



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I668516 B

(45)公告日：中華民國 108 (2019) 年 08 月 11 日

(21)申請案號：104120788

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 06 月 26 日

(51)Int. Cl. : G03F7/038 (2006.01)

H01L29/66 (2006.01)

(30)優先權：2014/06/26 美國

62/017,262

2014/06/26 歐洲專利局

14425084.2

(71)申請人：美商飛利斯有限公司(美國) FLEXTERRA, INC. (US)

美國

(72)發明人：趙薇 ZHAO, WEI (CN)；菲奇提 安東尼歐 FACCHETTI, ANTONIO (US)；鄭焱
ZHENG, YAN (CN)；史蒂芬尼 安卓亞 STEFANI, ANDREA (IT)；里法 莫羅
RIVA, MAURO (IT)；索爾丹諾 卡泰里那 SOLDANO, CATERINA (IT)；穆奇尼
米歇爾 MUCCINI, MICHELE (IT)

(74)代理人：惲軼群

(56)參考文獻：

US 2004/0234885A1

US 2007/0166838A1

審查人員：李科

申請專利範圍項數：23 項 圖式數：15 共 83 頁

(54)名稱

形成用於電子、光學或光電子裝置之經圖案化的薄膜組份之方法、有機薄膜電晶體及顯示裝置
METHOD OF FORMING PATTERNED THIN FILM COMPONENT FOR USE IN ELECTRONIC,
OPTICAL, OR OPTOELECTRONIC DEVICE, ORGANIC THIN FILM TRANSISTOR, AND DISPLAY
DEVICES

(57)摘要

本發明教示係有關於一包括一以二氟亞乙烯為主的聚合物、一光敏性非親核鹼及一交聯劑之可光圖案化組成物。該可光圖案化組成物可用以製備一用於電子、光學或光電子裝置(諸如有機薄膜電晶體)的經圖案化之薄膜組份。該經圖案化的薄膜組份可作為一具有高介電常數(例如一大於 10 的介電常數)的閘極介電質。

The present teachings relate to a photopatternable composition including a vinylidene fluoride-based polymer, a photosensitive non-nucleophilic base, and a crosslinking agent. The photopatternable composition can be used to prepare a patterned thin film component for use in an electronic, optical, or optoelectronic device such as an organic thin film transistor. The patterned thin film component can be used as a gate dielectric with a high dielectric constant, for example, a dielectric constant greater than 10.

象、偏壓應力)，且因此對電子裝置之性能不利。

[0005]製造以PVDF爲主的可光交聯聚合物之以前的方法已主要著重於將一可光交聯重複單元併入該聚合物內及/或添加作爲光敏性交聯劑之雙-疊氮化物(例如2,6-雙(4-疊氮化物亞苺基)-4-甲基環己酮及其它類似化合物)至該聚合物旋轉塗覆溶液內。見，例如國際專利公開案第WO2005064705 號、第WO2013087500 號及第WO2013/087501號、與美國專利公開案第US20070166838 號。

[0006]因此，在本項技藝內渴望研發使以PVDF爲主的聚合物得到可光交聯性並提供包括以PVDF爲主的聚合物之可光圖案化組成物之新方法，更詳細地，自此等組成物製成的薄膜可有效地經光交聯以承受各種有機溶劑之顯影作用，因而得到具有高k性質之經圖案化的薄膜組份。

【發明內容】

發明概要

[0007]根據上文，本發明之教示係有關於用於自包括一以二氟亞乙烯爲主的聚合物、一光敏性非親核鹼及一交聯劑之可光圖案化組成物製備一經圖案化薄膜的方法。該等教示亦係有關於包括一由自該可光圖案化組成物製成之經圖案化的薄膜所組成之閘極介電質組份的各種電子、光學及光電子裝置(其包括有機薄膜電晶體，諸如有機場效應電晶體及有機發光電晶體)。

[0008]可自以下圖式、實施方式、實例及申請專利範圍

更詳細瞭解本發明該等教示之上文以及其它特徵與優點。

【圖式簡單說明】

[0009]應該瞭解下述圖式僅用於闡明。該等圖式未必按一定比例縮小(或放大)，其通常係強調本發明該等教示的原理。該等圖示無論如何並無意限制本發明該等教示的範圍。

[0010]圖1表示分別具有一下閘極上接觸式(a)、一下閘極下接觸式結構(b)、一上閘極下接觸式結構(c)及一上閘極上接觸式結構(d)之代表性有機場效應電晶體(OFET)。

[0011]圖2表示一代表性有機發光電晶體(OLET)之結構。

[0012]圖3表示根據本發明該等教示之各種以P(VDF-TrFE-CFE)為主的調配物之固化速度曲線。

[0013]圖4表示在經UV曝露及顯影後，自不含交聯劑之以P(VDF-TrFE-CFE)為主的調配物對照物製成之薄膜的代表性光學影像。

[0014]圖5表示根據以下之本發明該等教示的組成物之可光圖案化性質：(a)自一以P(VDF-TrFE-CFE)為主的調配物製成之具有介電洞開口(250微米 × 250微米)之經光圖案化薄膜的光學影像；(b)如藉輪廓儀而測定之通過該等介電洞中之一者的線輪廓。在該等明確的邊緣裡明顯可見良好的解析度。

[0015]圖6表示根據本發明該等教示之各種以P(VDF-HFP)為主的調配物之固化速度曲線。

[0016]圖7表示根據本發明該等教示之各種以

P(VDF-HFP)爲主的調配物之固化速度曲線。

[0017]圖8表示純的P(VDF-TrFE-CFE)薄膜及根據本發明該等教示之經光交聯的P(VDF-TrFE-CFE)薄膜之代表性漏電流密度(J)對電場(E)的特性描述。

[0018]圖9表示一下閘極上接觸式薄膜電晶體結構。

[0019]圖10表示作爲該閘極介電質而併入一根據本發明該等教示之經光交聯的P(VDF-TrFE-CFE)薄膜、一純的P(VDF-TrFE-CFE)介電薄膜或一PMMA薄膜內之下閘極上接觸式OFET的代表性轉移曲線圖。

[0020]圖11表示一上閘極下接觸式薄膜電晶體結構。

[0021]圖12表示作爲該閘極介電質而併入一根據本發明該等教示之經光交聯的P(VDF-TrFE-CFE)薄膜、一純的P(VDF-TrFE-CFE)介電薄膜或一PMMA薄膜內之上閘極下接觸式OFET的代表性轉移曲線圖。

[0022]圖13係比較分別包含一純的(未經交聯的)P(VDF-TrFE-CFE)薄膜(~ 600奈米)、一經光交聯的P(VDF-TrFE-CFE)薄膜(~ 600奈米)及一包括與一非鐵電性聚合物薄膜(~ 50奈米)接觸的經光交聯的P(VDF-TrFE-CFE)薄膜(~ 600奈米)之雙層體作爲絕緣體之三種MIM電容器的電容：(a)具有該雙層絕緣體之MIM電容器的裝置結構之圖解，(b)這三種電容器之代表性電容-電場曲線圖，及(c)分別含有一經光交聯的P(VDF-TrFE-CFE)薄膜(~ 600奈米)及一包括與一非鐵電性聚合物薄膜(~ 50奈米)接觸之經光交聯的P(VDF-TrFE-CFE)薄膜(~ 600奈米)之雙層體作爲絕緣體

之兩種電容器的漏電容與電場之比較。

[0023]圖 14 係比較含有一單層經光交聯的 P(VDF-TrFE-CFE)薄膜(~ 600奈米)作為該閘極介電質的下閘極上接觸式OFET、與一包括與一非鐵電性聚合物薄膜(~ 50奈米)接觸之經光交聯的P(VDF-TrFE-CFE)薄膜(~ 600奈米)的雙層體之元件性能及安定性：(a)該具有雙層閘極介電質之下閘極上接觸式OFET的裝置結構之圖解，(b)該單層介電元件及該雙層介電元件之代表性轉移曲線，(c)在用於該單層介電元件之閘極偏壓應力試驗下的轉移曲線移位，及(d)在用於該雙層介電元件之閘極偏壓應力試驗下的轉移曲線移位。

[0024]圖 15 比較包含一單層經光交聯的 P(VDF-TrFE-CFE)薄膜(~ 600奈米)作為該閘極介電質的上閘極下接觸式OFET、與一包括與一非鐵電性聚合物薄膜(~ 50奈米)接觸之經光交聯的P(VDF-TrFE-CFE)薄膜(~ 600奈米)的雙層體之元件性能及安定性：(a)該具有雙層閘極介電質之上閘極下接觸式OFET的裝置結構之圖解，(b)在用於該單層介電元件之閘極偏壓應力試驗下的轉移曲線位移，及(c)在用於該雙層介電元件之閘極偏壓應力試驗下的轉移曲線位移。

【實施方式】

較佳實施例之詳細說明

[0025]本申請案從頭至尾，若組成物被描述為具有、包括或包含特定組份或若方法被描述為具有、包括或包含特

定製品步驟，則其預期本發明該等教示之組成物亦本質上由所列舉組份所組成或由該等列舉組份所組成，且預期本發明該等教示之方法亦本質上由所列舉製程步驟所組成或由該等製程步驟所組成。

[0026]在該申請案內，若一元素或組份據稱包括在及/或選自所列舉元素或組份的列示內，則應該瞭解該元素或組份可以是該等列舉元素或組份中之任一者或該元素或組份可選自一由該等列舉元素或組份中之二或多者所組成的群組。此外，應該瞭解，不論文中是明確或隱含，只要不違背本發明該等教示之精神及範圍，可以以多種方式合併文中所述的組成物、裝置或方法之元素及/或特徵。

[0027]除非另有明確指定，該等名詞“包括”、“具有”或“有”之使用通常應該被理解為可修訂的及具非限制性。

[0028]除非另有明確指定，文中該單數之使用包括複數(且反之亦然)。此外，除非另有明確指定，若該名詞“約”的使用係在一定量值之前，則本發明該等教示亦包括該特定定量值本身。如文中使用，除非另有指定或表示，該名詞“約”係指與該標稱值相差 $\pm 10\%$ 。

[0029]應該瞭解只要本發明該等教示仍然可實施，步驟之順序或用於進行某些作用的順序無關緊要。而且，可同時進行二或多步驟或作用。

[0030]如文中使用，“鹵”或“鹵素”係指氟、氯、溴及碘。

[0031]如文中使用，“烷基”係指一直鏈、分支鏈或環狀飽和烴基。烷基之實例包括甲基(Me)、乙基(Et)、丙基(例

如正-丙基及異-丙基)、丁基(例如正-丁基、異-丁基、第二-丁基、第三-丁基)、戊基(例如正-戊基、異-戊基、新戊基)、己基、環丙基、環己基等。在各實施例中，一烷基可具有1至40個碳原子(亦即 C_{1-40} 烷基)，例如1-20個碳原子(亦即 C_{1-20} 烷基)。在某些實施例中，一烷基可具有1至6個碳原子，且可稱為“低碳烷基”。低碳烷基之實例包括甲基、乙基、丙基(例如正-丙基及異-丙基)及丁基(例如正-丁基、異-丁基、第二-丁基、第三-丁基)。在某些實施例中，烷基可如文中所述經取代。一烷基通常並未經另一烷基、一烯基或一炔基取代。

[0032]如文中使用，“鹵烷基”係指一具有一或多種鹵素取代基的烷基。於各實施例中，一鹵烷基可具有1至40個碳原子(亦即 C_{1-40} 鹵烷基)，例如1至20個碳原子(亦即 C_{1-20} 鹵烷基)。鹵烷基之實例包括 CF_3 、 C_2F_5 、 CHF_2 、 CH_2F 、 CCl_3 、 $CHCl_2$ 、 CH_2Cl 、 C_2Cl_5 等。“烷烷基”的定義包括全鹵烷基，亦即其中所有氫原子係經鹵原子取代的烷基(例如 CF_3 及 C_2F_5)。例如一 C_{1-40} 鹵烷基可具有式 $-C_sH_{2s+1-t}X^0_t$ ，其中於各次出現時， X^0 為F、Cl、Br或I，s為一在1至40之範圍內的整數，而t為一在1至81之範圍內的整數，其限制條件為t小於或等於 $2s+1$ 。非全鹵烷基之鹵烷基可如文中所述經取代。

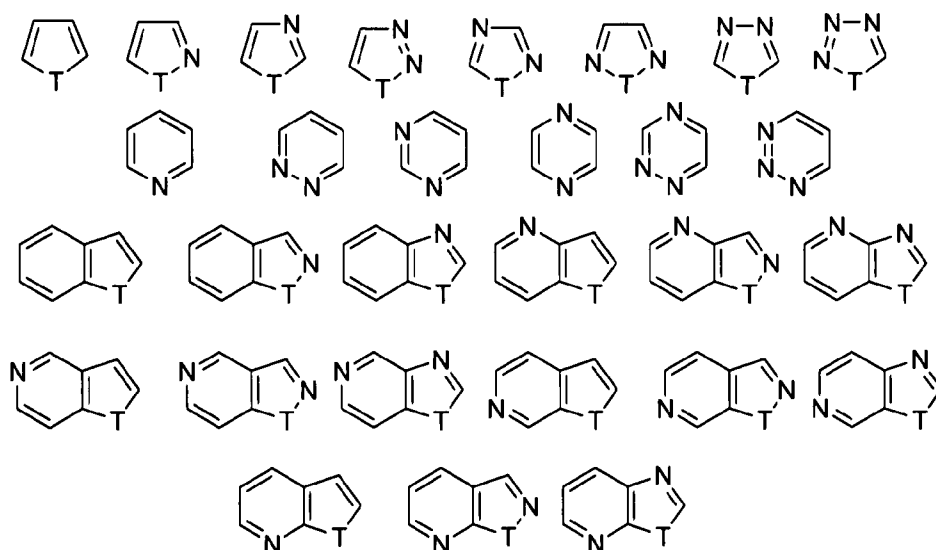
[0033]如文中使用，“烷氧基”係指-O-烷基。烷氧基之實例包括，但不限於：甲氧基、乙氧基、丙氧基(例如正-丙氧基及異丙氧基)、1-丁氧基、戊氧基、己氧基等。在該-O-烷基內之烷基可如文中所述經取代。

[0034]如文中使用，“芳基”係指一芳香族單環狀烴環系或一其中二或多個芳香族烴環係一起經稠合(亦即具有一樣的鍵)或至少一芳香族單環狀烴環經稠合至一或多個環烷基及/或環雜烷基環的多環狀環系。一芳基之環系可具有6至22個碳原子(例如C₆₋₁₄芳基)，其可包括多個稠環。在某些實施例中，一多環芳基可具有自8至22個碳原子。該芳基之任一合適環位置可經共價鍵聯至該特定化學結構。僅具有一個芳香族碳環狀環(群)之芳基實例包括苯基、1-萘基(雙環系)、2-萘基(雙環系)、蒽基(三環系)、菲基(三環系)、五芘基(五環系)及類似基團。除了別的外，其中至少一芳香族碳環狀環經稠合至一或多種環烷基及/或環雜烷基環的多環狀環系實例包括以下的苯并衍生物：環戊烷(亦即二氫茚基，其係5,6-雙環環烷基/芳香族環系)、環己烷(亦即四氫萘基，其係6,6-雙環環烷基/芳香族環系)、咪唑啉(亦即苯并咪唑基，其係5,6-雙環環雜烷基/芳香族環系)及吡喃(亦即吡啶基，其係6,6-雙環環雜烷基/芳香族環系)。芳基之其它實例包括苯并二氧雜環己烷基、吡喃基、吡啶基等。在某些實施例中，芳基可如文中所述經取代。在某些實施例中，一芳基可具有一或多種鹵素取代基，且可稱為“鹵芳基”。“鹵芳基”之定義包括全鹵芳基，亦即其中所有氫原子係經鹵原子取代的芳基(例如-C₆F₅)。在某些實施例中，一芳基係經另一芳基取代，且可稱為雙芳基。在該雙芳基內之各該芳基可如文中所述經取代。

[0035]如文中使用，“芳烷基”係指-烷基-芳基，其中該

芳烷基係經由該烷基而共價鍵聯至該特定化學結構。
-Y-C₆₋₁₄芳基之定義包括芳烷基，其中Y係如文中定義。芳
烷基之一實例為苺基(-CH₂-C₆H₅)。芳烷基可選擇性經取
代，亦即該芳基及/或烷基可如文中所述經取代。

[0036]如文中使用，“雜芳基”係指一含至少一選自氧
(O)、氮(N)、硫(S)、矽(Si)及硒(Se)之環雜原子的芳香族單
環狀環系或其中存在於該環系內之該等環中的至少一者為
芳香族且含有至少一環雜原子。多環狀雜芳基包括二或多
個經一起稠合之雜芳基環、以及經稠合至一或多個芳香族
碳環狀環、非芳香族碳環狀環及/或非芳香族環雜烷基環的
單環狀雜芳基環。整體而言，一雜芳基可具有，例如5至22
個環原子，且含有1-5個環雜原子(亦即5-20員雜芳基)。該
雜芳基可以連接至該特定化學結構之任何雜原子或碳原
子，因而形成一穩定結構。一般而言，雜芳基環不含有O-O、
S-S或S-O鍵。然而，在一雜芳基內之一或多個N或S原子可
經氧化(例如吡啶N-氧化物、噻吩S-氧化物、噻吩S,S-二氧
化物)。雜芳基之實例包括，例如下示之5-或6-員單環狀及
5-6員雙環狀環系：



其中T爲O、S、NH、N-烷基、N-芳基、N-(芳烷基)(例如N-苄基)、SiH₂、SiH(烷基)、Si(烷基)₂、SiH(芳烷基)、Si(芳烷基)₂或Si(烷基)(芳烷基)。此等雜芳基環的實例包括吡咯基、呋喃基、噻吩基、吡啶基、嘧啶基、嗒吡基(pyridazinyl)、吡嗪基、三唑基、四唑基、吡唑基、咪唑基、異噻唑基、噻唑基、噻二唑基、異噁唑基、噁唑基、噁二唑基、吡啶基、異吡啶基、苯并呋喃基、苯并噻吩基、喹啉基、2-甲基喹啉基、異喹啉基、喹噁基、喹唑基、苯并三唑基、苯并咪唑基、苯并噻唑基、苯并異噻唑基、苯并異噁唑基、苯并噁二唑基、苯并噁唑基、噻吩基、1H-吡啶基、2H-吡啶基、吡啶基、異苯并呋喃基、蔡啶基、酞基、噻啶基、噻吩基、噁唑并吡啶基、噻唑并吡啶基、咪唑并吡啶基、呋喃吡啶基、噻吩并吡啶基、吡啶并嘧啶基、吡啶并吡嗪基、吡啶并嗒吡基、噻吩并噻唑基、噻吩并噁唑基、噻吩并咪唑基等。雜芳基的另外實例包括4,5,6,7-四氫吡啶基、四氫喹啉基、苯并噻唑并吡啶基、苯

并呋喃并吡啶基等。在某些實施例中，雜芳基可如文中所述經取代。

[0037] 在本專利說明書內之各處，取代基係以基團或以範圍揭示。明確地意指該說明文包括此等基團及範圍之成員的每一亞組合。例如該名詞“C₁₋₆烷基”係明確地意指各別揭示的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及C₅-C₆烷基。藉其它實例說明，一在0至40之範圍內的整數係明確意指各別揭示的0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、30、31、32、33、34、35、36、37、38、39及40，且一在1至20之範圍內的整數係明確地意指各別揭示的1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19及20。額外的實例包括該敘述“可選擇性經1-5種取代基取代”，其係明確意指各別揭示的化學基團可包括0、1、2、3、4、5、0-5、0-4、0-3、0-2、0-1、1-5、1-4、1-3、1-2、2-5、2-4、2-3、3-5、3-4及4-5種取代基。

[0038] 如文中使用，“遷移率”係指在一電場的影響下通過一材料之電荷載體(例如就P型半導體材料而言的電洞(或正電荷之電元)及就n型半導體材料而言的電子)的速度之測定方法。可使用一場效應元件或空間電荷限制的電流測定法測定取決於該元件結構的本參數。

[0039] 本專利說明書從頭至尾，所提供的結構可或可不

具化學名稱。若命名法有任何問題，以該結構說明。

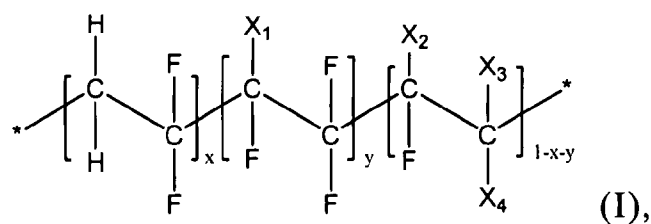
[0040]在一方面內，本發明該等教示係有關於含一以二氟亞乙烯爲主的聚合物(以PVDF爲主的聚合物)、一光敏性非親核鹼及一交聯劑之可光圖案化組成物。若未經照射、上述組份通常不會彼此產生化學性反應。然而，一旦進行光曝露，該光敏性非親核鹼會導致去質子化且最後會在該聚合物主鏈內產生雙鍵(經由去氫鹵化反應)。然後經由與該等新產生的雙鍵反應，該交聯劑會進行交聯該聚合物的反應。

[0041]在各實施例中，該以二氟亞乙烯爲主的聚合物可包括作爲第一重複單元的二氟亞乙烯及至少一選自以下所組成之群組的第二重複單元：氟乙烯、三氟乙烯、四氟乙烯、溴三氟乙烯、氯氟乙烯、氯三氟乙烯、二氯亞乙烯及六氟丙烯。在某些實施例中，該以二氟亞乙烯爲主的聚合物進一步包括一選自以下所組成之群組的第三重複單元：氟乙烯、三氟乙烯、四氟乙烯、溴三氟乙烯、氯氟乙烯、氯三氟乙烯、二氯亞乙烯及六氟丙烯，其中該第三重複單元係不同於該第二重複單元。在特定實施例中，該以二氟亞乙烯爲主的聚合物可包括作爲第一重複單元之二氟亞乙烯、選自由氟乙烯、三氟乙烯及六氟丙烯所組成之群組的第二重複單元及不同於該第二重複單元之選自由氟乙烯、三氟乙烯、六氟丙烯、氯氟乙烯、氯三氟乙烯及二氯亞乙烯所組成之群組的可擇的第三重複單元。上述以二氟亞乙烯爲主的聚合物典型上具有高介電常數(k)。例如該以二氟

亞乙烯爲主的聚合物之各實施例可具有一大於約10、較佳大於約15、且更佳大於約20的介電常數。

[0042]在各實施例中，該以二氟亞乙烯爲主的聚合物可以是二氟亞乙烯與三氟乙烯的共聚物(P(VDF-TrFE))、二氟亞乙烯與氯三氟乙烯的共聚物(P(VDF-CTFE))或二氟亞乙烯與六氟丙烯的共聚物(P(VDF-HFP))。在其它實施例中，該以二氟亞乙烯爲主的聚合物可以是一包括以下之三元共聚物：作爲第一重複單元的二氟亞乙烯、作爲第二重複單元的三氟乙烯及選自氟乙烯、四氟乙烯、六氟丙烯、氯氟乙烯、氯三氟乙烯及二氯亞乙烯所組成之群組的第三重複單元。例如該以二氟亞乙烯爲主的聚合物可以是一選自以下所組成的群組之三元共聚物：聚(二氟亞乙烯-三氟乙烯-氯三氟乙烯)、聚(二氟亞乙烯-三氟乙烯-氯氟乙烯)、聚(二氟亞乙烯-三氟乙烯-六氟丙烯)、聚(二氟亞乙烯-三氟乙烯-四氟乙烯)、聚(二氟亞乙烯-三氟乙烯-氟乙烯)及聚(二氟亞乙烯-三氟乙烯-氯乙烯)。該三元共聚物可以是一交替三元共聚物，其中該等重複單元係規則性交替；一週期性三元共聚物，其中該等重複單元係以重複序列排列；一統計學的或無規三元共聚物；或一含有三或多個藉共價鍵而鍵聯的均聚物亞單元之嵌段三元共聚物。此外，該三元共聚物可以是直鏈或分支鏈。

[0043]在某些實施例中，該以二氟亞乙烯爲主的聚合物可藉下式(I)而代表：



其中 X_1 為 H 或 Cl；

X_2 、 X_3 及 X_4 係選自由H、F及Cl所組成的群組，但其限制條件為 X_2 、 X_3 及 X_4 中之不超過一者為Cl，且並非所有的 X_2 、 X_3 、 X_4 及F；

x 為介於約30莫耳%與約85莫耳%之間， y 為介於約10莫耳%與約65莫耳%之間，且 $x+y \leq 100$ 莫耳%。

[0044]在某些實施例中，式(I)聚合物僅具有兩單元，因此 x 及 y 之總數為100莫耳%。在此等實施例中， X_1 可以是，例如H或Cl。在其它實施例中，該 x 及 y 之總數可以不超過99莫耳%、較佳不超過97莫耳%、且更佳不超過90莫耳%。例如該 x 及 y 之總數可以是約90莫耳%。在較佳實施例中， x 可以是介於約50莫耳%。例如 x 可以是介於約55莫耳%與約75莫耳%之間。在較佳實施例中， y 可以是介於約15莫耳%與約35莫耳%之間。在這些實施例中， X_2 可以是，例如Cl，且 X_3 及 X_4 皆可以是H或F。

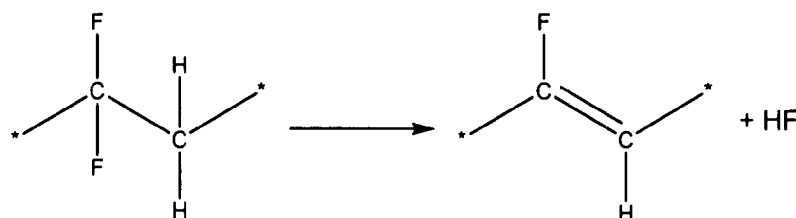
[0045]文中所述的該等以二氟亞乙烯為主的聚合物具化學惰性。雖然光敏性自由基起始劑業經用以光交聯某些以二氟亞乙烯為主的聚合物，但是，根據該等發明者所知，所使用的實際光交聯劑限於雙-疊氮化物(特定地，2,6-雙(4-疊氮化物亞苺基)-4-甲基環己酮及其它類似化合物)，且其等的效率很低。尤其，雖然一旦經照射，該等雙疊氮化物

可產生高活性二氮烯，但是其接著會交聯該聚合物之鏈(藉插入碳-碳鍵內或藉自 $-\text{CH}_2-$ 基團取出氫原子並留下自由基，其係藉偶合反應而終止反應)，已發現該等雙疊氮化物通常不會合適地分散在該聚合物基質內。因此，僅可藉使用高交聯劑：聚合物比(例如至少1：10之比或10重量%交聯劑)及/或藉修飾該聚合物以使其包括一可光交聯基團(例如一含疊氮化物之基團)而獲得充份的交聯作用。

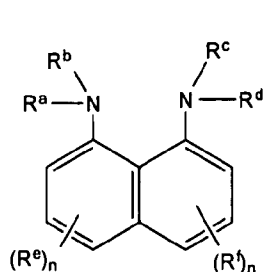
[0046]本發明者已非可預期地發現可藉使用一包括光敏性非親核鹼之交聯系統及一包括二或多種交聯基團之交聯劑而有效地進行以二氟亞乙烯為主的聚合物之光交聯反應。該光敏性非親核鹼為一在經光曝露前，實質上並不不會與該以二氟亞乙烯為主的聚合物產生化學反應之化合物；然而，一旦經光曝露，其可以與該以二氟亞乙烯為主的聚合物反應以產生不飽和性(雙鍵)。不想受限於任何特定理論，咸信該機制包括去質子化反應及後續直接或間接去氫鹵化反應(亦即自該聚合物主鏈除去HX (例如HF或HCl))。該交聯劑可以是可進行反應或促進該以二氟亞乙烯為主的聚合物內之所形成雙鍵之反應性(在與該非親核鹼而非該純的聚合物進行反應後)以產生經交聯網狀物的在本項技藝中已知之任何交聯劑。

[0047]該光敏性非親核鹼較佳為強有機鹼，特定地，係一旦經光曝露時，具有比其未經受激態還高的 pK_a 。例如該光敏性非親核鹼(固有或一旦經光敏化反應時)可吸收在一自約270奈米至約420奈米之波長範圍內的光線，且一旦進

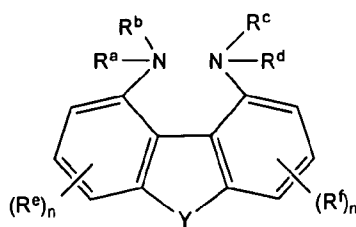
行此光曝露時，其pKa可增到至少約15、較佳大於20。不想受限於任何特定理論，咸信一旦進行光曝露，該光敏性非親核鹼的pKa可顯著增加，且該光敏性非親核鹼可自該以二氟亞乙烯爲主的聚合物取出一質子，且接著進行一鹵根陰離子(例如F⁻或Cl⁻)之消除作用以產生不飽和性。見，例如Wang等人，“Photophysics and excited-state proton transfer of 2'-hydroxy-2-trans-styrylquinoline,” Chemical Physics Letters, 418: 397-401 (2006)；及Favaro等人，“Excited State Reactivity of Aza Aromatics. I. Basicity of 3-Styrylpyridines in the First Excited Singlet State,” J. Phys. Chem., 77(5): 601-604 (1973)。例如，且不想受限於任何特定理論，該光敏性非親核鹼可以與該聚合物內之二氟亞乙烯單元反應且如下，使其等進行去氫氟化反應：



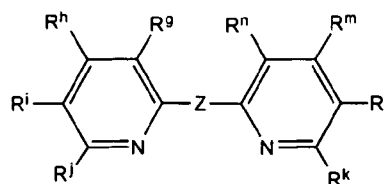
[0048] 例如該光敏性非親核鹼可藉選自由以下所組成之群組的化學式之一者而代表：



(II)



(III)



(IV)

其中：

Y係選自由C=C、CR₂、NR、O、S及Se所組成的群組，其中R為H、C₁₋₆烷基、可擇地經取代苯基或可擇地經取代苺基；

Z係選自以下所組成的群組：NR、可擇地經取代之吡啶基或共價鍵；

R^a、R^b、R^c及R^d獨立為H、C₁₋₆烷基、可擇地經取代苯基或可擇地經取代苺基，或R^a與R^b一起及/或R^c與R^d一起可以和該氮原子連接以形成一胍基、一脒基或一三胺基磷氮基；

R^e及R^f獨立為鹵基、氰基、硝基、C₁₋₆烷基、C₁₋₆鹵烷基或C₁₋₆烷氧基；

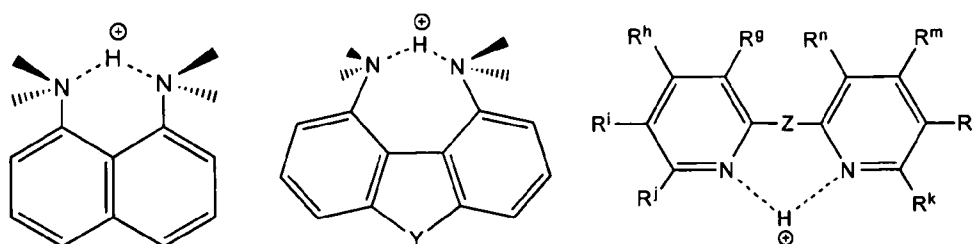
R^g、R^h、Rⁱ及R^j獨立為H、鹵基、氰基、硝基、C₁₋₆烷基、C₁₋₆鹵烷基或C₁₋₆烷氧基、可擇地經取代苯基或可擇地經取代苺基，或R^g、R^h一起或R^h及Rⁱ一起或Rⁱ及R^j一起可以與其間的兩個碳原子連接以形成一可擇地經取代C₆₋₁₄芳基或一可擇地經取代5-14員雜芳基；

R^k、R^l、R^m及Rⁿ獨立為H、鹵基、氰基、硝基、C₁₋₆烷基、C₁₋₆鹵烷基或C₁₋₆烷氧基、可擇地經取代苯基或可擇地經取代苺基，或R^k及R^l一起或R^l及R^m一起或R^m及Rⁿ一起可以與其間的兩個碳原子連接以形成一可擇地經取代C₆₋₁₄芳基或一可擇地經取代5-14員雜芳基；或

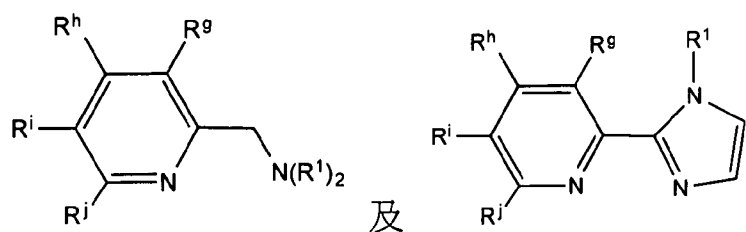
若R^g及R^h一起或R^m及Rⁿ一起連接皆不會形成一可擇地經取代C₆₋₁₄芳基或一可擇地經取代5-14員雜芳基，則R^g及Rⁿ一起可以與Q及其間的4個碳原子連接以形成一可擇地經取代

C₆₋₁₄芳基或一可擇地經取代5-14員雜芳基；且
n爲0、1、2或3。

[0049] 參考藉式(II)、(III)及(IV)而代表的實施例，可知由於立體遮蔽作用，所以該等氮原子的親核性可顯著減少，因此雖然質子可配位至該等氮之鹼中心，仍可抑制烷化反應及其它親核反應。可如下闡明式(II)、(III)及(IV)化合物之質子化反應：

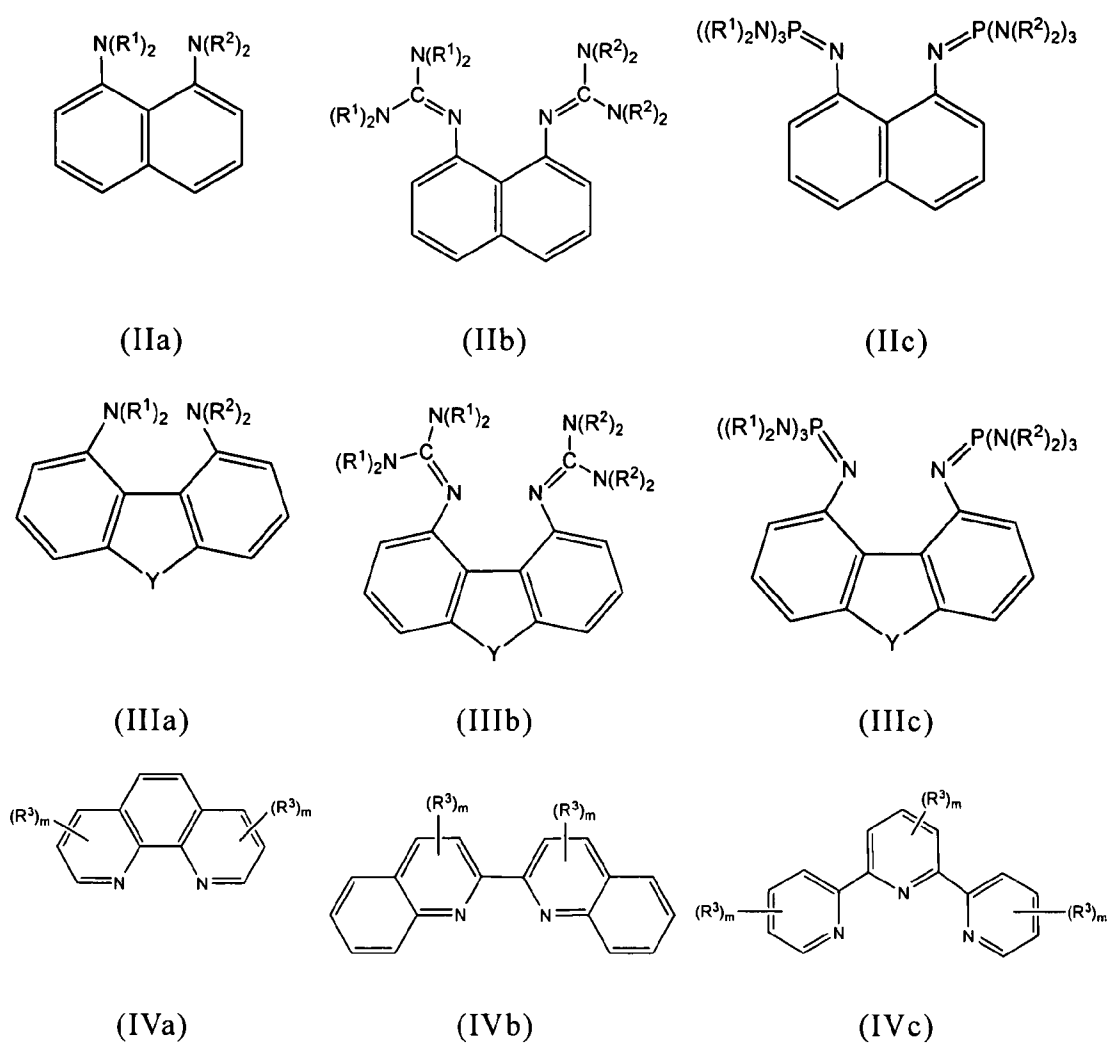


因此，根據本發明該等教示，具有經類似定向的胺基之其它大體積芳香族鹼可作為該光敏性非親核鹼，其包括，但不限於以吡啶為主的化合物，諸如彼等包括一經胺基或含氮之雜芳基偶合的吡啶之化合物。闡明實例包括：



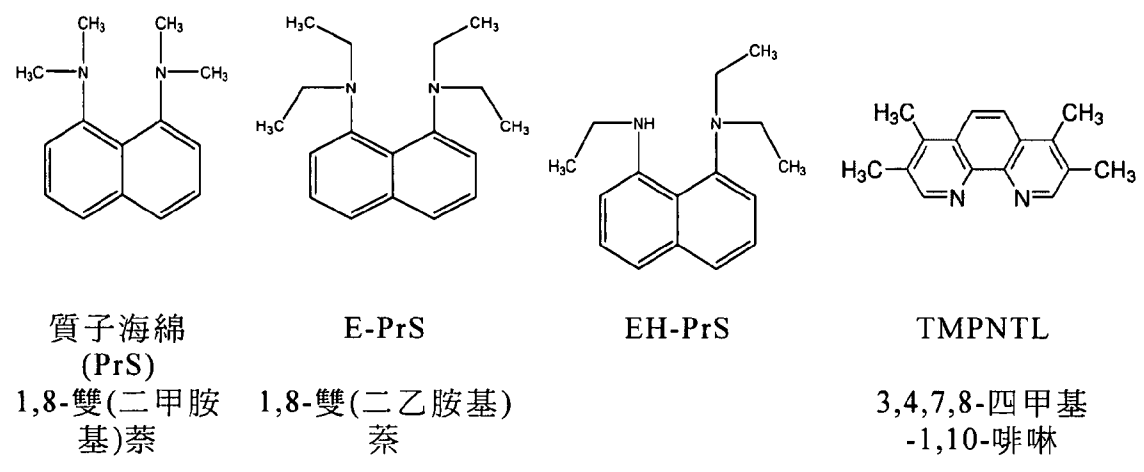
其中 R¹、R²、R³、R⁴ 及 R⁵ 係如文中定義。

[0050] 在某些實施例中，該光敏性非親核鹼可藉選自由以下所組成之群組的化學式之一者而代表：

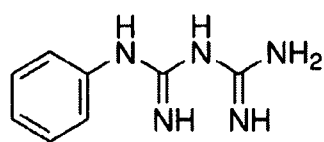


其中R¹及R²各獨立為H或C₁₋₆烷基；R³各獨立為C₁₋₆烷基或可擇地經取代苄基；且m為0、1或2。

[0051]在特定實施例中，該光敏性非親核鹼可選自以下所組成的群組：

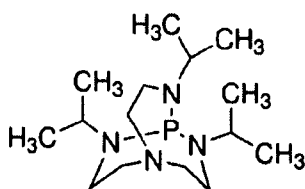


[0052]在其它實施例中，該光敏性非親核鹼可以是光敏性鹼產生劑。光敏性鹼產生劑之實例包括肟酯、胺基甲酸苄酯(例如藉苄氧基羰基取代基而保護的胺)、胺基甲酸安息香酯、鄰-胺甲醯基羥基胺、鄰-胺甲醯基肟、芳基(例如苄基)磺醯胺、N-芳基甲醯胺、亞胺及尼菲迪平(Nifedipine)及其衍生物。適用於本發明之其它光敏性鹼產生劑為熟悉本項技藝者所知，諸如彼等揭示在以下者：“Base Catalysis in Imaging Materials,” by J. Frechet等人，J. Org. Chem. 1990, 55, 5919; “Acid Hardening Positive Photoresist Using Photochemical Generation of Base” by Winkle等人，J. of Photopolymer Sci. and Tech. 3, 1990, 419及“Synthetic Organic Photochemistry” by Horspool, Springer, 1984，其等之揭示內容各以參照方式併入本文中。較佳的光鹼產生劑包括雙[(2,6-二硝基苄基)氧羰基]己烷-1,6-二胺、N-(2-硝基苄氧基羰基)-環己胺、N-[(2-硝基苄基)-1-甲基甲氧基]羰基]癸胺、N-[[1-(3,5-二甲氧基苄基)-1-甲基-乙氧基]-羰基]環己胺或對應的1,6-二胺基己烷之雙-胺基甲酸酯、1,1-雙(4-二甲胺基苄基)-1-苄基-甲醇及類似的經取代三苄基甲醇。該光敏性鹼產生劑可吸收在該270-420奈米區域內之光線以產生該鹼。特定實例包括：



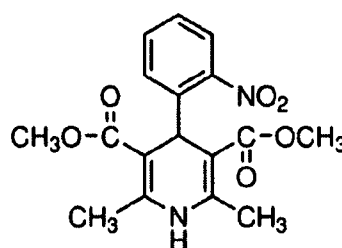
PBG

1-苄基甲脒胍



TTPCU

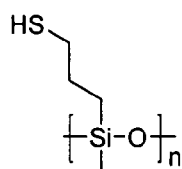
2,8,9-三異丙基
-2,5,8,9-四吡-1-磷
雙環[3,3,3]十一烷



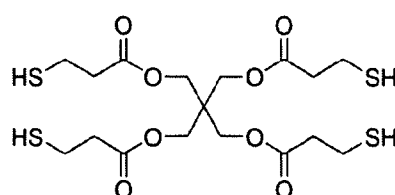
尼菲迪平

[0053]該交聯劑可選自熟悉本項技藝者已知之可以與雙鍵反應的各種化合物。例如該交聯劑可以是小分子或具有一或多個可經由硫醇-烯點選化學性質而與存在於該經去氫鹵化聚合物內的該等雙鍵反應之硫醇基的聚合物。在某些實施例中，該交聯劑可以是小分子或具有一或多個可經由氫胺化反應而與存在於該經去氫鹵化聚合物內的該等雙鍵反應之胺基的聚合物。在其它實施例中，該交聯劑可以是小分子或具有一或多個可經由，例如共軛加成反應而與存在於該經去氧鹵化聚合物內的該等雙鍵反應之順丁烯二醯亞胺基的聚合物。在又其它實施例中，該交聯劑可以是小分子或可促進[2+2]或[2+4]環加成反應的聚合物；例如此種小分子或聚合物可具有一或多個乙烯基。在較佳實施例中，該交聯劑在該270-420奈米區域內應該不具有任何顯著的吸收作用，因此其並不會與該光敏性非親核鹼競爭。此外，該交聯劑較佳未經熱活化，且並非主要含過氧化物。此等巯基-、胺基-、乙烯基或經順丁烯二醯亞胺基官能化的交聯劑之特定實例包括：

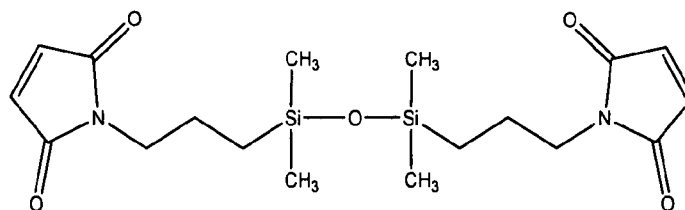
聚(羥基丙基)甲基
矽氧烷，PMS



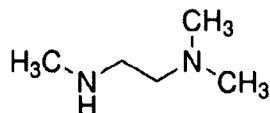
季戊四醇四(3-巯
基丙酸酯), PTM



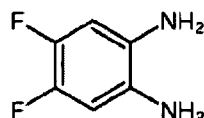
順丁烯二醯亞胺矽
氧烷, MISiO



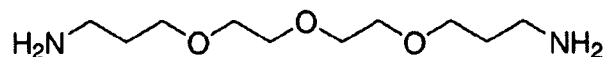
N,N,N'-三甲基乙
二胺, TMEDM



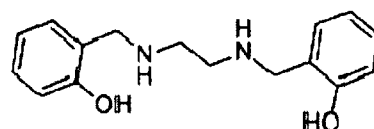
1,2-二胺基-4,5-二
氟苯, DMDFB



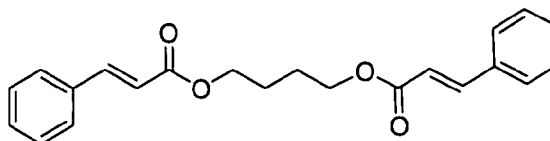
4,7,10-三氧基
-1,13-十三烷二胺,
TTDM



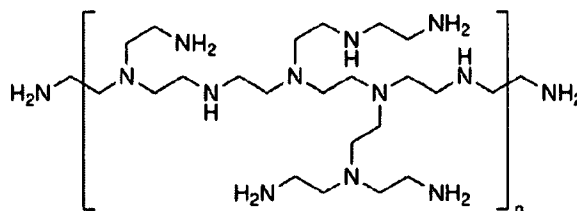
N,N'-雙(2-羥苄基)
乙二胺, BHED



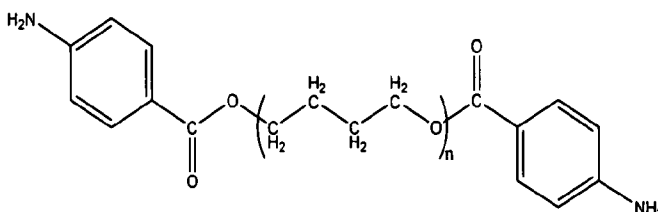
1,4-反式-桂皮酸丁
酯



聚乙二亞胺, 乙二
胺分支性, PEIE



寡聚性二胺,
Versalink® P-650



[0054]如上述，雖然在該聚合物內之高交聯劑：聚合物比通常在該聚合物薄膜內可誘發較高程度的光交聯作用，因此可改變其機械性質及耐化學性，但是該交聯劑(及藉該光交聯系統而需要的任何光敏化劑及/或光起始劑)之存在

通常會導致該聚合物之介電性質的惡化。

[0055]因此，該光敏性非親核鹼及該交聯劑通常個別以不超過該以二氟亞乙烯爲主的聚合物之約10重量%的數量存在於本發明該可光圖案化組成物內。例如該光敏性非親核鹼可以以不超過該以二氟亞乙烯爲主的聚合物之約5重量%、較佳不超過約3重量%的數量存在於本發明該可光圖案化組成物內。類似地，該交聯劑可以以不超過該以二氟亞乙烯爲主的聚合物之約10重量%的數量存在於本發明該可光圖案化組成物內。較佳所存在該交聯劑的莫耳%高於該光敏性非親核鹼以確保自該聚合物之去氫鹵化反應所產生的所有雙鍵經反應而防止該聚合物變成具導電性。

[0056]如以下實例所示，儘管該低交聯劑：聚合物比，在經不超過10分鐘(典型上，不超過約5分鐘、且通常不超過約2分鐘)光曝露後，本發明該可光圖案化組成物可得到快速固化之堅固性薄膜(例如，如藉經各種有機溶劑顯影後之最低厚度損失而證明)，且所形成薄膜介電質之介電常數通常爲10或更高，在一些實施例中係12或更高，且在某些實施例中係15或更高。在特定實施例中，所形成薄膜介電質之介電常數可以是20或更高。

[0057]該以二氟亞乙烯爲主的聚合物，該光敏性非親核鹼及該交聯劑可在一液體介質內經流動化以提供一用於形成可光圖案化材料之組成物(可光圖案化組成物)。該組成物可以是溶液、分散液、懸浮液、乳液或凝膠，但是在大多數實施例中，該組成物爲適於液相方法的溶液或分散液。

該敘述“在一液體介質內經流動化”廣泛地意指該指定的液體介質會致使一指定的固體呈現一液體的性質。例如該固體可溶解在該液體介質內以形成單一相溶液，或該固體可分散在該液體介質內以形成雙相分散液。在其它實施例中，該固體及液體介質可一起合併以形成乳液、懸浮液或凝膠。如文中使用，該名詞“溶液”意指一指定溶質之一大比例已形成一具有指定溶劑的單一相，但是亦可存在可包括經分散微粒物質的大量第二相。

[0058]該液體介質可以是一有機溶劑或一其中各該以二氟亞乙烯爲主的聚合物、該光敏性非親核鹼及該交聯劑具令人滿意的溶解度之溶劑混合物。如文中使用，當至少1毫克化合物可溶解在1毫升溶劑內時，該化合物可被認爲在該溶劑內係可溶。可用於本發明該光可圖案化組成物之有機溶劑的實例包括，但不限於：酯溶劑，諸如乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯、乙酸異丁酯、乙酸戊酯、乙酸環己酯、乙酸庚酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丙酯丁酯、丙酸異丁酯、丙二醇單甲基醚乙酸酯(PGMEA)、乳酸甲酯、乳酸乙酯及 γ -丁內酯；酮溶劑，諸如丙酮、乙醯基丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、2-丁酮、2-戊酮、3-戊酮、2-庚酮、3-庚酮、環戊酮及環己酮；鹵化溶劑，諸如氯仿、四氯化碳及鹵化烷烴；及上述溶劑中之任一者的混合物。

[0059]因此，經由本項技藝內已知的各種液相方法，本發明該光可圖案化組成物可用以沉積薄膜材料，其中該等薄膜材料可接著經光交聯並在用於薄膜沉積之該母液介質

內變得不可溶。在各實施例中，該液相方法可選自施塗法、狹縫式塗佈法、印刷法(例如噴墨印刷法、網板印刷法、移印法、平版印刷法、凹版印刷法、柔性版印刷法、石印印刷法、大量印刷法等)、噴塗法、電噴塗法、液滴塗覆法、浸塗法及刮刀塗覆法。旋塗法包括施加一過量之該塗覆溶液至基板上，然後於高速下旋轉該基板以藉離心力而擴展該流體。藉本技術而製成之該薄膜成品的厚度可取決於該旋塗速率、該溶液濃度、以及所使用該溶劑。可使用，例如輪轉式凹板印刷壓機、柔性版印刷壓機、移印法、網版印刷法或噴墨印刷機進行印刷。如藉這些印刷法而處理之該薄膜成品的厚度可取決於該溶液之濃度、該溶劑之使用及印刷重複數。環境條件，諸如溫度、壓力及濕度，亦可影響該薄膜成品的厚度。根據所使用該等特定印刷技術，可藉不同參數，其包括，但不限於：該等調配物/組成物之流變性質(諸如張力能量及黏度)，而影響印刷品質。就非接觸式印刷技術(諸如噴墨印刷)而言，該溶解度需求通常可不嚴苛，且低如約1-4毫克/毫升的溶解度範圍可足夠。就凹板印刷法而言，通常可需要在約20-100毫克/毫升之範圍內的較高溶解度。其它接觸式印刷技術，諸如網版印刷法及柔性印刷法，可需要甚至較高的溶解度範圍，例如約100-1000毫克/毫升。一般而言，在本發明該光可圖案化組成物內之該聚合物的強度可介於約1毫克/毫升與約200毫克/毫升之間、較佳介於約20毫克/毫升與約100毫克/毫升之間。

[0060]除了該以二氟亞乙烯為主的聚合物、該光敏性非

親核鹼及該交聯劑外，本發明該可光圖案化組成物亦可包括一或多種添加物、加工佐劑及/或填料(例如金屬氧化物奈米顆粒)。然而，在較佳實施例中，本發明該可光圖案組成物可不包含任何無機(例如金屬)填料。所有該等非聚合物組份(亦即該光敏性非親核性鹼、該交聯劑及任何可擇的添加物)的總固體填充量可介於約1毫克/毫升與約20毫克/毫升之間、較佳小於約10毫克/毫升。

[0061]自本發明該可光圖案化組成物製成的材料(例如薄膜介電質)可直接經光圖案化(不需要光阻劑)。因此，可藉以下步驟而形成一經圖案化的薄膜介電組份：沉積一根據本發明教示之可光圖案化組成物以得到一未經交聯薄膜，以成影像圖案(例如經由一光罩)使該未經交聯的薄膜進行照射，因此使該薄膜之經曝露區域變成經交聯；且移除該等未經曝光區域(其等仍維持未經交聯及可溶性)。更明確地，該方法可包括將該可光圖案化組成物沉積在一基板上以形成一具所欲厚度的薄膜，經由一光罩(在具有該所欲成影像圖案上)而曝露該薄膜輻射(例如於在該UV區域內之特定波長(例如該等H、I或G線波長)下進行之溢流曝露或照射)以得到經交聯化區域及未經交聯化區域，且使該薄膜接受一顯影劑以移除該等未經交聯化區域，藉以以負色調方式將該光罩之圖案轉移至該薄膜。

[0062]自本發明該可光圖案化組成物製成的薄膜材料可具有良好機械性質及耐化學性。例如經光交聯化反應後，在其中該純的聚合物具可溶性的各種有機溶劑內，該

等薄膜材料可變得實質上不可溶。更明確地，可將該經光交聯化的薄膜浸在該母溶劑內，例如其費時足以使該所欲圖案顯影，且該薄膜厚度之損失(“厚度損失”)可小於約50%、較低小於約20%、且更佳小於約10%。如文中使用，一“薄膜材料”或“薄膜”為一以典型上介於約1奈米與約5000奈米(或5微米)間之受控厚度沉積的材料層。一“薄膜電晶體”為一具有含不同薄膜層之堆疊結構的電晶體。例如一薄膜電晶體典型上包括一具有介於約10奈米與約1000奈米間之厚度的薄膜基板、具有介於約10奈米與約100奈米間之厚度的電觸點(源極、汲極、閘極)、一介於約50奈米與約500奈米間之薄膜半導體層及一具有介於約200奈米與約1000奈米間之厚度的薄膜介電層。

[0063]該等薄膜材料通常具有優異的介電性質。例如該等薄膜材料典型上具有10或更大的介電常數。在某些實施例中，該等薄膜材料可具有約15或更大的介電常數。在特定實施例中，該等薄膜材料可具有約20的介電常數。當作爲一閘極介電質時，該等薄膜材料可具有很低的漏電流密度。漏電流密度之定義典型上爲其中強度爲每橫斷面面積之該漏電流的向量。如文中使用，“漏電流”係指流經一其中電流應該不會流動之半導體結構或元件的區域(群)之未受控(“寄生(parasitic)”)電流，例如流經一金屬氧化物半導體(MOS)結構內之該閘極介電質的電流。如藉熟悉本項技藝者所知，可藉以下步驟而測定一介電材料的該漏電流密度：使用該介電材料製造一標準金屬-絕緣體-半導體(MIS)

該半導體層以不同構形排列以得到，例如一下閘極上接觸式結構(圖1a)、一下閘極下接觸式結構(圖1b)、一上閘極下接觸式結構(圖1c)及一上閘極上接觸式結構(圖1d)。當施加一電位在該閘極上時，電荷載體係聚集在該半導體層內之與該閘極介電質接觸的介面處。因此，會在該源極及閘極之間形成一導電通道，且若施加一電位至該汲極時，電流會流動。

[0067]一根據本發明教示之場效應電晶體具有一自文中所述的可光圖案化組成物製成之閘極介電層，且其特徵可如下：含有一小於約 $|40|$ V、較佳小於約 $|30|$ V、且更佳小於約 $|20|$ V之操作電壓。

[0068]一根據本發明教示之場效應電晶體的該半導體層可以由一或多種有機(小分子或聚合性)半導體化合物或半導體金屬氧化物組成。在一金屬氧化物場效應電晶體內，該半導體金屬氧化物可選自氧化銦(In_2O_3)、氧化鋅銦(IZO)、氧化錫鋅(ZTO)、氧化鎵銦(IGO)、氧化鋅鎵銦(IGZO)、氧化鎵銦(IGO)、氧化釷銦(IYO)、氧化鋅錫銦(ITZO)、氧化錫(SnO_2)及氧化鋅(ZnO)。可藉濺鍍法而自一靶材形成一金屬氧化物薄膜半導體。或者，如，例如在美國專利第8,017,458號內所述的液相方法亦可用於製備金屬氧化物薄膜半導體。可進行一退火步驟(介於約 $250\text{-}400^\circ\text{C}$ 之間、較佳低於約 300°C)以改善該金屬氧化物層的半導體性。

[0069]在一有機場效應電晶體內，該有機半導體層可以由一或多種顯示n型(電子傳送)、p型(電洞傳送)或雙極性(兼

具n型及p型)半導活性之小分子及/或聚合化合物組成。如文中使用，“p型半導體材料”或“p型半導體”係指一具有作為該等多數電流載體之電洞的半導體材料。在某些實施例中，當一p型半導體材料係沉積在一基板上時，其可提供約 $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 之過量的電洞遷移率。就場效應元件而言，p型半導體亦可顯示一大於約10之電流開/關比。如文中使用，“n型半導體材料”或“n型半導體”係指一具有作為該等多數電流載體之電子的半導體材料。在某些實施例中，當一n型半導體材料係沉積在一基板上時，其可提供約 $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 之過量的電子遷移率。就場效應元件而言，n型半導體亦可顯示一大於約10之電流開/關比。該名詞“遷移率”係指在一電場的影響下，電荷載體(例如就p型半導體材料而言，係電洞(或正電位單元)，且就n型半導體材料而言，係電子)流經該材料之速度的測定法。可使用場效應元件或空間電荷限制的電流測定法測定取決於該元件結構之本參數。

[0070]代表性p型半導體包括可溶性稠五苯(例如彼等在美國專利第7,125,989號內所描述者)；寡噻吩及聚噻吩(例如二己基四噻吩(DH4T)及區位規則性聚(3-己基噻吩，rr-P3HT))；蒽，諸如2-(4-己基苯基乙烯基)蒽(見Dadvand等人，“Maximizing Field-Effect Mobility and Solid-State Luminescence in Organic Semiconductors,” *Angew. Chem. Int. Ed.*, 51: 3837-3841 (2012))；以噻吩并蒽為主的化合物(例如彼等描述在國際專利公開案第WO2012/030662號內之化合物)；烷化[1]苯并噻吩并[3,2-b]苯并噻吩(BTBTs)及烷

化二萘并[2,3-b:2',3'-f]噻吩并[3,2-b]噻吩(DNTTs) (見, 例如 Ebata, H. 等人, “Highly Soluble [1]Benzothieno[3,2-b]benzothiophenes (BTBT) Derivatives for High-Performance, Solution-Processed Organic Field-Effect Transistors,” JACS, 129(51): 15732-15733 (2007); 及 Ebata, H. 等人, “Alkylated Dinaphtho[2,3-b:2',3'-f]Thieno[3,2-b]Thiophenes (C_n -DNTTs): Organic Semiconductors for High-Performance Thin-Film Transistors,” Adv. Mat., 23(10): 1222-1225 (2011)); 其它經噻吩并稠合的化合物, 諸如二苯并[d,d']噻吩并[3,2-b;4,5-b']二噻吩、萘[2,1-b:6,5-b']二呋喃及氟化蒽二噻吩衍生物(見 Miyata 等人, “High-performance organic field-effect transistors based on dihexyl-substituted dibenzo[d,d']thieno[3,2-b;4,5-b']dithiophene,” J. Mater. Chem. (2012); Mitsui 等人, “Naphtha[2,1-b:6,5-b']difurans: A Versatile Motif Available for Solution-Processed Single-Crystal Organic Field-Effect Transistors with High Hole Mobility,” J. Am. Chem. Soc, 134: 5448-5451 (2012); 及 Subramanian 等人, “Chromophore Fluorination Enhances Crystallization and Stability of Soluble Anthradithiophene Semiconductors,” J. Am. Chem. Soc., 130(9): 2706-2707 (2008)); 及以酞醯亞胺爲主的、以二酮基吡咯并吡咯爲主的及以異靛藍爲主的共軛聚合物(見國際專利公開案第 WO2010/117449 號; Li 等人, “A High Mobility P-Type DPP-Thieno[3,2-b]thiophene Copolymer for Organic Thin-Film

Transistors,” *Adv. Mater.*, 22: 4862-4866 (2010); Li等人，
 “Annealing-Free High-Mobility Diketopyrrolopyrrole-
 Quaterthiophene Copolymer for Solution-Processed Organic
 Thin Film Transistors,” *J. Am. Chem. Soc.*, 133: 2198-2204
 (2011); Bronstein 等人， “Thieno[3,2-b]thiophene-
 Diketopyrrolopyrrole-Containing Polymers for High-
 Performance Organic Field-Effect Transistors and Organic
 Photovoltaic Devices,” *J. Am. Chem. Soc.*, 133: 3272-3275
 (2011); Chen等人， “Highly pi-Extended Copolymers with
 Diketopyrrolopyrrole Moieties for High-Performance
 Field-Effect Transistors,” *Adv. Mater.* (2012); Mei等人，
 “Siloxane-Terminated Solubilizing Side Chains: Bringing
 Conjugated Polymer Backbones Closer and Boosting Hole
 Mobilities in Thin-Film Transistors,” *J. Am. Chem. Soc.*, 133:
 20130-20133 (2011); 及 Lei 等人， “High-Performance
 Air-Stable Organic Field-Effect Transistors: Isoindigo-Based
 Conjugated Polymers,” *J. Am. Chem. Soc.*, 133: 6099-6101
 (2011))。P型半導體之額外實例包括直線並苯、彎曲並苯、
 伸芳基乙烯基物、伸苯基物及經烷基及/或烷氧基取代的經
 稠合(雜)並苯。

[0071]代表性n型半導體包括經氟碳取代的寡噻吩(例
 如 α,ω -二全氟己基六噻吩及其它經氟碳取代的噻吩寡聚物
 係描述在美國專利第6,585,914號內)；稠環四羧酸二醯亞胺
 及其等之衍生物(例如氰酸化茈二醯亞胺(PDI)或萘二醯亞

胺(NDI)，諸如彼等描述在美國專利第7,671,202號內之化合物)；混成PDI/NDI、 π -橋基鍵聯之二聚合NDI及似大的圓形物卵苯二醯亞胺(見，例如Yue等人，“Hybrid Rylene Arrays via Combination of Stille Coupling and C-H Transformation as High-Performance Electron Transport Materials,” *J. Am. Chem. Soc.* (2012); Hwang等人，“Stable Solution-Processed Molecular n-Channel Organic Field-Effect Transistors,” *Adv. Mater.* (2012); Polander等人，“Solution-Processed Molecular Bis (Naphthalene Diimide) Derivatives with High Electron Mobility,” *Chem. Mater.*, 23: 3408-3410 (2011); and Li等人，“Disc-like 7,14-dicyano-ovalene-3,4:10,11-bis(dicarboximide) as a solution-processible n-type semiconductor for air stable field-effect transistors,” *Chem. Sci.*, 3: 846-850 (2012)); NDIIs fused with 2-(1,3-dithiol-2-ylidene)malonitrile groups (見，例如Gao等人，“Core-Expanded Naphthalene Diimides Fused with 2-(1,3-Dithiol-2-Ylidene)Malonitrile Groups for High-Performance Ambient-Stable, Solution-Processed n-Channel Organic Thin Film Transistors,” *J. Am. Chem. Soc.*, 132(11): 3697-3699 (2010)); 經二亞甲基之共軛系統(例如彼等描述在以下者：美國專利第7,928,249號及Qiao等人，“Diketopyrrolopyrrole-Containing Quinoidal Small Molecules for High-Performance, Air-Stable, and Solution-Processable n-Channel Organic Field-Effect

Transistors,” J. Am. Chem. Soc., 134: 4084-4087 (2012))；硫磺酸化芳香族雙醯亞胺(例如彼等描述在國際專利公開案第WO2011/082234號內的化合物)；含NDI之聚合物(例如彼等描述在美國專利申請公開案第US 2010/0326527號內的聚合物)；及噻吩醯亞胺聚合物(例如彼等描述在國際專利公開案第WO2012/156948號內的聚合物)。n型半導體之額外實例包括直線並苯、彎曲並苯、伸芳基乙烯物、伸苯基物及經烷基羰基、芳基羰基及/或氰基取代的經稠合(雜)鏈芳烴。

[0072]可將數個有機及/或金屬氧化物場效應電晶體排列在一可作為主動矩陣液晶顯示器(AMLCD)內之切換開關元件或周邊驅動器及作為用於主動矩陣有機發光二極體(AMOLED)之像素驅動器的陣列內。

[0073]有機發光電晶體(OLET)為最近研發的可合併薄膜電晶體及一電致發光元件之切換機制的光電子元件。雖然電荷以和一OLET內之該等有機層呈垂直的方向傳送，但是大部份該電流係平行地流經一OLET內之該等半導體層。因此，在一OLET內之光係呈線條方式沿著該發射層發射，而非如在習知OLED內一樣均勻地發射通過該等電極區域。OLET之該平面傳送形狀有助於抑制該OLED結構的固有的有害之光子損失及激子淬滅機制。因此，該相同的有機電致發光材料業經證實在OLET內比在相等的OLED內更能獲得高很多的外量子效率(EQE)。

[0074]就像習知OFET一樣，一有機發光電晶體(OLET)包括數層，且可以以各種方式經建構。例如參考圖2，三層

異質結構下閘極上接觸式OLET從下到上可包括一透明基板(1)、一閘極(2)、一閘極介電質(3)、一由三層有機層(4、5、6)之疊置所組成的主動層及位於該主動層之上方的源極及汲極(7、8)。該三層主動層通常包括一夾在一n型(電子傳送)半導體與一p型(電洞傳送)半導體之間的發光主客矩陣。例如如在美國專利申請公開案第2014/0054566號及第2014/0054613號、與國際專利公開案第WO2013/017999號、第WO2013/018000號及第WO2013/018002號內所述，可存在一或多種可擇的層(例如電荷注入層)及/或額外電極。可藉以下步驟而操作OLET；施加第一合適偏電壓至該閘極，並自該電子電極注入電子，且自該電洞電極注入電洞，且維持第二偏電壓在後兩個電極之間。該等第一及第二偏電壓可以是連續電壓。或者，該等第一及第二偏電壓亦可以是脈衝電壓。

[0075]可使用熟悉本項技藝者已知的方法(如在，例如國際專利公開案第WO2013/018000號及第WO2013/128344號內所述的方法)製造含不同結構的OLET。例如在一下閘極構形內，可，例如藉旋塗法而在一透明基板上形成一可擇的平面化或表面修飾層。於其上之一金屬薄膜可經熱蒸發，繼而藉蝕刻或其它圖案化技術以形成該閘極。根據本發明教示之一OLET可併入一文中所述的經圖案化之高k薄膜介電質以作為該閘極介電質，其中該經圖案化的高k薄膜介電質可藉以下步驟而製成：將一得自如文中所述的含一以二氟亞乙烯為主的聚合物、一光敏性非親核鹼及一交聯

劑之可光圖案化的組成物的薄膜沉積(例如藉旋塗法)在該閘極上，乾燥該薄膜，進行該薄膜之光圖案化(經由一光罩而使該薄膜曝露於輻射下以誘發該等經曝露區內的光交聯作用，且繼而使用顯影劑以移除該等可溶性未曝露區域)，且可擇地進行該薄膜之退火。可擇地，可將含一非鐵電聚合物之第二薄膜介電質沉積在該經圖案化的高k薄膜介電質上，然後進行該高k薄膜介電質的沉積及圖案化步驟。本第二薄膜介電質可具可光圖案化性質，在該情況下，可延遲且與該非鐵電聚合物之光圖案化步驟一起進行該高k薄膜介電質的光圖案化步驟。可經由第一電荷傳送下層(例如電洞傳送下層)、發射下層及第二電荷傳送下層(例如電子傳送下層)之依序沉積而在該閘介電質上製成主動通道層。一般而言，可藉以下方法而形成各該有機層：化學蒸氣沉積法、物理蒸氣沉積法、不同類型之印刷技術(柔性版印刷法、石印法、凹版印刷法、噴墨法、移印法等)、液滴鑄製法、狹縫塗式覆法、浸塗法、刮刀法、滾輪塗覆法或旋塗法。

[0076] 本項技藝內已知的各種p型半導體、n型半導體及有機電致發光半導體可作為該電洞傳送下層、該電子傳送下層及該發射下層。例如該通道層可包含上文所述的小分子或聚合p型及n型半導體性化合物中之一或多者、以及有機場效應電晶體。根據該發光類型(紅、綠或藍)，該電洞傳送半導體材料之能量必須與該電子傳送半導體材料之能量匹配。因此，就紅光發射而言，該電洞傳送半導體材料的最

高佔有分子軌域(HOMO)與該電子傳送半導體材料的最低未佔有分子軌域(LUMO)間之能量差異應該至少介於約1.6V與約1.8eV之間。就綠光發射而言，在該電洞傳送半導體材料的HOMO與該電子傳送導體材料的LUMO間之能量差異必須至少介於約2.2 eV與約2.5 eV之間。就藍光發射而言，在該電洞傳送半導體材料的HOMO與該電子傳送半導體材料的LUMO間之能量差異必須至少介於約2.8 eV與約3.2 eV之間。

[0077]該發射下層可以是包括一主體材料及一選自一螢光發射體與一磷光發射體的客體發射體之摻合物。或者該發射下層可自單一組份主體發射材料製成。合適的有機電致發光材料包括彼等業經用於OLED應用的材料。例如該發射下層可以由一含主體三(8-羥基喹啉根基)鋁(Alq_3)及客體4-(二氰基亞甲基)-2-甲基-6-(對-二甲基胺基苯乙烯基)-4H-吡喃(DCM)之摻合物所組成。主體材料、客體發射體及單一組份主體發射材料之另外實例係描述在以下參考資料內：Chaskar等人，“Bipolar Host Materials: A Chemical Approach for Highly Efficient Electrophosphorescent Devices,” *Adv. Mater.*, 23(34): 3876-3895 (2011); Tao等人，“Organic host materials for phosphorescent organic light-emitting diodes,” *Chem. Soc. Rev.*, 40(5): 2943-2970 (2011); Sasabe 等人，“Multifunctional Materials in High-Performance OLEDs: Challenges for Solid-State Lighting,” *Chem. Mater.*, 23(3): 621-630 (2011); Tsuboi,

“Recent advances in white organic light emitting diodes with a single emissive dopant,” *J. Non-Cryst. Solids*, 356(37-40): 1919-1927 (201); Singh等人, “Bio-organic optoelectronic devices using DNA,” *Adv. Polym. Sci.*, 223 (Organic Electronics): 189-212 (2010); Kappaun等人, “Phosphorescent organic light-emitting devices: working principle and iridium based emitter materials,” *Int. J. Mol. Sci.*, 9(8): 1527-1547 (2008); Tokito等人, “Phosphorescent organic light-emitting devices: triplet energy management,” *Electrochemistry*, 76(1): 24-31 (2008); Chen, “Evolution of Red Organic Light-Emitting Diodes: Materials and Devices,” *Chem. Mater.*, 16(23): 4389-4400 (2004); Liu等人, “Polyfluorenes with on-chain metal centers,” *Adv. Poly. Sci.*, 212 (Polyfluorenes): 125-144 (2008); Danev等人, “Vacuum deposited polyimide – a perfect matrix for nanocomposite materials,” *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, 7(3): 1179-1190 (2005); 美國專利第 5,747,183 號 ; 美國專利第 5,683,823 號 ; 美國專利第 6,626,722 號 ; 美國專利第 7,074,502 號 ; 美國專利第 7,671,241 號 ; 及美國專利第 No. 7,772,762 號。

[0078] 一些代表性宿主材料包括以下聚合物：諸如聚(對-伸苯基伸乙烯基)、聚(烷基苯基苯基伸乙烯基)、聚(烷基苯基苯基伸乙烯基-共-烷氧基伸苯基伸乙烯基)、聚茈、聚(正-乙烯基吡啶)及其等之共聚物。各種吡啶化合物、三苯基胺化合物，其包括具有嘔二唑或苯并咪唑之混成物亦業經使

用作爲主體材料。一些代表性客主發射體(發光染劑或摻雜劑)包括螢光染劑，諸如各種茈萸衍生物、蔥衍生物、紅螢烯衍生物、呋啉衍生物、茈萸衍生物及喹啉酮衍生物；與磷光發射體，諸如各種過渡金屬錯合物，其包括Ir、Os或Pt。一些代表性宿主發射材料包括以呋啉衍生物、茈萸衍生物或9-羰基蔥衍生物爲主的磷光宿主發射化合物；及以有機金屬螯合物(諸如三(8-羥基喹啉)鋁錯合物)爲主的氟光宿主發射化合物。

[0079]可使用類似或不同技術形成作爲該閘極之該等電洞/電子(或源極/汲極)電極。例如可經由一光罩而沉積該等電接點中之任一者，或可經沉積，然後經蝕刻或經掀離(光蝕刻法)。合適的沉積技術包括自金屬或金屬合金(其包括銅、鋁、金、銀、鈾、鉑、鈮及/或鎳)或導電性聚合物(諸如聚乙烯硫氧基噻吩(PEDOT))進行電沉積、蒸發、濺鍍、電鍍、塗覆法、雷射移蝕法及平版印刷法。可藉使用一用於該具有一抗電荷載體類型分別注入該電洞傳送下層及該電子傳送下層內之低能障的注入電極(電洞電極或電子電極)之材料而加速電荷載體注入。例如該電子電極可包含一或多種選自以下所組成的元素：Au、Ca、Mg、Al、In及鈣鈦礦亞錳酸鹽($\text{RE}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ，RE二稀土元素，諸如La、Nd、Pr等，A=鹼金屬)。該電洞電極可包含至少一選自以下所組成的群組之材料：Au、氧化錫銻、Cr、Cu、Fe、Ag、聚(3,4-乙二氧噻吩)與聚(苯乙烯磺酸酯)的組合物(PEDOT:PSS)及鈣鈦礦亞錳酸鹽($\text{Re}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$)。在某些實施例中，該電洞

電極及電子電極可以由具有兼有助於電洞及電子注入的不同功函數之導體製成。

[0080]若存在，可藉以下方法而製成該等電洞及電子注入層：硫羧酸酯、磷酸酯或脂肪族或芳香族羧酸酯之自組合；各種電荷傳遞錯合物及其它雜芳香族或有機金屬錯合物之熱蒸發；或各種金屬氧化物、氟化物或碳酸酯之熱蒸發或濺鍍。該電洞注入層及電子注入層可以由能在該電洞電極與電子電極之能階與用於分別注入該電洞傳送下層及該電子傳送下層所需的能階間提供一樓梯式的電子能階之材料製成。見，例如Li等人，“Low operating-voltage and high power-efficiency OLED employing MoO₃-doped CuPc as hole injection layer,” *Displays*, 33(1): 17-20 (2012); Wen 等人，“Self-assembled of conducting polymeric nanoparticles and its application for OLED hole injection layer,” *Energy Procedia*, 12: 609-614 (2011); Zhang等人，“Role of Fe₃O₄ as a p-dopant in improving the hole injection and transport of organic light-emitting devices,” *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 47(5): 591-596 (2011); Choo等人，“Luminance and charge transport mechanisms for phosphorescent organic light-emitting devices fabricated utilizing a tris(2-phenylpyridine)iridium-doped N,N'-dicarbazolyl-3,5-benzene emitting layer,” *Thin Solid Films*, 519(15): 5253-5256 (2011); Tao等人，“Odd-even modulation of electrode work function with self-assembled layer: Interplay of energy barrier and tunneling distance on charge injection in organic

light-emitting diodes,” *Organic Electronics*, 12(4): 602-608 (2011); Sung 等人, “AC Field-Induced Polymer Electroluminescence with Single Wall Carbon Nanotubes,” *Nano Letters*, 11(3): 966-972 (2011); Qiao等人, “Controlling charge balance and exciton recombination by bipolar host in single-layer organic light-emitting diodes,” *Journal of Applied Physics*, 108(3): 034508/1-034508/8 (2011); Khizar-ul-Haq等人, “Blue organic light-emitting diodes with low driving voltage and enhanced power efficiency based on MoO₃ as hole injection layer and optimized charge balance,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, 356(20-22): 1012-1015 (2010); Qi 等人, “Analysis of metal-oxide-based charge generation layers used in stacked organic light-emitting diodes,” *Journal of Applied Physics*, 107(1): 014514/1-014514/8 (201); Huang 等人, “Materials and interface engineering in organic light-emitting diodes,” *Organic Electronics*, 243-261 (2010); Helander等人, “Comparison of Alq₃/alkali-metal fluoride/Al cathodes for organic electroluminescent devices,” *Journal of Applied Physics*, 104(9): 094510/1-094510/6 (2008); Roy Choudhury 等人, “LiF as an n-dopant in tris(8-hydroxyquinoline) aluminum thin films,” *Advanced Materials*, 20(8): 1456-1461 (2008); Vacca 等人, “Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(4-styrenesulfonate) ratio: Structural, physical and hole injection properties in organic light emitting diodes,” *Thin*

Solid Films, 516(12): 4232-4237 (2008); Yang 等人 ,
 “Improved fabrication process for enhancing light emission in
 single-layer organic light-emitting devices doped with
 organic salt,” *Japanese Journal of Applied Physics*, 47(2, Pt.
 1): 1101-1103 (2008); Kim 等人 , “UV-ozone surface
 treatment of indium-tin-oxide in organic light emitting
 diodes,” *Journal of the Korean Physical Society*, 50(6):
 1858-1861 (2007); Prat等人 , “Stable, highly efficient and
 temperature resistant organic light-emitting devices,”
*Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers,
 Brief Communications & Review Papers*, 46(4A): 1727-1730
 (2007); Luo 等人 , “Improving the stability of organic
 light-emitting devices by using a
 hole-injection-tunable-anode-buffer-layer,” *Journal of
 Applied Physics*, 101(5): 054512/1-054512/4 (2007);
 Matsushima等人 , “Charge-carrier injection characteristics at
 organic/organic heterojunction interfaces in organic
 light-emitting diodes,” *Chemical Physics Letters*, 435(4-6):
 327-330 (2007); Kim等人 , “Controllable work function of
 Li-Al alloy nanolayers for organic light-emitting devices,”
Advanced Engineering Materials, 7(11): 1023-1027 (2005);
 Kato, “Designing Interfaces That Function to Facilitate
 Charge Injection in Organic Light-Emitting Diodes,” *Journal
 of the American Chemical Society*, 127(33): 11538-11539
 (2005); Veinot 等人 , “Toward the Ideal Organic

Light-Emitting Diode. The Versatility and Utility of Interfacial Tailoring by Cross-Linked Siloxane Interlayers,” *Accounts of Chemical Research*, 38(8): 632-643 (2005); Oyamada等人, “Extremely low-voltage driving of organic light-emitting diodes with a Cs-doped phenyldipyrenylphosphine oxide layer as an electron-injection layer,” *Applied Physics Letters*, 86(3): 033503/1-033503/3 (2005); Hughes 等人, “Electron-transporting materials for organic electroluminescent and electrophosphorescent devices,” *Journal of Materials Chemistry*, 15(1): 94-107 (2005); D’Andrade等人, “Efficient organic electrophosphorescent white-light-emitting device with a triple doped emissive layer,” *Advanced Materials*, 16(7): 624-628 (2004); Kanno等人, “Development of OLED with high stability and luminance efficiency by co-doping methods for full color displays,” *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 10(1): 30-36 (2004); Han等人, “Transparent-cathode for top-emission organic light-emitting diodes,” *Applied Physics Letters*, 82(16): 2715-2717 (2003); Tutis等人, “Internal electric field and charge distribution in multilayer organic light-emitting diodes,” *Journal of Applied Physics*, 93(8): 4594-4602 (2003); Mathai等人, “Controlled injection of holes into AlQ3 based OLEDs by means of an oxidized transport layer,” *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 708(Organic

Optoelectronic Materials, Processing and Devices): 101-106 (2002); Crone 等人, "Charge injection and transport in single-layer organic light-emitting diodes," *Applied Physics Letters*, 73(21): 3162-3164 (1998); 及 Park 等人, "Charge injection and photooxidation of single conjugated polymer molecules," *Journal of the American Chemical Society*, 126(13): 4116-7 (2004)。

[0081]可在具有低溫抗性的各種基板(其包括塑性、可撓性基板)上製成根據本發明教示之OLET。此等可撓性基板的實例包括聚酯,諸如聚對酞酸乙二酯、聚萘酸乙二酯、聚碳酸酯;聚烯烴,諸如聚丙烯、聚氯乙烯及聚苯乙烯;聚苯硫醚,諸如聚苯硫醚;聚醯胺;芳香族聚醯胺;聚醚酮;聚醯亞胺;丙烯酸系樹脂;聚甲基丙烯酸甲酯及其等之摻合物及/或共聚物。在某些實施例中,該基板可以是一硬質透明基板,諸如玻璃、石英及VYCOR®。亦可使用習用於薄膜電晶體之基板閘極材料。其實例包括經摻雜矽晶圓、玻璃上經錫摻雜的氧化銦(ITO)、聚醯亞胺或對乙烯對苯二酸(mylar)薄膜上經錫摻雜的氧化銦,單獨或塗覆在一聚合物(諸如聚對酞酸乙二酯、經摻雜聚噻吩)上之鋁或其它金屬等。

[0082]可將數個OLET配置在一矩陣內以得到一顯示裝置。該顯示裝置可包括可擇的驅動或切換元件、補償電晶體元件、電容器及/或發光二極體。

[0083]在以下實例中,係製成根據本發明教示的可光圖

案化聚合物材料，且藉各種分析技術(其包括光學顯微術、金屬-絕緣體-金屬(MIM)裝置漏電及電容測定法)而表示特徵以證明除了別的外之其等的介電性質、耐化學性及與有機半導體及光蝕刻法的相容性。電子裝置，例如併有這些聚合物薄膜之有機薄膜電晶體亦業經製造並表示特徵，其等之資料提供於下文。

[0084] 提供以下實例以進一步闡明並促進本發明教示的瞭解且無論如何，該等實例並無意限制本發明。

[0085] 實例1. 以P(VDF-TrFE-CFE)-為主的組成物、薄膜製法及光固化

[0086] 本實例係說明該等以P(VDF-TrFE-CFE)為主的光可圖案化組成物之各實施例的可光交聯性。測試具有不同的光敏性非親核鹼及交聯劑之調配物，且與一不具有交聯劑或不具有光敏性非親核鹼的對照調配物及一僅具有交聯劑但不具有光敏性非親核鹼的對照調配物進行比較。

[0087] 根據本發明教示的以P(VDF-TrFE-CFE)-為主的可光圖案化組成物之製法以下：使~60-100毫克 $P[(VDF)_x-(TrFE)_y-(CFE)_z]$ ($x=59-65\%$ ； $y=29-33\%$ ； $z=6-8\%$)溶解在1毫升環戊酮內，繼而添加該光敏性非親核鹼(約1-5重量%)及該交聯劑(約3-10重量%)，並攪拌至少一小時，然後進行旋塗。於1000-4000rpm下，使該等組成物經旋塗至乾淨的ITO基板上以得到厚度在約400-700奈米範圍內的薄膜。在使用前，藉超音波處理，依序在Liquinox®溶液、去離子水、丙酮及異丙醇內清洗玻璃基板上多晶狀ITO60奈米

(薄膜電阻100Ω/□)。該薄膜經旋塗後，使所形成該等薄膜接觸自以離燈罩約20厘米的距離之400瓦中度壓力汞弧光燈所產生的紫外線，費時至高240秒。然後在110℃加熱板上使該等薄膜退火，費時約1-5分鐘以移除在該光固化製程期間未經反應的任何揮發性添加物。

[0088]藉將該等薄膜浸泡在各種溶劑(乙酸丁酯、環戊酮、丙二醇甲基醚乙酸酯及甲基乙基酮)內，費時約30-60秒、而使該等薄膜顯影，繼而於110℃下藉硬烘乾，費時約10分鐘以移除任何殘留溶劑。

[0089]表1摘述經習用有機溶劑顯影後，所測試之該等不同薄膜的殘留厚度。如所示，包括P(VDF-TrFE-CFE)、該交聯劑及該光敏性非親核鹼的組成物可得到物理上堅固的高光固化薄膜，然而，在顯影後，該等對照薄膜皆未殘留，其表示缺乏光交聯性。

表1

以二氟亞乙烯為主的聚合物	光敏性非親核鹼	交聯劑	顯影後之殘餘厚度
P(VDF-TrFE-CFE)	PrS	PMS	>80%
	PrS	PTM	>80%
	PrS	Versalink® P-650	>90%
	PrS	TDDM	>80%
	PrS	MISiO	>80%
	E-PrS	PMS	>70%
	EH-PrS	PMS	>80%
	無	PMS	0%
	無	無	0%

[0090] 圖 3a 及 3b 表示各以 P(VDF-TrFE-CFE) 爲主的調配物之固化速度曲線。在圖 3a 內，所有該等調配物包括作爲該交聯劑之 PMS 及不同的光敏性非親核鹼。在圖 1b 內，所有該等調配物包括作爲該光敏性非親核鹼之質子海綿及不同的交聯劑。

[0091] 自包括 P(VDF-TrFE-CFE) 及不同的光敏性非親核鹼，但是不含交聯劑之調配物製成額外的對照薄膜。使該等薄膜接觸如實例 1 內所述的 UV 光 (~40-240 秒)。然後藉將該等經接觸薄膜浸泡在各種溶劑(乙酸丁酯、環戊酮、丙二醇甲基醚乙酸酯及甲基乙基酮)內，費時 ~30-60 秒而使該等薄膜顯影，繼而於 110°C 下藉硬烘乾，費時 10 分鐘以移除任何殘留溶劑。

[0092] 圖 4 表示所形成薄膜的光學影像。雖然該顯影步驟並未能完全移除該等薄膜，但是該薄膜表面係嚴重受損，且其表面 RMS 粗糙度經測定爲 > 15 奈米。

[0093] 實例 2. 以 P(VDF-TrFE-CFE) 爲主的組成物之可光圖案化性質及介電洞形成

[0094] 經由光罩而曝露於紫外線下之該介電薄膜當經用於旋塗法之該溶劑顯影時，顯示爲一與該光罩之相反之清楚圖案。圖 5a 表示經由具有定義明確的邊緣之該光罩而在該 P(VDF-TrFE-CFE) 薄膜內開啓的 250 微米 x 250 微米大小介電洞之光學顯微術影像。一通過一代表性介電洞的線掃描係示於圖 5b 內。

[0095] 實例 3. 以 P(VDF-HFP) 爲主的組成物、薄膜製法及光

固化

[0096]本實例係說明該等以P(VDF-HFP)爲主的可光圖案化組成物之各實施例的可光交聯性。測試具有不同光敏性非親核鹼及交聯劑之調配物且與一不含有交聯劑、也不含有光敏性非親核鹼的對照調配物進行比較。

[0097]根據本發明教示之以P(VDF-HFP)爲主的可光圖案化組成物之製法如下：使~60-100毫克P(VDF-HFP)溶解在1毫升環戊酮內，繼而添加該光敏性非親核鹼(約1-5重量%)及該交聯劑(約3-10重量%)，並攪拌至少一小時，然後進行旋塗。於1000-4000rpm下，使該等組成物經旋塗至乾淨的ITO基板上以得到厚度在約400-700奈米範圍內的薄膜。在使用前，藉超音波處理，依序在Liquinox®溶液、去離子水、丙酮及異丙醇內清洗玻璃基板上多晶狀ITO60奈米(薄膜電阻100Ω/□)。該薄膜經旋塗後，使所形成該等薄膜接觸自以離燈罩約20厘米的距離之400瓦中度壓力汞弧光燈所產生的紫外線，費時至高240秒。然後在110℃加熱板上使該等薄膜退火，費時約1-5分鐘以移除在該光固化製程期間未經反應的任何揮發性添加物。

[0098]藉將該等薄膜浸泡在各種溶劑(乙酸丁酯、環戊酮、丙二醇甲基醚乙酸酯及甲基乙基酮)內，費時約30-60秒、而使該等薄膜顯影，繼而於110℃下藉硬烘乾，費時約10分鐘以移除任何殘留溶劑。

表2

以二氟亞乙烯 為主的聚合物	光敏性 非親核鹼	交聯劑	顯影後之 殘留厚度
P(VDF-HFP)	PrS	PMS	>95%
	PrS	TDDM	>80%
	PrS	MISiO	>95%
	TMPNTL	PMS	>95%
	EH-PrS	PMS	>95%
	無	無	0%

[0099] 上表2摘述經習用有機溶劑顯影後所測試之該等不同薄膜的殘留厚度。圖6表示各以P(VDF-HFP)為主的調配物之固化速度曲線。如所示，包括P(VDF-HFP)、該交聯劑及該光敏性非親核鹼之組成物可產生物理性堅固的高光固化薄膜，然而在顯影後，該對照薄膜(不含交聯劑、也不含光敏性非親核鹼)係經完全移除，其表示缺乏光交聯性。

[0100] 實例4. 以P(VDF-TrFE)為主的組成物、薄膜製造及光固化

[0101] 本實例係說明該等以P(VDF-TrFE)為主的可光圖案化組成物之各實施例的可光交聯性。測試具有不同光敏性非親核鹼及交聯劑之調配物且與一不含有交聯劑、也不含有光敏性非親核鹼的對照調配物進行比較。

[0102] 根據本發明教示之以P(VDF-TrFE)為主的可光圖案化組成物之製法如下：使~60-100毫克P(VDF-HFP)溶解在1毫升環戊酮內，繼而添加該光敏性非親核鹼(約1-5重量%)及該交聯劑(約3-10重量%)，並攪拌至少一小時，然後進行旋塗。於1000-4000rpm下，使該等組成物經旋塗至乾淨

的ITO基板上以得到厚度在約400-700奈米範圍內的薄膜。在使用前，藉超音波處理，依序在Liquinox®溶液、去離子水、丙酮及異丙醇內清洗玻璃基板上多晶狀ITO60奈米(薄膜電阻100Ω/□)。該薄膜經旋塗後，使所形成該等薄膜接觸自以離燈罩約20厘米的距離之400瓦中度壓力汞弧光燈所產生的紫外線，費時至高240秒。然後在110℃加熱板上使該等薄膜退火，費時約1-5分鐘以移除在該光固化製程期間未經反應的任何揮發性添加物。

[0103]藉將該等薄膜浸泡在各種溶劑(乙酸丁酯、環戊酮、丙二醇甲基醚乙酸酯及甲基乙基酮)內，費時約30-60秒、而使該等薄膜顯影，繼而於110℃下藉硬烘乾，費時約10分鐘以移除任何殘留溶劑。

[0104]表3摘述經習用有機溶劑顯影後所測試之該等不同薄膜的殘留厚度。圖7表示各以P(VDF-TrFE)為主的調配物之固化速度曲線。如所示，包括P(VDF-TrFE)、該交聯劑及該光敏性非親核鹼之組成物可產生物理性堅固的高光固化薄膜，然而在顯影後，該對照薄膜(不含交聯劑、也不含光敏性非親核鹼)係經完全移除，其表示缺乏光交聯性。

表3

以二氟亞乙烯為主的聚合物	光敏性非親核鹼	交聯劑	顯影後之殘留厚度
P(VDF-TrFE)	PrS	PMS	>80%
	PrS	TDDM	>80%
	PrS	MISiO	~50%
	EH-PrS	PMS	~50%
	無	無	0%

[0105] 實例5. 介電特性描述

[0106] 使用根據本發明教示之介電薄膜製造金屬-絕緣體-金屬(MIM)電容器結構。測定該等介電薄膜之電容。就MIM結構製法而言，係使用玻璃上多晶狀ITO作為該下電極，於其上該介電薄膜經旋塗以形成該絕緣層。為了光交聯該介電薄膜，在Dymax Flood UV燈(型號2000-EC)內使該等經旋塗薄膜曝光，費時2分鐘，然後藉PGMEA而顯影。

[0107] 在真空內，經由位於該等介電層上面之遮光罩而熱蒸發特徵尺寸範圍為自100微米x100微米至2000微米x2000微米的正方形金電極以完成該等MIM電容結構。

[0108] 自使用一於24kHz及DC電壓5V下操作之數位電容計(GLK instrument型號3000)所得到的測定值而獲得該等電容數值。表4係比較純P(VDF-TrFE-CFE)、P(VDF-TrFE)及P(VDF-HFP)薄膜對自根據本發明教示之以相同聚合物為主的組成物所製成之經光交聯化的薄膜之電容值與介電常數。如文中使用，”純的”係指自不包含交聯劑、也不包含光敏性非親核鹼之聚合物組成物所製成的薄膜。而且，純的薄膜係未經交聯。所有該等薄膜之厚度為約600奈米。

表4

聚合物介電質	電容(nF/cm ²)	介電常數 k
P(VDF-TrFE-CFE)	55 ~ 76	38 ~ 52
經光固化之 P(VDF-TrFE-CFE)	27 ~ 53	18 ~ 36
P(VDF-TrFE)	19 ~ 22	13 ~ 15
經光固化之 P(VDF-TrFE)	15 ~ 18	10 ~ 12
P(VDF-HFP)	15 ~ 18	10 ~ 12
經光固化之 P(VDF-HFP)	11 ~ 13	7 ~ 9

[0109]使用一高靈敏性Keithley 4200半導體特性描述系統測定該等MIM結構之該電流(I)-電壓(V)反應。在周圍環境(相對濕度= ~ 10 -60%)內進行所有該等測定。使用三軸佈纜及探測系統以使該等I-V掃描期間之電氣雜訊減至最小。在該測定期間，施加至該下ITO接點之電壓係自100V至-100V經掃描，且使該上金接點接地至0V。

[0110]圖8係比較該未經固化的P(VDF-TrFE-CFE) (無添加物)與該作為絕緣層之經光固化的P(VDF-TrFE-CFE)之該漏電流密度(J)。該漏電流密度(J)係藉該金上接點之區域以歸一化該電流(I)而獲得。

[0111] 實例6. 具有作為該閘極介電質之經光交聯化的P(VDF-TrFE-CFE)介電質的下閘極上接觸上OFET

[0112]圖9係闡明一典型的下閘極上接觸式OFET之結構。將根據本發明教示之經光交聯化的P(VDF-TrFE-CFE)薄膜(如實例1內所述製成)併入下閘極上接觸式OFET內以作為該閘極介電質。明確地，在一ITO基板(其係作為該閘極)上形成一經光交聯化的P(VDF-TrFE-CFE)薄膜以作為下閘極上接觸式試驗OFET裝置內之閘極介電質。類似地，使用(a)一 ~ 600 奈米純P(VDF-TrFE-CFE)薄膜及(b)一 ~ 600 奈米厚以聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)為主的介電薄膜(其具有 ~ 3.3 . 50奈米之介電常數)製成比較裝置。該主動半導體層包含C8-BTBT(2,7-二辛基[1]苯并噻吩并[3,2-b][1]苯并噻吩)，其係在一真空室內藉熱蒸發而沉積。藉經由一遮光罩而沉積50奈米厚金源極及汲極接點而完成該等OFET。該等

通道長度及寬度分別為100微米及1000微米。

[0113]圖 10 係比較該等試驗裝置(經光交聯化的 P(VDF-TrFE-CFE) 介電質)對該等比較裝置(純 P(VDF-TrFE-CFE)介電質, PMMA)之轉移特徵曲線。使用範圍自-2V至2V之開啓電壓, 及 $\sim 10^6$ - 10^7 之開關比以分別獲得該等純及經光交聯化的 P(VDF-TrFE-CFE)裝置之遷移率: ~ 0.3 - $0.6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 及 ~ 1 - $2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 。特別是, 該等純及經光交聯化的 P(VDF-TrFE-CFE)裝置之開電流比該 PMMA 比較裝置之開電流高一數量級。

[0114] 實例 7. 具有作為該閘極介電質之經光交聯化的 P(VDF-TrFE-CFE)介電質之上閘極下接觸式 OFET

[0115]圖 11 係闡明一典型的上閘極下接觸式 OFET 之結構。將根據本發明教示之經光交聯化的 P(VDF-TrFE-CFE)薄膜(如實例 1 內所述製成)併入上閘極下接觸式 OFET 內以作為該閘極介電質。明確地, 使用具有一經旋塗表面改質劑層的聚萘酸乙二酯(PEN)薄膜作為基板。藉經由遮光罩而熱蒸發 50 奈米厚銀箔以界定源/汲極。該等通道長度及寬度分別為 60 微米及 1000 微米。在將該半導體層沉積前, 使用硫醇處置法以改質該等源/汲極。該主動半導體層(~ 50 -100 奈米)包含一分子性氰基官能化茈二醯亞胺半導體, 其係先後藉旋塗及在 -120°C 加熱板上退火 5 分鐘以移除溶劑殘留物。在該半導體層上形成一經光交聯化的 P(VDF-TrFE-CFE)薄膜(實例 1)以作為該閘極介電質。藉熱蒸發 50 奈米厚金箔以作為該閘極而完成該等裝置。類似地, 使用(a)一 ~ 600 奈

米純的P(VDF-TrFE-CFE)薄膜及(b)一~600奈米厚以聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)爲主的介電薄膜(其具有~3.3. 50奈米的介電常數)以製成比較裝置。

[0116]圖 12 係比較該等試驗裝置(經光交聯化的P(VDF-TrFE-CFE)介電質)對該等比較裝置(純的P(VDF-TrFE-CFE)介電質, PMMA)的轉移特徵曲線。使用範圍自-2V至2V之開啓電壓及 $\sim 10^6$ - 10^8 之開關比以分別獲得該等純的及經光交聯化的P(VDF-TrFE-CFE)裝置之遷移率： ~ 0.7 - $0.9\text{cm}^2/\text{Vs}$ ，及 ~ 0.8 - $1.4\text{cm}^2/\text{Vs}$ 。特別是，該等級及經光交聯化的P(VDF-TrFE-CFE)裝置之開電流比該PMMA比較裝置之開電流高一數量級。

[0117] 實例8. 雙層閘極介電質之電容

[0118]使用包括一與一經光交聯化的P(VDF-TrFE-CFE)介電質接觸的非鐵電層間介電質(PMMA, $k\sim 3.3$)之雙層介電質製成金屬-絕緣體-金屬(MIM)電容器結構。於2000r.p.m.下，自茴香醚(或PGMEA)溶液(20~30毫克/毫升)藉旋塗60秒而沉積PMMA，繼而於約 110°C 下退火10分鐘以乾燥該溶劑。測定該等介電薄膜的電容。就MIM結構製法(圖13a)而言，係使用玻璃上多晶狀ITO作爲該下電極，於其上旋塗該介電薄膜以形成該絕緣層。爲了光交聯該介電薄膜，使用Dymax Flood UV燈(型號2000-EC)使該等經旋塗薄膜曝光，費時2分鐘，然後藉PGMEA而顯影。使用單一層經光交聯化的P(VDF-TrFE-CFE)介電質或單一層純的(未經交聯)P(VDF-TrFE-CFE)介電質製成比較電容器結構。

[0119]在真空內，經由位於該等介電層上面之遮光罩而熱蒸發特徵尺寸範圍為自100微米x100微米至2000微米x2000微米的正方形金電極以完成該等MIM電容結構。

[0120]自使用一於AC電壓0.5V及1kHz下操作之數位精密LCR計(Agilent型號E4980A)所得的測定值獲得該電容-電壓特性描述。圖13b表示以外施DC電壓為變數之具有及未具有該PMMA之未經交聯化的、經光交聯化的P(VDF-TrFE-CFE)之代表性電容。如藉串聯電容模式而表示，該50奈米~100奈米PMMA及該高k介電質的組合可以使電容自53nF/cm²減至25nF/cm²。一顯著的特徵在就該雙層介電質而言，該電容-電壓曲線變成很不具電壓依存性。

[0121]使用一高靈敏性Keithley 4200半導體特性描述系統測定該等MIM結構之該電流(I)-電壓(V)反應。在周圍環境(相對濕度=~10-60%)內進行所有該等測定。使用三軸佈纜及探測系統以使該等I-V掃描期間之電氣雜訊減至最小。在該測定期間，施加至該下ITO接點之電壓係分別自0至30V或自0至-30V經掃描，且使該上金接點接地至0V。

[0122]圖13c係比較該單一層經光交聯化的P(VDF-TrFE-CFE)介電質與該雙層介電質(P(VDF-TrFE-CFE)+PMMA)的漏電流密度(J)。藉該金上接點之區域以歸一化該電流(I)而獲得該漏電流密度(J)。藉併入一~50奈米PMMA層，該電容變得很不具電壓依存性，其表示減少的損失因數。而且，就大於0.1MV/cm之電場而言，該漏電流係減少超過一數量級，其表示合併一經光交聯化的

P(VDF-TrFE-CFE)(具通常爲一具有殘留鐵電域之薄膜)及一非鐵電層可實質上增強介電強度。

[0123] 實例9. 具有雙層閘極介電質之下閘極上接觸式OFET

[0124] 使用 (a) 雙層閘極介電質(經光交聯化的P(VDF-TrFE-CFE)+PMMA)(圖14a)或(b)單一層閘極介電質(經光交聯化的P(VDF-TrFE-CFE))以製成下閘極上接觸式OFET。該經光交聯化的P(VDF-TrFE-CFE)薄膜具有約600奈米之厚度，而該PMMA薄膜具有約50奈米之厚度。在任一情況中，該閘極介電質係在一經ITO塗覆的玻璃基板上形成，且ITO係作爲該閘極。該主動半導體層包含C8-BTBT(2,7-二辛基[1]苯并噻吩并[3,2-b][1]苯并噻吩)，其係在一真空室內藉熱蒸發而沉積。藉經由一遮光罩而沉積50奈米厚金源極及汲極接點而完成該等OFET。該等通道長度及寬度分別爲100微米及1000微米。

[0125] 圖14b表示兩OFET群組之代表性轉移曲線圖。就該等雙層介電質及單一層介電質裝置而言，係分別獲得 $1.5 \sim 3.0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 及 $1.0 \sim 2.0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 之遷移率。就這兩種裝置群組而言，獲得 $10^6 \sim 10^8$ 之開關電流比。

[0126] 圖14c(不含該PMMA中間層)及圖14d(含有該PMMA中間層)表示在閘極偏壓應力試驗下之該等OFET的轉移曲線位移。如以下步驟進行該偏壓應力試驗：(1)產生一初轉移曲線；(2)在該測定法之後立即施加-30V之DC電壓至該等閘極，費時200秒，於其間使源極及汲極維持於0V下；(3)於200秒應力結束時，產生一轉移曲線；(4)接著重

複步驟(2)及(3)，共7次。該曲線圖係比較該閘極應力之前(實心深色)及於其間(實心淺色)、與之後(虛線)的該轉移曲線。在該中間不存在下，該閘極偏壓會導致OFET之5至10V晚開啓，經由使用該雙層介電質，可顯著地抑制該位移。

[0127] 實例10. 具有雙層閘極介電質之上閘極上下式OFET

[0128] 使用 (a) 雙層閘極介電質(經光交聯化的P(VDF-TrFE-CFE)+PMMA)(圖15a)或(b)單一層閘極介電質(經光交聯化的P(VDF-TrFE-CFE))以製成上閘極下接觸式OFET。使用具有一經旋塗表面改質劑層的聚萘酸乙二醇(PEN)薄膜作為基板。藉經由遮光罩而熱蒸發50奈米厚銀箔以界定源/汲極。該等通道長度及寬度分別為60微米及1000微米。在將該半導體層沉積前，使用硫醇處置法以改質該等源/汲極。藉旋塗法而沉積一以PDICN₂為主的半導體層(50奈米~100奈米)，繼而在一120℃加熱板上退火5分鐘以移除該等溶劑殘留物。藉旋塗一光可固化的非鐵電聚合物(在PGMEA中~20-30毫克/毫升， $k \sim 3.2$)而沉積該層間介電質(~50-100奈米厚)，繼而進行200mJ/cm²之UV固化，且於110℃下進行退火步驟，費時10分鐘以移除該溶劑。然後，使一經光交聯化的P(VDF-TrFE-CFE)薄膜(如實例1內所述製成)沉積在該層間介電質的上面以得到雙層閘極介電質。藉熱蒸發作為該等閘極的50奈米厚金而完成該等裝置。

[0129] 表5摘述在實例9及實例10內所測試之各該OFET的該等遷移及開閉電流比。

表5

	遷移率 (cm^2/Vs)	$I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$
併有單一層介電質之BGTC裝置	1.0 ~ 2.0	$10^6 \sim 10^8$
併有雙層介電質之BGTC裝置	1.5 ~ 3.0	$10^6 \sim 10^8$
併有單一層介電質之TGBC裝置	0.8 ~ 1.4	$10^6 \sim 10^7$
併有雙層介電質之TGBC裝置	0.5 ~ 1.2	$10^7 \sim 10^8$

[0130]圖15b(不含該非鐵電中間層)及圖15c(含有該非鐵電中間層)表示在閘極偏壓應力試驗下之該等OFET的該轉移曲線位移。如以下步驟進行該偏壓應力試驗：(1)產生一初轉移曲線；(2)在該測定法之後立即施加-30V之DC電壓至該等閘極，費時200秒，於其間使源極及汲極維持於0V下；(3)於200秒應力結束時，產生一轉移曲線；(4)接著重複步驟(2)及(3)，共7次。該曲線圖係比較該閘極應力之前(實心深色)及於其間(實心淺色)、與之後(虛線)的該轉移曲線。在該中間不存在下，該閘極偏壓會導致OFET之3至5V晚開啓，經由使用該雙層介電質，可顯著地抑制該位移。

[0131]文中描述的所有公開案、專利申請案、專利案及其它參考資料之全文係以參照方式併入本文中。如有抵觸，本專利說明書(其包括定義)可核對。

[0132]只要不違背本發明教示之精神或基本特性，可以以其它特定形式具體表現本發明該等教示。因此，無論如何，上述實施例被視為闡明用而非對文中所述的本發明該等教示之限制。因此，本發明該等教示之範圍係藉附加申請專利範圍指定，而非藉以上說明文而指定，且文中涵蓋屬於該等請求項之相等物之意義及範圍內的所有變化。

【符號說明】

- 1…透明基板
- 2…源極；閘極
- 2'、2''、2'''…源極
- 3、8'、8''、8'''…閘極介電層
- 4…汲極；三層有機層
- 4'、4''、4'''…汲極
- 5…三層有機層
- 6…半導體層；三層有機層
- 6'、6''、6'''…半導體層
- 7…源極及汲極
- 8…源極及汲極；閘極介電層
- 10、10'、10''、10'''…閘極
- 12、12'、12''、12'''…基板

第 104120788 號專利案說明書替換頁 修正日期：108.2.11

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

形成用於電子、光學或光電子裝置之經圖案化的薄膜組份之方法、有機薄膜電晶體及顯示裝置/METHOD OF FORMING PATTERNED THIN FILM COMPONENT FOR USE IN ELECTRONIC, OPTICAL, OR OPTOELECTRONIC DEVICE, ORGANIC THIN FILM TRANSISTOR, AND DISPLAY DEVICES

【技術領域】

[0001]本發明係有關於可光圖案化組成物、經圖案化的高介電薄膜介電質及相關裝置。

【先前技術】

發明背景

[0002]對於用於減少新的可撓性/印刷電子產品技術所需的操作電壓之高 k 介電材料之研究一直有增強的興趣。例如就有機場效應電晶體(OFET)而言，雖然根據習知 SiO_2 介電質($k \approx 4$ ，介電厚度 $\sim 200\text{-}300$ 奈米)之裝置典型上係介於 $|30\text{-}|50|$ V間之電壓下操作，而根據習知有機介電質($k < 10$)之裝置典型上係於介於 $|50\text{-}|100|$ V間之電壓下操作，但是最近的研究已證明具有高 k (例如 $k > 10$)閘極介電質之OFET可以於很低的電壓($\leq |40|$ V)下操作。

[0003]具有高介電常數之各種金屬氧化物業經研究以作為用於OFET內的 SiO_2 閘極介電質之替代物。然而，這些金屬氧化物之大部份係主要含陶瓷，因此通常需要昂貴的沉積設備及高溫退火方法。而且，由於具劣機械性質，所一旦多次彎曲時，這些薄膜會破裂。聚合介電質可提供良好的可加工性，但是習知介電聚合物典型上具有低介電常

數。然而，已知有少數具有高 k ($k > 10$)的聚合物種類。此一此種聚合物為聚(二氟亞乙烯) (PVDF)及其共聚物。明確地，最新技術之以PVDF為主的聚合物(例如聚(二氟亞乙烯-三氟乙烯)、P(VDF-TrFE)；聚(二氟亞乙烯-三氟乙烯-氯氟乙烯)、P(VDF-TrFE-CFE)；及聚(二氟亞乙烯-四氟乙烯-六氟丙烯)、P(VDF-TFE-HFP))之介電常數業經報告為20或更高，且在某些情況中，根據該等共單體、主鏈區位化學性及不同重複單元的比率，該介電常數為40或更高。藉將此等作為閘極介電質之以PVDF為主的聚合物併入OFET內，已確認其等在低電壓裝置內之應用。

[0004]為了改良聚合介電質的電子與機械性質，並將其等整合入習知裝置製法內，最好可交聯這些聚合物以得到更具堅固性的薄膜。甚至更佳為，若這些聚合物或其等之複合物可經光交聯(而非經熱性或化學性交聯)，則不需要使用一光阻劑層，其等即可直接經光圖案化(亦即經由光蝕刻法而圖案化)以形成經圖案化的閘極介電質。例如雖然過氧化物/共同作用劑系統業經用以交聯氟聚合物，但是以過氧化物為主的固化系統需要熱活化作用，且考慮到熱並不能輕易受限制，所以過氧化物及其它熱活化固化系統並不能用於將其中良好的解析度很重要之薄膜圖案化。此外，為了具過氧化物可固化性，該氟聚合物典型上必須併入一含溴-或碘-的單體。而且，已知含過氧化物之交聯條件會形成呈副產物形式的非所欲離子物種，其若殘留在該交聯網狀物內，會導致與漏電流相關的問題(崩潰、電流-電壓滯後現

及/或金屬-絕緣體-金屬(MIM)電容器結構，然後測定該漏電流，並以該等金屬電極之面積除以該經測定的電流。如自標準MIS及MIM電容器結構所測定，根據本發明教示之經光圖案化的薄膜介電質可具有小於或等於約 2×10^{-3} 安培/平方厘米(於1 MV/cm下)、小於或等於約 5×10^{-4} 安培/平方厘米(於1 MV/cm下)或小於或等於約 2×10^{-4} 安培/平方厘米(於1 MV/cm下)之漏電流密度。

[0064]因此，根據本發明教示之經光圖案化的薄膜可作為一在各種電子、光學及光電子產品裝置內之經圖案化的閘極介電組份。此等閘極介電組份可具有廣範圍之所欲性質及特徵，其包括，但不限於：低漏電流密度、高崩潰電壓、大電容值、熱、空氣及濕度穩定性、嚴苛試劑之抗性、及/或與不同的中間層、半導體及/或金屬接觸材料之相容性(其包括介面相容性及與用以加工此等中間層、半導體及/或金屬材料之方法的相容性)。併入該閘極介電組份之該等電子、光學或光電元件因此可具有改良的元件性質，其包括，但不限於：低滯後現象、更佳穩定性及較低操作電壓。

[0065]雖然純的以二氟亞乙烯為主的聚合物具鐵電性(亦即這些聚合物可具有一可藉施加一外電場而逆轉之自發電極化作用)，但是此等鐵電性質可不利於電晶體性能，其會導致底限電壓轉移及I-V滯後現象之問題。經由交聯該等以二氟亞乙烯為主的聚合物，該等鐵電性質經顯著地抑制；然而，可能有仍會不利影響元件性能的殘餘鐵電域。該等發明者已發現經由包含一非鐵電聚合物材料之薄膜在

第 104120788 號專利案說明書替換頁 修正日期：108.5.24

該經圖案化閘極介電組份與該半導體層或該閘極之間，可獲得增強的元件穩定性。不想受限於任何特定理論，威信當施加一電場時，該非鐵電層可有助於防止該以二氟亞乙烯為主的聚合物形成鐵電域。其係藉得自MIM電容器結構之實驗數據而證實，其中併有該雙層介電質之電容器顯示與開啟電壓以及減少的閘極漏無關之穩定電容。雖然由該經交聯之以二氟亞乙烯的聚合物所組成之該經圖案化薄膜介電組份典型上具有介於約200奈米與約1000奈米間之厚度，但是由該非鐵電聚合物所組成之該第二有機薄膜層可更薄很多，例如介於約10奈米與約100奈米之間。可作為介電質之非鐵電聚合物的實例包括全氟(1-丁烯基乙烯基醚)均環聚合物、聚苯乙烯、聚乙烯、聚- α -甲基苯乙烯、聚異丁烯、聚丙烯、聚乙烯基環己烷、聚甲基丙烯酸甲酯等。亦可使用包括彼等經香豆素、桂皮酸酯及/或二烯分子團官能化的可光交聯聚合物(特別為UV可交聯聚合物)。

[0066]可包括一由該等薄膜材料所組成的閘極介電組份之電子、光學及光電子元件的非限制性實例包括電容器、有機場效應電晶體、金屬氧化物場效應電晶體及有機發光電晶體。參考圖1，場效應電晶體通常包括源極及汲極(2、2'、2''、2'''及4、4'、4''、4''')、一半導體層(6、6'、6''、6''')、一閘極介電層(8、8'、8''、8''')、一閘極(10、10'、10''、10''')、一基板(12、12'、12''、12''')及可擇地，一或多中間層(例如一表面修飾層、一鈍化層或一封包層)。如本項技藝所知，該閘極及該等源極與汲極可相對於該閘極介電層及

公告本

I668516

第 104120788 號專利案摘要替換本 修正日期：108.2.11

發明摘要

※ 申請案號：104120788

※ 申請日：104.6.26

※IPC 分類：**G03F 7/038** (2006.01)
H01L 29/66 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

形成用於電子、光學或光電子裝置之經圖案化的薄膜組份之方法、有機薄膜電晶體及顯示裝置

METHOD OF FORMING PATTERNED THIN FILM COMPONENT
FOR USE IN ELECTRONIC, OPTICAL, OR OPTOELECTRONIC
DEVICE, ORGANIC THIN FILM TRANSISTOR, AND DISPLAY
DEVICES

【中文】

本發明教示係有關於一包括一以二氟亞乙烯為主的聚合物、一光敏性非親核鹼及一交聯劑之可光圖案化組成物。該可光圖案化組成物可用以製備一用於電子、光學或光電子裝置(諸如有機薄膜電晶體)的經圖案化之薄膜組份。該經圖案化的薄膜組份可作為一具有高介電常數(例如一大於10的介電常數)的閘極介電質。

【英文】

The present teachings relate to a photopatternable composition including a vinylidene fluoride-based polymer, a photosensitive non-nucleophilic base, and a crosslinking agent. The photopatternable composition can be used to prepare a patterned thin film component for use in an electronic, optical, or optoelectronic device such as an organic thin film transistor. The patterned thin film component can be used as a gate dielectric with a high dielectric constant, for example, a dielectric constant greater than 10.

第 104120788 號專利案摘要替換本 修正日期：108.2.11

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ ）圖。(無)

【本代表圖之符號簡單說明】：

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

(無)

第 104120788 號專利案申請專利範圍替換本 修正日期：108.5.24

申請專利範圍

1. 一種形成一用於電子、光學或光電子裝置之經圖案化的薄膜組份之方法，該方法包含：

將一光可圖案化組成物沉積至一基板上以得到一薄膜；

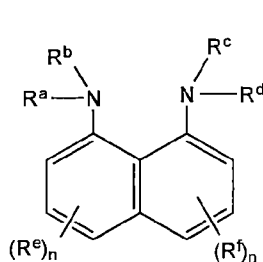
以一成影像的圖案，使該薄膜曝露於輻射下，使得該薄膜之未經曝露區域可溶於一顯影劑中，而該薄膜之經曝露區域在該顯影劑內變得不可溶；且

使用該顯影劑移除該薄膜之未經曝露區域，以得到一經圖案化的薄膜組份；

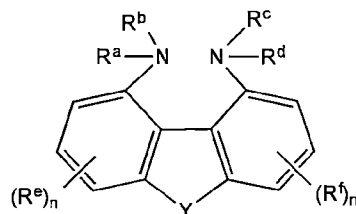
其中該可光圖案化組成物包含一以二氟亞乙烯為主的聚合物、一光敏性非親核鹼，及一交聯劑，其中：

該以二氟亞乙烯為主的聚合物包含第一重複單元，其係二氟亞乙烯；及一選自由以下所組成的群組之第二重複單元：氟乙烯、三氟乙烯、氯氟乙烯、氯三氟乙烯、二氯亞乙烯及六氟丙烯；

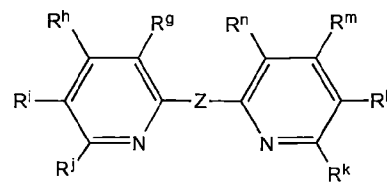
該光敏性非親核劑係以選自由以下所組成的群組之化學式中的一者所表示：



(II)



(III)



(IV)

第 104120788 號專利案申請專利範圍替換本 修正日期：108.5.24

其中：

Y係選自由C=C、CR₂、NR、O、S及Se所組成的群組，其中R為H、C₁₋₆烷基、可擇地經取代苯基或可擇地經取代苺基；

Z係選自由以下所組成的群組：NR、可擇地經取代之吡啶基或共價鍵；

R^a、R^b、R^c及R^d獨立為H、C₁₋₆烷基、可擇地經取代苯基或可擇地經取代苺基，或R^a與R^b一起及／或R^c與R^d一起可以和該氮原子連接以形成一胍基或一三胺基磷氮基；R^e及R^f獨立為鹵基、氰基、硝基、C₁₋₆烷基、C₁₋₆鹵烷基或C₁₋₆烷氧基；

R^g、R^h、Rⁱ及R^j獨立為H、鹵基、氰基、硝基、C₁₋₆烷基、C₁₋₆鹵烷基或C₁₋₆烷氧基、可擇地經取代苯基或可擇地經取代苺基，或R^g、R^h一起或R^h及Rⁱ一起或Rⁱ及R^j一起可以與其間的兩個碳原子連接以形成一可擇地經取代C₆₋₁₄芳基或一可擇地經取代5-14員雜芳基；

R^k、R^l、R^m及Rⁿ獨立為H、鹵基、氰基、硝基、C₁₋₆烷基、C₁₋₆鹵烷基或C₁₋₆烷氧基、可擇地經取代苯基或可擇地經取代苺基，或R^k及R^l一起或R^l及R^m一起或R^m及Rⁿ一起可以與其間的兩個碳原子連接以形成一可擇地經取代C₆₋₁₄芳基或一可擇地經取代5-14員雜芳基；或

若R^g及R^h一起或R^m及Rⁿ一起連接皆不會形成一可擇地經取代C₆₋₁₄芳基或一可擇地經取代5-14員雜芳基，則R^g及Rⁿ一起可以與Q及其間的4個碳原子連接以形成一可擇

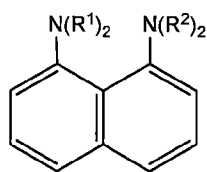
第 104120788 號專利案申請專利範圍替換本 修正日期：108.5.24

地經取代C₆₋₁₄芳基或一可擇地經取代5-14員雜芳基；且

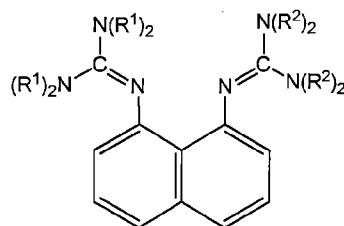
n為0、1、2或3；且

該交聯劑並未經熱活化且並非以過氧化物為主。

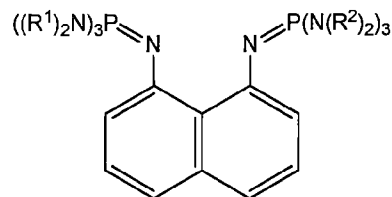
2. 如請求項1之方法，其中該光敏性非親核鹼係以選自由以下所組成的群組之化學式中之一者表示：



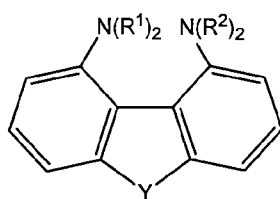
(IIa)



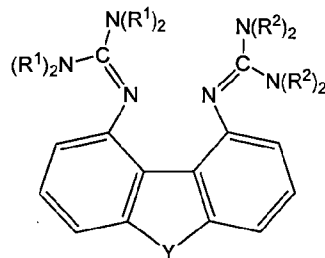
(IIb)



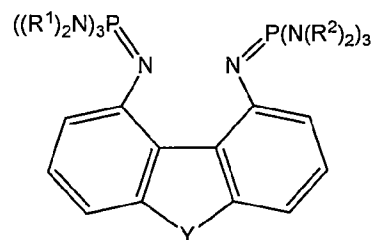
(IIc)



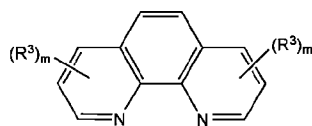
(IIIa)



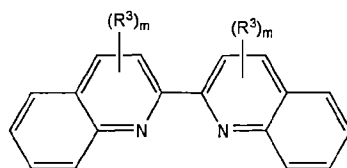
(IIIb)



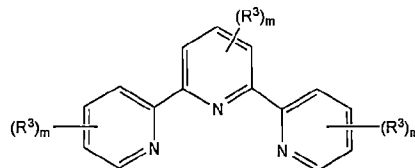
(IIIc)



(IVa)



(IVb)

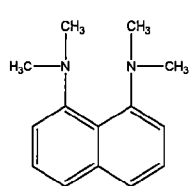


(IVc)

其中R¹及R²各獨立為H或C₁₋₆烷基；R³各獨立為C₁₋₆烷基或可擇地經取代苺基；且m為0、1或2。

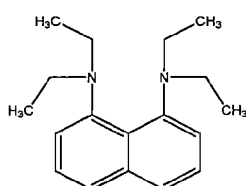
3. 如請求項1之方法，其中該光敏性非親核鹼係選自由以下所組成的群組：

第 104120788 號專利案申請專利範圍替換本 修正日期：108.5.24



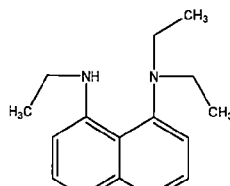
質子海綿(PrS)

1,8-雙(二甲胺基)萘

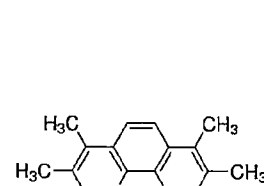


E-PrS

1,8-雙(二乙胺基)萘



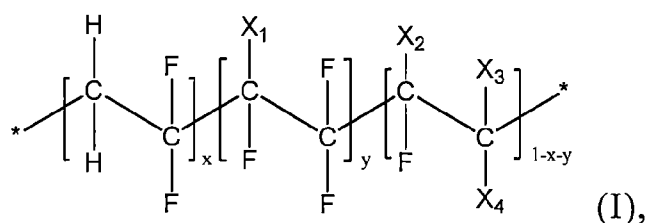
EH-PrS



TMPNTL

3,4,7,8-四甲基-1,10-啡啉

4. 如請求項1之方法，其中該以二氟亞乙烯為主的聚合物為一選自由以下所組成的群組之共聚物：二氟亞乙烯與三氟乙烯之共聚物(P(VDF-T_rFE))、二氟亞乙烯與氯三氟乙烯的共聚物(P(VDF-CTFE))及二氟亞乙烯與六氟丙烯的共聚物(P(VDF-HFP))；或一選自由以下所組成的群組之三元共聚物：聚(二氟亞乙烯-三氟乙烯-氯三氟乙烯)、聚(二氟亞乙烯-三氟乙烯-氯氟乙烯)、聚(二氟亞乙烯-三氟乙烯-六氟丙烯)、聚(二氟亞乙烯-三氟乙烯-氟乙烯)及聚(二氟亞乙烯-三氟乙烯-氯乙烯)。
5. 如請求項1之方法，其中該以二氟亞乙烯為主的聚合物係以下式(I)表示：



其中 X₁ 為 H 或 Cl；

X₂、X₃及X₄係選自由H、F及Cl所組成的群組，但其限制條件為X₂、X₃及X₄中之不超過一者為Cl，且並非所有的X₂、X₃、X₄及F；

第 104120788 號專利案申請專利範圍替換本 修正日期：108.5.24

x為介於30莫耳%與85莫耳%之間；

y為介於10莫耳%與65莫耳%之間；且

$x + y \leq 100$ 莫耳%。

6. 如請求項5之方法，其中x係介於約55莫耳%與約75莫耳%之間，而y係介於約15莫耳%與約35莫耳%之間。
7. 如請求項1之方法，其中該交聯劑包含二或多獨立選自由以下所組成的群組之交聯群：順丁烯二醯亞胺、胺、硫醇、酚、桂皮酸酯及香豆素。
8. 如請求項1之方法，其中該交聯劑在與該光敏性非親核鹼相同的波長內並不具吸收性。
9. 如請求項1之方法，其中該光敏性非親核鹼及該交聯劑係各別以小於該以二氟亞乙烯為主的聚合物之10重量%的數量存在於該組成物內。
10. 如請求項1之方法，其中該可光圖案化組成物包含一選自由以下所組成的群組之有機溶劑：乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯、乙酸異丁酯、乙酸戊酯、乙酸環己酯、乙酸庚酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丙酯丁酯、丙酸異丁酯、丙二醇單甲基醚乙酸酯(PGMEA)、乳酸甲酯、乳酸乙酯、 γ -丁內酯、丙酮、乙醯基丙酮、甲基乙基酮、2-丁酮、2-戊酮、3-戊酮、2-庚酮、3-庚酮、環戊酮及環己酮。
11. 如請求項10之方法，其中該以二氟亞乙烯為主的聚合物及該有機溶劑具有一介於約20毫克/毫升與約100毫克/毫升之間的重量體積比。

第 104120788 號專利案申請專利範圍替換本 修正日期：108.5.24

12. 如請求項1之方法，其含提供一鄰接該經圖案化的薄膜組份之有機薄膜，其中該有機薄膜包含一非鐵電聚合物。
13. 如請求項12之方法，其中該非鐵電聚合物係選自由以下所組成的群組：全氟(1-丁烯基乙烯基醚)均環聚合物、聚苯乙烯、聚乙烯、聚- α -甲基苯乙烯、聚異丁烯、聚丙烯、聚乙烯基環己烷及聚甲基丙烯酸甲酯。
14. 如請求項1之方法，其中該電子、光學或光電子裝置為一包含作為該閘極介電質之經圖案化的薄膜組份之有機場效應電晶體，其中該有機場效應電晶體係於小於約|40|V之電壓下操作。
15. 如請求項14之方法，其中該有機場效應電晶體包含三層主動層，其中該三層主動層包含一配置在一電洞傳送下層與一電子傳送下層間之發射下層。
16. 如請求項1之方法，其中該以二氟亞乙烯為主的聚合物包含一不同於該第二重複單元之選自由以下所組成的群組之第三重複單元：氟乙烯、氯氟乙烯、氯三氟乙烯、二氯亞乙烯及六氟丙烯。
17. 如請求項1之方法，其中該交聯劑係選自由以下所組成的群組：雙酚、具有可經由氫胺化反應而與存在於經去氫鹵化聚合物內的雙鍵反應之胺基的二胺、雙順丁烯二醯亞胺、多官能性硫醇及雙(桂皮酸酯)。
18. 如請求項1之方法，其中 R^a 、 R^b 、 R^c 及 R^d 獨立為 C_{1-6} 烷基、可擇地經取代苯基或可擇地經取代苄基，或 R^a 與 R^b 一起

第 104120788 號專利案申請專利範圍替換本 修正日期：108.5.24

及／或 R^c 與 R^d 一起可以和該氮原子連接以形成一胍基或一三胺基磷氨基。

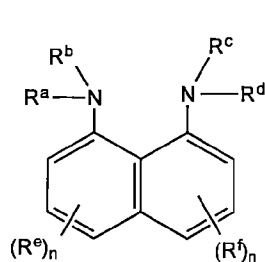
19. 如請求項1之方法，其中 R^a 及 R^c 獨立為H、 C_{1-6} 烷基、可擇地經取代苯基或可擇地經取代苄基，或 R^a 與 R^b 一起及／或 R^c 與 R^d 一起可以和該氮原子連接以形成一胍基或一三胺基磷氨基；且 R^b 及 R^d 獨立為 C_{1-6} 烷基、可擇地經取代苯基或可擇地經取代苄基，或 R^a 與 R^b 一起及／或 R^c 與 R^d 一起可以和該氮原子連接以形成一胍基或一三胺基磷氨基。

20. 一種有機薄膜電晶體，其包含一經圖案化之薄膜組份作為閘極介電質，其中該經圖案化之薄膜係藉由如請求項1之方法製得且包含一經交聯聚合物材料，該經交聯聚合物材料含有一以二氟亞乙烯為主的聚合物、一光敏性非親核鹼及一交聯劑，其中該以二氟亞乙烯為主的聚合物係藉由該交聯劑交聯，且其中：

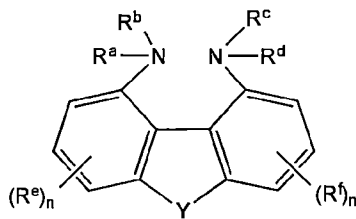
該以二氟亞乙烯為主的聚合物包含第一重複單元，其係二氟亞乙烯；及一選自由以下所組成的群組之第二重複單元：氟乙烯、三氟乙烯、氯氟乙烯、氯三氟乙烯、二氯亞乙烯及六氟丙烯；

該光敏性非親核劑係以選自由以下所組成的群組之化學式中之一者表示：

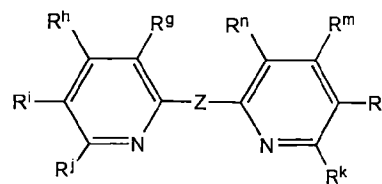
第 104120788 號專利案申請專利範圍替換本 修正日期：108.5.24



(II)



(III)



(IV)

其中：

Y係選自由C=C、CR₂、NR、O、S及Se所組成的群組，其中R為H、C₁₋₆烷基、可擇地經取代苯基或可擇地經取代苄基；

Z係選自由以下所組成的群組：NR、可擇地經取代之吡啶基或共價鍵；

R^a、R^b、R^c及R^d獨立為H、C₁₋₆烷基、可擇地經取代苯基或可擇地經取代苄基，或R^a與R^b一起及／或R^c與R^d一起可以和該氮原子連接以形成一胍基或一三胺基磷氨基；R^e及R^f獨立為鹵基、氰基、硝基、C₁₋₆烷基、C₁₋₆鹵烷基或C₁₋₆烷氧基；

R^g、R^h、Rⁱ及R^j獨立為H、鹵基、氰基、硝基、C₁₋₆烷基、C₁₋₆鹵烷基或C₁₋₆烷氧基、可擇地經取代苯基或可擇地經取代苄基，或R^g、R^h一起或R^h及Rⁱ一起或Rⁱ及R^j一起可以與其間的兩個碳原子連接以形成一可擇地經取代C₆₋₁₄芳基或一可擇地經取代5-14員雜芳基；

R^k、R^l、R^m及Rⁿ獨立為H、鹵基、氰基、硝基、C₁₋₆烷基、C₁₋₆鹵烷基或C₁₋₆烷氧基、可擇地經取代苯基或可擇地經取代苄基，或R^k及R^l一起或R^l及R^m一起或R^m及Rⁿ一起可

第 104120788 號專利案申請專利範圍替換本 修正日期：108.5.24

以與其間的兩個碳原子連接以形成一可擇地經取代
C₆₋₁₄芳基或一可擇地經取代5-14員雜芳基；或

若R^g及R^h一起或R^m及Rⁿ一起連接皆不會形成一可擇地
經取代C₆₋₁₄芳基或一可擇地經取代5-14員雜芳基，則R^g
及Rⁿ一起可以與Q及其間的4個碳原子連接以形成一可擇
地經取代C₆₋₁₄芳基或一可擇地經取代5-14員雜芳基；且
n為0、1、2或3；且

該交聯劑包含二或多獨立選自由以下所組成的群組之
交聯群：順丁烯二醯亞胺、胺、硫醇、酚及桂皮酸酯；
且其中該有機薄膜電晶體進一步包含一基板、一閘極、
源極及汲極，以及一有機半導體層，其中該閘極介電質
係位於該閘極與該有機半導體層之間。

21. 如請求項20之有機薄膜電晶體，其進一步包含一鄰接該
經圖案化的薄膜組份之含一非鐵電聚合物的有機薄
膜，其中當施加一電場至該經圖案化的薄膜組份時，該
有機薄膜可防止該經圖案化的薄膜組份內之該以二氟
亞乙烯為主的聚合物形成鐵電域，且其中該有機薄膜係
位於該經圖案化的薄膜組份與該有機半導體層或該閘
極之間。
22. 一種顯示裝置，其含有至少一驅動元件，該驅動元件包
含如請求項20之有機薄膜電晶體。
23. 一種顯示裝置，其含有至少一切換元件，該切換元件包
含如請求項20之有機薄膜電晶體。