。因此,本发明聚合物可由下式表示:

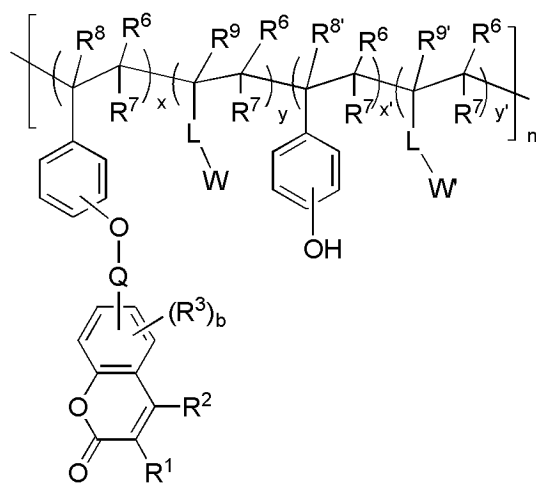
[0119]



[0120] 其中 x 、 x' 、 x'' 和 y 独立地为实数； $x+x'+x''+y=1$ ； $x>0$ ； $y>0$ ； $0\leq x'<1$ ； $0\leq x''<1$ ；以及 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^8' 、 R^8'' 、 R^9 、 Q 、 W 、 W'' 、 b 和 n 如本文所定义。在某些实施方案中， x 可大于约 0.25；且 $x+x'+x''$ 可以大于约 0.5。例如， x 可大于约 0.6； y 可大于约 0.2； $0\leq x'<0.10$ ；且 $0\leq x''<0.10$ 。

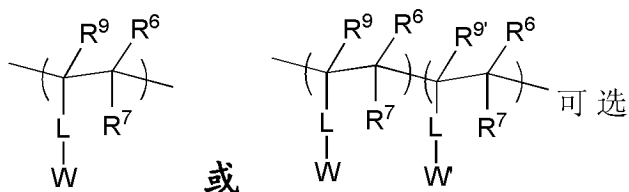
[0121] 在某些实施方案中，本教导可提供包括含侧基 $L-W$ 的重复单元和含侧基 $L-W'$ 的重复单元的乙烯基苯酚共聚物，其中 $L-W$ 和 $L-W'$ 不同。这些实施方案可由下式表示：

[0122]



[0123] 其中 x 、 x' 、 y 和 y' 独立地为实数； $x+x'+y+y'=1$ ； $x>0$ ； $y>0$ ； $y'>0$ ； $0\leq x'<1$ ；以及 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^8' 、 R^9 、 R^9' 、 Q 、 W 、 W' 、 b 和 n 如本文所定义。在某些实施方案中， x 可大于约 0.25；且 $x+x'$ 可大于约 0.5。例如， x 可大于约 0.6； y' 可大于约 0.2； $0\leq x'<0.10$ ；且 $0<y<0.10$ 。

[0124] 在某些实施方案中，重复单元



自 $-(CH_2-CH_2)-$ 、 $-(CHCH_3-CH_2)-$ 、 $-(CHCl-CH_2)-$ 、 $-(CHOH-CH_2)-$ 、 $-(CHC_6H_5-CH_2)-$ 、 $-(CHOC(O)CH_3-CH_2)-$ 、 $-(CCH_3C(O)OCH_3-CH_2)-$ 及其组合。在某些实施方案中，上述重复单元可为甲基丙烯酸甲酯。在某些实施方案中，上述重复单元可为乙酸乙烯酯-共聚-乙烯醇。在某些实

实施方案中, L-W' 可为 L-W 的衍生物, 其中 L 和 W 如本文所定义。例如, W 可为 OH, 且 W' 可为 OCH₃。

[0125] 在各种实施方案中, L 和 Q 在每次出现时可独立地为选自二价 C₁₋₂₀ 烷基、二价 C₂₋₂₀ 链烯基或二价 C₂₋₂₀ 炔基的连接基, 其中这些基团各自的 1-5 个亚甲基 (相邻或不相邻) 可任选被独立地选自 O、S(O)_k、C(O)、OSi(R⁴)₂、NR⁴、N(C(O)R⁴)、C(NR⁴) 和二价 C₆₋₁₄ 芳基的官能团代替, 并且所述 C₁₋₂₀ 烷基、C₂₋₂₀ 链烯基、C₂₋₂₀ 炔基和 C₆₋₁₄ 芳基各自可任选被 1-5 个基团 R⁵ 取代, 其中 k 为 0、1 或 2; 且 R⁴ 和 R⁵ 如本文所定义。

[0126] 在某些实施方案中, L 在每次出现时可独立地为共价键或下式的连接基:

[0127] $-L'-(L'')_p-L'''-$

[0128] 其中:

[0129] L' 连接于该聚合物的骨架并且可选自 -Y'-O-、-Y'-NR⁴-、-Y'-N(C(O)R⁴)-、-Y'-S-、-Y'-C(O)-、-Y'-C(O)O-、-Y'-OC(O)-、-Y'-NR⁴C(O)-、-Y'-C(O)NR⁴-、-Y'-Si(R⁴)₂- 和共价键;

[0130] L'' 在每次出现时可独立地选自 -Y''-、-(Y'')_m-O-Y''-、-Y''-NR⁴-Y''-、-Y''-C(NR⁴)-Y''-、-Y''-Si(R⁴)₂-Y''-、-O-Si(R⁴)₂-Y''- 和共价键;

[0131] L''' 连接于香豆素结构部分且可选自 -C(O)-、-C(O)O-、-O-C(O)-、-C(O)-Y'''-、-C(O)-Y'''-O-、-O-Y'''-C(O)-、-C(O)-NR⁴-、-NR⁴-C(O)-、-C(O)-Y'''-NR⁴-、-NR⁴-Y'''-C(O)-、-O-S(O)_k-、-O-Y'''-S(O)_k- 和共价键; 条件是 L'、L'' 和 L''' 至少一个不为共价键;

[0132] Y' 可选自二价 C₁₋₆ 烷基、二价 C₂₋₆ 链烯基、二价 C₂₋₆ 炔基、二价 C₆₋₁₄ 芳基和共价键, 其中所述 C₁₋₆ 烷基、C₂₋₆ 链烯基、C₂₋₆ 炔基和 C₆₋₁₄ 芳基各自可任选被 1-5 个基团 R⁵ 取代;

[0133] Y'' 在每次出现时可选自 C₁₋₆ 烷基、二价 C₂₋₆ 链烯基和二价 C₆₋₁₄ 芳基, 其中所述 C₁₋₆ 烷基、C₂₋₆ 链烯基和 C₆₋₁₄ 芳基各自可任选被 1-5 个基团 R⁵ 取代;

[0134] Y''' 可选自二价 C₁₋₆ 烷基、二价 C₂₋₆ 链烯基和二价 C₆₋₁₄ 芳基, 其中所述 C₁₋₆ 烷基、C₂₋₆ 链烯基和 C₆₋₁₄ 芳基各自可任选被 1-5 个基团 R⁵ 取代;

[0135] k 为 0、1 或 2;

[0136] m 为 1、2、3、4、5 或 6;

[0137] p 为 0、1、2、3、4、5、6、7、8、9 或 10; 以及

[0138] R⁴ 和 R⁵ 如本文所定义。

[0139] 在某些实施方案中, L 可为式 $-L'-(L'')_p-L'''-$ 的连接基, 其中 L' 可选自 -Y'-O-、-Y'-C(O)-、-Y'-OC(O)-、-Y'-C(O)O- 和共价键; L'' 在每次出现时可独立地选自 -Y''-、-(Y'')_m-O- 和共价键; L''' 可选自 -C(O)-、-C(O)O-、-C(O)-Y'''-O-、-C(O)-Y'''-NR⁴- 和共价键, 条件是 L'、L'' 和 L''' 中至少一个不为共价键; 其中 R⁴、Y'、Y''、Y''' 和 m 如本文所定义。在特定实施方案中, L 在每次出现时可独立地选自 $-(CH_2CH_2O)_{p'}$ -、-O-、-O-(CH₂CH₂O)_{p'}-、-O-C(O)-、-O-C(O)(CH₂CH₂O)_{p'}-、-C(O)-O-、-C(O)-O-(CH₂CH₂O)_{p'}-、-C₆H₄-O-(CH₂CH₂O)_{p'}-、-C₆H₄-O-、-C₆H₄-O-C(O)-、-C₆H₄-O-C(O)(CH₂CH₂O)_{p'}-、-C(O)-O-CF₂CF₂-O-、-(CH₂CH₂O)_{p'}-C(O)-CH₂-O-、-C(O)-CH₂-O-、-O-C(O)-CH₂-O-、-O-(CH₂CH₂O)_{p'}-C(O)-CH₂-O-、-O-C(O)(CH₂CH₂O)_{p'}-C(O)-CH₂-O-、-C(O)-O-(CH₂CH₂O)_{p'}-C(O)-CH₂-O-、-C₆H₄-O-(CH₂CH₂O)_{p'}-C(O)-CH₂-O-、-C₆H₄-O-C(O)-CH₂-O-、-C₆H₄-O-C(O)(CH₂CH₂O)_{p'}-C(O)-CH₂-O-、-C(O)-O-CF₂CF₂-O-C(O)-CH₂-O-、-[CH₂CH₂Si(CH₃)₂]

p' 、 $-$ 、 $-[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2]_{p'}$ 、 $-$ 、 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_{p'}$ 、 $-$ 和共价键；其中 p' 为 1、2、3 或 4。例如，L 在每次出现时可独立地选自 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{O}-$ 、 $-\text{OC}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{O}-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{O}-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{O}-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{O}-$ 和 $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{O}-$ 。

[0140] 在某些实施方案中，Q 在每次出现时可独立地为共价键或下式的连接基：

[0141] $-(\text{L}'')_p-\text{L}'''-$

[0142] 其中

[0143] L'' 在每次出现时可独立地选自 $-\text{Y}''$ 、 $-(\text{Y}'')_m-\text{O}-\text{Y}''$ 、 $-\text{Y}''-\text{NR}^4-\text{Y}''$ 、 $-\text{Y}''-\text{C}(\text{NR}^4)-\text{Y}''$ 、 $-\text{Y}''-\text{Si}(\text{R}^4)_2-\text{Y}''$ 、 $-\text{O}-\text{Si}(\text{R}^4)_2-\text{Y}''$ 和共价键；

[0144] L''' 为连接于香豆素结构部分且可选自 $-\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-\text{Y}'''$ 、 $-\text{C}(\text{O})-\text{Y}'''-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{Y}'''-\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-\text{NR}^4-$ 、 $-\text{NR}^4-\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-\text{Y}'''-\text{NR}^4-$ 、 $-\text{NR}^4-\text{Y}'''-\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{O}-\text{S}(\text{O})_k-$ 、 $-\text{O}-\text{Y}'''-\text{S}(\text{O})_k-$ 和共价键；条件是 L'' 和 L''' 中至少一个不为共价键；

[0145] Y'' 在每次出现时选自二价 C_{1-6} 烷基、二价 C_{2-6} 链烯基和二价 C_{6-14} 芳基，

[0146] 其中 C_{1-6} 烷基、 C_{2-6} 链烯基和 C_{6-14} 芳基各自任选被 1-5 个基团 R^5 取代； Y''' 选自二价 C_{1-6} 烷基、二价 C_{2-6} 链烯基和二价 C_{6-14} 芳基，其中 C_{1-6} 烷基、

[0147] C_{2-6} 链烯基和 C_{6-14} 芳基各自任选被 1-5 个基团 R^5 取代；

[0148] k 为 0、1 或 2；

[0149] m 为 1、2、3、4、5 或 6；

[0150] p 为 0、1、2、3、4、5、6、7、8、9 或 10；以及

[0151] R^4 和 R^5 如本文所定义。

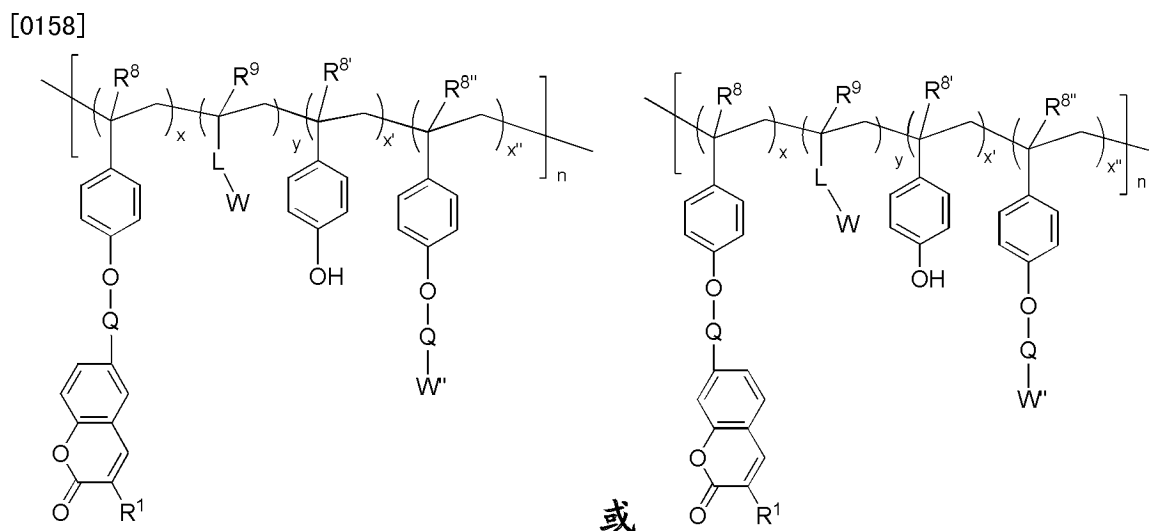
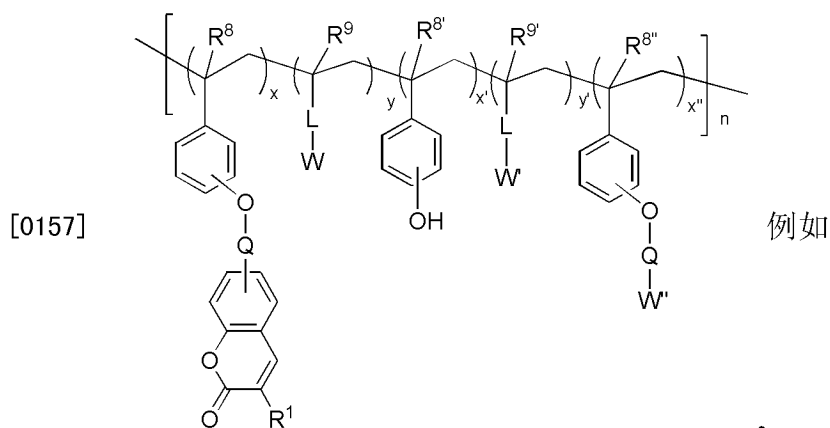
[0152] 在某些实施方案中，Q 在每次出现时可独立地选自 $-\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-\text{Y}'''$ 、 $-\text{C}(\text{O})-\text{Y}'''-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-\text{Y}'''-\text{NH}-$ 和共价键；其中 Y''' 可选自二价 C_{1-6} 烷基、二价 C_{1-6} 链烯基和二价苯基。

[0153] 在某些实施方案中， W 、 W' 和 W'' 可独立地选自 H 、 C_{1-10} 烷基、 C_{2-10} 链烯基、 C_{1-10} 卤代烷基、苯基和 5-14 员杂芳基，其中所述 C_{1-10} 烷基、 C_{2-10} 链烯基、 C_{1-10} 卤代烷基、苯基和 5-14 员杂芳基各自可任选被 1-5 个独立地选自卤素、 $-\text{CN}$ 、氧代基团、 C_{1-6} 烷基、 C_{1-6} 卤代烷基、 C_{1-6} 烷氧基、 $-\text{C}(\text{O})-\text{C}_{1-6}$ 烷基、 $-\text{C}(\text{O})-\text{C}_{1-6}$ 卤代烷基和 $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{C}_{1-6}$ 烷基的取代基取代。

[0154] 在各种实施方案中， R^1 可选自 H 、 F 、 $-\text{CN}$ 和 CF_3 。在某些实施方案中， R^2 可为 H 。在某些实施方案中， b 可为 0 或 1，并且 R^3 可选自卤素、 OH 、 $-\text{CN}$ 、 C_{1-6} 烷基、 C_{1-6} 卤代烷基和 C_{1-6} 烷氧基。在特定实施方案中，至少 R^1 或 R^3 可为选自 F 、 $-\text{CN}$ 和 CF_3 的吸电子基团。通过用特定吸电子基团或给电子基团在香豆素结构部分上取代，可与具有未取代的香豆素结构部分的类似聚合物相比使该聚合物的吸收范围偏移。

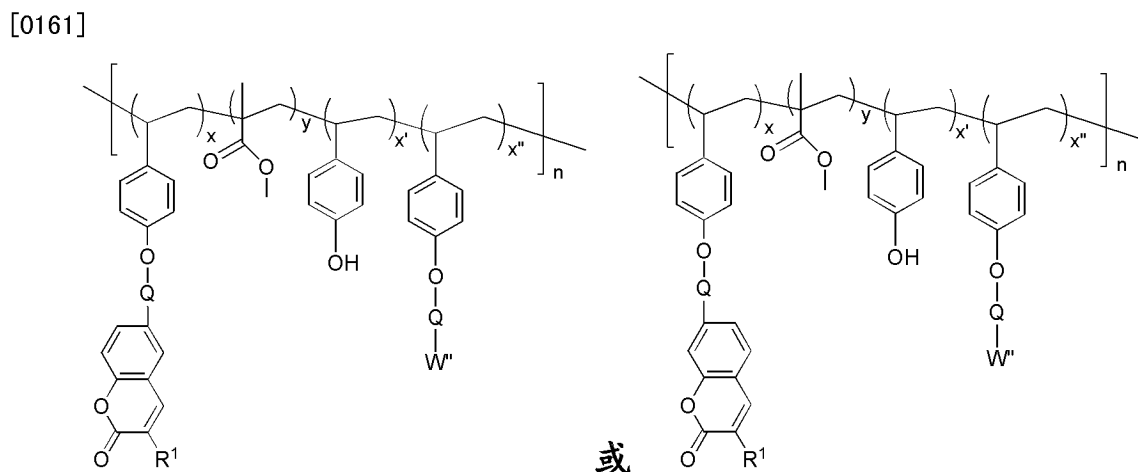
[0155] 在各种实施方案中， R^6 和 R^7 在每次出现时可独立地选自 H 、卤素、 C_{1-6} 烷基和 C_{1-6} 卤代烷基。在各种实施方案中， R^8 、 $\text{R}^{8'}$ 、 $\text{R}^{8''}$ 、 R^9 和 $\text{R}^{9'}$ 可独立地选自 H 、卤素、 C_{1-6} 烷基和 C_{1-6} 卤代烷基。

[0156] 因此，在某些实施方案中，本发明聚合物可由下式表示：



[0159] 其中 L、Q、W、W'、W''、R¹、R⁸、R^{8'}、R^{8''}、R⁹、R^{9'}、n、x、x'、x''、y 和 y' 如本文所定义。在某些实施方案中，x 可大于约 0.25；且 x+x'+x'' 可大于约 0.5。例如，x 可大于约 0.6；y 可大于约 0.2；0 ≤ x' < 0.10；并且 0 ≤ x'' < 0.10。

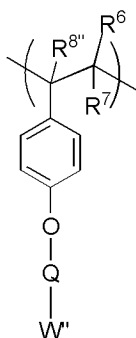
[0160] 在某些实施方案中，本发明聚合物可具有下式：



[0162] 其中 Q、W''、R¹、n、x、x'、x'' 和 y 如本文所定义。在某些实施方案中，x 可大于约 0.25；且 x+x'+x'' 可大于约 0.5。例如，x 可大于约 0.5；y 可大于约 0.25；0 ≤ x' < 0.10；且 0 ≤ x'' < 0.10。

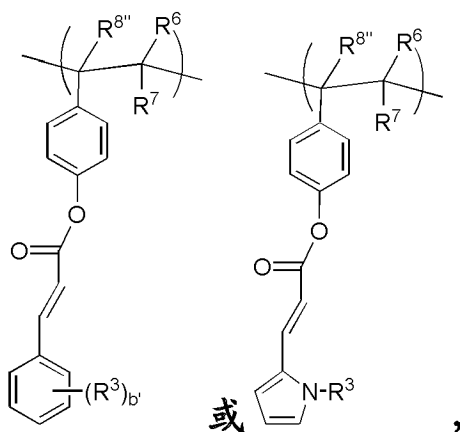
[0163] 在某些实施方案中，在如下重复单元（或单体 C）中的 Q 和 W''：

[0164]



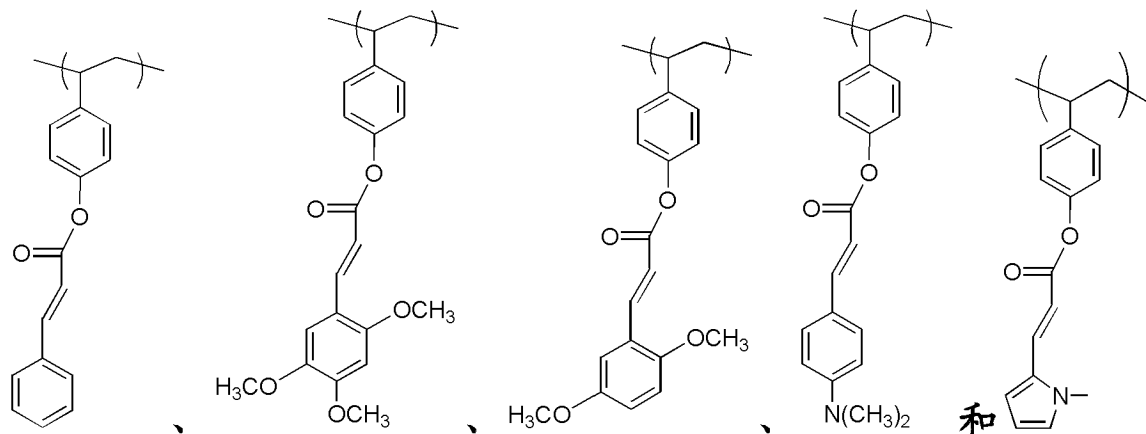
[0165] 可分别为 $-C(O)-C_{2-6}$ 链烯基连接基和任选取代的苯基或 5-14 员杂芳基。例如,上述重复单元(单体 C)可具有下式:

[0166]



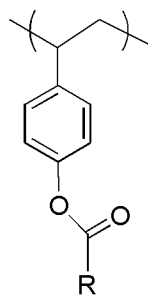
[0167] 其中 b' 为 0、1、2、3 或 4;且 R^3 、 R^6 、 R^7 和 $R^{8''}$ 如本文所定义。在特定实施方案中,单体 C 可选自:

[0168]



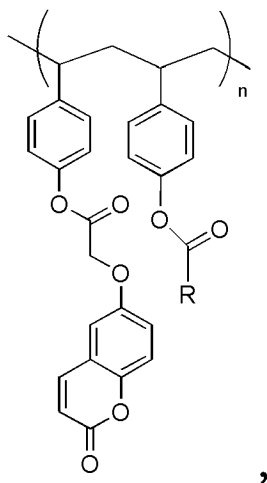
[0169] 在其他实施方案中, Q 和 W'' 可为 $-C(O)-C_{1-20}$ 烷基(例如 $-C(O)-CH_3$),从而提供具有下式的单体 C:

[0170]



[0171] 其中 R 为 C_{1-20} 烷基。这些单体中的一种或多种可与本文所述含香豆素的重复单元共聚。示例性聚合物可为：

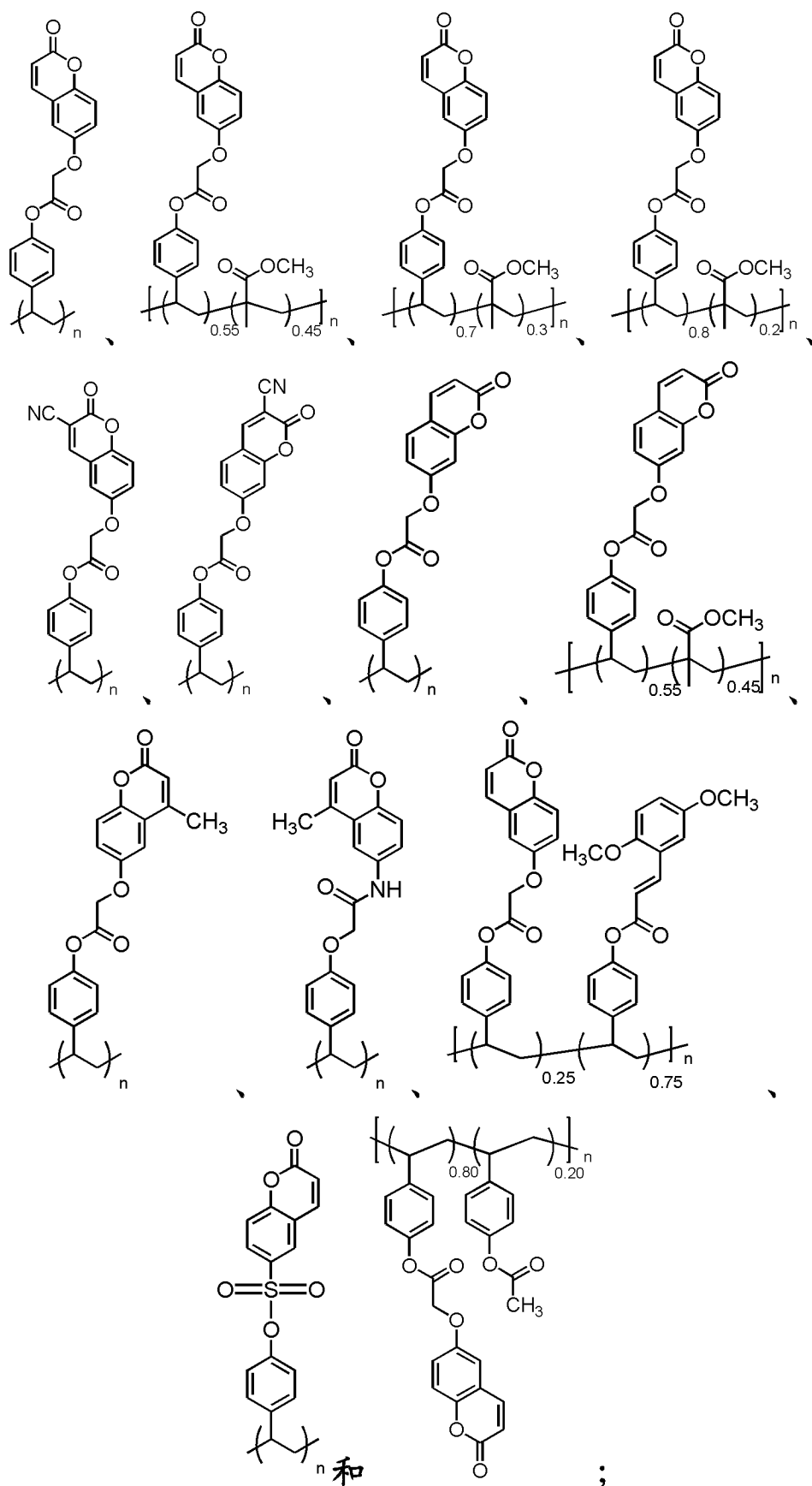
[0172]



[0173] 其中 R 为 C_{1-20} 烷基（例如 CH_3 ），且 n 如本文所定义。

[0174] 本发明聚合物的额外示例性实施方案包括：

[0175]

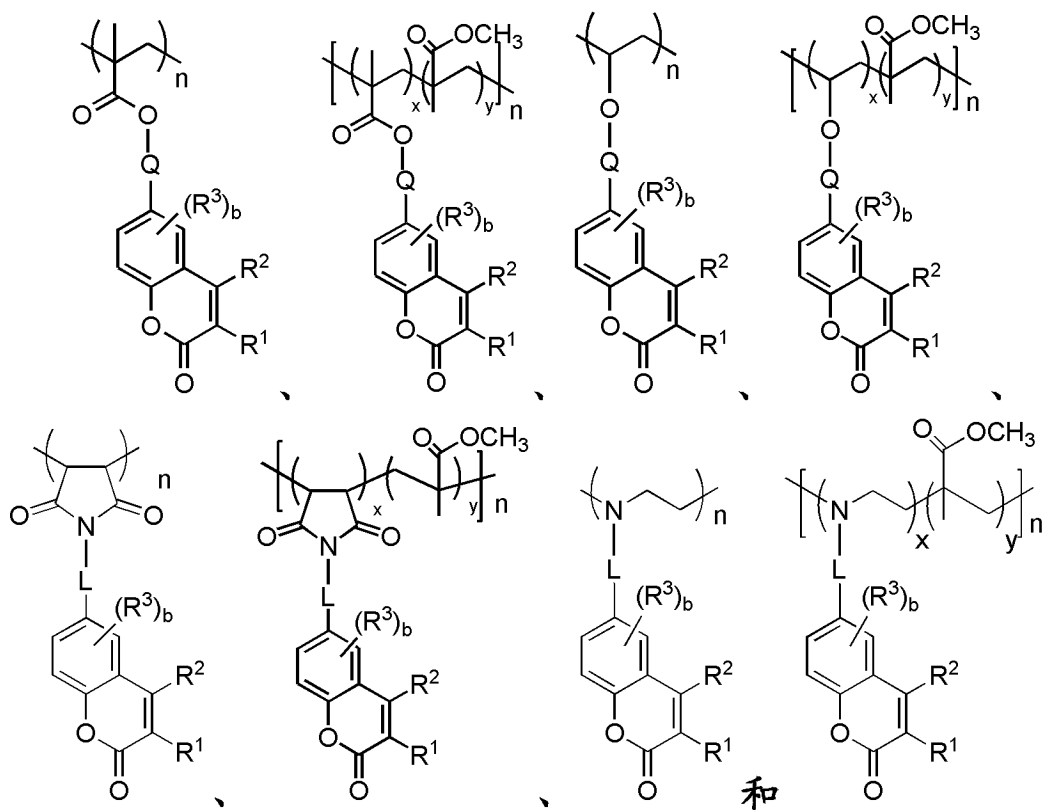


[0176] 其中 n 如本文所定义。

[0177] 本教导还涉及含香豆素的聚合物,其中香豆素结构部分可连接于侧基而不是酚基上。在某些实施方案中,香豆素结构部分可经由特定碳原子连接于该侧基上。例如,香豆

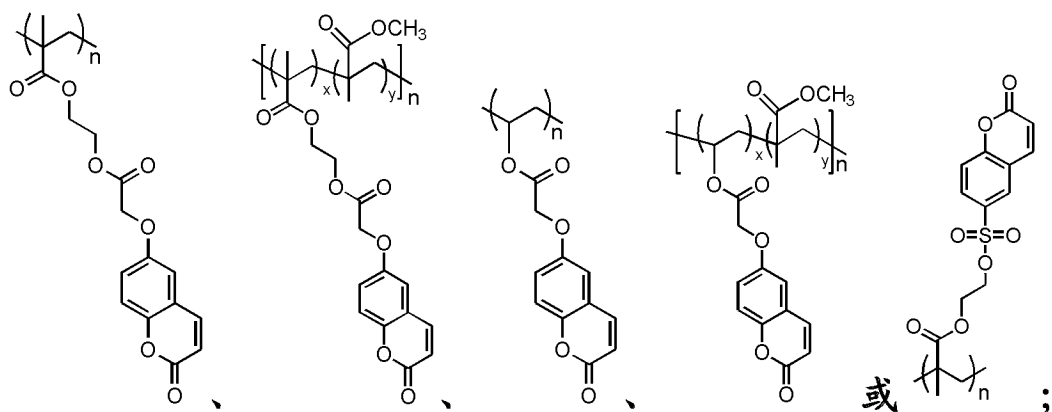
素结构部分可经由其 C6 位共价连接于该聚合物的其余部分,即香豆素结构部分可为香豆素-6-基。这些实施方案的实例包括:

[0178]



[0179] 其中 L、Q、 R^1 、 R^2 、 R^3 、b、n、x 和 y 如本文所定义。在特定实施方案中,本发明聚合物可具有下式:

[0180]



[0181] 其中 n、x 和 y 如本文所定义。

[0182] 对于上述各种聚合物, n 可为 3-10,000 的整数。在某些实施方案中, n 可为 10-10,000, 20-10,000, 50-10,000 或 100-10,000。例如, n 可为 10-5,000, 10-1,000, 10-500, 10-400, 10-300 或 10-200。在某些实施方案中, n 可为 8-1,000。在各种实施方案中,本发明聚合物可具有约 1,000Da 至约 5,000,000Da, 例如约 2,000Da 至约 1,000,000Da 或约 5,000Da 至约 500,000Da 的分子量 (M_w)。

[0183] 本文所公开的聚合物可在常规有机溶剂中具有令人满意的溶解度,以提供光敏聚合物配制剂。常规有机溶剂的实例包括但不限于石油醚;芳族烃类如苯、氯苯、二氯苯、1,2,

3,4- 四氢萘、环己基苯、甲苯、茴香醚、二甲苯和苯；酮类如丙酮、2- 丁酮、环戊酮和环己酮；醚类如四氢呋喃、乙醚、二(2- 甲氧基乙基) 醚和二噁烷；醇类如乙醇、丙醇和异丙醇；脂族烃类如己烷和环己烷；酯类如乙酸乙酯和乙酸丁酯；卤代脂族烃类如二氯甲烷、氯仿和氯化乙烯；以及其他非质子溶剂如二甲基甲酰胺、二甲亚砜和 N- 甲基吡咯烷酮。如本文所用，当至少 1mg 化合物可以溶于 1ml 溶剂中时可认为该化合物可溶于该溶剂中。

[0184] 本教导聚合物的配制剂可用于各种溶液相方法中，包括但不限于旋涂、印刷、液滴流延、浸涂、喷涂和刮涂。旋涂包括将过量涂敷溶液施加于基材上，然后高速旋转该基材以通过离心力铺展流体。通过该技术制备的所得介电薄膜的厚度取决于旋涂速率、该溶液的浓度以及所用溶剂。印刷例如可使用照相凹版轮转印刷机、柔性版印刷机、凹版移印、丝网印刷或喷墨印刷机进行。这些印刷方法所加工的介电薄膜的厚度可取决于该溶液的浓度、溶剂的选择和印刷重复次数。环境条件如温度、压力和湿度也可能影响该薄膜的所得厚度。取决于所用的具体印刷技术，印刷质量可通过包括但不限于配制剂的流变学性能如张力能和粘度的不同参数影响。

[0185] 本发明聚合物尤其可用于制备在电子器件中，优选在薄膜晶体管器件中，最优选在基于有机半导体材料的薄膜晶体管器件中的介电层。

[0186] 本文所公开的聚合物配制剂的优点之一是其在沉积于基材上之后的交联能力，例如光交联能力。交联性官能团允许形成致密交联的聚合物基体。交联的聚合物基体足够牢固而耐受在器件制造工艺中常见的各种条件，所述工艺例如包括图案化和随后的溶液相方法，以形成 / 沉积覆盖层（例如底栅 OTFT 结构中的半导体层或顶栅 OTFT 结构的栅极层）。不希望受任何特定理论束缚，据信交联化学可包括提供稳定的环丁烷结构部分的 2+2 光刺激环加成。该交联化学还可包括自由基加成而得到 C-C 和 C-O 键。本教导的聚合物可通过暴露于紫外光，例如波长为约 250–500nm（例如约 300nm 至约 450nm）的紫外光而固化，例如光交联。更短波长的光可通过例如滤光器如耐热玻璃（截止值约 300nm）过滤。交联还可通过其他类型的辐射而实现，例如使用带电粒子的离子束和具有放射源的电子束。在形成交联基体之后，本教导的介电材料可进行其他图案化和工艺步骤，由此可在介电材料顶部形成额外的层，包括额外的介电层、半导体层和 / 或导电层。

[0187] 包含一种或多种本教导的聚合物的组合物（配制剂）可用于制备介电材料，该材料可显示出宽范围的有利性能和特征，包括但不限于低漏电流密度、高击穿电压、低滞后、调谐的电容值、均匀的薄膜厚度、可溶液加工性、在低温和 / 或大气压力下的可成型性、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。

[0188] 本教导的聚合物可具有相对高的玻璃化转变温度 (T_g)。例如，本发明聚合物可具有约 100°C 至约 200°C 的 T_g 。这可能是有利的，因为许多电子器件的制造工艺可能包括在 100°C 或更高温度下的退火步骤，并且 T_g 小于约 100°C 的聚合物可能不能用于那些方法。本发明聚合物还可具有约 1.1 至约 5.0 的介电常数，其中介电常数可使用本领域已知的任何程序测定，所述程序包括标准测试方法 ASTM D150 中所述的程序。不希望受任何特定理论束缚，据信与 PMMA 共聚可使本发明聚合物的某些特定实施方案，例如具有含香豆素的乙烯基苯酚衍生物重复单元的那些具有更高介电常数。

[0189] 漏电流密度通常定义为其幅度为单位横截面积的漏电流的矢量。如本文所用，“漏电流”指流过其中不应流过电流的半导体结构或器件区域的非受控（“派生”）电流，例如

流过金属氧化物半导体 (MOS) 结构中的栅氧化层的电流。如本领域熟练技术人员所已知, 介电材料的漏电流密度可通过用该介电材料制造标准金属-绝缘体-半导体 (MIS) 和 / 或金属-绝缘体-金属 (MIM) 电容器结构, 然后测量漏电流并将测量的电流除以金属电极的面积而确定。

[0190] 本教导的聚合物及其交联产物可具有非常低的漏电流密度, 其由标准 MIS 和 MIM 电容器结构测量。例如, 本教导的聚合物及其交联产物可具有的漏电流密度在 $E = 2\text{MV/cm}$ 下小于或等于约 $4 \times 10^{-8}\text{A/cm}^2$, 在 $E = 2\text{MV/cm}$ 下小于或等于约 $2 \times 10^{-8}\text{A/cm}^2$, 在 $E = 2\text{MV/cm}$ 下小于或等于约 $1 \times 10^{-8}\text{A/cm}^2$, 在 $E = 2\text{MV/cm}$ 下小于或等于约 $8 \times 10^{-9}\text{A/cm}^2$, 在 $E = 2\text{MV/cm}$ 下小于或等于约 $7 \times 10^{-9}\text{A/cm}^2$, 在 $E = 2\text{MV/cm}$ 下小于或等于约 $6 \times 10^{-9}\text{A/cm}^2$, 在 $E = 2\text{MV/cm}$ 下小于或等于约 $4 \times 10^{-9}\text{A/cm}^2$, 在 $E = 2\text{MV/cm}$ 下小于或等于约 $2 \times 10^{-9}\text{A/cm}^2$, 或在 $E = 2\text{MV/cm}$ 下小于或等于约 $1 \times 10^{-9}\text{A/cm}^2$ 。本教导的聚合物还在更高电压下显示出低漏电流密度, 例如漏电流密度在 $E = 4\text{MV/cm}$ 下小于或等于约 $1 \times 10^{-6}\text{A/cm}^2$, 在 $E = 4\text{MV/cm}$ 下小于或等于约 $5 \times 10^{-7}\text{A/cm}^2$, 在 $E = 4\text{MV/cm}$ 下小于或等于约 $3 \times 10^{-7}\text{A/cm}^2$, 在 $E = 4\text{MV/cm}$ 下小于或等于约 $1 \times 10^{-7}\text{A/cm}^2$, 在 $E = 4\text{MV/cm}$ 下小于或等于约 $5 \times 10^{-8}\text{A/cm}^2$, 或在 $E = 4\text{MV/cm}$ 下小于或等于约 $1 \times 10^{-8}\text{A/cm}^2$ 。

[0191] 由本教导的聚合物制备的介电材料还可耐受非常高的击穿电压 (即在电介质击穿并开始导电之前施加在电介质上的最大电压差)。例如, 本教导的介电材料可耐受 4MV/cm 或更高的击穿电压, 6MV/cm 或更高的击穿电压或 7MV/cm 或更高的击穿电压。

[0192] 本教导进一步提供了包括本教导的介电材料和基材组件和 / 或半导体组件的制造品, 例如复合体。该基材组件可选自但不限于掺杂的硅、氧化铟锡 (ITO)、ITO 涂敷的玻璃、ITO 涂敷的聚酰亚胺或其他塑料, 单独或涂敷在聚合物或其他基材上的铝或其他金属, 掺杂的聚噻吩等。该复合体可包括半导体组件。半导体组件可选自但不限于各种各种稠合杂环、芳族烃、聚噻吩、稠合的 (杂) 芳族 (例如茚酮亚胺和萘酮亚胺), 以及已知或发现可用于本领域中的其他该类有机半导体化合物或材料, 不论是 p 型还是 n 型。例如, 半导体组件可由一种或多种如美国专利号 6, 585, 914、6, 608, 323 和 6, 991, 749; 以及美国专利公开号 2005/0176970、2006/0186401、2007/0282094、2008/0021220、2008/0167435、2008/0177073、2008/0185555、2008/0185577 和 2008/0249309 中所述的化合物和 / 或聚合物制备。半导体组件还可包括无机半导体材料如硅、锗、砷化镓、金属氧化物等。

[0193] 该复合体可包括一个或多个位于半导体层和介电层之间的中间层。该类中间层可为电绝缘性的且可由各种介电聚合物制备。在某些实施方案中, 所述一个或多个中间层可由聚合物如氟聚合物 (例如 **Cytop®**, Asahi Glass Co., Wilmington, DE; 和 **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、polycyanopulluane、聚 (乙烯基苯酚)、聚 (乙烯基环己烷)、基于苯并环丁烯的聚合物、聚甲基丙烯酸甲酯、聚 (苯乙烯-共聚-丁二烯)、聚乙烯基吡啶、聚偏二氟乙烯、聚丙烯腈、聚 (4-乙烯基吡啶)、聚 (2-乙基-2-噁唑啉)、聚 (一氯三氟乙烯)、聚乙烯基吡咯烷酮和聚 (五氟苯乙烯) 制备。

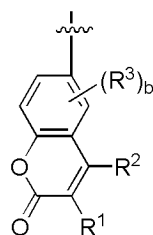
[0194] 该复合体可包括一个或多个电触点。该类电触点可由金属 (例如金) 或任何其他有机或无机导电材料制成且可用作源极、漏极或栅极触点。一种或多种本文所述复合体可包括在各种有机电子器件、光学器件和光电子器件如有机薄膜晶体管 (OTFT), 具体为有机

场效应晶体管 (OFET), 以及传感器、电容器、单极电路、互补电路 (例如反相电路) 等中。本发明聚合物和聚合物材料还可用于制备制造品如有机发光二极管、光伏器件或太阳能电池中的辅助组件。将本教导的聚合物用于该类器件在本领域技术人员知识范围内。

[0195] 本教导的另一方面涉及制备介电材料的方法。该方法可包括通过将一种或多种本文所述聚合物溶于溶剂中而制备聚合物组合物 (配制剂), 并将该配制剂印刷到基材上形成介电层。该方法可包括将该介电层暴露于辐照源 (例如紫外光) 以引发交联, 由此形成交联的介电材料。该方法还可包括将额外的介电层印刷到交联的介电层上以形成多层介电材料。

[0196] 本教导的一个方面涉及包括含本文所述介电材料的介电层、半导体层、栅电极、源电极和漏电极的薄膜晶体管器件。该介电层通常设置在半导体层和栅电极之间。该介电层可与半导体层直接耦合或经由任选存在的居中层如保护性中间层耦合。取决于器件几何形状, 源电极和漏电极可设置在半导体层之上 (顶接触), 或者可将半导体层设置在源电极和漏电极之上 (底接触)。该介电层可包括聚合物薄膜 (例如光交联的聚合物薄膜), 其中该聚合物薄膜可包括具有如下重复单元的聚合物, 该重复单元具有包括可光交联侧基在内的侧基, 更具体为下式的香豆素 -6- 基:

[0197]



[0198] 其中 R^1 、 R^2 、 R^3 和 b 如本文所定义。

[0199] 本教导的另一方面涉及制造包括本教导的介电材料的有机场效应晶体管的方法。本教导的介电材料可用于制造各种类型的有机场效应晶体管, 包括但不限于顶栅顶接触结构、顶栅底接触结构、底栅顶接触结构和底栅底接触结构。图 14 示出了 4 种常见类型的 OFET 结构: (a) 底栅顶接触结构 (14a)、(b) 底栅底接触结构 (14b)、(c) 顶栅底接触结构 (14c) 和 (d) 顶栅顶接触结构 (14d)。如图 14 所示, OFET 可包括介电层 (8、8'、8'' 和 8''')、半导体/沟道层 (6、6'、6'' 和 6''')、栅极触点 (10、10'、10'' 和 10''')、基材 (12、12'、12'' 和 12''') 以及源电极 (2、2'、2'' 和 2''') 和漏电极触点 (4、4'、4'' 和 4''')。

[0200] 在某些实施方案中, 该方法可包括制备包括一种或多种本文所述聚合物的聚合物配制剂, 将该配制剂印刷到基材 (栅极) 上形成介电层, 在介电材料之上形成半导体层并在半导体层上形成第一电触点和第二电触点 (源电极和漏电极), 从而制造出顶接触底栅有机场效应晶体管。该方法可包括将该介电层暴露于辐射以引发交联而形成交联的介电材料。

[0201] 在某些实施方案中, 该方法可包括制备包括一种或多种本文所述聚合物的溶液, 将该溶液印刷到基材 (栅极) 上形成介电层, 在介电材料之上形成第一电触点和第二电触点 (源电极和漏电极) 并在第一和第二电触点以及介电材料之上形成半导体层 (即覆盖电触点和电触点之间的介电材料区域), 从而制造出底接触底栅有机场效应晶体管。该方法可包括将该介电层暴露于辐射以引发交联而形成交联的介电材料。

[0202] 在某些实施方案中,该方法可包括在基材上形成第一电触点和第二电触点(源电极和漏电极),在基材以及第一和第二电触点之上形成半导体层(以覆盖电触点和电触点之间的介电材料区域),制备包含一种或多种本文所述聚合物的聚合物配制剂,将该配制剂印刷在半导体层之上以形成介电层,在介电材料上形成第三电触点(栅极),其中该第三电触点位于第一和第二电触点之间的区域之上,从而制造出底接触顶栅有机场效应晶体管。在某些实施方案中,该方法包括将该介电层暴露于辐射以引发交联而形成交联的介电材料。在某些实施方案中,该方法可包括在沉积介电聚合物配制剂之前在半导体层之上形成中间层。

[0203] 在某些实施方案中,该方法可包括在基材上形成半导体层,在半导体层之上形成第一电触点和第二电触点(源电极和漏电极),制备包含一种或多种本文所述聚合物的聚合物配制剂,在第一和第二电触点以及第一和第二电触点之间的半导体层区域之上印刷该配制剂以形成介电层,并在介电材料之上形成第三电触点(栅极),其中第三电触点位于第一和第二电触点之间的区域之上,从而制造出顶接触顶栅有机场效应晶体管。在某些实施方案中,该方法可包括将该介电层暴露于辐射以引发交联而形成交联的介电材料。在某些实施方案中,该方法可包括在沉积介电聚合物配制剂之前在半导体层之上形成中间层。

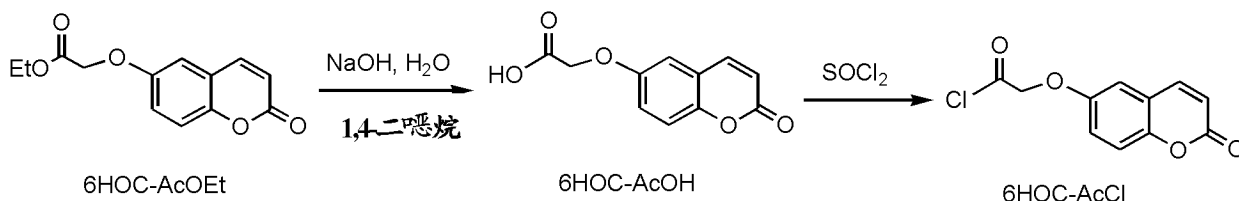
[0204] 半导体层和各电触点可通过本领域技术人员已知的各种沉积方法形成。例如,半导体层和中间层可通过诸如但不限于物理气相沉积、不同类型的印刷技术(例如柔性印刷、平版印刷、照相凹版印刷、喷墨印刷、凹版移印等)、液滴流延、浸涂、刮涂、辊涂和旋涂的方法形成。电触点可通过诸如但不限于热蒸发和射频或电子束溅射的方法以及包括但不限于上文刚刚描述的那些(例如柔性印刷,平版印刷,照相凹版印刷、喷墨印刷、凹版移印、丝网印刷、液滴流延、浸涂、刮涂、辊涂和旋涂)的各种沉积方法形成。

[0205] 在下列实施例中,制备本教导的聚合物和介电材料并通过 NMR、UV-Vis 光谱法、差示扫描量热法(DSC)、AFM 以及金属-绝缘体-半导体(MIS)器件泄露和阻抗光谱测量表征,以尤其显示其介电性能及其与各种 p 型和 n 型有机半导体的相容性。还制造并表征了有机电子器件,例如基于这些介电薄膜的有机薄膜晶体管(OTFT),具体为有机场效应晶体管(OFET),其数据提供如下。

[0206] 提供下列实施例以进一步说明本教导并促进对本教导的理解,但不以任何方式用来限制本发明。

[0207] 实施例 1:制备 6HOC-AcCl

[0208]



[0209] 向 25g (0.15mol) 6-羟基香豆素和 30.7g (0.22mol) K_2CO_3 在 550mL 丙酮中的悬浮液中加入 20.5mL (30.9g, 0.19mol) 溴乙酸乙酯。将该混合物回流 16 小时,然后趁热过滤。真空浓缩滤液并将所得固体由 100mL 乙醇重结晶,从而以黄色棱柱体得到 34.8g (91% 产率) 的 6HOC-AcOEt。熔点 113-114°C; ^1H NMR (500MHz, CDCl_3): δ 7.65(d, 1H, $J = 8.5$), 7.29(d, 1H, $J = 9.5$), 7.17(d, 1H, $J = 8.7$), 6.95(s, 1H), 6.45(d, 1H, $J = 9.8$), 4.67(s, 2H), 4.30(q,

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

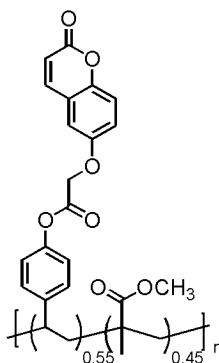
[0210] 将 97g(0.39mol) 6HOC-AcOEt、62g(1.5mol) NaOH、1L 1,4-二噁烷和 1.5L 水的混合物在环境温度下搅拌 22 小时。在快速搅拌下将该溶液一次性地用 150mL 浓盐酸水溶液处理。将所得悬浮液冷却到室温并过滤。将滤饼用水 ($5 \times 100\text{mL}$) 洗涤, 然后在 100°C 下真空干燥, 以黄褐色粉末得到 81.8g(95% 产率) 6HOC-AcOH。

[0211] 熔点 $258-261^\circ\text{C}$; ^1H NMR(500MHz, DMSO- d_6): δ 13.05(br s, 1H), 8.01(d, 1H, $J = 9.6$), 7.35(d, 1H, $J = 8.9$), 7.27(d, 1H, $J = 3.9$), 7.21(dd, 1H, $J = 8.6, 2.9$), 6.49(d, 1H, $J = 8.9$), 4.74(s, 2H)。

[0212] 将 81.8g(0.37mol) 6HOC-AcOH 和 400mL(5.5mol) SOCl_2 的混合物回流 6 小时, 然后趁热滤过加热的玻璃料。将滤液在水浴中冷却, 然后置于冷藏室 (0 至 -5°C) 下保持 1 小时。过滤该悬浮液并将滤饼用 25mL THF 洗涤。在空气中干燥该固体, 以粉色针状物得到 75g(85% 产率) 6HOC-AcCl。熔点 $160-163^\circ\text{C}$; ^1H NMR(500MHz, DMSO- d_6): δ 8.02(d, 1H, $J = 9.6$), 7.35(d, 1H, $J = 9.7$), 7.27(s, 1H), 7.22(dd, 1H, $J = 8.8, 3.0$), 6.49(d, 1H, $J = 9.8$), 4.74(s, 2H)。

[0213] 实施例 2: 制备 PVP_{0.55}-共聚-PMMA_{0.45}-6HOC-Ac

[0214]

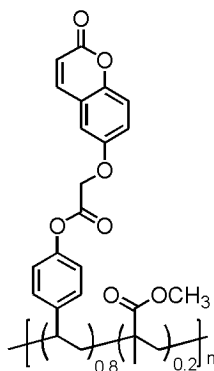


[0215] 向 3.1g PVP-共聚-PMMA(MW 10k, 基于由质子 NMR 的计算, 乙烯基苯酚结构部分摩尔比为 55%) 和 10mg 4-二甲氨基吡啶在 20mL 吡啶中的溶液中加入 6.0g(25mmol) 6HOC-AcCl 在 60mL 热 1,4-二噁烷中的溶液。将所得混合物在环境温度下搅拌 3 小时, 然后用 150mL 甲醇处理。滗出浑浊的上层清液并将剩下的残余物由 20mL 氯仿/50mL 甲醇沉淀 3 次, 每次滗出上层清液。将剩下的残余物溶于 30mL 氯仿中并直接过滤到 100mL 冷却到 -78°C 的甲醇中。滤出沉淀并真空干燥, 以白色粉末得到 6.3g PVP_{0.55}-共聚-PMMA_{0.45}-6HOC-Ac。

[0216] ^1H NMR(500MHz, CDCl_3): δ 7.67(br s, 1H), 7.35-6.65(m, 7H), 6.45(brs, 1H), 4.9(m, 2H), 3.5-0.5(br)。

[0217] 实施例 3: 制备 PVP_{0.80}-共聚-PMMA_{0.20}-6HOC-Ac

[0218]

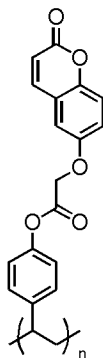


[0219] 向 3.0g PVP_{0.80}-共聚-PMMA_{0.20}(MW 70k) 和 10mg 4-二甲氨基吡啶在 15mL 吡啶中的溶液中加入 7.5g(31mmol) 6HOC-AcCl 在 75mL 热 1,4-二噁烷中的溶液。将所得混合物在环境温度下搅拌 3 小时,然后用 100mL 甲醇处理。滗出上层清液,将剩下的残余物用 30mL 氯仿处理并搅拌 15 分钟。将该混合物用 100mL 甲醇处理并滗出上层清液。剩下的残余物由 20mL 环戊酮 /60mL 甲醇沉淀 3 次,每次滗出上层清液(痕量甲醇用旋转蒸发器除去以有助于在环戊酮中溶解)。将剩下的残余物溶于 60mL 环戊酮中并在快速搅拌下直接过滤到 300mL 乙醚中。滤出沉淀并用 3×50mL 乙醚洗涤。真空干燥滤饼,以白色粉末得到 5.4g PVP_{0.80}-共聚-PMMA_{0.20}-6HOC-Ac。

[0220] ¹H NMR(500MHz, DMSO-d₆) : δ 7.9(br, 1H), 7.4-6.3(br, 8H), 5.05(br, 2H), 3.4-0.0(br)。

[0221] 实施例 4a :制备 PVP-6HOC-Ac

[0222]

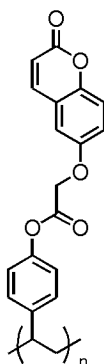


[0223] 向 2.66g 聚(4-乙烯基苯酚)(MW 20k) 和 10mg 4-二甲氨基吡啶在 20mL 吡啶中的溶液中加入 8.0g(33.5mmol) 6HOC-AcCl 在 80mL 热 1,4-二噁烷中的溶液。将所得混合物在环境温度下搅拌 3 小时,然后滗出上层清液。剩下的残余物首先用 20mL 环戊酮处理以溶解油状部分,然后用 60mL 甲醇处理。滗出上层清液,将剩下的残余物由 20mL 环戊酮 /60mL 甲醇沉淀 1 次并由 20mL 环戊酮 /60mL 乙醚沉淀 1 次。将残余物溶于 50mL 环戊酮中并过滤。将滤液浓缩至 20mL 并用 70mL 乙醚处理。除去浑浊的上层清液,将剩下的残余物用 50mL 乙醚处理并振摇和 / 或搅拌 15 分钟。过滤该悬浮液并真空干燥滤饼,以白色粉末得到 5.4g(76%产率) PVP-6HOC-Ac。

[0224] ¹H NMR(500MHz, DMSO-d₆) : δ 7.81(br s, 1H), 7.4-6.3(br, 8H), 5.01(brs, 2H), 2.0-1.0(br, 3H)。

[0225] 实施例 4b :制备 PVP-6HOC-Ac

[0226]

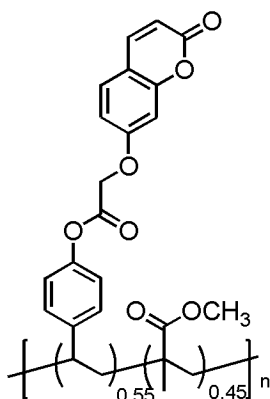


[0227] 向 5.63g 聚(4-乙烯基苯酚) (MW 20k) ($n_{\text{OH}} = 46.86\text{mmol}$)、20mg 4-二甲氨基吡啶和 (1.5Eq, $n = 70.29\text{mmol}$, $m = 7.11\text{g}$, $V = 9.80\text{mL}$) 三乙胺在 30mL 无水 DMAC 中的溶液中加入 8.0g (1.5Eq, $n = 70.29$, $m = 16.63\text{g}$) 香豆素-COCl 在 50mL 无水 DMAC 中的溶液。将所得混合物在环境温度下搅拌 12 小时。然后将该聚合物在高速搅拌下滴加到 1L MeOH 中而沉淀。过滤该悬浮液并再次将滤饼溶于 40mL DMAC 中。第二次在 1L 甲醇中沉淀该聚合物溶液。过滤该悬浮液并真空干燥滤饼, 以白色粉末得到 13.4g (85% 产率) PVP-6HOC-Ac。

[0228] ^1H NMR (500MHz, $\text{DMSO}-d_6$) : δ 7.81 (br s, 1H), 7.4-6.3 (br, 8H), 5.01 (br s, 2H), 2.0-1.0 (br, 3H)。

[0229] 实施例 5 : 制备 PVP_{0.55}-共聚-PMMA_{0.45}-7HOC-Ac

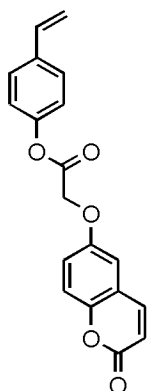
[0230]



[0231] 向 3.0g PVP-PMMA (MW 10k, 基于由质子 NMR 的计算, 乙烯基苯酚结构部分摩尔比为 55%) 和 10mg 4-二甲氨基吡啶在 15mL 吡啶中的溶液中加入 5.5g (23mmol) 7HOC-AcCl (Chujo, Y.; Sada, K.; Saegusa, T., *Macromolecules*, 23 : 2693-2697 (1990)) 在 25mL 温热 THF 中的溶液。将该混合物用 120mL 氯仿处理并在环境温度下搅拌 1 小时。将该混合物用 5mL 水处理并搅拌 2 分钟。将该混合物倾入 100mL 甲醇中并通过使用旋转蒸发器使所得悬浮液体积减半。将该混合物用 50mL 甲醇处理并滗出上层清液。将剩下的残余物溶于氯仿 (15mL) 和吡啶 (1mL) 中并使用甲醇 (30mL) 沉淀。滗出上层清液并将剩下的残余物由氯仿 (15mL) / 甲醇 (30mL) 沉淀 3 次, 每次滗出上层清液。将剩下的残余物溶于 50mL 氯仿中并滴加到 200mL 冷却到 -78°C 的甲醇中。滤出沉淀并真空干燥, 以浅黄色粉末得到 5.7g PVP_{0.55}-共聚-PMMA_{0.45}-7HOC-Ac。

[0232] ^1H NMR (500MHz, CDCl_3) : δ 7.68 (br, 1H), 7.44 (br, 1H), 7.2-6.6 (br, 6H), 6.29 (br, 1H), 4.9 (br, 2H), 3.5-0.5 (br)。

[0233] 实施例 6 : 制备 PVP-7HOC-Ac

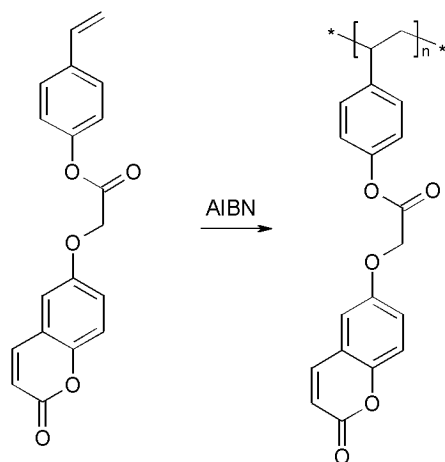


[0243] 在水浴中冷却的同时向 1.0g (4.2mmol) 6HOC-AcCl (实施例 1) 在 10mL 环戊酮中的悬浮液中加入 0.50g (4.2mmol) 4-羟基苯乙烯和 5mg 4-二甲氨基吡啶在 1mL 吡啶中的溶液。将该混合物在环境温度下搅拌 1 小时, 然后用 0.2mL 水处理并搅拌 2 分钟。将该混合物用 80mL 甲醇处理并过滤。滤饼用甲醇 (2×10mL) 洗涤并真空干燥。将所得粉末溶于氯仿并通过硅胶短垫。真空浓缩滤液并将所得固体由 100mL 乙醇重结晶, 以无色针状物得到 0.6g (45% 产率) VP-6HOC-Ac。

[0244] ^1H NMR (500MHz, CDCl_3) : δ 7.67 (d, 1H, $J = 10\text{Hz}$), 7.45–7.04 (m, 6H), 6.71 (dd, 1H, $J = 18, 11\text{Hz}$), 6.47 (d, 1H, $J = 10\text{Hz}$), 5.74 (d, 1H, $J = 18\text{Hz}$), 5.28 (d, 1H, $J = 11\text{Hz}$), 4.93 (s, 2H)。

[0245] 实施例 9 : 聚合 VP-6HOC-Ac

[0246]



[0247] a) 在深色烧瓶中, 在惰性气氛下将 5g (15.2mmol) VP-6HOC-Ac (实施例 8) 溶于 25mL 无水二甲基乙酰胺 (DMAC) 中。在加入 50mg (0.3mmol) 偶氮二异丁腈 (AIBN) 之后, 将反应混合物加热到 60°C 并在该温度下于黑暗中搅拌 15 小时。然后将该混合物冷却到室温并在 $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (50/50) 中沉淀。

[0248] 再溶于二甲基甲酰胺 (DMF) 中、在 CHCl_3 中沉淀并用少量 MeOH 处理而以白色粉末得到产物。产率 : 3.6g (72%)。 $M_n = 2,790\text{g/mol}$; $M_w = 25,100\text{g/mol}$; $M_w/M_n = 9.0$ 。

[0249] b) 在深色烧瓶中, 在惰性气氛下将 5g (15.2mmol) VP-6HOC-Ac (实施例 8) 溶于 25mL 无水 DMAC 中。在加入 50mg (0.3mmol) AIBN 之后, 将反应混合物加热到 70°C 并在该温度下于黑暗中搅拌 15 小时。然后将该混合物冷却到室温并在 $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (50/50) 中沉淀。

[0250] 再溶于 DMF 中、在 CHCl_3 中沉淀并用少量 MeOH 处理而以白色粉末得到产物。产率 :

3.6g(72%)。 $M_n = 3,640\text{g/mol}$; $M_w = 76,000\text{g/mol}$; $M_w/M_n = 20.9$ 。

[0251] c) 在深色烧瓶中,在惰性气氛下将 5g(15.2mmol)VP-6HOC-Ac(实施例 8)溶于 25mL 无水 DMF 中。在加入 50mg(0.3mmol)AIBN 之后,将反应混合物加热到 60℃并在该温度下于黑暗中搅拌 15 小时。然后将该混合物冷却到室温并在 $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}(50/50)$ 中沉淀。

[0252] 再溶于 DMF 中、在 CHCl_3 中沉淀并用少量 MeOH 处理而以白色粉末得到产物。产率: 3.5g(70%)。 $M_n = 4,440\text{g/mol}$; $M_w = 108,000\text{g/mol}$; $M_w/M_n = 24.3$ 。

[0253] c) 在深色烧瓶中,在惰性气氛下将 5g(15.2mmol)VP-6HOC-Ac(实施例 8)溶于 25mL 无水 DMF 中。在加入 100mg(0.6mmol)AIBN 之后,将反应混合物加热到 60℃并在该温度下于黑暗中搅拌 15 小时。然后将该混合物冷却到室温并在 $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}(50/50)$ 中沉淀。

[0254] 再溶于 DMF 中、在 CHCl_3 中沉淀并用少量 MeOH 处理而以白色粉末得到产物。产率: 3.5g(70%)。 $M_n = 4,810\text{g/mol}$; $M_w = 180,000\text{g/mol}$; $M_w/M_n = 37.5$ 。

[0255] 实施例 10 :在光交联之前和之后光敏聚合物材料的溶解性

[0256] 本教导的许多光敏聚合物可溶于常见有机溶剂中,这些溶剂包括但不限于四氢呋喃、二(2-甲氧基乙基)醚、二噁烷、氯仿、乙酸乙酯、丙酮、甲苯、二氯苯、环己基苯、二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮、二甲亚砜、环戊酮和环己酮。例如,实施例 2-7 和 9 的光敏聚合物在常见有机溶剂中具有优异的溶解性。例如,实施例 2 的 $\text{PVP}_{0.55}$ -共聚- $\text{PMMA}_{0.45}$ -6HOC-Ac 可无需加热而溶于环戊酮,得到浓度为 350mg/mL 的溶液。该溶液对于用于照相凹版印刷而言足够粘稠。

[0257] 在印刷或其他溶液相沉积步骤之后,本教导的光敏聚合物可通过暴露于紫外光而固化(例如经由在 400W UV 烘箱中处理 0.5-5 分钟),这使得它们不溶于它们在光交联步骤之前最初可溶的有机溶剂中。发现固化的介电薄膜足够牢固而能耐受较为苛刻的工艺。例如,将光交联的介电薄膜在环戊酮中浸泡 1-5 分钟,这之后发现其厚度和物理外观与浸泡步骤之前基本相同。本发明介电材料的该特征使得它们成为溶液加工的底栅 OFET 的吸引人的候选物,其要求介电层不溶于用于沉积半导体层的溶液加工溶剂中。

[0258] 实施例 11 :介电薄膜制造

[0259] 通过将 100-150mg 选定的聚合物溶于 1mL 环戊酮中制备光敏聚合物配制剂。在 1000-2000rpm(加速 20)下将这些配制剂旋涂于洁净的硅基材上,得到厚度为约 350-450nm 的薄膜。通过使用前在有机溶剂中声处理而清洁高度 n-掺杂的硅晶片(获自 Montco Silicon Tech, Inc., Spring City, PA)。在旋涂步骤之后,在距灯箱约 20cm 的距离处使用由 400W 中压汞弧光灯产生且通过蓝色滤光器(Hoya Optics, San Jose, CA, 截止值约 320nm)过滤的紫外光辐照所得介电薄膜。使用辐射计测量 UV 强度和剂量(约 320-390nm)。然后将薄膜在真空烘箱中于 100℃退火 1-10 分钟,以完全除去任何残留溶剂。

[0260] 将交联的薄膜在各种溶剂中浸泡 30-60 秒以测试溶解性。表 1 示出了使介电薄膜在包括但不限于丙酮、茴香醚、氯仿、环戊酮、二噁烷、水和二甲苯的各种溶剂中基本不溶(即溶剂处理使得交联薄膜的厚度降低不超过约 10%)所要求的最小辐射剂量(辐射剂量(J/cm^2) = 灯强度(W/cm^2) * 时间(s))。通过阴影掩膜暴露于紫外光的旋涂的光敏聚合物薄膜在用旋涂所用溶剂漂洗时显示出与阴影掩膜的图案明暗相反的清图案。

[0261] 表 1. 本教导的典型光敏聚合物的最小固化剂量。

[0262] 引入聚(肉桂酸乙烯酯)以进行对比。

[0263]

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

[0264] 由于用于该实施例中的汞弧光灯的强度为约 $8\text{mW}/\text{cm}^2$, 因此例如对于充分交联 PVP-7HOC-Ac 而言剂量为 $1\text{J}/\text{cm}^2$ 要求约 2 分钟的交联时间, 而 PVP-6HOC-Ac 使用 $0.5\text{J}/\text{cm}^2$ 的剂量或约 1 分钟的交联时间即可充分交联。

[0265] 实施例 12 : 电介质表征

[0266] 使用来自实施例 4 的所得介电薄膜制造金属 - 绝缘体 - 半导体 (MIS) 电容器结构体并测量该介电薄膜的电容。为了制造 MIS 结构, 将重度掺杂的 n 型 Si (MEMC Electronic Materials, 锑 /n- 掺杂) 用作金属, 在其上旋涂介电薄膜以形成绝缘层。然后在 $< 1 \times 10^{-6}$ 托下在光敏聚合物绝缘体顶上真空沉积 Au 顶电极 (面积 = $1500\text{ }\mu\text{m} \times 1500\text{ }\mu\text{m}$) 以完成该 MIS 电容器结构体。使用阴影掩膜, 可沉积特征尺寸为 $100\text{ }\mu\text{m} \times 100\text{ }\mu\text{m}$ - $1000\text{ }\mu\text{m} \times 1000\text{ }\mu\text{m}$ 的矩形或正方形 Au 垫而形成不同尺寸的 MIS 结构。除非另有指明, 使用特征尺寸为 $200\text{ }\mu\text{m} \times 200\text{ }\mu\text{m}$ 的 Au 垫的电容器结构体测定在该实施例和下列实施例中的漏电流。基于本教导的介电材料的电容器的 J-E 特性与 Au 垫的面积无关。

[0267] MIS 结构体的电流 (I) - 电压 (V) 响应使用高灵敏度 Keithley 4200 半导体表征系统测量。所有测量在环境气氛 (相对湿度 = 30-80%) 下进行。为了将 I-V 扫描过程中的电噪声降至最低, 使用三轴电缆和探测系统 (Signatone, Gilroy, CA) 来检测 MIS 结构体。联合使用 Signatone 三轴探测系统和 Keithley 4200 系统将噪声水平降低到低至 10^{-15}A 并提供低至 10^{-14}A 的准确电流测量。在测量过程中, 底电极用仪器接地检测, 而 Au 顶垫用来自与 Keithley 源测量计相连的三轴探针的软尖头检测。正如由 Keithley 4200 程序所控制的那样, 通过将偏压施加于三轴探针并测量通过该电路的电流而进行 I-V 扫描。扫描速率为 5-15s/ 步进, 这通过将延迟时间设定为 0.5-2s 且每步进的测量次数设定为 10-20 次而控制。图 1 示出了漏电流密度 (J) 对电场 (E) 的典型曲线图。

[0268] 实施例 13 : 具有光敏聚合物介电层和溶液加工的 p 型半导体的顶栅 OFET

[0269] 在该实施例中, 使用本教导的介电材料 (来自实施例 2 的 PVP_{0.55}- 共聚 -PMMA_{0.45}-6HOC-Ac) 作为介电层制造底接触顶栅 OFET。步骤 1。基材: 通过在乙醇中声处理 3 次而清洁 0.4mm 厚的载玻片 1" × 1" (PGO) 并在下一步骤之前将其保持在乙醇中。步骤 2。源电极和漏电极: 将来自步骤 2 的玻璃基材装载到 CV302-FR 金属蒸发器 (Cooke Vacuum) 中。在 $0.6\text{Å}/\text{s}$ 的蒸发速率下通过沟道尺寸为 25×500 、 50×1000 和 $75 \times 1500\text{ }\mu\text{m}$ 的阴影掩膜蒸发金电极至最终厚度为 300Å 。步骤 3。半导体旋涂: 将聚 (3-己基噻吩) (BASF)

半导体在 DCB(Aldrich) 中制备成 7mg/mL 溶液并在 120℃ 加热板上小心加热直到聚合物完全溶解。将来自步骤 2 的基材装载到在充有 N₂ 的手套箱中的旋涂机中并用强空气流小心清洁。通过 0.2 μm PTFE 注射器式过滤器 (Millipore) 将半导体溶液施加到基材上并在 1500rpm(加速 20) 下旋涂。将所得薄膜在 110℃ 真空烘箱中烘烤 4 小时,然后进行下一步骤。步骤 4. 栅及电介质:通过在 1000rpm(加速 20) 下旋涂 PVP_{0.55}-共聚-PMMA_{0.45}-6HOC-Ac 的环戊酮溶液 (120mg/mL) 2 分钟而制备介电层。将该薄膜在 UV 烘箱 (Dymax) 中通过 320nm 滤光器 (Hoya Optics) 固化 1~7 分钟(约 8mW/cm² 灯强度)。将该器件在真空烘箱中于 110℃ 下烘烤 20 分钟。在一些实施例中,在沉积介电聚合物溶液之前,通过在器件上旋涂中间层材料的溶液并将所得器件在 110℃ 真空烘箱中烘烤 10 分钟而形成中间层。步骤 5. 栅电极:在 **0.6Å/s** 的速率下在上述相同金属蒸发器中蒸发栅电极至最终厚度为 **300Å**。使用装有 Keithley Interactive Test Environment 软件的 Signatone H100 系列探测站以 4 终端 -n-FET 模式测试各器件。以 60V 的漏电极偏压、0V 的源电极偏压和以 5V 的间隔从 -60V 扫描至 60V 的栅极偏压记录转移曲线图。以 0-60V 漏电极偏压 (5V 步进) 和 0-60V 栅电极偏压 (10V 步进) 以及 0V 源电极偏压记录输出曲线图。使用 SiO₂ 电介质的该类顶栅器件的输出和转移曲线图示于图 2-5 中。

[0270] 实施例 14:具有光敏聚合物介电层和溶液加工的 n 型半导体的顶栅 OFET

[0271] 使用茈萘类 n 型半导体, N, N' -二(1-甲基戊基)-(1,7&1,6)-二氰基茈萘-3,4:9,10-二(二甲酰亚胺) (PDI1MP-CN₂) 来制造以本教导的光敏聚合物作为介电层的 n 型 OFET 器件。PDI1MP-CN₂ 根据国际公布号 W02008/063609 中所述程序合成。加工和测量条件与实施例 10 相同。在一些情形中改变固化时间并将 PMMA 用作对照。引人注意的是,通过 320nm 滤光器 (Hoya Optics) 对光敏聚合物进行 UV-辐照不影响该半导体的性能。典型 OFET 转移曲线图示于图 6-7 中。

[0272] 实施例 15:具有光敏聚合物介电层和溶液加工的 p 型半导体的底栅底接触 OFET

[0273] 在该实施例中,使用本教导的介电材料(来自实施例 2 的 PVP_{0.55}-共聚-PMMA_{0.45}-6HOC-Ac) 作为介电层制造底栅底接触 OFET。步骤 1. 基材:将 Si 晶片 (Montco) 制备成 1"×1"片并通过用 THF 和乙醇声处理而清洁。将晶片装载到旋涂机上并在 5000rpm 下用甲醇漂洗 2 次。通过 0.22 μm 注射器式过滤器施加 PVP_{0.55}-共聚-PMMA_{0.45}-6HOC-Ac 的 100~120mg/mL 环戊酮溶液并在 1500~2000rpm 下以加速 20 旋涂。将薄膜转移到 Dymax UV 固化系统中,在 320nm 滤光器(约 8mW/cm² 灯强度)下暴露于 UV 辐射 2~7 分钟并在真空烘箱中于 110℃ 下烘烤 20 分钟。步骤 2. 源电极和漏电极:在 **0.5Å/s** 的蒸发速率下蒸发金电极至最终厚度为 **300Å**。步骤 3. 半导体:在 1500rpm 下由 8mg/mL 二氯苯溶液旋涂聚(3-己基噻吩)。在测量之前将各器件在 110℃ 真空烘箱中烘烤过夜。测量如实施例 10 进行。典型 OFET 转移曲线图示于图 8 中。

[0274] 实施例 16:具有光敏聚合物介电层和溶液加工的 n 型半导体的底栅底接触 OFET

[0275] 在该实施例中,使用本教导的介电材料(来自实施例 2 的 PVP_{0.55}-共聚-PMMA_{0.45}-6HOC-Ac) 作为介电层制造底栅底接触 OFET。步骤 1. 基材:将 Si 晶片 (Montco) 制备成 1"×1"片并通过用 THF 和乙醇声处理而清洁。将晶片装载到旋涂机上并在 5000rpm 下用甲醇漂洗 2 次。通过 0.22 μm 注射器式过滤器施加 PVP_{0.55}-共聚-PMMA_{0.45}-6HOC-Ac 的 120mg/mL 环戊酮溶液并在 1100rpm 下以加速 20 旋涂。将薄膜转移到 Dymax UV 固化系统中,

在 320nm 滤光器（约 8mW/cm² 灯强度）下暴露于 UV 辐射 4 分钟并在真空烘箱中于 110℃ 下烘烤 20 分钟。步骤 2。源电极和漏电极：在 **0.5Å/s** 的蒸发速率下蒸发金电极至最终厚度为 **300Å**。步骤 3。半导体：在 1500rpm 下由 7mg/mL 二氯苯溶液旋涂 PDI2EH-CN2 半导体。在测量之前将各器件在 110℃ 真空烘箱中烘烤过夜。测量如实施例 10 进行。典型 OFET 转移曲线图示于图 9 中。

[0276] 实施例 17：具有光敏聚合物介电层和蒸发沉积的并五苯半导体的底栅顶接触 OFET

[0277] 在硅栅极材料上使用介电薄膜制造并五苯 OFET。将 Si 晶片 (Montco) 制备成 1"×1" 片并通过用 THF 和乙醇声处理而清洁。将晶片装载到旋涂机上并在 5000rpm 下用甲醇漂洗 2 次。通过 0.22 μm 注射器式过滤器施加本教导的光敏聚合物 (PVP_{0.55}-共聚-PMMA_{0.45}-6HOC-Ac 和 PVP-7HOC-Ac) 的 120mg/mL 环戊酮溶液并在 1800rpm 下以加速 20 旋涂。将薄膜转移到 Dymax UV 固化系统中, 在 320nm 滤光器（约 8mW/cm² 灯强度）下暴露于 UV 辐射 4 分钟并在真空烘箱中于 110℃ 下烘烤 20 分钟。在约 2×10^{-6} 托 (**500Å, 0.3Å/s**) 下真空沉积并五苯 (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO), 同时维持基材温度为约 50℃ 至约 70℃。在 $3-4 \times 10^{-6}$ 托 (**500Å, 0.3Å/s**) 下通过阴影掩膜真空沉积金 (Au) 电极。沟道长度为 50 μm, 通道宽度为 5000 μm。测量如实施例 10 进行。典型 OFET 转移曲线图示于图 10-11 中。

[0278] 实施例 10-14 中所述基于光敏聚合物的器件的 OFET 性能总结于表 2 中。

[0279] 表 2. 使用本教导的电介质制造的器件性能。将并五苯气相沉积, 而聚 (3-己基噻吩) 和 N, N-二 (2-乙基己基)-(1,7&1,6)-二氰基芘-3,4,9,10-二 (二甲酰亚胺) (PDI2EH-CN2) 由溶液加工。

[0280]

器件结构	电介质	半导体	载流子迁移率 μcat(cm ² /Vs)	I 开/I 关
顶栅	PVP _{0.55} -共聚-PMMA _{0.45} -6HOC-Ac/PVCH	聚(3-己基噻吩)	0.042	100
底栅, 顶接触	SiO ₂	聚(3-己基噻吩)	0.00087	100
底栅, 底接触	PVP _{0.55} -共聚-PMMA _{0.45} -6HOC-Ac	聚(3-己基噻吩)	0.00029	40
底栅, 底接触	PVP _{0.55} -共聚-PMMA _{0.45} -6HOC-Ac	PDI2EH-CN2	0.014	400
底栅, 顶接触	PVP-7HOC-Ac	并五苯	0.27	1800
底栅, 顶接触	PVP _{0.55} -共聚-PMMA _{0.45} -6HOC-Ac	并五苯	0.28	37000

[0281] 实施例 18：甲基丙烯酸甲酯共聚单体对本发明光敏聚合物的溶解性、介电常数和

玻璃化转变温度的影响

[0282] 本发明光敏聚合物的玻璃化转变性能由差示扫描量热法 (DSC) 表征。图 12 示出了本教导的光敏聚合物 PVP-6HOC-Ac 电介质 ($T_g = 107^\circ\text{C}$) 的典型 DSC 曲线图。在聚合物骨架中引入甲基丙烯酸甲酯重复单元改善了可溶性并稍微降低了玻璃化转变温度。例如, PVP_{0.80}-共聚-PMMA_{0.20}-6HOC-Ac 的 T_g 为 106°C 。甲基丙烯酸甲酯的量增加导致更高的介电常数。例如, PVP_{0.80}-共聚-PMMA_{0.20}-6HOC-Ac 的介电常数为 3.8 且 PVP_{0.55}-共聚-PMMA_{0.45}-6HOC-Ac 的介电常数为 3.9。光敏聚合物 PVP_{0.55}-共聚-PMMA_{0.45}-6HOC-Ac 可溶于更多的溶剂, 包括氯仿, 而 PVP-6HOC-Ac 在溶剂如氯仿中显示更低溶解度。

[0283] 实施例 19 : 溶剂处理对交联介电薄膜的影响

[0284] 以 100mg/mL 将光敏聚合物 PVP-6HOC-Ac 溶于环戊酮并在 1000rpm 下旋涂于 Si 基材 (Montco Silicon Tech, Inc.) 上。用由 400W 中压汞弧光灯产生并通过蓝色滤光器 (Hoya Optics, San Jose, CA, 截止值约 320nm) 过滤的 $1.5\text{J}/\text{cm}^2$ 紫外光辐照该薄膜。然后将该薄膜在真空烘箱中于 110°C 下烘烤 10 分钟。为了检测该薄膜是否充分交联并且耐受溶剂, 首先将该基材切成两个相等的片。将一半用环戊酮漂洗 30 秒。漂洗后介电薄膜的厚度为约 517nm, 而不漂洗的厚度为约 525nm。膜厚的最小变化对应于溶剂处理之前或之后对该薄膜的漏电性能的最小影响。如图 13 所示, 溶剂漂洗没有导致交联介电薄膜的漏电性能显著变化。

[0285] 本教导可以以其他具体方式实施而不背离其要旨或基本特征。因此, 前述实施方案应在所有方面被认为是说明性的, 而不限本文所述的本发明教导。因此, 本教导的范围由所附权利要求书而不是前述说明显示, 并且所有在权利要求书的等同物含义和范围内的变化也意欲包括在本文中。

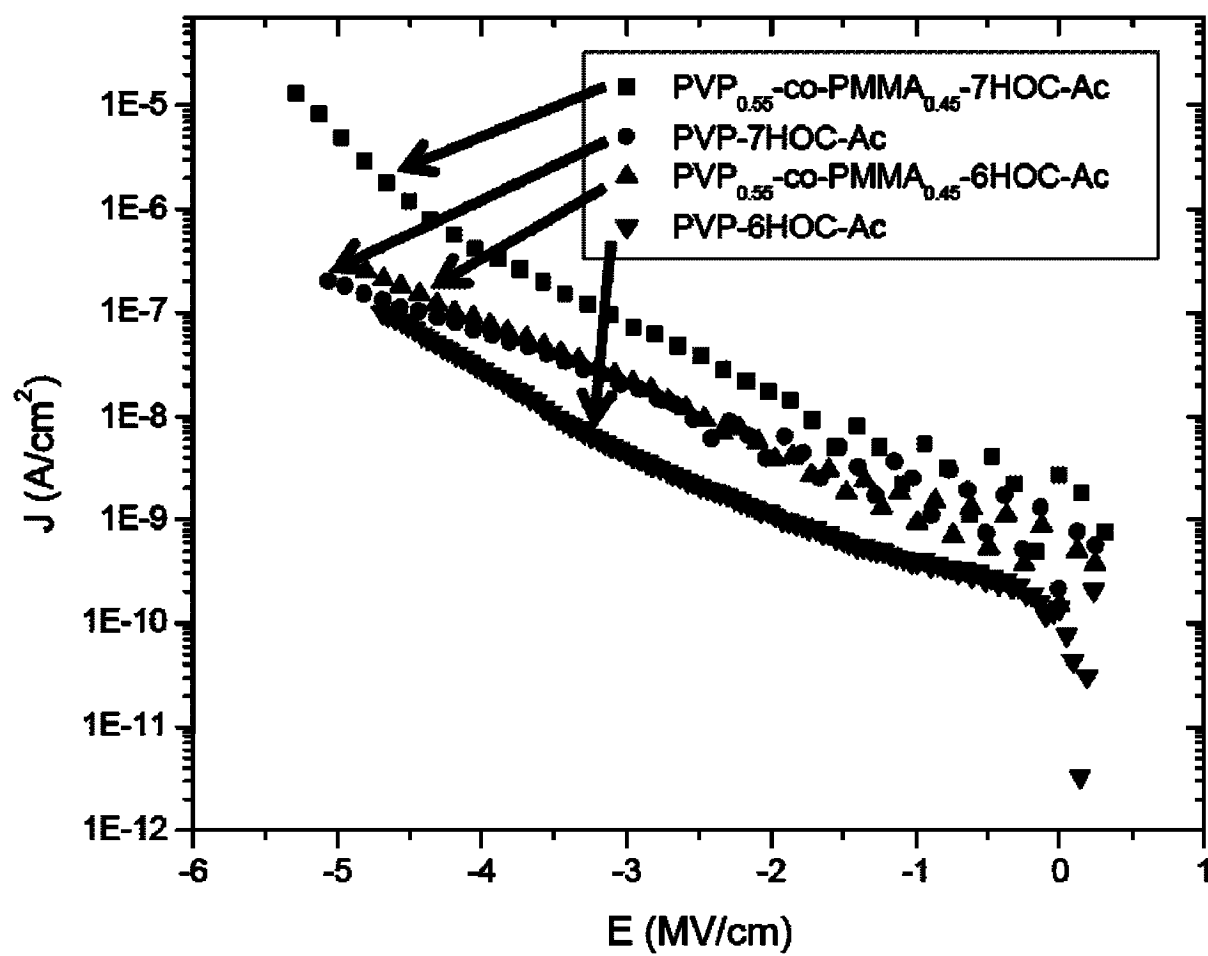


图 1

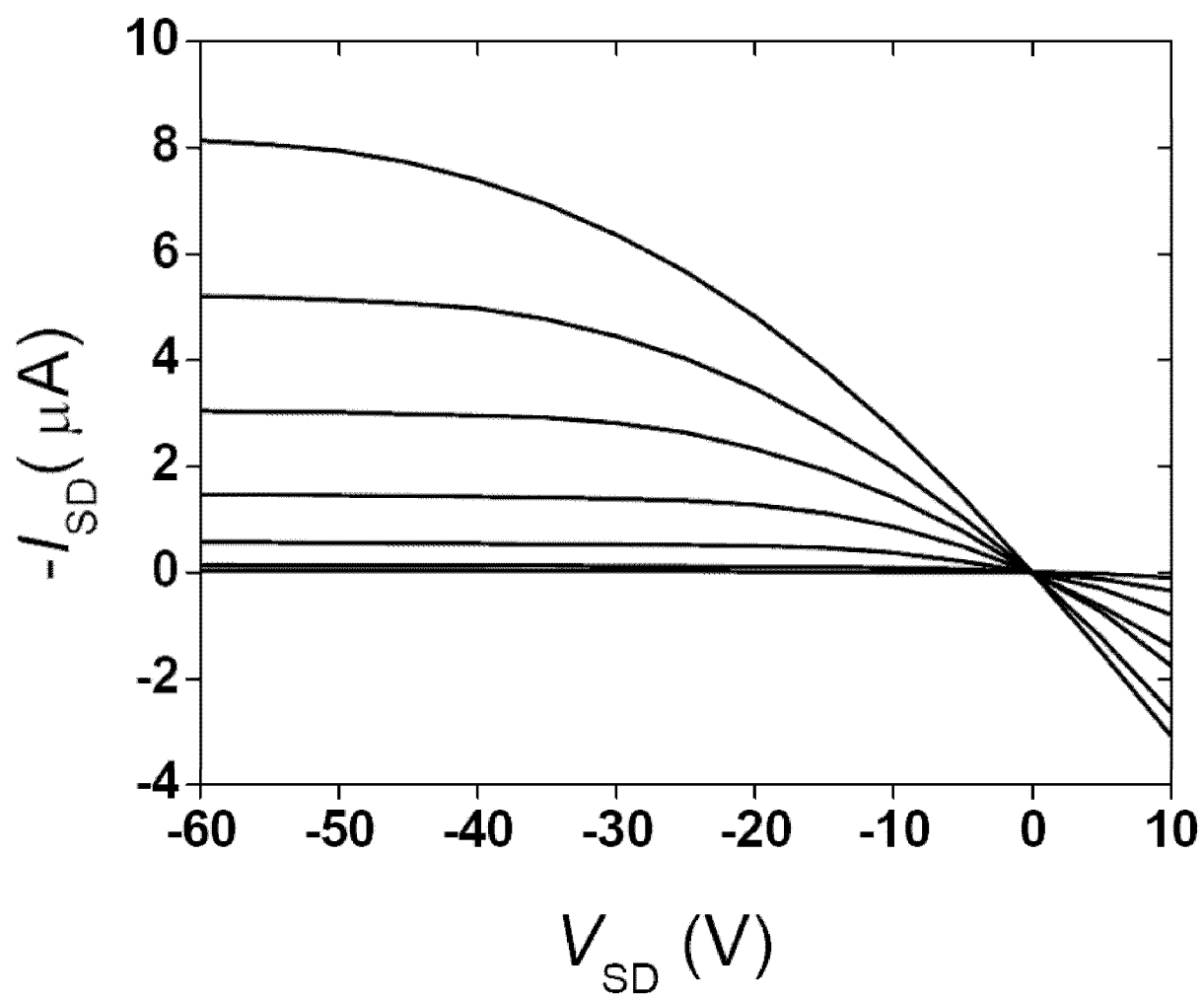


图 2

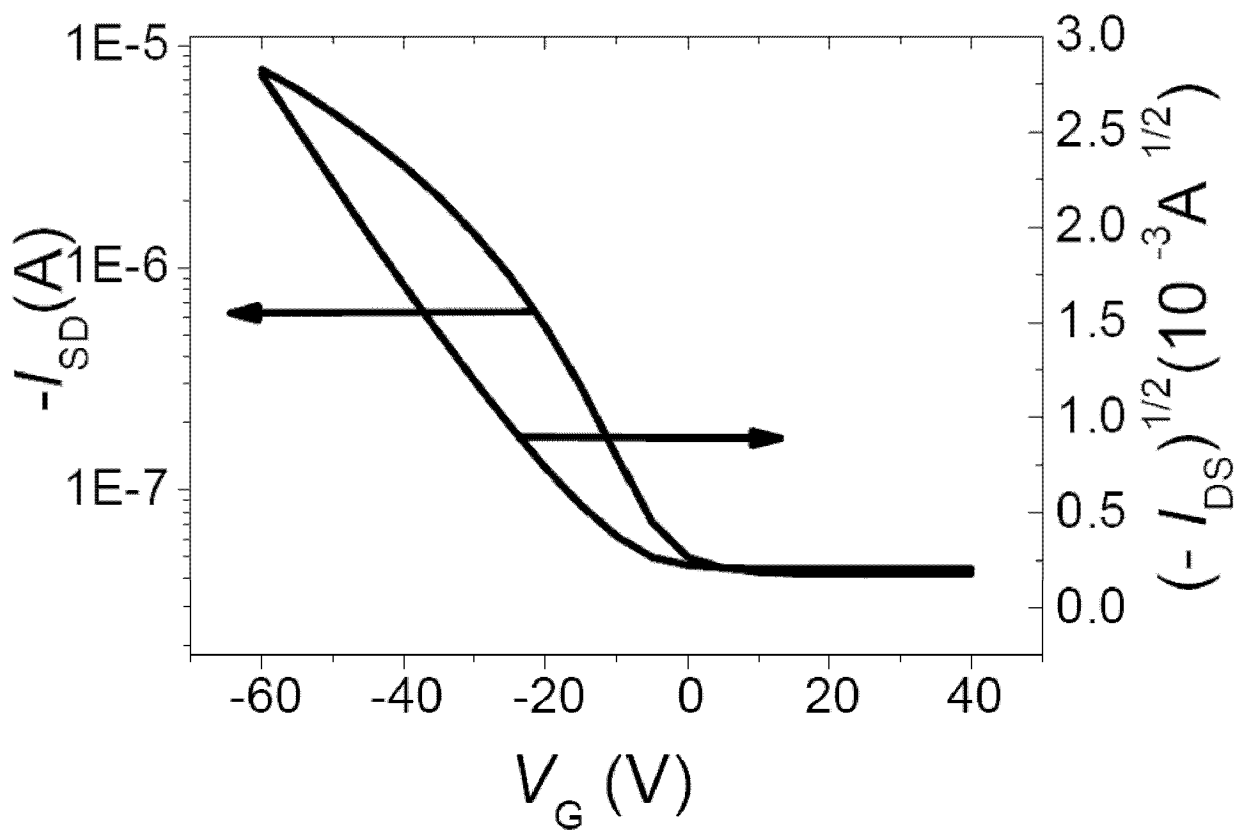


图 3

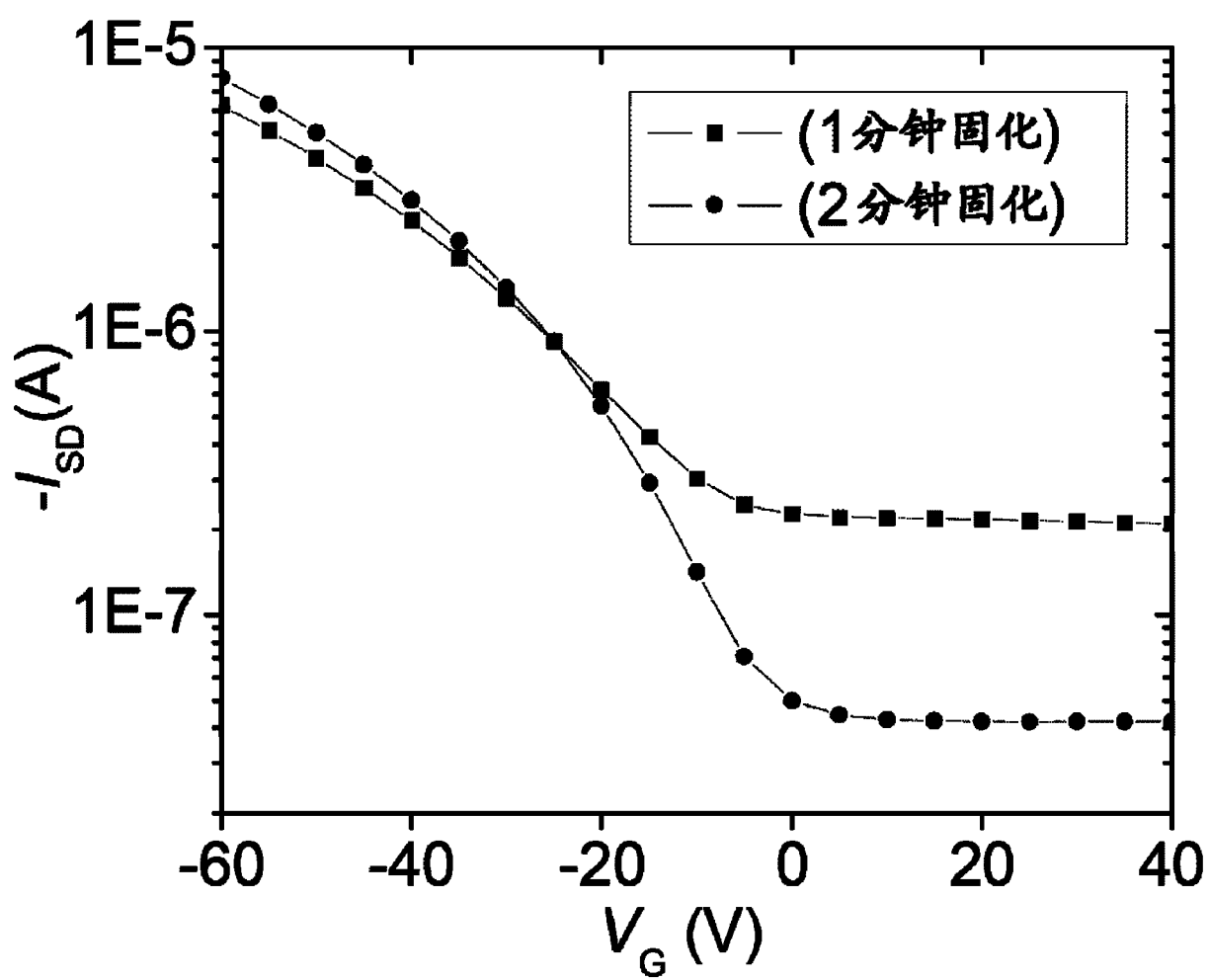


图 4

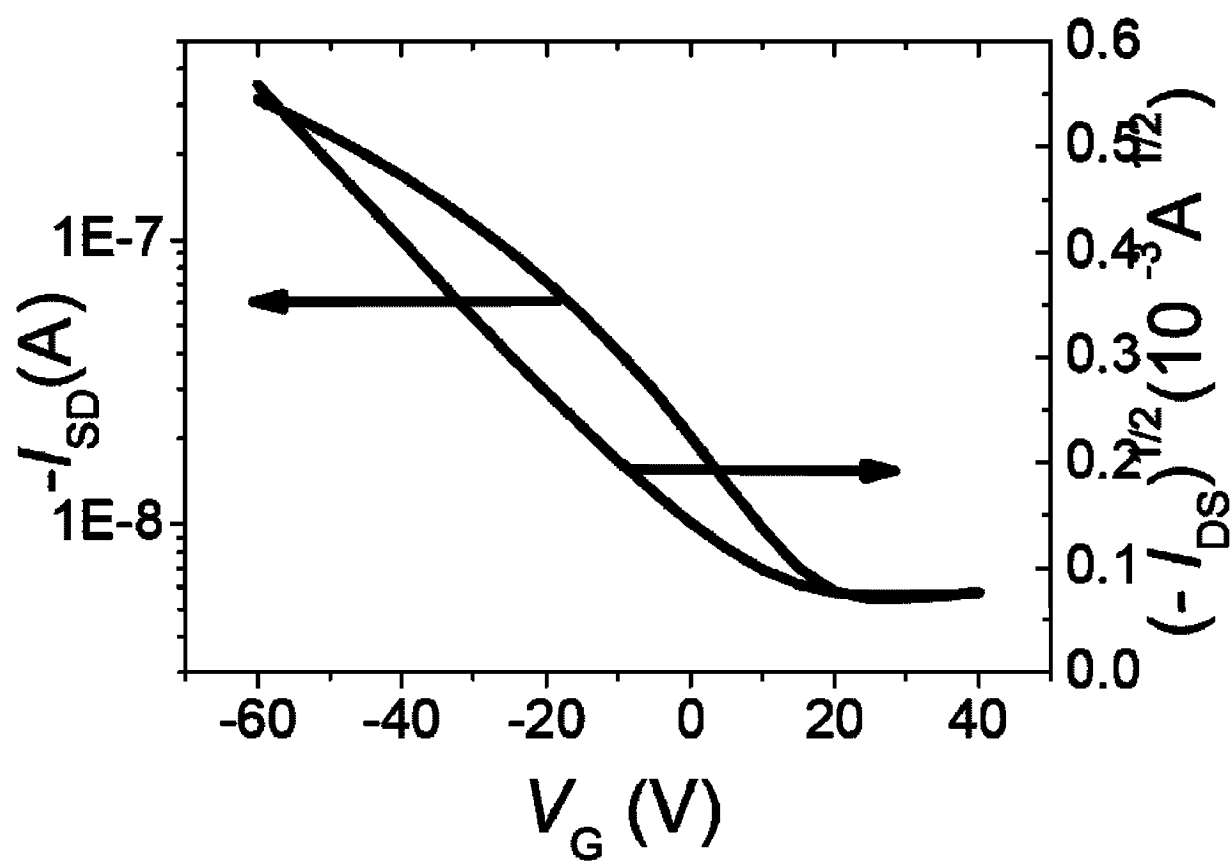


图 5

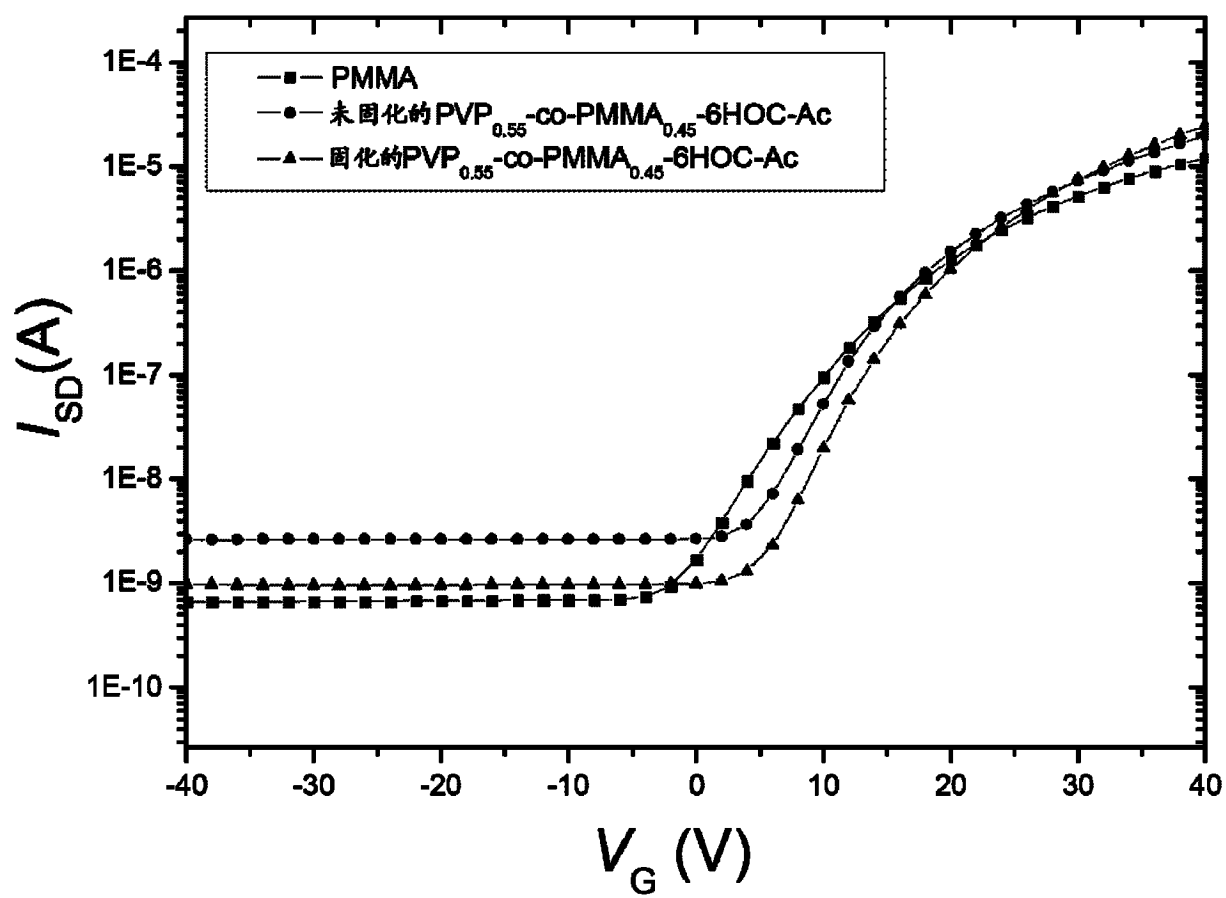


图 6

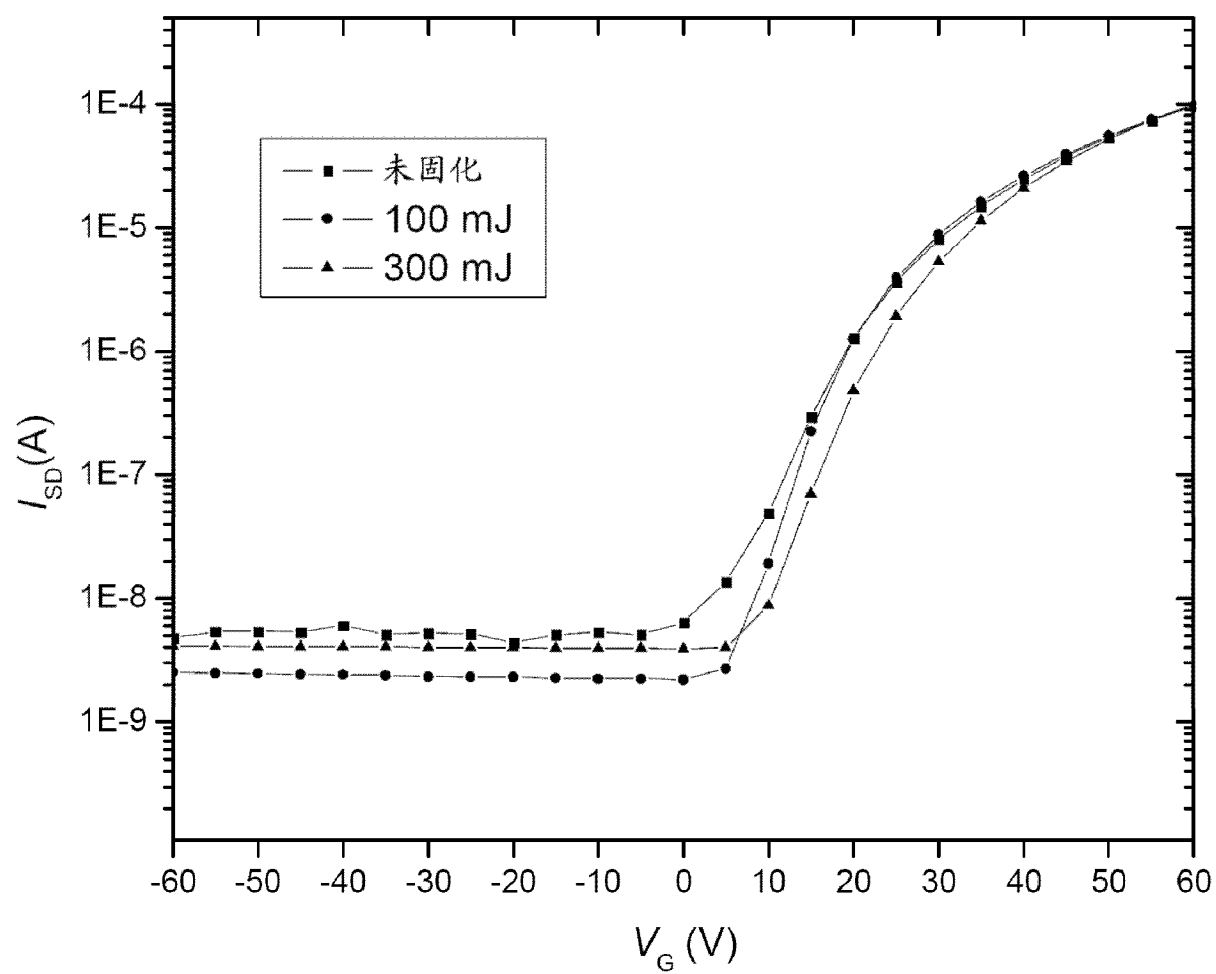


图 7

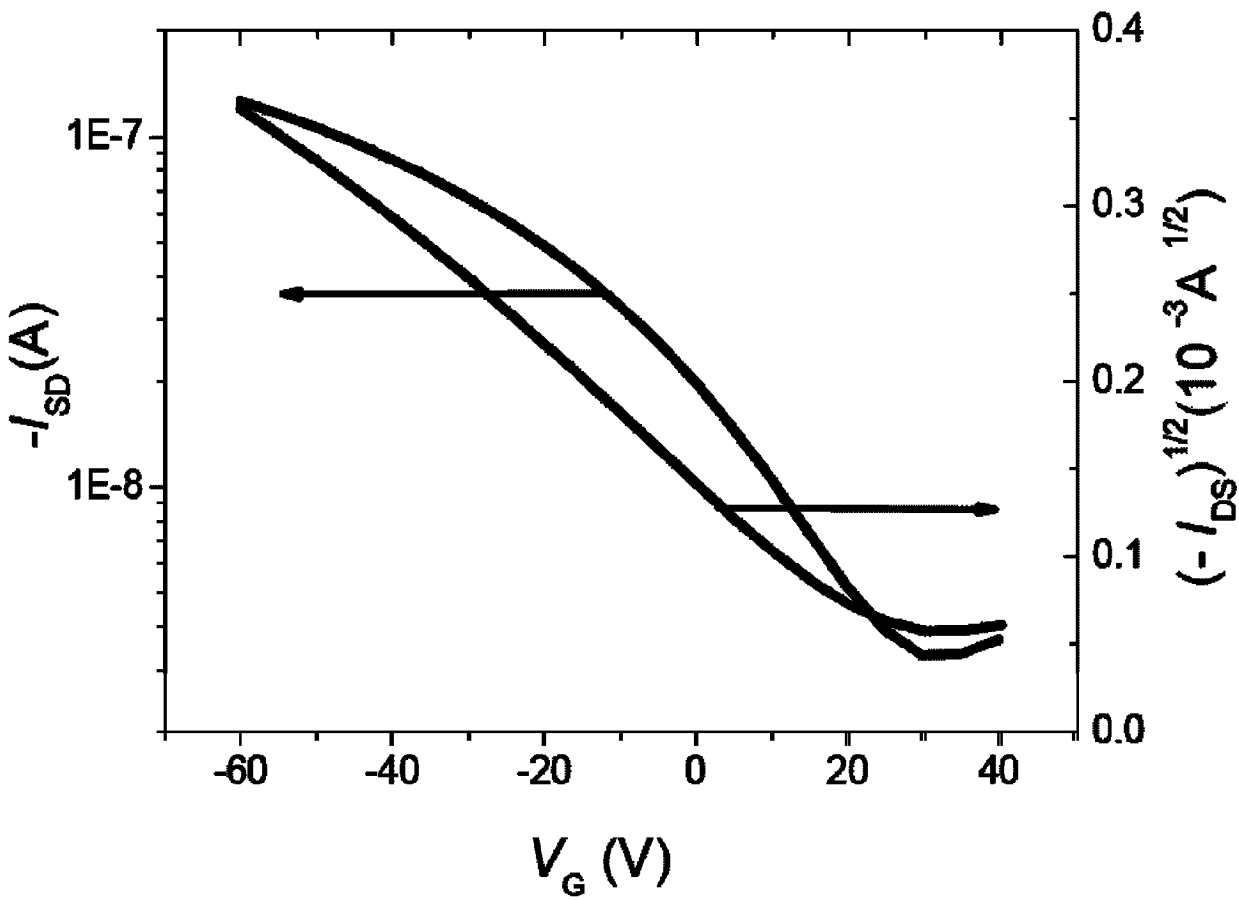


图 8

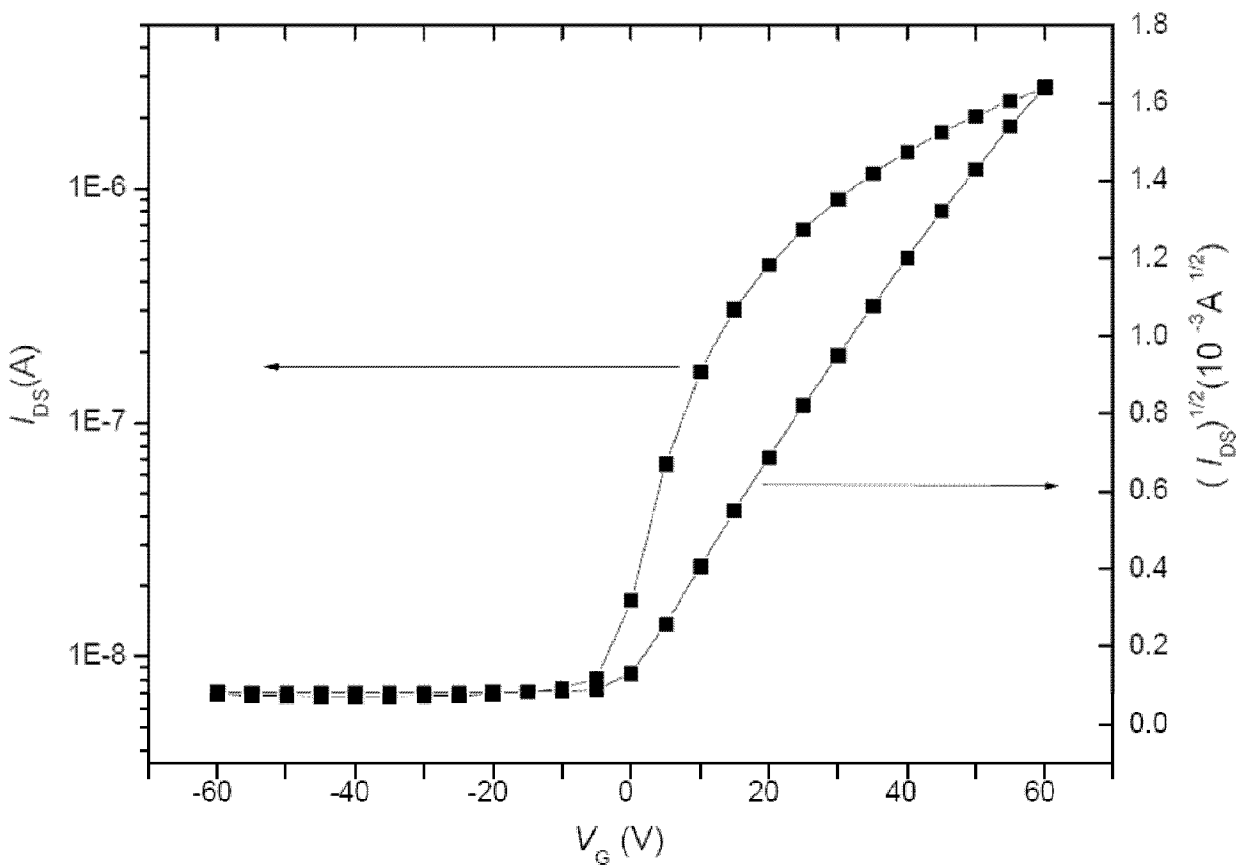


图 9

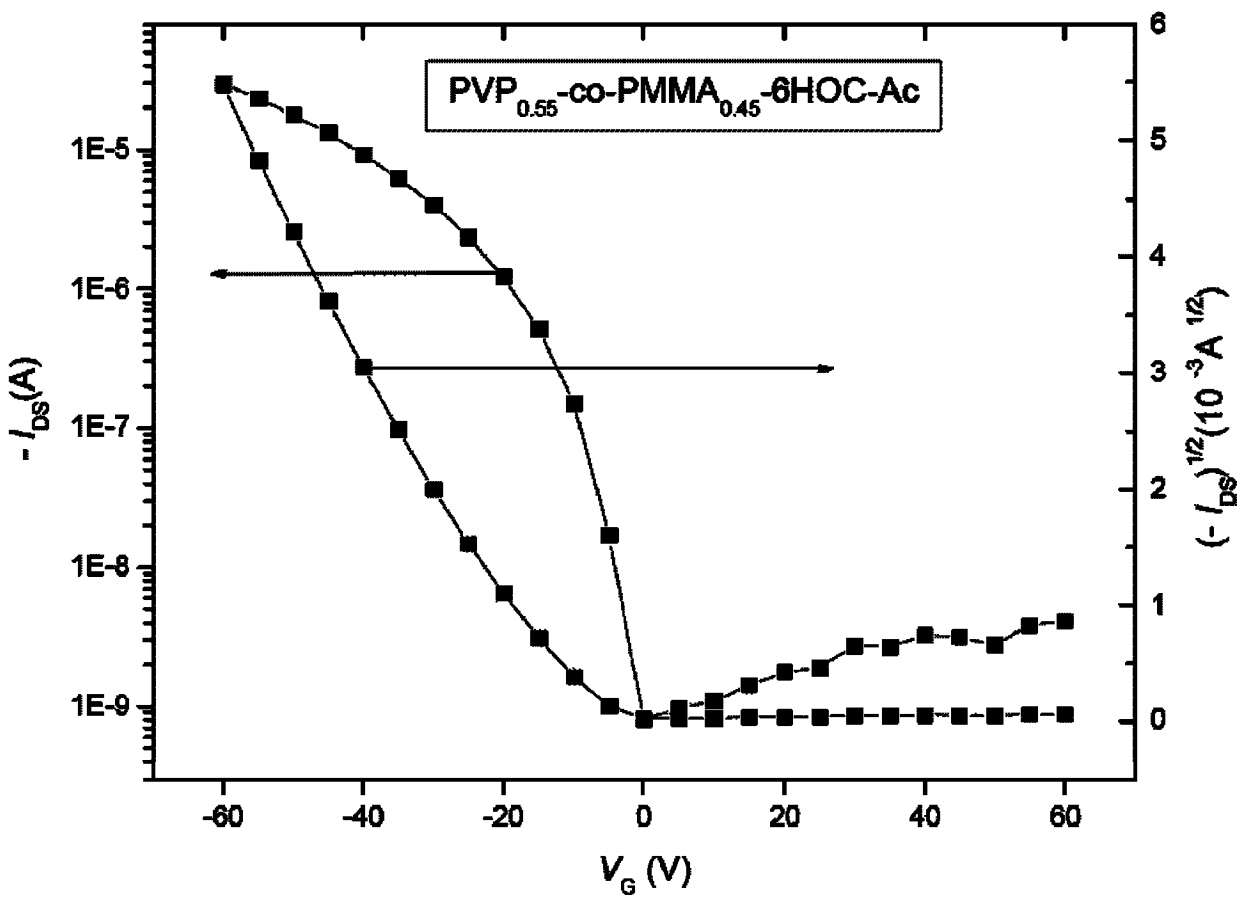


图 10

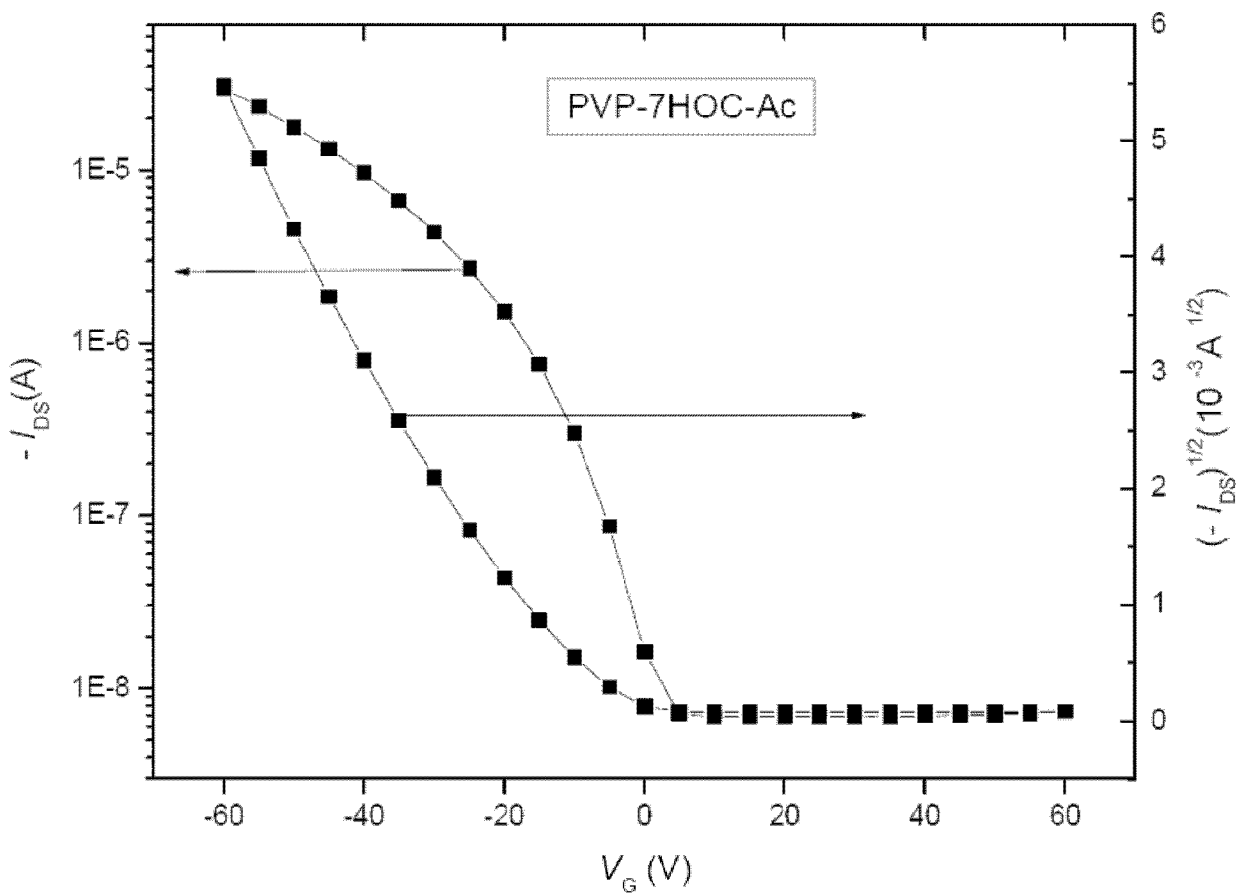


图 11

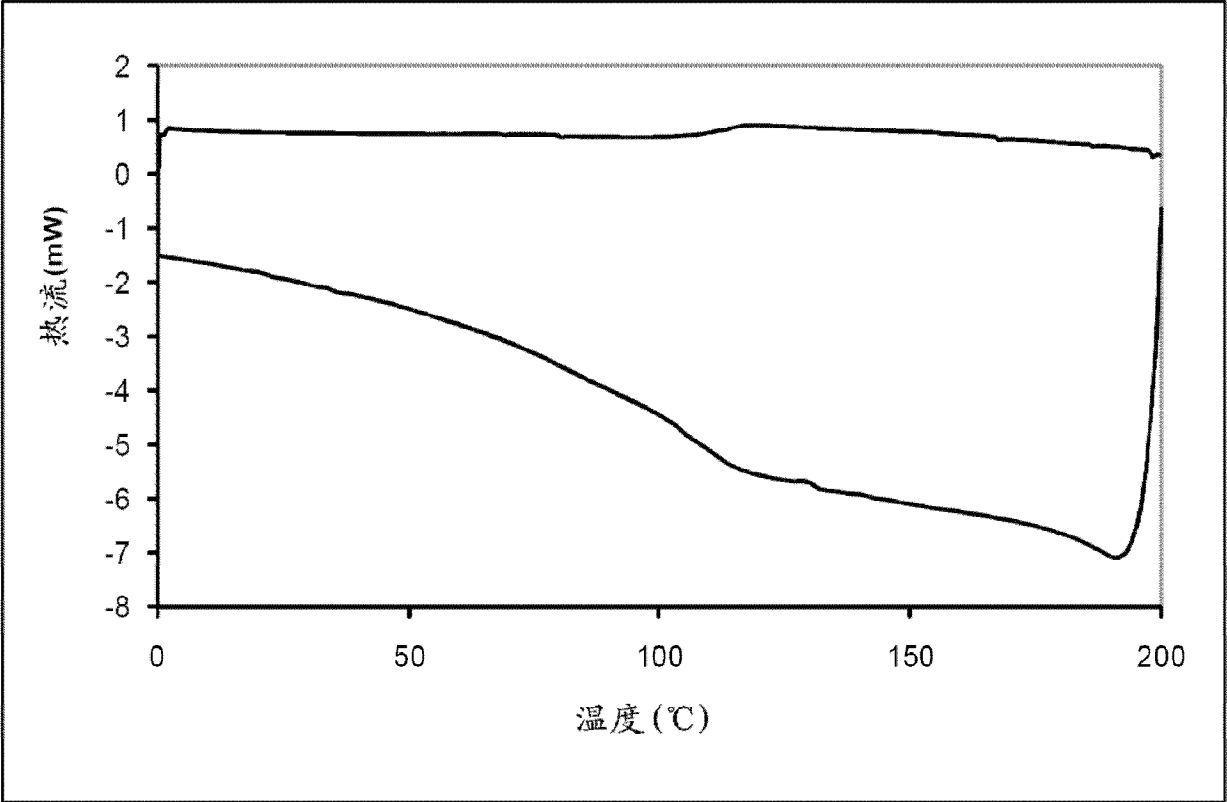


图 12

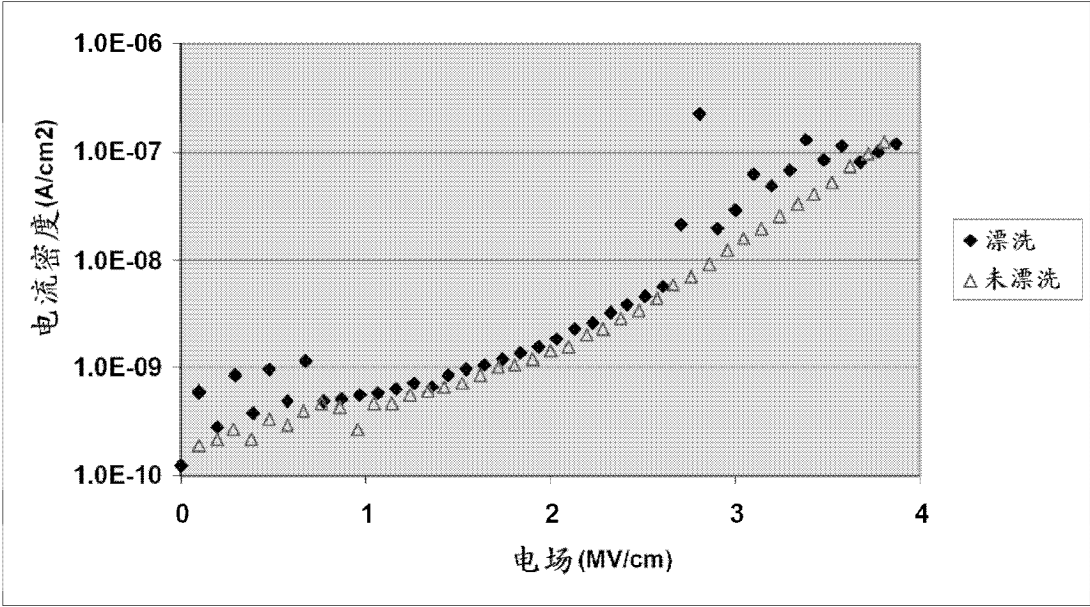


图 13

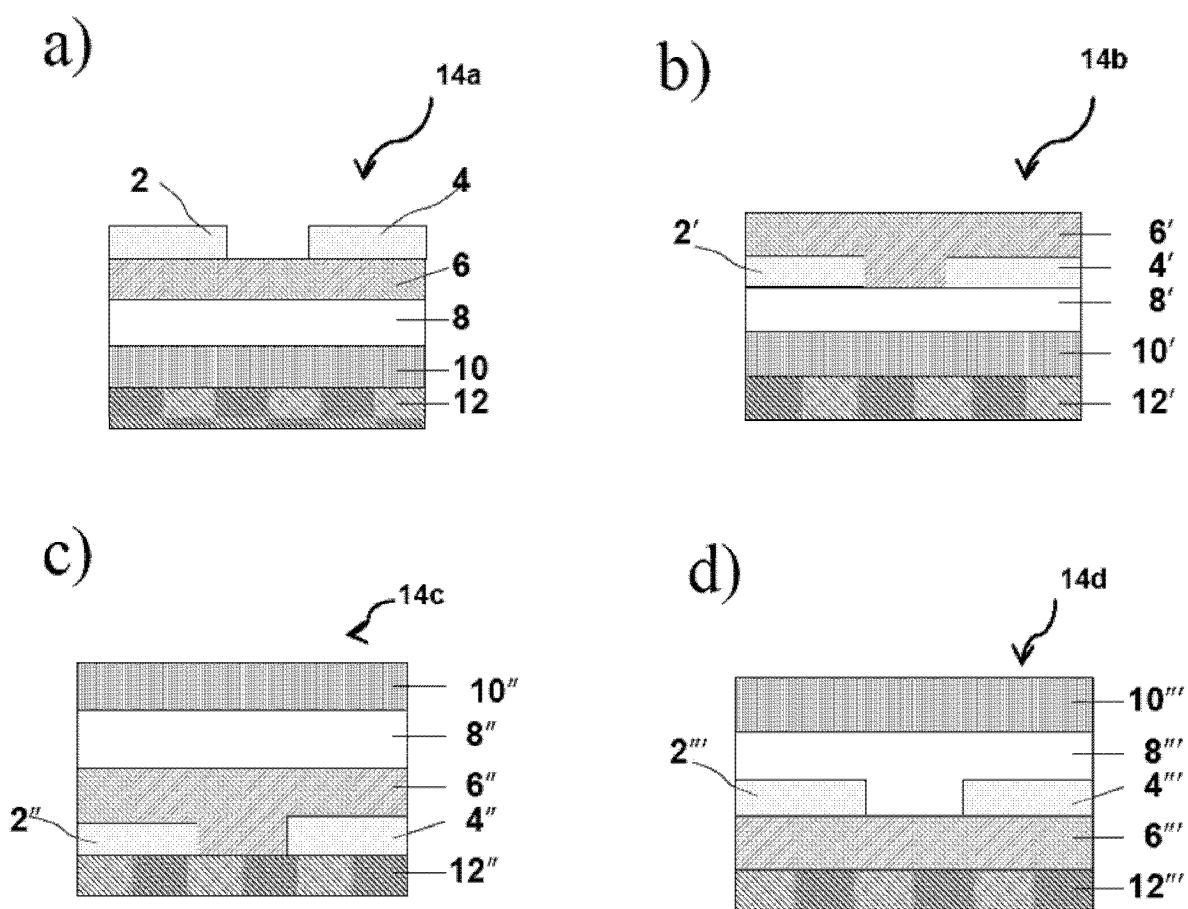


图 14