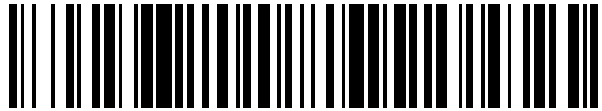


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 525 040**

51 Int. Cl.:

C08F 220/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.11.2007 E 07862266 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.10.2014 EP 2089442**

54 Título: **Materiales dieléctricos basados en fotopolímero y métodos de preparación y uso de los mismos**

30 Prioridad:

28.11.2006 US 861308 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

16.12.2014

73 Titular/es:

**POLYERA CORPORATION (100.0%)
8025 LAMON AVENUE SUITE 140
SKOKIE, IL 60077, US**

72 Inventor/es:

**YAN, HE;
FACCHETTI, ANTONIO y
MARKS, TOBIN J.**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 525 040 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Materiales dieléctricos basados en fotopolímero y métodos de preparación y uso de los mismos

5 Introducción

El desarrollo de los materiales dieléctricos poliméricos ha sido fundamental para el progreso de los dispositivos electrónicos orgánicos. En particular, las tecnologías emergentes de visualización e identificación/seguimiento/marcaje basadas en transistores orgánicos de película fina (OTFT), tal como papel electrónico y dispositivos de identificación por radiofrecuencia (RFID), requieren la fabricación de OTFT sobre plástico, papel u otros sustratos flexibles sobre áreas muy grandes y mediante procesos de alta capacidad de producción. Por lo tanto, se ha realizado un esfuerzo considerable para desarrollar nuevos materiales para componentes de OTFT (semiconductores, dieléctricos y contactos) que puedan depositarse mediante métodos de procesamiento en solución tales como revestimiento por centrifugación, colada e impresión.

Aunque se han empleado diversos polímeros como dieléctricos para los OTFT, existen muchas limitaciones respecto a los OTFT basados en dieléctrico polimérico de generación de corriente. En primer lugar, las densidades de corriente de fuga de las películas dieléctricas poliméricas convencionales son relativamente altas (normalmente $> 1 \times 10^{-7}$ A/cm² a 2 MV/cm, $\gg 1 \times 10^{-5}$ A/cm² a 4 MV/cm). En segundo lugar, muy pocos materiales dieléctricos poliméricos son suficientemente solubles para procesarlos en solución, especialmente a través de técnicas de impresión económicas. Entre los que son procesables en solución, estos a menudo no pueden sobrevivir en las condiciones usadas en las etapas de procesamiento en solución posteriores (por ejemplo, para la fabricación del dispositivo TFT, la deposición de capas superpuestas tales como la capa semiconductor (por ejemplo, dispositivos de puerta inferior), la capa conductora y las capas pasivas), de esta manera su aplicación en la fabricación de dispositivos está significativamente limitada. En tercer lugar, los materiales dieléctricos poliméricos disponibles actualmente a menudo fallan a la hora de conseguir una suavidad de la superficie subnanométrica/nanométrica, que es un prerrequisito para el rendimiento y funcionamiento estable del TFT.

Para abordar estos asuntos, se han introducido dieléctricos poliméricos reticulables tales como sales de melamina reticulada/Cr⁶⁺-polivinilfenol (PVP) y benzociclobuteno reticulado (BCB). Sin embargo, estas películas poliméricas y sus densidades de corriente de fuga normalmente son mayores de 10^{-7} A/cm² a 2 MV/cm. Se cree que las altas densidades de corriente de fuga de estos dieléctricos poliméricos se deben, entre otros factores, a la naturaleza hidrófila de los polímeros basados en fenol y la presencia de aditivos reticulantes.

Por otro lado, los polímeros con una estructura básica hidrófoba tales como poli(metilmacrilato) (PMMA) y poliestireno ofrecen la posibilidad de conseguir densidades de corriente de fuga para la puerta del TFT mucho menores y una mayor estabilidad medioambiental. Estos polímeros hidrófobos a menudo son solubles en los disolventes orgánicos comunes pero, debido a la ausencia de funcionalidad de reticulación, no pueden soportar las etapas del procesamiento en fase solución posteriores en las que se depositan capas adicionales.

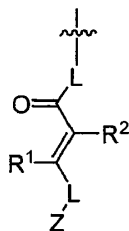
Por consiguiente, hay un deseo en la técnica de materiales dieléctricos poliméricos reticulables que puedan presentar bajas densidades de corriente de fuga, que puedan prepararse a través de procesos en solución, que puedan ser estables al aire y/o la humedad y que puedan ser compatibles con diversos materiales de puerta y/o semiconductores.

45 Sumario

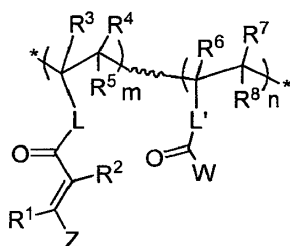
A la luz de lo anterior, las enseñanzas de la presente invención proporcionan materiales dieléctricos basados en fotopolímero (por ejemplo, películas) y dispositivos asociados que abordan diversas deficiencias e inconvenientes de la técnica anterior, incluyendo los esbozados anteriormente.

En un aspecto, la presente invención proporciona un dispositivo electrónico de acuerdo con la reivindicación 1. El fotopolímero puede usarse para preparar materiales dieléctricos. Entre otras propiedades deseables, los polímeros de las presentes enseñanzas pueden ser solubles en disolventes orgánicos comunes pero pueden resultar insolubles en los mismos disolventes después de experimentar foto-reticulación, lo que da lugar a ciertas ventajas de procesamiento. Más específicamente, las presentes enseñanzas proporcionan polímeros que tienen grupos funcionales reticulables que permiten que los polímeros se reticulen. La funcionalidad de reticulación puede permitir la formación de una matriz polimérica densamente reticulada. Los fotopolímeros de las presentes enseñanzas y sus productos reticulados pueden tener excelentes propiedades aislantes, lo que posibilita su uso como dieléctricos. En algunas realizaciones, los fotopolímeros y sus productos reticulados pueden tener una densidad de corriente de fuga que es menor que o igual a aproximadamente 1×10^{-8} A/cm² a 2 MV/cm.

Fórmula:



5 en la que R¹, R², L y Z son como se ha definido en este documento. En ciertas realizaciones, las presentes enseñanzas proporcionan polímeros que tienen la fórmula:



10 Las presentes enseñanzas incluyen también materiales dieléctricos multicapa que incluyen dos o más capas de materiales dieléctricos depositados secuencialmente unos encima de otros, donde al menos una de las capas se prepara a partir de polímeros de las presentes enseñanzas. Estos fotopolímeros pueden usarse para preparar materiales dieléctricos usando diversos procesos en solución incluyendo diversas técnicas de impresión.

15 Las presentes enseñanzas proporcionan dispositivos electrónicos que incluyen o están fabricadas de cualquiera de los materiales dieléctricos descritos anteriormente. Los ejemplos de los dispositivos electrónicos incluyen, aunque sin limitación, transistores orgánicos de película fina (OTFT) (por ejemplo, transistores orgánicos de efecto de campo (OFET)) y condensadores. Además de un componente dieléctrico, estos dispositivos pueden incluir, por ejemplo, un componente de sustrato, un componente semiconductor y/o un componente de contacto metálico.

20 Se describen también los métodos para preparar los polímeros, los materiales dieléctricos y los dispositivos electrónicos descritos anteriormente.

25 Las anteriores, así como otras características y ventajas de las presentes enseñanzas, se entenderán más claramente a partir de las siguientes figuras, la descripción y las reivindicaciones.

Breve descripción de los dibujos

30 Debe entenderse que los dibujos descritos a continuación son con fines de ilustración únicamente y no están necesariamente a escala. No se pretende que los dibujos limiten el alcance de las presentes enseñanzas de ninguna manera.

35 La Figura 1 proporciona representaciones de densidad de corriente de fuga (J) frente a campo eléctrico (E) de diversas estructuras de condensador de metal-aislante-semiconductor de diferentes tamaños del elemento en las que la capa aislante es un material dieléctrico de las presentes enseñanzas [P(CyVP_{0,55}-co-MMA_{0,45})].

40 La Figura 2 proporciona representaciones de densidad de corriente de fuga (J) frente a campo eléctrico (E) de diversas estructuras de condensador de metal-aislante-semiconductor que se fabricaron usando materiales dieléctricos de las presentes enseñanzas y otros materiales dieléctricos comparativos.

45 La Figura 3 proporciona representaciones de densidad de corriente de fuga (J) frente a campo eléctrico (E) de diversas estructuras de condensador de metal-aislante-semiconductor que se fabricaron usando materiales dieléctricos de las presentes enseñanzas y otros materiales dieléctricos comparativos.

50 La Figura 4 proporciona representaciones representativas de transferencia y salida de transistores orgánicos de efecto de campo basados en pentaceno fabricados con materiales dieléctricos revestidos por centrifugación de las presentes enseñanzas P(CyEMA_{0,57}-co-F5BEMA_{0,43}).

La Figura 5 proporciona representaciones representativas de transferencia y salida de transistores orgánicos de efecto de campo de tipo n fabricados con materiales dieléctricos revestidos por centrifugación de las presentes enseñanzas [P(CyVP_{0,55}-co-MMA_{0,45})].

La Figura 6 proporciona una representación de densidad de corriente de fuga (J) frente a campo eléctrico (E) de una estructura de condensador de metal-aislante-semiconductor que incorpora un material dieléctrico de dos capas de las presentes enseñanzas [P(CyVP_{0,55}-CO-MMA_{0,45})].

5 La Figura 7 proporciona representaciones representativas de transferencia y salida de un transistor orgánico de efecto de campo basado en pentaceno que incorpora un material dieléctrico multicapa de las presentes enseñanzas [P(CyVP_{0,55}-CO-MMA_{0,45})].

10 La Figura 8 proporciona representaciones representativas de transferencia y salida de transistores orgánicos de efecto de campo basados en pentaceno con materiales dieléctricos impresos de las presentes enseñanzas [P(CyVP_{0,80}-CO-AcEMA_{0,20})].

15 La Figura 9 muestra un espectro de absorción de IR de un material dieléctrico de las presentes enseñanzas antes y después de la reticulación.

La Figura 10 muestra una representación de DSC típica de un polímero de las presentes enseñanzas.

20 La Figura 11 muestra una representación de densidad de corriente de fuga (J) frente a campo eléctrico (E) de una estructura de condensador de metal-aislante-semiconductor que incorpora un material dieléctrico de las presentes enseñanzas que se ha almacenado al aire durante 55 días.

25 La Figura 12 proporciona representaciones representativas de transferencia y salida de un transistor orgánico de efecto de campo que incorpora un material dieléctrico impreso de las presentes enseñanzas y una capa semiconductor colada por goteo a partir de N,N'-bis(n-octil)-dicianoperilen-3,4:9,10-bis(dicarboxamida) (PDI-8CN₂).

La Figura 13 proporciona una representación de densidad de corriente de fuga (J) frente a campo eléctrico (E) de una estructura de condensador de metal-aislante-semiconductor que incorpora un material dieléctrico de las presentes enseñanzas que tiene un espesor de película de 100 nm.

30 La Figura 14 proporciona representaciones de densidad de corriente de fuga (J) frente a campo eléctrico (E) de diversas estructuras de condensador de metal-aislante-semiconductor que se fabricaron usando un material dieléctrico de las presentes enseñanzas [P(CyVP_{0,55}-CO-MMA_{0,45})] y un material dieléctrico comparativo [PVP_{0,30}-CO-CyVP_{0,25}-CO-MMA_{0,45}].

35 La Figura 15 proporciona representaciones de densidad de corriente de fuga (J) frente a campo eléctrico (E) de estructuras de condensador de metal-aislante-semiconductor que se fabricaron usando materiales dieléctricos revestidos por centrifugación de las presentes enseñanzas (fotoestructurado y enjuagado frente a no fotoestructurado/enjuagado).

40 La Figura 16 ilustra diferentes configuraciones de transistores orgánicos de efecto de campo.

45 La Figura 17 proporciona representaciones representativas de transferencia y salida de un transistor orgánico de efecto de campo de contacto inferior y puerta inferior que incorpora un material dieléctrico revestido por centrifugación de las presentes enseñanzas y una capa semiconductor depositada en fase vapor a partir de pentaceno.

50 La Figura 18 proporciona una representación representativa de transferencia de un transistor orgánico de efecto de campo de contacto inferior y puerta superior que incorpora un material dieléctrico revestido por centrifugación de las presentes enseñanzas y una capa semiconductor depositada en fase vapor a partir de pentaceno.

55 La Figura 19 proporciona una representación representativa de salida de un transistor orgánico de efecto de campo de contacto superior y puerta inferior que incorpora un material dieléctrico revestido por centrifugación de las presentes enseñanzas y un polímero conductor como el electrodo de puerta inferior.

Descripción detallada

60 La presente invención se refiere a un dispositivo electrónico que usa enseñanzas que se refieren a fotopolímeros que pueden usarse para preparar materiales dieléctricos, a los materiales dieléctricos preparados de esta manera, a métodos para preparar los fotopolímeros y los materiales dieléctricos.

65 Más específicamente, las presentes enseñanzas proporcionan polímeros procesables en solución que pueden reticularse, por ejemplo, foto-reticularse para proporcionar materiales dieléctricos robustos insolubles que pueden presentar excelentes propiedades aislantes y que puede usarse para fabricar diversos dispositivos electrónicos, incluyendo OTFT. Los materiales dieléctricos también pueden ser estables en aire y tener una larga estabilidad durante el almacenamiento, y pueden ser compatibles con un amplio intervalo de semiconductores orgánicos e inorgánicos de tipo p y de tipo n, convirtiéndolos en materiales atractivos para fabricar diversos dispositivos

electrónicos orgánicos.

A lo largo de la descripción, donde las composiciones se describen como que tienen, que incluyen o que comprenden componentes específicos o donde los procesos se describen como que tienen, que incluyen o que comprenden etapas de proceso específicas, se contempla que las composiciones de las presentes enseñanzas consistan también esencialmente en o consistan en los componentes citados y que los procesos de las presentes enseñanzas consistan también esencialmente en o consistan en las etapas de proceso citadas.

En la solicitud, donde se dice que un elemento o un componente está incluido y/o seleccionado entre una lista de elementos o componentes citados, debe entenderse que el elemento o componente puede ser uno cualquiera de los elementos o componentes citados y que puede seleccionarse entre un grupo que consiste en dos o más de los elementos o componentes citados. Adicionalmente, debe entenderse que los elementos y/o características de una composición, un aparato o un método descrito en este documento pueden combinarse de una diversidad de maneras sin alejarse del espíritu y alcance de las presentes enseñanzas, ya se muestre en forma explícita o implícita en este documento.

El uso de los términos "incluye", "que incluye", "incluyendo", "tiene", "que tiene" o "teniendo" deberían entenderse de forma general como de final abierto y no limitante a menos que se indique específicamente de otra manera.

El uso del singular en este documento incluye el plural (y viceversa) a menos que específicamente se indique de otra manera. Además, cuando se usa el término "aproximadamente" delante de un valor cuantitativo, las presentes enseñanzas incluyen también el propio valor cuantitativo específico a menos que específicamente se indique de otra manera. Como se usa en este documento, el término "aproximadamente" se refiere a una variación del $\pm 10\%$ del valor nominal.

Debe entenderse que el orden de las etapas o el orden para realizar ciertas acciones no es importante siempre y cuando las presentes enseñanzas permanezcan operativas. Además, dos o más etapas o acciones pueden realizarse simultáneamente.

Como se usa en este documento, "polímero" o "compuesto polimérico" se refiere a una molécula que consiste en al menos dos unidades de repetición (monómeros) conectados mediante enlaces químicos covalentes. El polímero o compuesto polimérico puede tener solo un tipo de unidad de repetición así como dos o más tipos de unidades de repetición diferentes. En el último caso, el término "copolímero" o "compuesto polimérico" puede usarse en su lugar, especialmente cuando el polímero incluye unidades de repetición diferentes químicamente significativas. Un polímero típicamente comprende una estructura básica con grupos colgantes opcionales. A menos que se especifique de otra manera, el conjunto de las unidades de repetición en el copolímero puede ser de cabeza a cola, de cabeza a cabeza o de cola a cola. Además, a menos que se especifique de otra manera, el copolímero puede ser un copolímero aleatorio, un copolímero alterno o un copolímero de bloques. En algunas realizaciones, pueden usarse fórmulas similares a las que se dan a continuación para representar un copolímero, y tal fórmula debería interpretarse como que abarca un copolímero que tiene cualquier patrón de repetición que consiste en $x\%$ de Q^1 , $y\%$ de Q^2 y $z\%$ de Q^3 , donde Q^1 , Q^2 y Q^3 son unidades de repetición diferentes:



Como se usa en este documento, un "grupo colgante" se refiere a un resto que está sustituido en la estructura básica de un polímero.

Como se usa en este documento, "fotopolímero" se refiere a un polímero que puede reticularse por exposición a la luz, a menudo en la región de luz ultravioleta del espectro u otros tipos de radiación.

Como se usa en este documento, "procesable en solución" se refiere a compuestos, materiales o composiciones que pueden usarse en diversos procesos en fase solución incluyendo, aunque sin limitación, revestimiento por centrifugación, impresión (impresión por chorro de tinta), revestimiento por pulverización, revestimiento por electropulverización, colada por goteo, revestimiento por inmersión y revestimiento mediante paleta.

Como se usa en este documento, "halo" o "halógeno" se refiere flúor, cloro, bromo y yodo.

Como se usa en este documento "amino" se refiere a $-NH_2$, un grupo $-NH$ -alquilo, un grupo $-N$ (alquilo) $_2$, un grupo $-NH$ -arilalquilo, un grupo $-N$ (alquilo)-arilalquilo y un grupo $-N$ (arilalquilo) $_2$, y está dentro de la definición de $-NR^1R^2$, en la que R^1 y R^2 son como se ha definido en este documento.

Como se usa en este documento, "alcoxi" se refiere al grupo $-O$ -alquilo, y está dentro de la definición de $-OR^3$, en la que R^3 es como se ha definido en este documento. Los ejemplos de grupos alcoxi incluyen, aunque sin limitación,

grupos metoxi, etoxi, propoxi (por ejemplo, *n*-propoxi e isopropoxi), *t*-butoxi y similares.

Como se usa en este documento, "alquiltio" se refiere a un grupo -S-alquilo. Los ejemplos de grupos alquiltio incluyen, aunque sin limitación, grupos metiltio, etiltio, propiltio (por ejemplo, *n*-propiltio e isopropiltio), *t*-butiltio y similares.

Como se usa en este documento, "éster" se refiere tanto a un grupo -O-C(O)-alquilo como a un grupo -C(O)-O-alquilo, donde este último grupo está dentro de la definición de -OC(O)R³ y R³ es como se ha definido en este documento.

Como se usa en este documento, "oxo" se refiere a un oxígeno con doble enlace (es decir, =O).

Como se usa en este documento, "alquilo" se refiere a un grupo hidrocarburo de cadena lineal o cadena ramificada. Los ejemplos de grupos alquilo incluyen grupos metilo (Me), etilo (Et), propilo (por ejemplo, *n*-propilo e isopropilo), butilo (por ejemplo, *n*-butilo, isobutilo, *sec*-butilo, *terc*-butilo), pentilo (por ejemplo, *n*-pentilo, isopentilo, neopentilo) y similares. En diversas realizaciones, un grupo alquilo puede tener de 1 a 30 átomos de carbono, es decir, un grupo alquilo C₁₋₃₀ y, por ejemplo, un grupo alquilo puede tener de 1 a 20 átomos de carbono, es decir, un grupo alquilo C₁₋₂₀. En algunas realizaciones, un grupo alquilo puede tener de 1 a 6 átomos de carbono y puede denominarse "grupo alquilo inferior". Los ejemplos de grupos alquilo inferior incluyen grupos metilo, etilo, propilo (por ejemplo, *n*-propilo e isopropilo) y butilo (por ejemplo, *n*-butilo, isobutilo, *sec*-butilo, *terc*-butilo). En algunas realizaciones, los grupos alquilo pueden estar sustituidos como se desvela en este documento.

Como se usa en este documento, "haloalquilo" se refiere a un grupo alquilo que tiene uno o más sustituyentes halógeno. Los ejemplos de grupos haloalquilo incluyen, aunque sin limitación, CF₃, C₂F₅, CHF₂, CH₂F, CCl₃, CHCl₂, CH₂Cl, C₂Cl₅, y similares. Los grupos perhaloalquilo, es decir, los grupos alquilo en los que todos los átomos de hidrógeno se han reemplazado con átomos de halógeno (por ejemplo, CF₃ y C₂F₅), se incluyen dentro de la definición de "haloalquilo". Por ejemplo, un grupo haloalquilo C₁₋₂₀ puede tener la fórmula -C_nX_{2n+1} o -C_nH_{2n+1-t}X_t, en la que X es F, Cl, Br o I, n es un número entero en el intervalo de 1 a 20 y t es un número entero en el intervalo de 0 a 41, con la condición de que t sea menor de o igual a 2n+1.

Como se usa en este documento, "alqueno" se refiere a un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada que tiene uno o más dobles enlaces carbono-carbono. Los ejemplos de grupos alqueno incluyen, aunque sin limitación, grupos etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, butadienilo, pentadienilo, hexadienilo y similares. El uno o más dobles enlaces carbono-carbono pueden ser internos (tal como en 2-buteno) o terminales (tal como en 1-buteno). En diversas realizaciones, el grupo alqueno puede tener de 2 a 20 átomos de carbono, es decir, un grupo alqueno C₂₋₂₀. En algunas realizaciones, los grupos alqueno pueden estar sustituidos como se desvela en este documento.

Como se usa en este documento, "alquino" se refiere a un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada que tiene uno o más triples enlaces carbono-carbono. Los ejemplos de grupos alquino incluyen, aunque sin limitación, etinilo, propinilo, butinilo, pentinilo y similares. El uno o más triples enlaces carbono-carbono pueden ser internos (tal como en 2-butino) o terminales (tal como en 1-butino). En diversas realizaciones, un grupo alquino puede tener de 2 a 20 átomos de carbono, es decir, un grupo alquino C₂₋₂₀. En algunas realizaciones, los grupos alquino pueden estar sustituidos como se desvela en este documento.

Como se usa en este documento, "cicloalquilo" se refiere a un grupo carbocíclico no aromático que incluye grupos alquilo, alqueno y alquino ciclados. Un grupo cicloalquilo puede ser monocíclico (por ejemplo, ciclohexilo) o policíclico (por ejemplo, que contiene sistemas de anillo condensado, con unión tipo puente y/o espiro), en el que los átomos de carbono están localizados dentro o fuera del sistema de anillo. Cualquier posición del anillo adecuada del grupo cicloalquilo puede estar unida covalentemente a la estructura química definida. Los ejemplos de grupos cicloalquilo incluyen, aunque sin limitación, grupos ciclopropilo, ciclobutilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclohexenilo, ciclohexadienilo, cicloheptatrienilo, norbornilo, norpinilo, norcarilo, adamantilo y espiro[4.5]decanilo, así como sus homólogos, isómeros y similares. En diversas realizaciones, un grupo cicloalquilo puede tener de 3 a 14 átomos de carbono, incluyendo de 3 a 10 átomos de carbono (es decir, un grupo cicloalquilo C₃₋₁₀). En algunas realizaciones, los grupos cicloalquilo pueden estar sustituidos como se desvela en este documento.

Como se usa en este documento, "heteroátomo" se refiere a un átomo de cualquier otro elemento distinto de carbono o hidrógeno e incluye, por ejemplo, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre, fósforo y selenio.

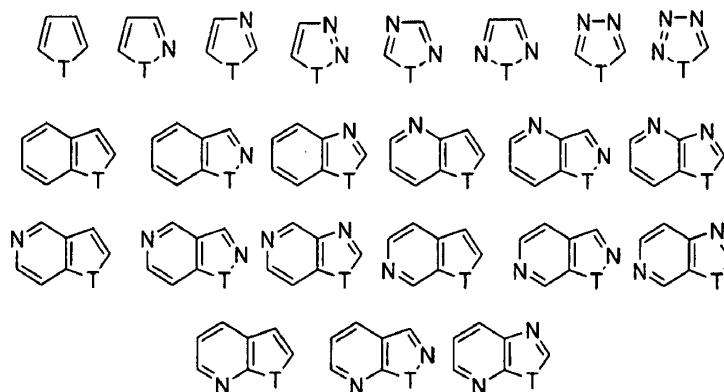
Como se usa en este documento, "cicloheteroalquilo" se refiere a un grupo cicloalquilo no aromático que contiene al menos un heteroátomo en el anillo seleccionado entre O, N y S y opcionalmente contiene uno o más dobles o triples enlaces. En diversas realizaciones, un grupo cicloheteroalquilo puede tener de 3 a 20 átomos en el anillo, incluyendo de 3 a 14 átomos en el anillo (es decir, un grupo cicloheteroalquilo de 3-14 miembros). Uno o más átomos de N o S en un anillo de cicloheteroalquilo puede estar oxidado (por ejemplo, N-óxido de morfolina, S-óxido de tiomorfolina, S,S-dióxido de tiomorfolina). En algunas realizaciones, los átomos de nitrógeno de los grupos cicloheteroalquilo

pueden llevar un sustituyente, por ejemplo, un átomo de hidrogeno, un grupo alquilo u otros sustituyentes como se describe en este documento. Los grupos cicloheteroalquilo pueden contener también uno o más grupos oxo, tal como oxopiperidilo, oxooxazolidilo, dioxo-(1H,3H)-pirimidilo, oxo-2(1H)-piridilo y similares. Los ejemplos de grupos cicloheteroalquilo incluyen, entre otros, morfolinilo, tiomorfolinilo, piranilo, imidazolidinilo, oxazolidinilo, pirazolidinilo, pirazolinilo, pirrolidinilo, pirrolinilo, tetrahidrofuranilo, tetrahidrotiofenilo, piperidinilo, piperazinilo y similares. En algunas realizaciones, los grupos cicloheteroalquilo pueden estar sustituidos como se desvela en este documento.

Como se usa en este documento, "arilo" se refiere a un sistema de anillo de hidrocarburo monocíclico aromático o un sistema de anillo policíclico en el que dos o más anillos de hidrocarburo aromáticos están condensados (es decir, tienen un enlace en común con) entre sí o al menos un anillo de hidrocarburo monocíclico aromático se condensa a uno o más anillos de cicloalquilo y/o cicloheteroalquilo. Un grupo arilo puede tener de 6 a 14 átomos de carbono en su sistema de anillo, que puede incluir múltiples anillos condensados. En algunas realizaciones, un grupo arilo policíclico puede tener de 7 a 14 átomos de carbono. Cualquier posición del anillo adecuada del grupo arilo puede estar unida covalentemente a la estructura química definida. Los ejemplos de grupos arilo que tienen solo un anillo o anillos carbocíclicos aromáticos incluyen, aunque sin limitación, fenilo, 1-naftilo (bicíclico), 2-naftilo (bicíclico), antraceno (tricíclico), fenantrenilo (tricíclico) y grupos similares. Los ejemplos de sistemas de anillo policíclico en los que al menos un anillo carbocíclico aromático está condensado a uno o más anillos de cicloalquilo y/o cicloheteroalquilo, entre otros, benzo derivados de ciclopentano (es decir, un grupo indanilo que es un sistema de anillo de cicloalquilo 5,6-bicíclico/aromático), ciclohexano (es decir, un grupo tetrahidronaftilo, que es un sistema de anillo de cicloalquilo 6,6-bicíclico/aromático), imidazolina (es decir, un grupo bencimidazolina, que es un sistema de anillo de cicloheteroalquilo 5,6-bicíclico/aromático) y pirano (es decir, un grupo cromanilo, que es un sistema de anillo de cicloheteroalquilo 6,6-bicíclico/aromático). Otros ejemplos de grupos arilo incluyen, aunque sin limitación, benzodioxanilo, benzodioxolilo, cromanilo, grupos indolinilo y similares. En algunas realizaciones, los grupos arilo pueden estar sustituidos con hasta cinco grupos de sustitución como se desvela en este documento. Por ejemplo, un grupo arilo puede estar sustituido con de uno o a cinco sustituyentes halógeno y tal grupo arilo puede denominarse grupos "haloarilo". Un ejemplo de un grupo haloarilo es un grupo perhalofenilo, donde el grupo fenilo está sustituido con cinco átomos de halógeno.

Como se usa en este documento, "heteroarilo" se refiere a un sistema de anillo monocíclico aromático que contiene al menos un heteroátomo en el anillo seleccionado entre oxígeno (O), nitrógeno (N) y azufre (S) o un sistema de anillo policíclico donde al menos uno de los anillos presentes en el sistema de anillo es aromático y contiene al menos un heteroátomo en el anillo. Los grupos heteroarilo policíclicos incluyen dos o más anillos de heteroarilo condensados juntos y anillos de heteroarilo monocíclicos condensados a 1 o más anillos carbocíclicos aromáticos (grupos arilo), anillos carbocíclicos no aromáticos (grupos cicloalquilo) y/o grupos cicloheteroalquilo no aromáticos. Un grupo heteroarilo, en su conjunto, puede obtener, por ejemplo, de 5 a 14 átomos en el anillo y contener 1-5 heteroátomos en el anillo. El grupo heteroarilo puede estar fijado a la estructura química definida en cualquier heteroátomo o átomo de carbono que de cómo resultado una estructura estable. En general, los anillos de heteroarilo no contienen enlaces O-O, S-S o S-O. Sin embargo, uno o más átomos de N o S en un grupo heteroarilo pueden estar oxidados (por ejemplo, N-óxido de piridina, S-óxido de tiofeno, S,S-dióxido de tiofeno).

Los ejemplos de grupos heteroarilo incluyen, por ejemplo, los sistemas de anillo monocíclico de 5 miembros y bicíclico de 5-6 miembros mostrados a continuación:



donde T es O, S, NH, N-alquilo, N-arilo o N-(arilalquilo) (por ejemplo, N-bencilo). Los ejemplos de grupos heteroarilo incluyen pirrolilo, furilo, tienilo, piridilo, pirimidilo, piridacinilo, piracinilo, triazolilo, tetrazolilo, pirazolilo, imidazolilo, isotiazolilo, tiazolilo, tiadiazolilo, isoxazolilo, oxazolilo, oxadiazolilo, indolilo, isoindolilo, benzofurilo, benzotienilo, quinolilo, 2-metiloquinolilo, isoquinolilo, quinoxalilo, quinazolilo, benzotriazolilo, bencimidazolilo, benzotiazolilo, bencisotiazolilo, bencisoxazolilo, benzoxadiazolilo, benzoxazolilo, cinolinilo, 1H-indazolilo, 2H-indazolilo, indolizínilo, isobenzofurilo, naftiridinilo, ftalacínilo, pteridinilo, purinilo, oxazolopiridinilo, tiazolopiridinilo, imidazopiridinilo, furopiridinilo, tienopiridinilo, piridopirimidinilo, piridopiracinilo, piridopiridacinilo, tienotiazolilo, tienoxazolilo,

tienoimidazolilo, y similares. Otros ejemplos de grupos heteroarilo incluyen, aunque sin limitación, 4,5,6,7-tetrahidroindolilo, tetrahydroquinolilo, benzotienopiridilo, benzofuropiridilo, y similares. En algunas realizaciones, los grupos heteroarilo pueden estar sustituidos como se desvela en este documento.

- 5 Los compuestos de las presentes enseñanzas pueden incluir un "grupo divalente" definido en este documento como grupo de unión capaz de formar un enlace covalente con otros dos restos. Por ejemplo, los compuestos de las presentes enseñanzas pueden incluir, aunque sin limitación, un grupo alquilo C₁₋₂₀ divalente tal como un grupo metileno.
- 10 Como se usa en este documento, un "grupo saliente" ("GS") se refiere a un átomo cargado o no cargado (o grupo de átomos) que puede desplazarse como una especie estable como resultado de por ejemplo, una reacción de sustitución o eliminación. Los ejemplos de grupos salientes incluyen, aunque sin limitación, haluro (por ejemplo, Cl, Br, I), tosilato (grupo toluenosulfonilo, TsO), mesilato (grupo metanosulfonilo, MsO), borosilicato (grupo p-bromobencenosulfonilo, BsO), nosilato (grupo 4-nitrobenzenosulfonilo, NsO), agua (H₂O), amoniaco (NH₃) y triflato (grupo trifluorometanosulfonilo, OTf).
- 15

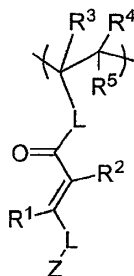
En diversos lugares en la presente memoria descriptiva, los sustituyentes de los compuestos se desvelan en grupos o intervalos. Se pretende específicamente que la descripción incluya todas y cada una de las subcombinaciones individuales de los miembros de tales grupos e intervalos. Por ejemplo, se pretende específicamente que el término "alquilo C₁₋₆" desvele individualmente alquilo C₁, C₂, C₃, C₄, C₅, C₆, C_{1-C6}, C_{1-C5}, C_{1-C4}, C_{1-C3}, C_{1-C2}, C_{2-C6}, C_{2-C5}, C_{2-C4}, C_{2-C3}, C_{3-C6}, C_{3-C5}, C_{3-C4}, C_{4-C6}, C_{4-C5} y C_{5-C6}. A modo de otros ejemplos, un número entero en el intervalo de 0 a 40 pretende específicamente desvelar individualmente 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 y 40, y un número entero en el intervalo de 1 a 20 pretende específicamente desvelar individualmente 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 y 20.

20

25

A lo largo de la memoria descriptiva, las estructuras pueden presentarse o no con nombres químicos. Cuando surja alguna cuestión sobre la nomenclatura, prevalece la estructura.

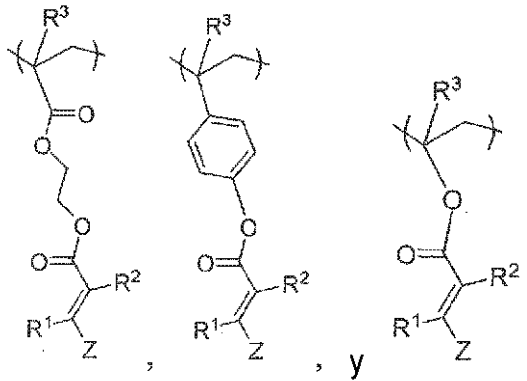
- 30 En diversas realizaciones, los polímeros de las presentes enseñanzas pueden tener una unidad de repetición que tiene la fórmula:



- 35 en la que:
R³, R⁴ y R⁵ son independientemente H, un halógeno, un grupo alquilo C₁₋₁₀ o un grupo arilo C₆₋₁₄, en la que cada uno del grupo alquilo C₁₋₁₀ y el grupo arilo C₆₋₁₄ está opcionalmente sustituido con 1 a 5 sustituyentes seleccionados independientemente de un halógeno y CN; y
R¹, R², L y Z son como se define en la reivindicación 1.
- 40

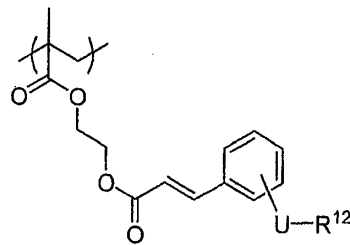
Por ejemplo, Z puede ser un grupo fenilo, un grupo perhalofenilo o un grupo fenilo sustituido con un grupo trifluorometilo, un grupo alcoxi C₁₋₂₀ o un grupo -O-haloalquilo C₁₋₂₀.

- 45 En algunas realizaciones, los polímeros de las presentes enseñanzas pueden tener una unidad de repetición que tiene una fórmula seleccionada entre:



en las que R^1 , R^2 , R^3 y Z son como se ha definido en este documento. Por ejemplo, los polímeros de las presentes enseñanzas pueden tener una unidad de repetición que tiene la fórmula:

5



en la que:

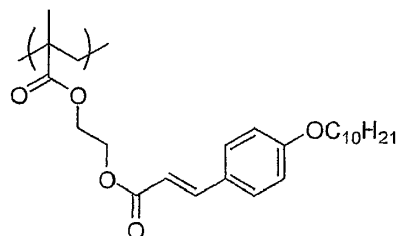
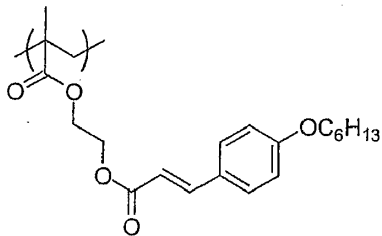
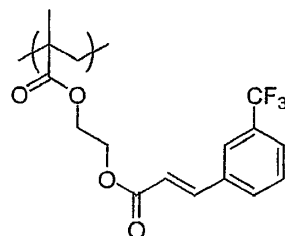
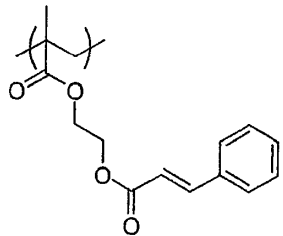
U es -O- o un enlace covalente;

R^{12} es H, un grupo alquilo C_{1-20} o un grupo haloalquilo C_{1-20} .

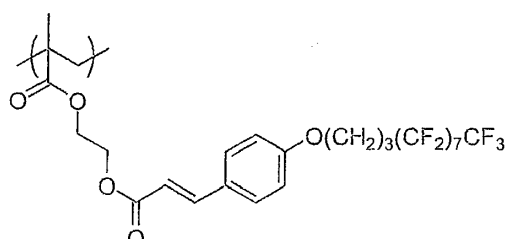
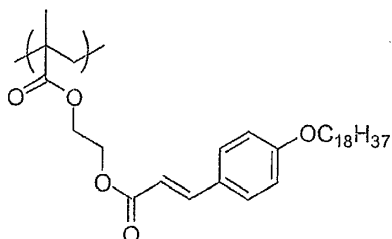
10

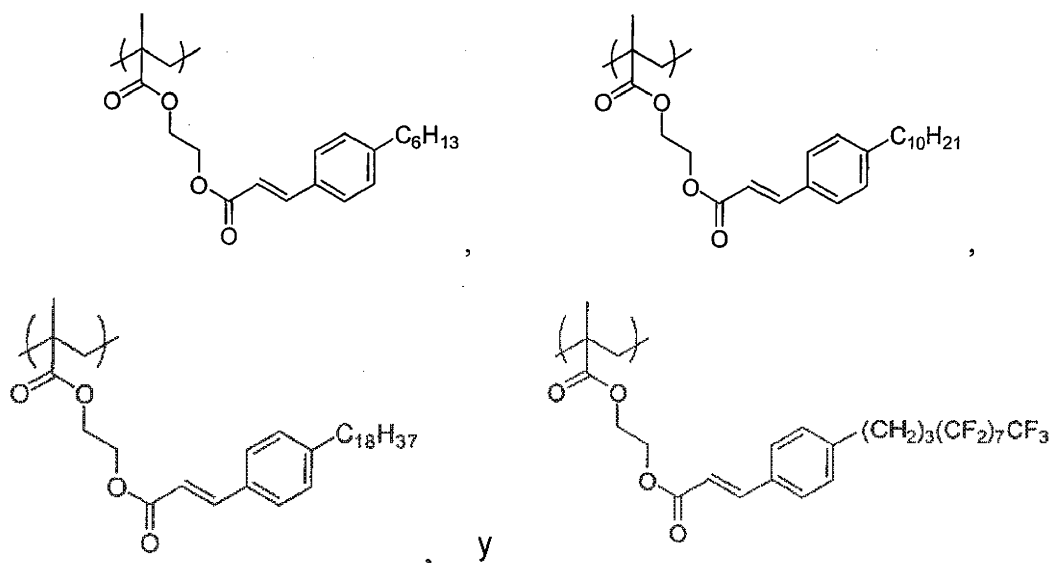
En algunas realizaciones, R^{12} puede ser H, $-CF_3$, un grupo hexilo, un grupo decilo, un grupo octadecilo o $-(CH_2)_3(CF_2)_7CF_3$. Por ejemplo, los polímeros de las presentes enseñanzas pueden tener una unidad de repetición seleccionada entre:

15

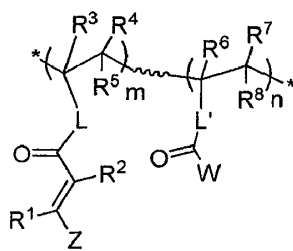


20





5 En diversas realizaciones, los polímeros de las presentes enseñanzas pueden tener la fórmula:



10 en la que:
 R^6 , R^7 y R^8 son independientemente H, un halógeno, un grupo alquilo C_{1-10} o un grupo arilo C_{6-14} , en la que cada uno del grupo alquilo C_{1-10} y el grupo arilo C_{6-14} está opcionalmente sustituido con 1 a 5 sustituyentes seleccionados independientemente entre un halógeno y CN; L' es $-Y-$, $-Y-O-Y-$, $-Q-$, $-Y-S-Y-$, $-Y-C(O)-O-Y-$, $-Q-C(O)-O-Y-$, $-Y-O-C(O)-Q-$, $-Y-O-C(O)-Y-$, $-Q-C(O)-Q-$, $-Y-C(O)-Y-$, $-Q-C(O)-Y-$ o $-Y-C(O)-Q-$;

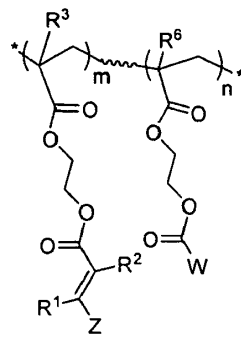
15 en la que:
 Q , en cada aparición, es $-O-[Y-O]_p-Y-O-$;

20 Y , en cada aparición, es un grupo alquilo C_{1-10} divalente, un grupo alqueno C_{2-10} divalente, un grupo alquino C_{2-10} divalente, un grupo arilo C_{6-10} o un enlace covalente, en el que cada uno del grupo alquilo C_{1-10} , el grupo alqueno C_{2-10} , el grupo alquino C_{2-10} y el grupo arilo C_{6-10} está opcionalmente sustituido con 1 a 5 sustituyentes seleccionados independientemente entre un halógeno y CN; y
 p es un número entero en el intervalo de 0 a 10;

25 W es un grupo alquilo C_{1-10} , un grupo haloalquilo C_{1-10} , un grupo alcoxi C_{1-10} o un grupo arilo C_{6-10} opcionalmente sustituido con 1 a 5 sustituyentes seleccionados independientemente entre un halógeno, CN, un grupo alquilo C_{1-6} , un grupo haloalquilo C_{1-6} , un grupo alcoxi C_{1-6} , un grupo $-C(O)-$ alquilo C_{1-6} , un grupo $-C(O)-$ haloalquilo C_{1-6} y un grupo $-C(O)-O-$ alquilo C_{1-6} ;

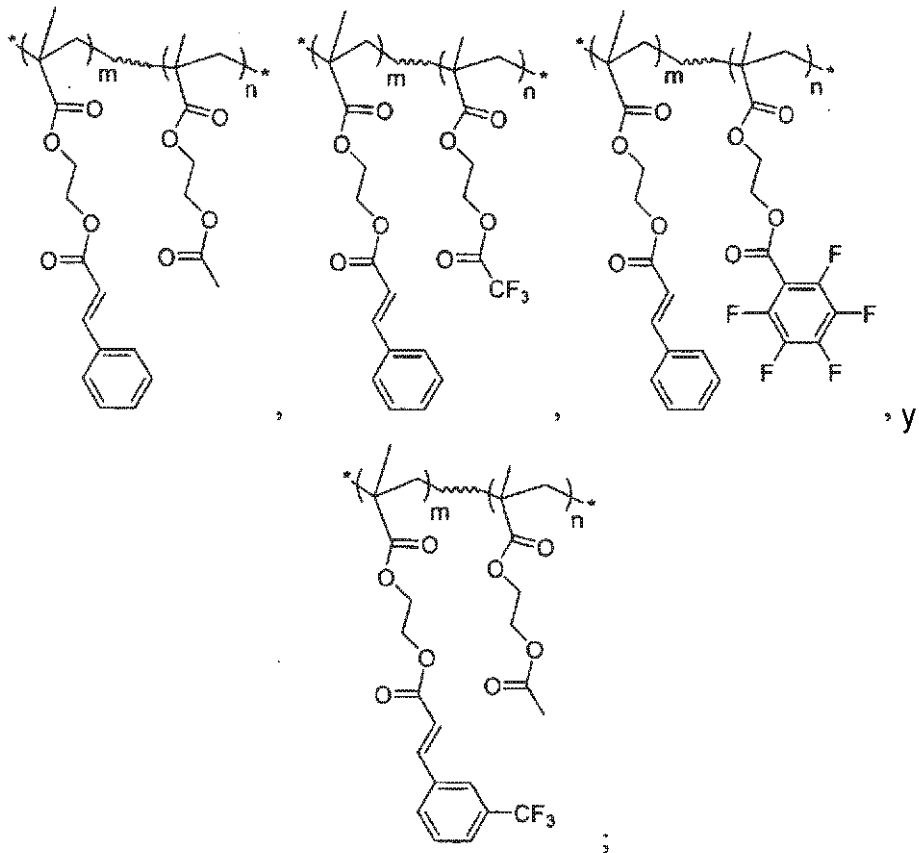
m y n son independientemente un número real, en el que $0 < m \leq 1$, $0 \leq n < 1$, y $m + n = 1$; y
 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , L , Q , Y y Z son como se ha definido en este documento.

30 En algunas realizaciones, los polímeros pueden tener la fórmula:



en la que R^1 , R^2 , R^3 , R^6 , W , Z , m y n son como se ha definido en este documento.

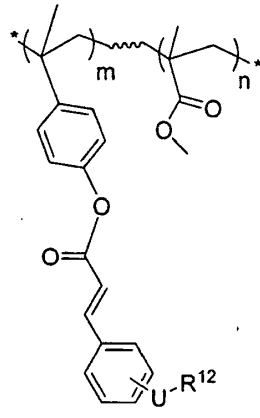
5 Por ejemplo, los polímeros pueden tener una fórmula seleccionada entre:



en las que m y n son como se ha definido en este documento.

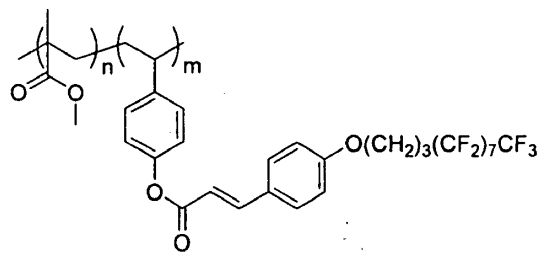
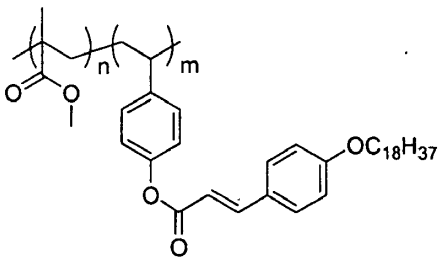
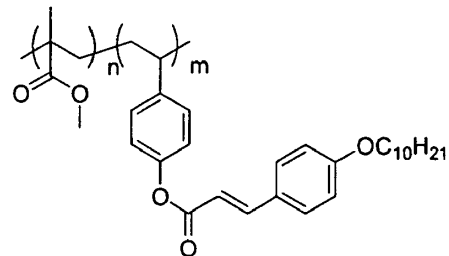
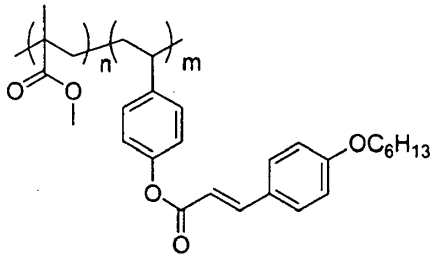
10

En algunas realizaciones, el polímero puede tener la fórmula:

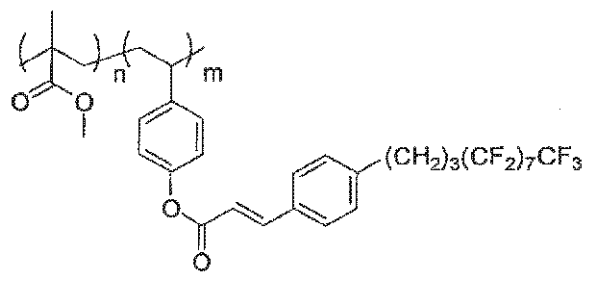
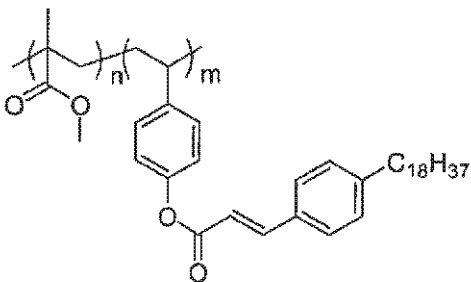
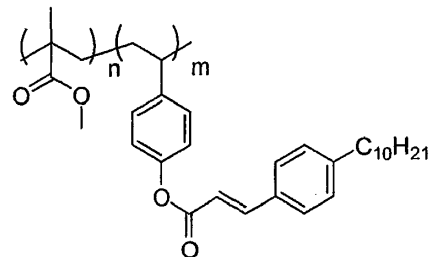
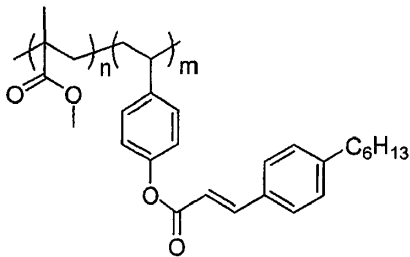


en la que m , n , R^{12} y U son como se ha definido en este documento.

5 Por ejemplo, el polímero puede tener una fórmula seleccionada entre:



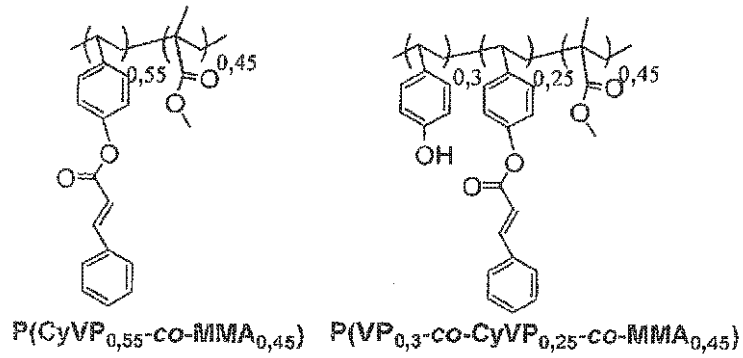
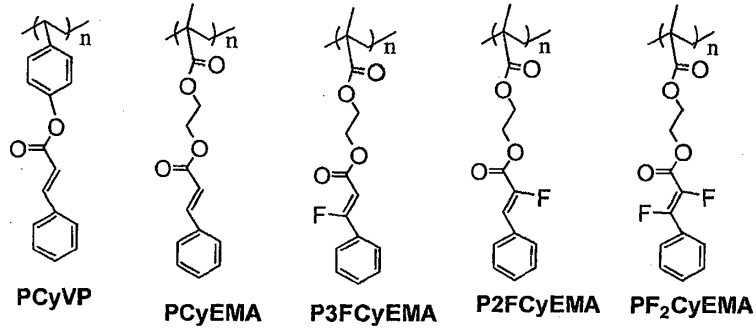
10



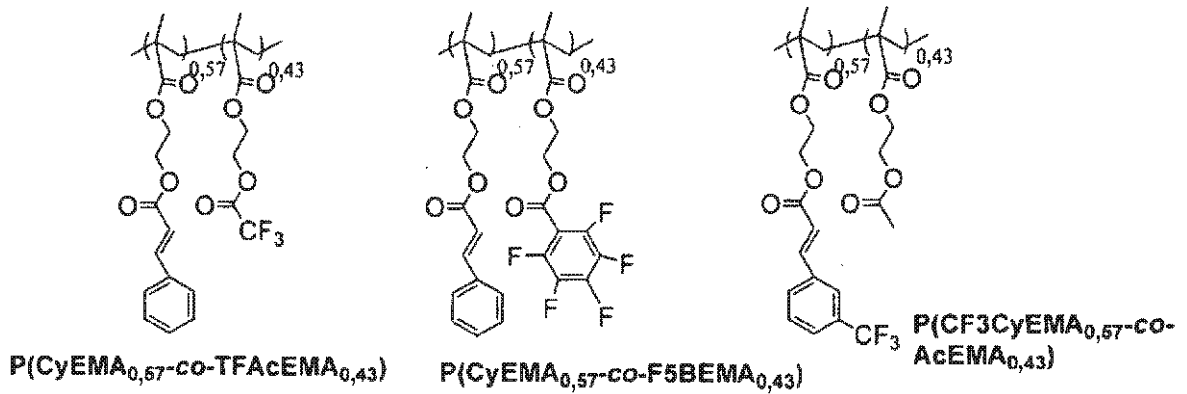
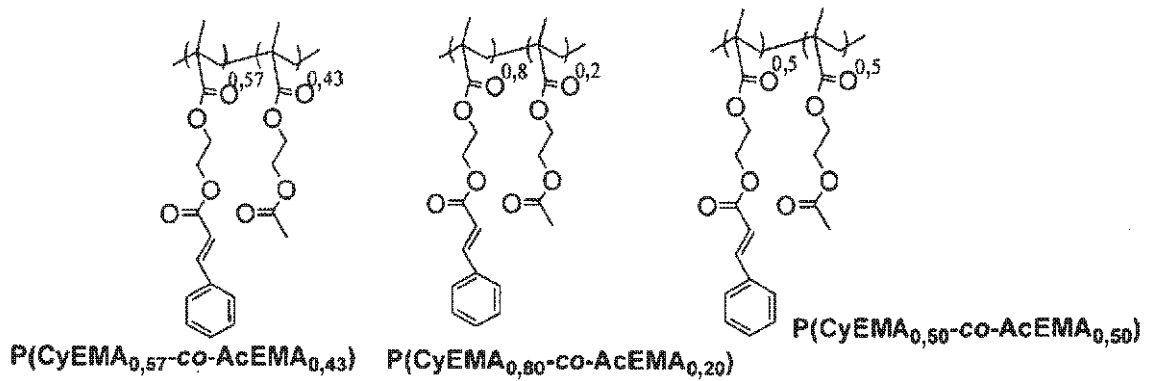
y

15 en las que m y n son como se ha definido en este documento.

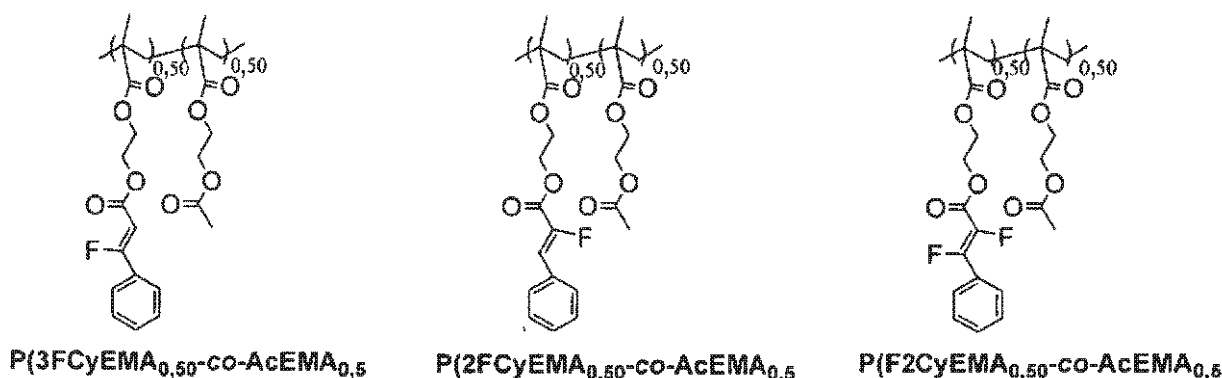
Los polímeros de las presentes enseñanzas pueden incluir, aunque sin limitación, los siguientes polímeros:



5



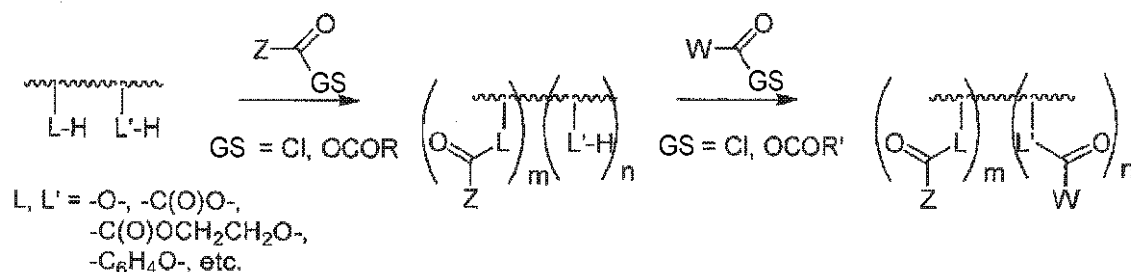
10



Los fotopolimeros de las presentes enseñanzas pueden sintetizarse siguiendo el siguiente Esquema 1. Pueden usarse también otras rutas sintéticas, incluyendo aquellas conocidas por los expertos en la materia.

5

Esquema 1



10

En el esquema anterior, el grupo colgante deseado puede acoplarse a un polímero, por ejemplo, una estructura básica polimérica hidrófoba, haciendo reaccionar los grupos nucleófilos en el polímero con un cloruro de acilo, un anhídrido de acilo o derivados y grupos similares que pueden formar enlaces covalentes con grupos nucleófilos, por ejemplo, grupos electrófilos. Sin desear quedar ligado a teoría particular alguna, se cree que derivatizando los grupos OH del polímero a otros grupos menos ácidos, los polímeros de las presentes enseñanzas pueden tener menos fugas de corriente así como una estabilidad durante el almacenamiento mejorada.

15

Los polímeros desvelados en este documento pueden tener solubilidad satisfactoria en disolventes orgánicos comunes. Los ejemplos de disolventes orgánicos comunes incluyen, aunque sin limitación, éteres de petróleo; hidrocarburos aromáticos tales como benceno, clorobenceno, diclorobenceno, ciclohexilbeceno, tolueno, xileno y mesitileno, cetonas tales como acetona, 2-butanona y ciclohexanona; éteres tales como tetrahidrofurano, éter dietílico, bis(2-metoxietil) y dioxano; alcoholes tales como etanol, propanol y alcohol isopropílico; hidrocarburos alifáticos tales como hexanos; acetatos tales como acetato de etilo, hidrocarburos alifáticos halogenados tales como diclorometano, cloroformo y cloruro de etileno y otros disolventes apróticos tales como dimetilformamida y *n*-metil pirrolidona. Como se usa en este documento, un compuesto puede considerarse soluble en un disolvente cuando al menos 1 mg del compuesto puede disolverse en 1 ml del disolvente.

20

Los polímeros de las presentes enseñanzas pueden usarse en diversos procesos en fase solución incluyendo, aunque sin limitación, revestimiento por centrifugación, impresión, colada por goteo, revestimiento por inmersión, pulverización y revestimiento mediante paleta. El revestimiento por centrifugación implica aplicar una cantidad en exceso de la solución de revestimiento sobre el sustrato, después girar el sustrato a alta velocidad para dispersar el fluido mediante fuerza centrífuga. El espesor de la película dieléctrica resultante preparada mediante esta técnica depende de la velocidad de revestimiento por centrifugación, de la concentración de la solución, así como del disolvente usado. La impresión puede realizarse, por ejemplo, con una prensa de impresión de rotograbado, una prensa de impresión flexográfica o una impresora de chorro de tinta. El espesor de la película dieléctrica en estos casos será análogamente dependiente de la concentración de la solución, de la elección de disolvente y del número de repeticiones de impresión. Las condiciones ambiente tales como temperatura, presión y humedad también pueden afectar al espesor resultante de la película. Dependiendo de las técnicas de impresión específicas usadas, la calidad de la impresión puede verse afectada por diferentes parámetros incluyendo, aunque sin limitación, propiedades reológicas de las cintas tales como solubilidad y viscosidad. Para técnicas de impresión sin contacto tales como impresión mediante chorro de tinta, el requisito de solubilidad generalmente es menos estricto y puede ser suficiente un intervalo de solubilidad tan bajo como aproximadamente 1-4 mg/ml. Para impresión por huecograbado, puede ser necesario un mayor intervalo de solubilidad, a menudo en el intervalo de aproximadamente 50-100 mg/ml. Otras técnicas de impresión por contacto, tales como impresión serigráfica e

40

impresión flexográfica, pueden requerir intervalos de solubilidad aún mayores, por ejemplo, aproximadamente 100-1000 mg/ml.

5 Una de las ventajas de los polímeros desvelados en este documento es su disponibilidad para reticularse después de la deposición sobre un sustrato. La funcionalidad de reticulación permite la formación de una matriz polimérica densamente reticulada. La matriz polimérica reticulada es suficientemente robusta para soportar diversas condiciones que son comunes en los procesos de fabricación y dispositivos, incluyendo los procesos de estructurado y posteriores procesos en fase solución, por ejemplo, para formar/depositar capas superpuestas (por ejemplo, la capa semiconductor en un OFET de contacto superior). Sin desear quedar ligado a teoría particular alguna, la química de reticulación puede incluir una cicloadición fotoestimulada 2+2 que proporciona restos ciclobutano estables. La química de reticulación puede implicar también adiciones de radicales libres. Los polímeros de las presentes enseñanzas pueden curarse mediante exposición a luz ultravioleta por ejemplo, a una longitud de onda de 245 nm a 350 nm. La reticulación puede conseguirse también mediante otros tipos de radiación, por ejemplo, con chorros de iones de partículas cargadas y con fuentes radiactivas. Después de la formación de la matriz reticulada, el material dieléctrico de las presentes enseñanzas puede someterse a etapas y procesos de estructurado adicionales mediante las cuales, pueden formarse capas adicionales, incluyendo capas dieléctricas, semiconductoras y/o conductoras adicionales encima del material dieléctrico.

20 Los fotopolímeros de las presentes enseñanzas pueden usarse para preparar materiales dieléctricos que pueden presentar un amplio intervalo de propiedades y características deseables incluyendo, aunque sin limitación, bajas densidades de corriente de fuga, altas tensiones de ruptura, baja histéresis, gran capacitancia, espesor de película uniforme, procesabilidad en solución, capacidad de fabricación a bajas temperaturas y/o presiones atmosféricas, estabilidad al aire y humedad y/o compatibilidad con diversos materiales de puerta y/o semiconductores.

25 La densidad de corriente de fuga típicamente se define como un vector cuya magnitud es la corriente de fuga por el área de la sección transversal. Como se usa en este documento, "corriente de fuga" se refiere a una corriente no controlada ("parásita") que fluye a través de la región o regiones de una estructura o dispositivo semiconductor en el que no debería estar fluyendo una corriente, por ejemplo, un corriente que fluye a través del óxido de puerta en una estructura metal-óxido-semiconductor (MOS). Como saben los expertos en la materia, la densidad de corriente de fuga de un material dieléctrico puede determinarse fabricando un metal-aislante-semiconductor (MIS) convencional y/o una estructura de condensador de metal-aislante-metal (MIM) con el material dieléctrico, midiendo después la corriente de fuga y dividiendo la corriente medida por el área de los electrodos metálicos.

35 Los fotopolímeros de las presentes enseñanzas y sus productos reticulados pueden tener densidades de corriente de fuga muy bajas según se mide a partir de estructuras convencionales de condensador de MIS y MIM. Por ejemplo, los fotopolímeros de las presentes enseñanzas y sus productos reticulados pueden tener una densidad de corriente de fuga menor de o igual a aproximadamente 4×10^{-8} A/cm² a 2 MV/cm, menor de o igual a aproximadamente 2×10^{-8} A/cm² a 2 MV/cm, menor de o igual a aproximadamente 1×10^{-8} A/cm² a 2 MV/cm, menor de o igual a aproximadamente 8×10^{-9} A/cm² a 2 MV/cm, menor de o igual a aproximadamente 7×10^{-9} A/cm² a 2 MV/cm, menor de o igual a aproximadamente 6×10^{-9} A/cm² a 2 MV/cm, menor de o igual a aproximadamente 4×10^{-9} A/cm² a 2 MV/cm, menor de o igual a aproximadamente 2×10^{-9} A/cm² a 2 MV/cm o menor de o igual a aproximadamente 1×10^{-9} A/cm² a 2 MV/cm. Los fotopolímeros de las presentes enseñanzas presentan también densidades de corrientes de fuga bajas a altas tensiones, por ejemplo, con una densidad de corriente de fuga menor de o igual a aproximadamente 1×10^{-6} A/cm² a 4 MV/cm, menor de o igual a aproximadamente 5×10^{-7} A/cm² a 4 MV/cm, menor de o igual a aproximadamente 3×10^{-7} A/cm² a 4 MV/cm, menor de o igual a aproximadamente 1×10^{-7} A/cm² a 4 MV/cm, menor de o igual a aproximadamente 5×10^{-8} A/cm² a 4 MV/cm, menor de o igual a aproximadamente 1×10^{-9} A/cm² a 4 MV/cm.

50 También se encontró que los materiales dieléctricos preparados a partir de fotopolímeros de las presentes enseñanzas eran capaces de soportar tensiones de ruptura muy altas (es decir, la diferencia de tensión máxima que pueda aplicarse a través del dieléctrico antes de que este se rompa o empiece a conducir). Por ejemplo, los materiales dieléctricos de las presentes enseñanzas pueden soportar una tensión de ruptura de 4 MV/cm o mayor, una tensión de ruptura de 6 MV/cm o mayor o una tensión de ruptura de 7 MV/cm o mayor.

55 Los polímeros de las presentes enseñanzas también pueden tener temperaturas de transición vítrea relativamente bajas. Por ejemplo, los polímeros de las presentes enseñanzas pueden tener una temperatura de transición vítrea de menos de aproximadamente 100 °C, una temperatura de transición vítrea de menos de aproximadamente 90 °C, una temperatura de transición vítrea de menos de aproximadamente 80 °C, una temperatura de transición vítrea de menos de aproximadamente 70 °C, una temperatura de transición vítrea de menos de aproximadamente 60 °C, una temperatura de transición vítrea de menos de aproximadamente 50 °C, una temperatura de transición vítrea de menos de aproximadamente 40 °C, o una temperatura de transición vítrea de menos de aproximadamente 30 °C. En realizaciones particulares, los polímeros de las presentes enseñanzas pueden tener una temperatura de transición vítrea en el intervalo de aproximadamente 30 °C a aproximadamente 60 °C. La temperatura de transición vítrea (T_g) puede definirse como el punto medio de un intervalo de temperatura al cual un material se hace gradualmente más viscoso y cambia de estado gomoso a estado vítreo. Debido a esta propiedad, los materiales dieléctricos depositados a partir de polímeros de las presentes enseñanzas pueden permitir un aplanado superficial y llenado de

microhuecos antes de la reticulación, mejorando de esta manera la suavidad superficial (por ejemplo, consiguiendo una rugosidad superficial subnanométrica) y en consecuencia, un rendimiento y funcionamiento del dispositivo. Los microhuecos pueden llenarse también depositando dos o más capas de materiales dieléctricos secuencialmente una encima de la otra, formando así un material dieléctrico multicapa que puede tener una uniformidad superficial muy buena y que puede estar esencialmente libre de microhuecos en un área grande.

Las presentes enseñanzas pueden proporcionar artículos de fabricación, por ejemplo, materiales compuestos, que incluyen un material dieléctrico de las presentes enseñanzas y un componente sustrato y/o componente semiconductor. El componente sustrato puede seleccionarse a partir de, aunque sin limitación, silicio dopado, un óxido de indio y estaño (ITO), vidrio revestido de ITO, poliimida revestida de ITO u otros plásticos, aluminio u otros metales en solitario revestidos sobre un polímero u otro sustrato, un politiofeno dopado y similares. El material compuesto puede incluir un componente semiconductor. El componente semiconductor puede seleccionarse a partir de, aunque sin limitación, diversos heterociclos condensados, politiofenos, aromáticos condensados y otros compuestos o materiales semiconductores orgánicos, ya sean de tipo p o de tipo n, por lo demás conocidos o encontrados útiles en la técnica. El componente semiconductor también puede incluir materiales semiconductores inorgánicos tales como silicio, germanio, arsenuro de galio y similares. El material compuesto puede incluir uno más contactos eléctricos. Tales contactos eléctricos pueden fabricarse de un metal (por ejemplo, oro) y pueden funcionar como contactos de fuente, drenaje o puerta. Uno o más de los materiales compuestos descritos anteriormente puede encarnarse dentro de diversos dispositivos electrónicos orgánicos tales como OTFT, específicamente OFET así como condensadores, circuitos complementarios (por ejemplo, circuitos invertidores) y similares.

Las presentes enseñanzas se refieren también a métodos para preparar un material dieléctrico. El método puede incluir preparar una solución que incluye el polímero descrito en este documento e imprimir la solución sobre un sustrato para formar una capa dieléctrica. El método puede incluir exponer la capa dieléctrica a una fuente de radiación (por ejemplo, luz ultravioleta) para inducir la reticulación, formando de esta manera un material dieléctrico reticulado. El método puede incluir también imprimir una capa dieléctrica adicional sobre la capa dieléctrica reticulada para formar un material dieléctrico multicapa.

Las presentes enseñanzas se refieren también a métodos para fabricar transistores orgánicos de efecto de campo que incluyen un material dieléctrico de las presentes enseñanzas. Los materiales dieléctricos de las presentes enseñanzas pueden usarse para fabricar diversos tipos de transistores orgánicos de efectos de campo incluyendo, aunque sin limitación, estructuras de condensador de puerta superior y contacto superior, estructuras de condensador de puerta superior y contacto inferior, estructuras de condensador de puerta inferior y contacto superior y estructuras de condensador de puerta inferior y contacto inferior.

En algunas enseñanzas, el método puede incluir la preparación de una solución que incluye el polímero descrito en este documento, imprimir la solución sobre un sustrato (puerta) para formar una capa dieléctrica, exponer la capa dieléctrica a radiación para inducir la reticulación para formar un material dieléctrico reticulado, formar una capa semiconductor sobre el material dieléctrico reticulado y formar un primer contacto eléctrico y un segundo contacto eléctrico (fuente y drenaje) en la capa semiconductor, para fabricar un transistor orgánico de efecto de campo de contacto superior y puerta inferior.

En otras enseñanzas, el método puede incluir preparar una solución que incluye uno o más polímeros descritos en este documento, imprimir la solución sobre un sustrato (puerta) para formar una capa dieléctrica, exponer la capa dieléctrica a radiación para inducir la reticulación para formar un material dieléctrico reticulado, formar un primer contacto eléctrico y un segundo contacto eléctrico (fuente y drenaje) en el material dieléctrico reticulado, y formar una capa semiconductor por encima del primer y segundo contactos eléctricos y el material dieléctrico (es decir, para cubrir los contactos eléctricos y un área del material dieléctrico entre los contactos eléctricos), para fabricar un transistor orgánico de efecto de campo de contacto inferior y puerta inferior.

En algunas enseñanzas, el método puede incluir formar un primer contacto eléctrico y un segundo contacto eléctrico (fuente y drenaje) sobre un sustrato, formar una capa semiconductor por encima del sustrato y el primer y segundos contactos eléctricos (para cubrir los contactos eléctricos y un área del sustrato entre los contactos eléctricos), preparar una solución que incluye uno o más polímeros descritos en este documento, imprimir la solución sobre la capa semiconductor para formar una capa dieléctrica, exponer la capa dieléctrica a radiación para inducir la reticulación para formar un material dieléctrico reticulado, formar un tercer contacto eléctrico (puerta) en el material dieléctrico reticulado, en el que el tercer contacto eléctrico está por encima de un área entre el primer y segundo contactos eléctricos, para fabricar un transistor orgánico de efecto de campo de contacto inferior y puerta superior.

En otras enseñanzas, el método puede incluir formar una capa semiconductor sobre un sustrato, formar un primer contacto eléctrico y un segundo contacto eléctrico (fuente y drenaje) sobre la capa semiconductor, preparar una solución que incluye uno o más polímeros descritos en este documento, imprimir la solución en el primer y segundo contactos eléctricos y un área de la capa semiconductor entre el primer y segundo contactos eléctricos para formar una capa dieléctrica, exponer la capa dieléctrica a radiación para inducir la reticulación para formar un material dieléctrico reticulado y formar un tercer contacto eléctrico (puerta) en el material dieléctrico, en el que el tercer

contacto eléctrico está por encima de un área entre el primer y segundo contactos eléctricos, para fabricar un transistor orgánico de efecto de campo de contacto superior y puerta superior.

La capa semiconductor y los diversos contactos eléctricos pueden formarse mediante diversos procesos de deposición conocidos por los expertos en la materia. Por ejemplo, la capa semiconductor puede formarse mediante procesos tales como, aunque sin limitación, deposición física en fase vapor, diferentes tipos de técnicas de impresión (por ejemplo, impresión flexográfica, impresión litográfica, impresión por huecograbado, chorro de tinta, impresión mediante almohadillas y similares) colada por goteo, revestimiento por inmersión, utilización de paleta doctor, revestimiento mediante rodillo, revestimiento por centrifugación. Los contactos eléctricos pueden formarse mediante procesos tales como, aunque sin limitación, evaporación térmica y radiofrecuencia o bombardeo con haz de electrones, así como diversos procesos de deposición, incluyendo aunque sin limitación, los descritos inmediatamente anteriormente (por ejemplo, impresión flexográfica, impresión litográfica, impresión por huecograbado, chorro de tinta, impresión mediante almohadillas, colada por goteo, revestimiento por inmersión, utilización de paleta doctor, revestimiento mediante rodillo y revestimiento por centrifugación).

En los siguientes ejemplos, los polímeros y materiales dieléctricos de acuerdo con las presentes enseñanzas se prepararon y caracterizaron por RMN, espectroscopia IR, análisis elemental, calorimetría diferencial de barrido (DSC), AFM y mediciones espectroscópicas de fugas e impedancias mediante un dispositivo de metal-aislante-semiconductor (MIS), para demostrar, entre otras cosas, sus propiedades dieléctricas y su compatibilidad con diversos semiconductores orgánicos de tipo p y tipo n. Los dispositivos electrónicos orgánicos, por ejemplo, transistores orgánicos de película fina (OTFT), específicamente transistores orgánicos de efecto de campo (OFET) basados en estas películas dieléctricas también se han fabricado y caracterizado, cuyos datos se proporcionan a continuación.

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar adicionalmente y facilitar la comprensión de las presentes enseñanzas y no pretenden de ninguna manera limitar la invención.

Ejemplo 1: preparación de poli(vinilfenilcinamato) (PCyVP)

Se disolvió poli(vinilfenol) (2,0 g, $P_m = 20.000$ g/mol) en 20 ml de tetrahidrofurano anhidro (THF), al que se añadieron 5 ml de trietilamina anhidra (exceso). La solución se puso en un baño de hielo durante 10 minutos, seguido de adición de una solución de cloruro de cinamoilo (5,25 g, exceso) en 5 ml de THF anhidro. Después de agitar durante una noche, la mezcla de reacción se filtró y los precipitados de polímero se purificaron por precipitación repetitiva para producir aproximadamente 2,5 g de poli(vinilfenilcinamato) (PCyVP) como un polvo blanco.

RMN ^1H (500 Mz, CDCl_3): δ 6,58-7,81 (m, 11H, protones aromáticos y alilo), 0,6-1,8 (m, 3H, protones alquilo).

Ejemplo 2: preparación de poli(cinamoiletimetacrilato) [P(CyEMA)]

Se disolvió poli(hidroxiethyl metacrilato) (2,0 g, $P_m = 20.000$ g/mol, grupo hidroxilo: 15,4 mmol) en 20 ml de piridina anhidra. La solución se puso en un baño de hielo durante 10 minutos, seguido de adición de una solución de cloruro de cinamoilo (6 g, 36 mmol) en 6 ml de THF anhidro. La reacción se agitó a temperatura ambiente durante una noche, después precipitó en aproximadamente 200 ml de metanol frío (MeOH). Los precipitados de polímero se purificaron por precipitación repetitiva para producir aproximadamente 2,5 g de poli(cinamoiletimetacrilato) [P(CyEMA)] en forma de un sólido blanco.

RMN ^1H (500 Mz, CDCl_3): δ 7,65 (d, 1H, $-\text{CH}=\text{CH}-$), 7,51 (s, ancho, 2H, aromático), 7,33 (s, ancho, 3H, aromático), 6,45 (d, 1H, $-\text{CH}=\text{CH}-$), 4,09-4,28 (m, 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 2,06 (s, pronunciado, 3H, OCH_3), 1,84-0,96 (m, 5H, CCH_3 , $-\text{CH}_2-$).

Ejemplo 3: preparación de copolímero aleatorio de poli(vinilcinamato-co-metilmacrilato)[P(CyVP_{0,55}-co-MMA_{0,45})]

Se disolvió poli(vinilfenol-co-metil metacrilato) (10,0 g, $P_m = 8.000$ g/mol, grupo hidroxilo: 50 mmol, relación molar del resto vinilfenol 55 % basado en el cálculo a partir de las integraciones de RMN de protones) en 80 ml de THF anhidro, al cual se añaden 9,6 ml de trietilamina anhidra. La solución se puso en un baño de hielo durante 10 minutos, seguido de adición de una solución de cloruro de cinamoilo (10,95 g, 66 mmol) en 30 ml de THF anhidro. La reacción se calentó a 50 °C y se agitó durante una noche, después de lo cual la mezcla de reacción se precipitó en 700 ml de MeOH frío. El precipitado se filtró, se lavó con MeOH, se redisolvió en 100 ml de THF y se precipitó de nuevo. Después de la precipitación adicional (tres veces en total) se obtuvieron alrededor de 11 g del copolímero aleatorio de poli(vinilcinamato-co-metilmacrilato) [P(CyVP_{0,55}-co-MMA_{0,45})] en forma de un polvo blanco.

RMN ^1H verificó la relación de copolímero de resto cinamoilo y restos metacrilato como 55 %:45 %. RMN ^1H (500 Mz, CDCl_3): δ 6,63-7,84 (m, 11H, aromático, $-\text{CH}=\text{CH}-$), 0,70-3,63 (m, 13H, protones alquilo). Análisis elemental, encontrado: C, 76,31 %, H, 6,31 %; calculado: C, 76,27 %, H, 6,19 %.

Ejemplo 4 (ejemplo comparativo): preparación de copolímero aleatorio de poli(vinilfenol-co-vinil cinamato-co-metilmacrilato) [P(VP_{0,30}-co-CyVP_{0,25}-co-MMA_{0,45})]

Se disolvió poli(vinilfenol-co-metil metacrilato) (8,0 g, P_m = 8.000 g/mol, grupo hidroxilo: 40 mmol), relación molar de resto vinilfenol 55 % basado en el cálculo a partir de las integraciones de RMN de protones) en 60 ml de THF anhidro, al que se habían añadido 2,6 ml de trietilamina anhidra. La solución se puso en un baño de hielo durante 10 minutos, seguido de adición de una solución de cloruro de cinamoilo (3 g, 18 mmol) en 20 ml de THF anhidro. La solución se calentó a 50 °C y se agitó durante una noche, después de lo cual la mezcla de reacción se filtró. La solución transparente se puso a vacío para retirar la trietilamina y el disolvente dando 8 g de un copolímero aleatorio de poli(vinilfenol-co-vinil cinamato-co-metilmacrilato) [P(VP_{0,30}-co-CyVP_{0,25}-co-MMA_{0,45})] como un polímero de color amarillo pálido.

RMN ¹H verificó la relación de copolímero de fenol, cinamoilo y restos metacrilato como 30 %, 25 % y 45 %. RMN ¹H (500 Mz, dioxano-d8): δ 6,48-7,82 (m, 11H, aromático, -CH=CH-), 0,64-2,98 (m, 8H, protones alquilo).

Ejemplo 5: preparación de un copolímero aleatorio de alto peso molecular de poli(cinamoiletil metacrilato-co-acetoxietil metacrilato) [P(CyEMA_{0,50}-co-AcEMA_{0,50})]

Se disolvió poli(hidroxietil metacrilato) (2,0 g, P_m = 1.000.000 g/mol, grupo hidroxilo: 15,4 mmol) en 60 ml de piridina anhidra. La solución se puso en un baño de hielo durante 10 minutos, seguido de adición de una solución de cloruro de cinamoilo (1,28 g, 7,7 mmol) en 4 ml de THF anhidro. La reacción se agitó a temperatura ambiente durante 30 minutos, después de lo cual se añadieron 3 ml de anhídrido acético (exceso) para proteger terminalmente los grupos OH libres en el polímero. La reacción se agitó a temperatura ambiente durante una noche, después precipitó en aproximadamente 200 ml de MeOH frío. Los precipitados del polímero se purificaron por precipitación repetitiva dando aproximadamente 2 g de un copolímero aleatorio de alto peso molecular de poli(cinamoiletil metacrilato-co-acetoxietil metacrilato) [P(CyEMA_{0,50}-co-AcEMA_{0,50})] en forma de un sólido blanco.

RMN ¹H verificó la relación de copolímero 50 %:50 %. RMN ¹H (500 Mz, CDCl₃): δ 7,71(s, ancho, 1H, -CH=CH-), 7,57(s, ancho, 2H, aromático), 7,38 (s, ancho, 3H, aromático), 6,51 (s, ancho, 1H, -CH=CH-), 4,12-4,37 (m, 4H, OCH₂CH₂O), 2,06 (s, pronunciado, 3H, OCH₃), 1,85-0,92 (m, 5H, CCH₃, -CH₂-).

Ejemplo 6: preparación del copolímero aleatorio de poli(cinamoiletil metacrilato-co-acetoxietilmetacrilato) [P(CyEMA_{0,57}-co-AcEMA_{0,43})]

Se disolvió poli(hidroxietil metacrilato) (2,0 g, P_m = 20.000 g/mol, grupo hidroxilo: 15,4 mmol) en 20 ml de piridina anhidra. La solución se puso en un baño de hielo durante 10 minutos, seguido de adición de una solución de cloruro de cinamoilo (1,46 g, 8,76 mmol) en 4 ml de THF anhidro. La reacción se agitó a temperatura ambiente durante 30 minutos, después de lo cual se añadieron 3 ml de anhídrido acético (exceso) para proteger terminalmente los grupos OH en el polímero. La reacción se agitó a temperatura ambiente durante una noche, después precipitó en aproximadamente 200 ml de MeOH frío. Los precipitados del polímero se purificaron por precipitación repetitiva para dar aproximadamente 2 g de un copolímero aleatorio de poli(cinamoiletil metacrilato-co-acetoxietil metacrilato) [P(CyEMA_{0,57}-co-AcEMA_{0,43})] en forma de un sólido blanco.

RMN ¹H verificó la relación de copolímero como 57 %:43 %. RMN ¹H (500 Mz, CDCl₃): δ 7,67 (d, ancho, 1H, -CH=CH-), 7,54 (s, ancho, 2H, aromático), 7,36 (s, ancho, 3H, aromático), 6,48 (s, ancho, 1H, -CH=CH-), 4,16-4,32 (d, 4H, OCH₂CH₂O), 2,04 (s, pronunciado, 3H, OCH₃), 1,85-0,92 (m, 5H, CCH₃, -CH₂-).

Ejemplo 7: preparación del copolímero aleatorio de poli(cinamoiletil metacrilato-co-acetoxietilmetacrilato) [P(CyEMA_{0,80}-co-AcEMA_{0,20})]

Se disolvió poli(hidroxietil metacrilato) (3,0 g, P_m = 20.000 g/mol, grupo hidroxilo: 23 mmol) en 30 ml de piridina anhidra. La solución se puso en un baño de hielo durante 10 minutos, seguido de adición de una solución de cloruro de cinamoilo (3,07 g, 18,4 mmol) en 4 ml de THF anhidro. La reacción se agitó a temperatura ambiente durante 6 horas, después de lo cual se añadieron 3 ml de anhídrido acético (exceso) para proteger terminalmente los grupos OH libres en el polímero. La reacción se agitó a temperatura ambiente durante una noche, después precipitó en aproximadamente 200 ml de MeOH frío. Los precipitados del polímero se purificaron por precipitación repetitiva para dar aproximadamente 3 g de un copolímero aleatorio de poli(cinamoiletil metacrilato-co-acetoxietil metacrilato) [P(CyEMA_{0,80}-co-AcEMA_{0,20})] en forma de un sólido blanco.

RMN ¹H verificó la relación de copolímero como 80 %:20 %. RMN ¹H (500 Mz, CDCl₃): δ 7,68(d, ancho, 1H, -CH=CH-), 7,53 (s, ancho, 2H, aromático), 7,35 (s, ancho, 3H, aromático), 6,47 (s, ancho, 1H, -CH=CH-), 4,14-4,30 (m, 4H, OCH₂CH₂O), 2,02 (s, pronunciado, 3H, OCH₃), 1,83-0,93 (m, 5H, CCH₃, -CH₂-).

Ejemplo 8: preparación de un copolímero aleatorio de poli(cinamoiletil metacrilato-co-(trifluoroacetoxi)etil metacrilato) [P(CyEMA_{0,57}-co-TFEMA_{0,43})]

Se disolvió poli(hidroxiethyl metacrilato) (2,0 g, $P_m = 20.000$ g/mol, grupo hidroxilo: 15,4 mmol) en 20 ml de piridina anhidra. La solución se puso en un baño de hielo durante 10 minutos, seguido de adición de una solución de cloruro de cinamoilo (1,46 g, 8,76 mmol) en 4 ml de THF anhidro. La reacción se agitó a temperatura ambiente durante 3 horas, después de lo cual se añadieron 3 ml de anhídrido trifluoroacético (exceso) para proteger terminalmente los grupos OH libres en el polímero. La reacción se agitó a temperatura ambiente durante una noche, después precipitó en aproximadamente 200 ml de MeOH frío. Los precipitados del polímero se purificaron por precipitación repetitiva para dar aproximadamente 2 g de un copolímero aleatorio de poli(cinamoiletil metacrilato-co-(trifluoroacetoxi)etil metacrilato) [P(CyEMA_{0,57}-co-TFAcEMA_{0,43})] en forma de un sólido blanco.

RMN ¹H verificó la relación de copolímero como 57 %:43 %. RMN ¹H (500 Mz, CDCl₃): δ 7,69 (d, 1H, -CH=CH-), 7,54 (s, ancho, 2H, aromático), 7,36 (s, ancho, 3H, aromático), 6,47 (ancho, 1H, -CH=CH-), 3,73-4,33 (m, 4H, OCH₂CH₂O), 1,93-0,94 (m, 5H, CCH₃, -CH₂-).

Ejemplo 9: preparación de un copolímero aleatorio de poli(cinamoiletil metacrilato-co-(pentafluorobenzoil)etilmetacrilato) [P(CyEMA_{0,57}-co-F5BEMA_{0,43})]

Se disolvió poli(hidroxiethyl metacrilato) (2 g, $P_m = 20.000$ g/mol, grupo hidroxilo: 15,4 mmol) en 20 ml de piridina anhidra. La solución se puso en un baño de hielo durante 10 minutos, seguido de adición de una solución de cloruro de cinamoilo (1,46 g, 8,76 mmol) en 4 ml de THF anhidro. La reacción se agitó a temperatura ambiente durante 3 horas, después de lo cual se añadieron 3 ml de cloruro de pentafluorobenzoilo (exceso) para proteger terminalmente los grupos OH libres en el polímero. La reacción se agitó a temperatura ambiente durante una noche, después precipitó en aproximadamente 200 ml de MeOH frío. Los precipitados del polímero se purificaron por precipitación repetitiva para dar aproximadamente 2 g de un copolímero aleatorio de poli(cinamoiletil metacrilato-co-(pentafluorobenzoil)etil metacrilato) [P(CyEMA_{0,57}-co-F5BEMA_{0,43})] en forma de un sólido blanco.

RMN ¹H verificó la relación de copolímero como 57 %:43 %. RMN ¹H (500 Mz, CDCl₃): δ 7,64 (d, 1H, -CH=CH-), 7,52 (s, ancho, 2H, aromático), 7,35 (s, ancho, 3H, aromático), 6,44 (ancho, 1H, -CH=CH-), 4,15-4,47 (m, 4H, OCH₂CH₂O), 0,88-1,83 (m, 5H, CCH₃, -CH₂-).

Ejemplo 10: preparación de un copolímero aleatorio de poli(3-(trifluorometil)-cinamoiletilmetacrilato-co-acetoxietil metacrilato) [P(CF3CyEMA_{0,57}-co-AcEMA_{0,43})]

Se disolvió poli(hidroxiethyl metacrilato) (2 g, $P_m = 20.000$ g/mol, grupo hidroxilo: 15,4 mmol) en 20 ml de piridina anhidra. La solución se puso en un baño de hielo durante 10 minutos, seguido de adición de una solución de cloruro de 3-trifluorometil cinamoilo (2,06 g, 8,76 mmol) en 4 ml de THF anhidro. La reacción se agitó a temperatura ambiente durante 3 horas, después de lo cual se añadieron 3 ml de anhídrido acético (exceso) para proteger terminalmente los grupos OH libres en el polímero. La reacción se agitó a temperatura ambiente durante una noche, después precipitó en aproximadamente 200 ml de MeOH frío. Los precipitados del polímero se purificaron por precipitación repetitiva para dar aproximadamente 2 g de un copolímero aleatorio de poli(3-trifluorometil)-cinamoiletil metacrilato-co-acetoxietil metacrilato) [P(CF3CyEMA_{0,57}-co-AcEMA_{0,43})] en forma de un sólido blanco.

RMN ¹H verificó la relación de copolímero como 57 %:43 %. RMN ¹H (500 Mz, CDCl₃): δ 7,81-7,29 (m, ancho, 4H, aromático, -CH=CH-), 6,56 (ancho, 1H, -CH=CH-), 4,18-4,35 (m, 4H, OCH₂CH₂O), 2,04 (s, 3H, OCH₃), 1,92-0,90 (m, 5H, CCH₃, -CH₂-).

Ejemplo 11: preparación de poli(cinamoiletilmetacrilato) protegido terminalmente [CAP-P(CyEMA)]

Se disolvió P(CyEMA) (3,0 g, Ejemplo 2) en 30 ml de THF recién destilado y la solución resultante se enfrió en un baño de agua enfriada con hielo. Se añadió anhídrido trifluoroacético (0,5 g) gota a gota con agitación vigorosa en ausencia de luz. La reacción se calentó a temperatura ambiente, se agitó durante 3 horas y se concentró hasta sequedad a presión reducida. El sólido resultante se disolvió en 30 ml de THF recién destilado y la solución resultante se enfrió en un baño de agua enfriada con hielo. Una segunda porción de anhídrido trifluoroacético (0,5 g) se añadió gota a gota con agitación vigorosa. La reacción se calentó a temperatura ambiente, se agitó durante una noche y se concentró a presión reducida. El residuo se disolvió en THF y se precipitó por adición de metanol, se disolvió de nuevo en THF y se precipitó por adición de dietiléter y el sólido resultante se secó al vacío para proporcionar CAP-P(CyEMA) en forma de una espuma blanca (rendimiento >95 %).

Ejemplo 12: morfología superficial de las películas dieléctricas revestidas por centrifugación

Los fotopolímeros de los Ejemplos 1-3 se disolvieron en dioxano para dar una solución que tenía una concentración de 80 mg/ml, respectivamente. Las soluciones de polímero después se revistieron por centrifugación sobre sustratos de silicio limpios a 1300 rpm (aceleración 20). Después de la etapa de revestimiento por centrifugación, las películas dieléctricas resultantes se trataron en un horno de ultravioleta de 150 W durante 10 minutos y después se recoció en un horno de vacío a 100 °C durante 10 minutos para retirar completamente cualquier disolvente residual. El espesor de película y la suavidad superficial (representada por la rugosidad media cuadrática (RMS)) se determinaron por perfilometría y microscopía de fuerza atómica (AFM), respectivamente. Los resultados mostraron

que las películas de polímero de las presentes enseñanzas son muy suaves, con una rugosidad RMS que está en el intervalo de aproximadamente 0,4 nm.

Ejemplo 13: propiedades dieléctricas de las películas dieléctricas revestidas por centrifugación

Se fabricaron estructuras de condensador de metal-aislante-semiconductor (MIS) usando las películas dieléctricas resultantes del Ejemplo 11, y se midió la capacitancia de las películas dieléctricas. Para la fabricación de la estructura MIS, se usó Si de tipo n altamente dopado (MEMC Electronic Materials, dopado con antimonio/n) como el semiconductor sobre el cual se iba a formar la película dieléctrica revestida por centrifugación para formar la capa aislante. Los electrodos de Au superiores (área 1 = 100 μm x 100 μm; área 2 = 200 μm x 200 μm; área 3 = 500 μm x 1000 μm; área 4 = 1000 μm x 1000 μm; área 5 = 1 cm x 2 cm) se depositaron al vacío encima del aislante de fotopolímero a < 1 x 10⁻⁶ Torr para completar la estructura del condensador MIS. Usando una máscara de sombra, pueden depositarse almohadillas de Au con forma rectangular o cuadrada, que tenían un tamaño caracterizante que variaba de 100 μm x 100 μm a 1000 μm x 1000 μm, para formar estructuras de MIS de diferentes tamaños. A menos que se especifique de otra manera, las corrientes de fuga en estos y los siguientes ejemplos se determinaron usando estructuras de condensador con almohadillas de Au que tenían un tamaño caracterizante de 200 μm x 200 μm. Las características J-E de los condensadores basados en materiales dieléctricos de las presentes enseñanzas parecen ser independientes del área de las almohadillas de Au, como se muestra en la **Figura 1**.

Las respuestas de corriente (I)-tensión (V) de las estructuras MIS se midieron usando un Medidor de Fuente Keithley 6430 Sub-Femtoamperómetro de alta sensibilidad con Preamplificador Remoto, operado por un programa Labview local y una interfaz de bus de comunicación de fines generales. Todas las mediciones se realizaron en una atmósfera ambiente (humedad relativa = 30-80 %). Para minimizar el ruido eléctrico durante la exploración I-V, se empleó un sistema triaxial de cableado y sonda (Signatone, Gilroy, CA) para sondar las estructuras de MIS. El uso combinado del sistema de sonda triaxial Signatone y el medidor de fuente Keithley 6430 redujo el nivel de ruido a un valor tan bajo como 10⁻¹⁵ A y proporcionó mediciones de corriente precisas tan bajas como 10⁻¹⁴ A. Durante la medición, el electrodo inferior se sondó con una toma de tierra del instrumento y las almohadillas de Au superiores se sondaron con una punta blanda de la sonda triaxial conectada al medidor de fuente Keithley. Como se controla mediante el programa Labview, se realizó una exploración I-V aplicando polarización a la sonda triaxial y midiendo la corriente a través del circuito. La velocidad de exploración era entre 5-15 s/etapa, que se controló ajustando el tiempo de retardo entre 0,5 s y 2 s y el número de mediciones por etapa entre 10 y 20.

En la **Figura 2** se muestran representaciones de densidad de corriente de fuga (J) (I / área de las almohadillas Au) frente a campo eléctrico (E) (V / espesor de la capa dieléctrica). Las respuestas J-E de películas dieléctricas preparadas a partir de PVP, PMMA y PCyVP se incluyen para comparación.

Se usaron estructuras de condensador MIS y procedimientos de ensayo similares para caracterizar fotopolímeros a partir de los Ejemplos 4 a 10. En la **Figura 3** se muestran representaciones de densidad de corriente de fuga (J) frente a campo eléctrico (E), junto con datos de comparación a partir de polímeros de los Ejemplos 2 y 3. En la **Tabla 1** se resumen las propiedades dieléctricas, es decir, la densidad de corriente de fuga, capacitancia (C_i) y tensión de ruptura (BV), así como el espesor de la película de los ejemplos mencionados anteriormente.

Tabla 1. Propiedades dieléctricas de diferentes películas dieléctricas basadas en fotopolímero.

Fotopolímero	Densidad de corriente de fuga (A/cm ²) a 2 MV/cm	Densidad de corriente de fuga (A/cm ²) a 4 MV/cm	C _i (nF/cm ²)	Espesor (nm)	BV (V)
P(CyVP _{0,55} -co-MMA _{0,45})	2 x 10 ⁻⁹	1 x 10 ⁻⁸	6,4	470	>200
CAP- P(CyVP _{0,55} -co-MMA _{0,45})	1 x 10 ⁻⁹	4 x 10 ⁻⁹	6,3	470	>200
P(CP _{0,3} -co-CyVP _{0,25} -co-MMA _{0,45})	3 x 10 ⁻⁸	3 x 10 ⁻⁶	6,8	440	>200
P(CyEMA _{0,57} -co-AcEMA _{0,43})	2 x 10 ⁻⁹	6 x 10 ⁻⁸	7,1	410	>200
P(CyEMA _{0,8} -co-AcEMA _{0,2})	2 x 10 ⁻⁹	4 x 10 ⁻⁸	7,3	400	>200
P(CyEMA)	2 x 10 ⁻⁹	1 x 10 ⁻⁸	6,0	460	>200
CAP-P(CyEMA)	1 x 10 ⁻⁹	4 x 10 ⁻⁹	6,0	460	>200
P(CyEMA _{0,57} -co-F5BEMA _{0,43})	2 x 10 ⁻⁹	1 x 10 ⁻⁸	6,0	440	>200
P(CF3CyEMA _{0,57} -co-AcEMA _{0,43})	7 x 10 ⁻⁹	2 x 10 ⁻⁷	6,9	430	>200
P(CyEMA _{0,57} -co-TFEMA _{0,43})	6 x 10 ⁻⁹	3 x 10 ⁻⁷	6,9	480	>200
P(CyEMA _{0,5} -co-AcEMA _{0,5}) (Alto Pm)	4 x 10 ⁻⁹	4 x 10 ⁻⁸	7,8	400	>200
PVP	6 x 10 ⁻⁷	Ruptura	6,5	570	150 V
PMMA	7 x 10 ⁻⁹	1 x 10 ⁻⁷	12	250	>200
PCyVP	2 x 10 ⁻⁸	1 x 10 ⁻⁶	9,5	300	>200
Dieléctricos de polímero reticulable presentados en la bibliografía	> 1 x 10 ⁻⁷	N/A	N/A	N/A	N/A

45

Ejemplo 14: rendimiento del dispositivo de OFET basado en pentaceno fabricado con películas dieléctricas revestidas por centrifugación

Los OFET de pentaceno se fabricaron con películas dieléctricas a partir de los Ejemplos 11 y 12 sobre materiales de puerta de silicio y aluminio. Específicamente, los sustratos de silicio eran obleas de silicio altamente n-dopadas obtenidas de Montco Silicon Tech, Inc. (Spring City, PA) y se limpiaron por tratamiento con ultrasonidos en disolventes orgánicos antes de su uso. Los sustratos de aluminio se cortaron a partir de sustratos de plástico revestidos con Al. El pentaceno se adquirió de Sigma-Aldrich (St. Louis, MO) y se depositó al vacío a aproximadamente 2×10^{-6} Torr (500 Å, 0,3 Å/s) mientras se mantenía la temperatura del sustrato de aproximadamente 50 °C a aproximadamente 70 °C. Los electrodos de oro (Au) se depositaron al vacío a través de máscaras de sombra a $3-4 \times 10^{-6}$ Torr (500 Å, 0,3 Å/s). La longitud del canal era 50 μm y la anchura del canal era 5000 μm . Se encontró que estos OFET tenían un rendimiento muy bueno, con una movilidad (μ) de aproximadamente $0,5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, y una relación $I_{\text{con}}:I_{\text{descon}}$ hasta 2×10^7 , una histéresis insignificante y corrientes de fuga de puerta extremadamente bajas. En la **Figura 4** se muestran representaciones representativa de transferencia y salida de OFET (se usa P(CyEMA_{0,57}-co-F5BEMA_{0,43}) como la capa dieléctrica). En la **Tabla 2** se resumen los rendimientos de OFET de estos dispositivos basados en fotopolímero. Se fabricó un dispositivo OFET de pentaceno comparativo usando óxido de silicio (SiO₂) como el material dieléctrico. La película de óxido de silicio tiene un espesor de 300 nm. Se encontró que las movilidades del vehículo de este dispositivo comparativo eran de aproximadamente $0,1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ a aproximadamente $0,3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

Tabla 2. Parámetros del transistor con efecto de campo de pentaceno para dispositivos TFT basados en materiales dieléctricos poliméricos de las presentes enseñanzas. (*La movilidad del vehículo se calculó en saturación).

Nº de Polímero	Sustrato	μ (cm^2/Vs)	$I_{\text{con}}:I_{\text{descon}}$	Fuga de puerta (nA)
P(CyVP _{0,55} -co-MMA _{0,45})	Si	0,3	2×10^6	10
P(CP _{0,3} -co-CyVP _{0,25} -co-MMA _{0,45})	Si	0,3	2×10^6	100
P(CyEMA _{0,57} -co-AcEMA _{0,43})	Si	0,8	1×10^6	100
P(CyEMA _{0,8} -co-AcEMA _{0,2})	Si	0,7	3×10^5	40
P(CyEMA)	Si	1,0	2×10^7	3
CAP-P(CyEMA)	Si	1,2	4×10^7	2
P(CyEMA _{0,57} -co-F5BEMA _{0,43})	Si	1,2	1×10^7	1000
P(CF3CyEMA _{0,57} -co-AcEMA _{0,43})	Si	0,3	5×10^5	10
P(CyEMA _{0,57} -co-TFAcEMA _{0,43})	Si	0,6	2×10^6	20
P(CyEMA _{0,8} -co-AcEMA _{0,2})	Al	0,32	1×10^6	1
PCyVP	Si	0,65	1×10^5	10000
SiO ₂	Si	0,2	1×10^6	10

Ejemplo 15: rendimiento del dispositivo de un OFET de tipo n fabricado con películas dieléctricas revestidas por centrifugación

Se usó un semiconductor de tipo n de tipo perileno, N,N'-bis(n-octil)-dicianoperilen-3,4:9,10-bis(dicarboximida) (PDI-8CN₂) para fabricar dispositivos OFET de tipo n con fotopolímeros de las presentes enseñanzas como la capa dieléctrica. Específicamente, los sustratos de silicio eran obleas de silicio altamente n-dopadas obtenidas a partir de Montco Silicon Tech, Inc. (Spring City, PA), y se limpiaron por tratamiento con ultrasonidos en disolventes orgánicos antes de su uso. Se sintetizó PDI-8CN₂ de acuerdo con los procedimientos descritos en la Publicación de Solicitud de Patente de Estados Unidos Nº 2005/0176970 y se depositaron al vacío a aproximadamente 2×10^{-6} Torr (500 Å, 0,3 Å/s) mientras se mantenía la temperatura del sustrato de aproximadamente 100 °C a aproximadamente 110 °C. Los electrodos de Au se depositaron al vacío mediante máscaras de sombra a $3-4 \times 10^{-6}$ Torr (500 Å, 0,3 Å/s). La longitud del canal era 50 μm , y la anchura del canal era 5000 μm . Se encontró que estos OFET daban un rendimiento muy bueno, con una movilidad de tipo n (μ) de aproximadamente $0,05 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, una relación $I_{\text{con}}:I_{\text{descon}}$ hasta 1×10^4 , una histéresis insignificante y corrientes de fuga de puerta mínimas. En la **Figura 5** se muestran representaciones representativas de transferencia y salida de OFET (se usa P(CyVP_{0,55}-co-MMA_{0,45}) como la capa dieléctrica).

Ejemplo 16: solubilidad de materiales de fotopolímero antes y después de la foto-reticulación

Muchos fotopolímeros de las presentes enseñanzas son solubles en disolventes orgánicos comunes incluyendo, aunque sin limitación, tetrahidrofurano, bis(2-metoxietil) éter, dioxano, cloroformo, acetato de etilo, acetona, tolueno, diclorobenceno, dicitlohexilbenceno, dimetilformamida, n-metil pirrolidona y ciclohexanona. Los fotopolímeros de los Ejemplos 1-10, por ejemplo, tienen una excelente solubilidad en disolventes orgánicos comunes. Por ejemplo, P(CyEMA) del Ejemplo 2 puede disolverse en acetato de etilo sin calentar para dar una solución que tiene una concentración de 350 mg/ml. Tal solución es suficientemente viscosa para su uso en impresión por huecograbado.

Después de la impresión u otras etapas de deposición en fase solución, los fotopolímeros en las presentes enseñanzas pueden curarse mediante exposición a luz ultravioleta (por ejemplo, por tratamiento en un horno de UV de 150 W durante 10 minutos), lo que les hace insolubles en los disolventes orgánicos en los que eran inicialmente solubles antes de la etapa de foto-reticulación. Se encontró que las películas dieléctricas curadas eran suficientemente robustas para soportar procesos relativamente rigurosos. Por ejemplo, una película dieléctrica foto-reticulada se trató con ultrasonidos en diclorobenceno durante 5 minutos, después de lo cual se encontró que su espesor y aspecto físico era sustancialmente el mismo que antes de la etapa de tratamiento con ultrasonidos. Esta característica de los presentes materiales dieléctricos les hace candidatos atractivos para OFET de puerta inferior procesados en solución, que requieren que la capa dieléctrica sea insoluble en el disolvente de procesamiento en solución (por ejemplo, diclorobenceno) para la deposición de la capa semiconductor.

Ejemplo 17: material dieléctrico multicapa fabricado con materiales de fotopolímero revestidos por centrifugación

Puesto que los fotopolímeros de las presentes enseñanzas pueden resultar insolubles en disolventes orgánicos comunes después de la foto-reticulación, pueden revestirse múltiples capas de materiales dieléctricos unas encima de otras sin disolver las capas depositadas anteriormente. Tales estructuras dieléctricas multicapa pueden ofrecer muchas ventajas de rendimiento incluyendo, aunque sin limitación, minimización de microhuecos y mejor uniformidad sobre áreas grandes.

Se prepararon y usaron estructuras de condensador MIS y procedimientos de ensayo similares a los descritos en el Ejemplo 12 para caracterizar un material dieléctrico de dos capas preparado a partir de P(CyVP_{0,55}-co-MMA_{0,45}) (Ejemplo 3). En la **Figura 6** se muestra una representación de densidad de corriente de fuga (J) frente a campo eléctrico (E). Aunque el pixelado de ensayo mostrado en la Figura 9 tiene un área relativamente grande de aproximadamente 2 cm² (los dispositivos OFET y estructuras MIS típicos tienen pixelados de ensayo generalmente menores de 0,01 cm²), la densidad de corriente de fuga de las películas dieléctricas de dos capas ensayadas aún es extremadamente baja, lo que indica una excelente uniformidad de la película sobre áreas grandes. El espesor de la película dieléctrica de dos capas era de aproximadamente 1000 nm, que es dos veces más grueso que el de las películas de una sola capa (500 nm) del Ejemplo 11, lo que implica la insolubilidad de la película foto-reticulada durante el proceso de revestimiento multicapa.

Los OFET de pentaceno se fabricaron con las películas dieléctricas de dos capas descritas anteriormente. Estos OFET de pentaceno presentaron un rendimiento del dispositivo excelente, como se pone de manifiesto por la movilidad de huecos (μ) de aproximadamente 0,22 cm²/Vs, la relación $I_{con}:I_{descon}$ de aproximadamente 3×10^7 , la histéresis insignificante y una corriente de fuga de puerta tan baja como 3 nA a 180 V de polarización de puerta. En la **Figura 7** se muestran representaciones de transferencia de salida.

Ejemplo 18: capacidad de impresión de composiciones dieléctricas que contienen fotopolímeros

Usando el fotopolímero P(CyEMA_{0,80}-co-AcEMA_{0,20}) del Ejemplo 7, se fabricaron capas dieléctricas imprimibles. El fotopolímero se disolvió en acetato de etilo para dar una solución que tenía la concentración de 300 mg/ml de solución. Las películas dieléctricas se imprimieron usando la prensa de impresión (IGT), usando el modo de huecogrado y los siguientes parámetros: fuerza de anilox 100 N, velocidad de impresión 0,4 m/s, cilindro de anilox 402,100 (401/cm, cromo huecogrado con cobre metalizado, aguja 130°, ángulo serigráfico 53, volumen 23,3 ml/m²). Una primera capa del fotopolímero se imprimió sobre el sustrato Al-PEN, se curó por UV durante 10 minutos y se secó en un horno de vacío durante 10 minutos. Una segunda capa del fotopolímero se imprimió sobre la primera capa y se curó de la misma manera. Posteriormente se fabricaron estructuras de condensador MIS y OFET de pentaceno. En la **Figura 8** se muestran representaciones de salida y transferencia de OFET de pentaceno.

Ejemplo 19: curado por UV de los fotopolímeros

Los fotopolímeros seleccionados de las presentes enseñanzas se reticularon por exposición a luz ultravioleta a 254 nm. Se usó espectroscopía IR para confirmar la foto-reticulación de estos polímeros. El doble enlace en el grupo cinamoilo presentó una absorción IR característica a 1630 cm⁻¹ antes de la foto-reticulación, y desapareció después de la reacción de foto-reticulación de cicloadición 2+2 como se había predicho. La **Figura 9** muestra el espectro de absorción IR para una película de fotopolímero antes y después del curado por UV. Puede verse que la intensidad de extensión de C=O se reduce significativamente después del tratamiento por UV.

Ejemplo 20: baja temperatura de transición vítrea de los presentes fotopolímeros

Las propiedades de transición vítrea de los presentes fotopolímeros se caracterizaron por calorimetría diferencial de barrido (DSC). La **Figura 10** muestra una representación de DSC típica de los fotopolímeros de las presentes enseñanzas. En la **Tabla 3** se resumen datos adicionales para algunos de los fotopolímeros. Por ejemplo, se midió que la temperatura de transición vítrea (T_g) de P(CyEMA_{0,57}-co-AEMA_{0,43}) era de aproximadamente 45 °C (en comparación con un material dieléctrico polimérico convencional, tal como PMMA, que tiene una T_g entre 80-100 °C). Tal temperatura de transición vítrea baja permite un periodo de tiempo para conseguir el aplanado de la

superficie y el llenado de los microhuecos antes de iniciar la etapa de foto-reticulación para obtener la matriz dieléctrica reticulada fotocurada final, que puede explicar las buenas propiedades de formación de película de los fotopolímeros de las presentes enseñanzas. Los polímeros con menores temperaturas de transición vítrea (por ejemplo, PMMA, que tiene una T_g entre aproximadamente 80-100 °C) típicamente tienen mejores propiedades de formación de película en comparación con los polímeros con mayores temperaturas de transición vítrea (por ejemplo, PVP, que tiene una T_g por encima de 150 °C).

Tabla 3. Temperaturas de transición vítrea.

Polímero	T_g (°C)
Poli(vinil fenol), PVP	150
Poli(metilmetacrilato), PMMA	80-100
Poli(vinilfenilcinamato), PCyVP (Ejemplo 1)	100
P(CyEMA) (Ejemplo 2)	53
P(CyEMA _{0,57} -co-AcEMA _{0,43}) (Ejemplo 6)	45
P(CyEMA _{0,57} -co-F5BEMA _{0,43}) (Ejemplo 9)	56
CAP-P(CyEMA) (Ejemplo 11)	53

Ejemplo 21: estabilidad durante el almacenamiento de películas dieléctricas de fotopolímero

La **Figura 11** muestra una representación de densidad de corriente de fuga frente a campo eléctrico (J-E) de una estructura de condensador MIS que incorpora una película dieléctrica preparada a partir de (P(CyVP_{0,55}-co-MMA_{0,45})) que se ha almacenado en aire durante 55 días. Puede verse que, a pesar del periodo de almacenamiento, la película dieléctrica de fotopolímero aún presentaba excelentes propiedades dieléctricas, como se ponía de manifiesto por la densidad de corriente de fuga muy baja (que realmente disminuye ligeramente después de 55 días). Por lo tanto, estos resultados muestran que los presentes materiales de fotopolímero poseen excelente estabilidad durante el almacenamiento como un material dieléctrico. Como se reconoce, los polímeros dieléctricos que contienen el grupo OH típicamente son sensibles a la humedad y tienen una estabilidad durante el almacenamiento limitada. Sin desear quedar ligado a teoría particular alguna, se cree que derivatizando los fotopolímeros para disminuir el número de grupos OH presentes, los fotopolímeros de las presentes enseñanzas consiguen una estabilidad durante el almacenamiento mejorada en comparación con otros materiales dieléctricos de polímero conocidos, tales como PVP. Los grupos OH residuales pueden protegerse terminalmente o enmascararse, por ejemplo, usando reactivos adecuados que incluyen anhídrido trifluoroacético (por ejemplo, Ejemplo 11) o cloruro de trifluoroacetilo.

Ejemplo 22: OFET procesado en solución exclusivamente

Se fabricaron OFET procesados en solución completamente usando fotopolímeros de las presentes enseñanzas como la capa dieléctrica y un material de perileno de tipo n colado por goteo como la capa semiconductor. Se cree que este era el primer dispositivo OFET de tipo n fabricado que tenía ambas capas semiconductor y capa dieléctrica depositadas en solución.

Un semiconductor de tipo n basado en perileno, N,N'-bis(n-octil)-dicianoperilen-3,4:9,10-bis(dicarboximida) (PDI-8CN₂), se coló por goteo desde una solución de diclorobenceno (2 mg/ml) en una solución depositada y después se reticuló la capa dieléctrica de fotopolímero (700 nm) en un sustrato de Si. El sustrato se mantuvo a 105 °C, tiempo durante el cual el disolvente se evaporó para producir una película semiconductor cristalina. Los dispositivos OFET se fabricaron y ensayaron usando procedimientos similares a aquellos descritos en los ejemplos previos. En la **Figura 12** se muestran representaciones de transferencia y salidas representativas. Los OFET procesados exclusivamente en solución presentaron un buen rendimiento del dispositivo: se calculó que la movilidad de tipo n era tan alta como 0,035 cm²/Vs, se midió que la relación $I_{con}:I_{descon}$ era de aproximadamente 1×10^4 y se midió que la corriente de fuga en la puerta era menor de o aproximadamente 50 nA. Estos resultados muestran que los presentes materiales dieléctricos basados en fotopolímero tienen una excelente insolubilidad contra los disolventes usados en los procesos en solución usados para depositar la capa semiconductor y que los presentes materiales dieléctricos basados en fotopolímero tienen una buena compatibilidad con los materiales semiconductores de tipo n procesados en solución.

Ejemplo 23: películas finas de dieléctrico de fotopolímero

La **Figura 13** muestra la representación J-E de una película dieléctrica de fotopolímero de 100 nm de espesor. Los datos presentados en la Figura 14 muestran una densidad de corriente de fuga comparable en comparación con películas dieléctricas de fotopolímero de 400 nm a 500 nm demostradas en ejemplos anteriores. Puede verse que el campo de ruptura de tal película fina puede ser tan alto como 7 MV/cm.

Ejemplo 24: efecto de los grupos OH en las estructuras de fotopolímero sobre la densidad de corriente de fuga

Las representaciones de densidad de corriente de fuga frente a campo eléctrico de P(CyVP_{0,55}-co-MMA_{0,45}) (Ejemplo 3) y P(VP_{0,30}-co-CyVP_{0,25}-co-MMA_{0,45}) (Ejemplo 4) se comparan en la **Figura 14**. Puede verse que la densidad de corriente de fuga de P(CyVP_{0,55}-co-MMA_{0,45}) es aproximadamente dos órdenes de magnitud menor que la de P(VP_{0,30}-co-CyVP_{0,25}-co-MMA_{0,45}). Puesto que una diferencia principal entre los dos polímeros es que P(VP_{0,30}-co-CyVP_{0,25}-co-MMA_{0,45}) tiene una cantidad significativa de grupos OH mientras que P(CyVP_{0,55}-co-MMA_{0,45}) casi no tiene ninguno, estos datos sugieren que los grupos OH pueden tener un efecto drástico sobre la densidad de corriente de fuga de los polímeros dieléctricos. Una protección terminal o máscara adicional de los grupos OH residuales (por ejemplo, Ejemplo 11) puede reducir adicionalmente la densidad de corriente de fuga y estabilizar el rendimiento eléctrico en condiciones ambiente.

Ejemplo 25: efecto del fotoestructurado sobre las propiedades dieléctricas

Una película de fotopolímero revestida por centrifugación [P(CyEMA) en el Ejemplo 2] se expuso a luz ultravioleta (254 nm) a través de una máscara de sombra y después se lavó con THF y se secó. La película presentó un diseño transparente negativo respecto al de la máscara de sombra. Los electrodos de Au se evaporaron después encima de la región expuesta y reticulada de la película para fabricar una estructura de condensador MIS, cuya corriente de fuga se ensayó usando procedimientos similares a los descritos anteriormente. La **Figura 15** muestra la representación de densidad de corriente de fuga frente a campo eléctrico de tal película dieléctrica. La respuesta J-E de una película dieléctrica similar sin ningún tratamiento de fotoestructurado/enjuague con disolvente también se mostró en la figura para comparación. Puede verse que la corriente de fuga de la película dieléctrica con estructurado era comparable al de la película dieléctrica sin estructurado.

En otro experimento, se depositaron líneas de Au paralelas sobre un sustrato de Si, después de lo cual una película de fotopolímero [P(CyEMA) en el Ejemplo 2] se revistió por centrifugación encima de las líneas de Au. La película de fotopolímero se expuso a luz ultravioleta (254 nm) a través de una máscara de sombra con aberturas de sombra lineal perpendiculares a las líneas de Au subyacentes. La película de fotopolímero se lavó con THF y se secó. La película resultante tiene "orificios de paso" con forma rectangular en las intersecciones de las líneas de Au y las líneas de fotomáscara. Para ensayar si los "orificios de paso" estaban libres de residuos de fotopolímero se depositó otra capa de electrodo de Au encima de los "orificios de paso" y se estimó que la resistencia de interconexión en los "orificios de paso" era < 5 ohm.

Estos dos experimentos muestran que los materiales dieléctricos de fotopolímero pueden integrarse fácilmente con los procesos de fabricación de circuitos, incluyendo procesos de fotoestructurado y estructurado de "orificios de paso".

Ejemplo 26: OFET de puerta inferior y contacto inferior con una capa dieléctrica de fotopolímero

La **Figura 16** ilustra los cuatro tipos comunes de estructuras OFET: la estructura de contacto superior y puerta inferior (**a**), la estructura de contacto inferior y puerta inferior (**b**), la estructura de contacto inferior y puerta superior (**c**) y la estructura contacto superior y puerta superior (**d**). Como se muestra en la **Figura 16**, un OFET puede incluir una capa dieléctrica (por ejemplo, mostrada como 8, 8', 8" y 8''' en las **Figuras 16a, 16b, 16c y 16d**, respectivamente), una capa semiconductor (por ejemplo, mostrada como 6, 6', 6" y 6''' en las **Figuras 16a, 16b, 16c y 16d**, respectivamente), un contacto de puerta (por ejemplo, mostrado como 10, 10', 10" y 10''' en las **Figuras 16a, 16b, 16c y 16d**, respectivamente), un sustrato (por ejemplo, mostrado como 12, 12', 12" y 12''' en las **Figuras 16a, 16b, 16c y 16d**, respectivamente), y contactos de fuente y de drenaje (por ejemplo, mostrados como 2, 2', 2", 2"', 4, 4', 4", y 4''' en las **Figuras 16a, 16b, 16c y 16d**, respectivamente). La mayor parte de los dispositivos OFET demostrados en los ejemplos anteriores tenían estructuras de contacto superior y puerta inferior. En este ejemplo, se fabricaron OFET de contacto inferior y puerta inferior usando un material dieléctrico de las presentes enseñanzas [P(CyEMA) en el Ejemplo 2] como la capa aislante. En primer lugar, se fabricó una película dieléctrica sobre un sustrato de Si con un espesor de aproximadamente 900 nm. Se evaporó Au (25 nm) sobre la película de fotopolímero a través de una máscara de sombra para formar electrodos de fuente y de drenaje, que después se trataron en una solución saturada de alquiltiol etanol durante 1 hora. Después se evaporó el pentaceno (50 nm) en la parte superior (la temperatura del sustrato era de 60 °C) para completar el dispositivo de contacto inferior. En la **Figura 17** se muestran representaciones de transferencia y salida de tal dispositivo de contacto inferior. Se obtuvieron una movilidad de huecos de aproximadamente 0,074 cm²/Vs y una relación I_{con}/I_{descon} de aproximadamente 1×10^7 .

Ejemplo 27: OFET de contacto inferior y puerta superior con una capa dieléctrica de fotopolímero

En este ejemplo, se fabricaron OFET de contacto inferior y puerta superior usando un material dieléctrico de las presentes enseñanzas [P(CyEMA) del Ejemplo 2] como la capa dieléctrica. En primer lugar, se evaporó el Au (25 nm) sobre un sustrato aislante (SiO₂) a través de una máscara de sombra para formar electrodos de fuente y de drenaje que después se trataron en una solución saturada de alquiltiol etanol durante 1 hora. En segundo lugar, se

5 evaporó pentaceno (50 nm) en la parte superior para formar la capa semiconductor. Las películas de fotopolímero después se revistieron por centrifugación en la parte superior del pentaceno como la capa dieléctrica, seguido de deposición de Au como el electrodo de puerta. En la **Figura 18** se muestra la representación de transferencia de tal dispositivo de contacto inferior y puerta superior. Se obtuvieron una movilidad de huecos de aproximadamente $0,01 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ y una relación $I_{\text{con}}/I_{\text{descon}}$ de aproximadamente 3×10^3 .

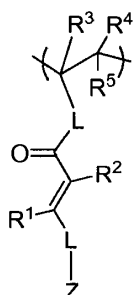
Ejemplo 28: OFET de contacto superior con una capa dieléctrica de fotopolímero y un polímero conductor como el electrodo de puerta inferior

10 En este ejemplo, se fabricaron OFET de contacto superior usando una material dieléctrico de las presentes enseñanzas [P(CyVP_{0,55}-co-MMA_{0,45}) del Ejemplo 3] como la capa dieléctrica y una película fina de polímero conductor como el electrodo de puerta inferior. En primer lugar, un polímero conductor (PEDOT-PSS, relación 1:1) se revistió por centrifugación sobre un papel de transparencia de 3M™ para formar un electrodo de puerta. Las
15 capas dieléctrica y semiconductor (semiconductor de tipo n, N,N'-bis(n-octil)-dicianonaftalen-3,4:9,10-bis(dicarboximida), NDI-8CN₂) se depositaron después usando procedimientos similares a los descritos en el Ejemplo 14. El Au (25 nm) se evaporó sobre la capa semiconductor para completar los electrodos superiores de fuente y de drenaje. En la **Figura 19** se muestran las características del OFET (representación de salida) de tal dispositivo de contacto superior y puerta inferior. Se obtuvieron una movilidad de electrones de aproximadamente $0,03 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ y una relación $I_{\text{con}}/I_{\text{descon}}$ de aproximadamente 10.

20 Las presentes enseñanzas pueden realizarse en otras formas específicas sin alejarse del espíritu o características esenciales de la misma. Por lo tanto, las realizaciones anteriores deben considerarse en todos los sentidos más ilustrativas que limitantes de las presentes enseñanzas descritas en este documento. El alcance de las presentes enseñanzas está indicado por tanto por las reivindicaciones adjuntas más que por la descripción anterior y se
25 pretende que todos los cambios que estén dentro del significado e intervalo de equivalencia de las reivindicaciones queden abarcados por la presente.

REIVINDICACIONES

1. Un dispositivo electrónico que comprende un componente semiconductor en contacto con un material dieléctrico, comprendiendo el material dieléctrico un producto foto-reticulado de un homopolímero o un copolímero que comprende una unidad de repetición de fórmula:



en la que:

L, en cada aparición, es independientemente -O-, -C₆H₄-O-, -C(O)-O-, -C(O)-O-CH₂CH₂-O-, -C(O)-O-CF₂CF₂-O-, o un enlace covalente;

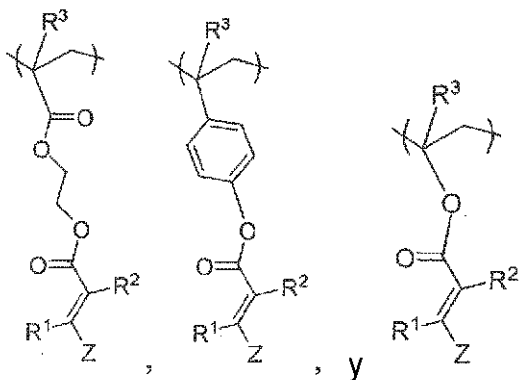
R¹ y R², independientemente, son H, un halógeno o CN;

R³, R⁴ y R⁵, independientemente, son H, un halógeno, un grupo alquilo C₁₋₁₀ o un grupo arilo C₆₋₁₄, en el que cada uno del grupo alquilo C₁₋₁₀ y el grupo arilo C₆₋₁₄ está opcionalmente sustituido con 1 a 5 sustituyentes seleccionados independientemente entre un halógeno y CN; y

Z es un grupo fenilo opcionalmente sustituido con 1 a 5 sustituyentes seleccionados independientemente entre F, un grupo alquilo C₁₋₂₀, un grupo haloalquilo C₁₋₂₀, un grupo alcoxi C₁₋₂₀ y un grupo -O- haloalquilo C₁₋₂₀.

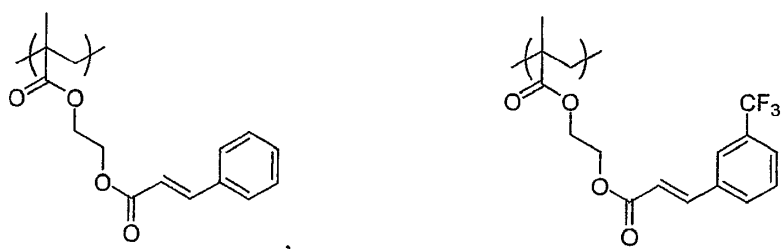
2. El dispositivo de la reivindicación 1, en el que Z es un grupo fenilo, un grupo perhalofenilo o un grupo fenilo sustituido con un grupo trifluorometilo, un grupo alcoxi C₁₋₂₀ o un grupo -O-haloalquilo C₁₋₂₀.

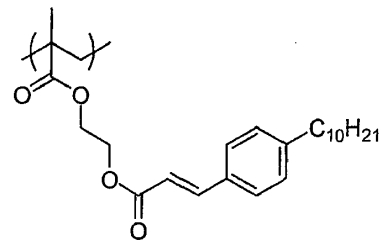
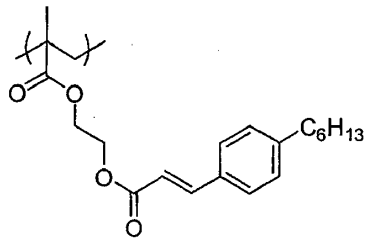
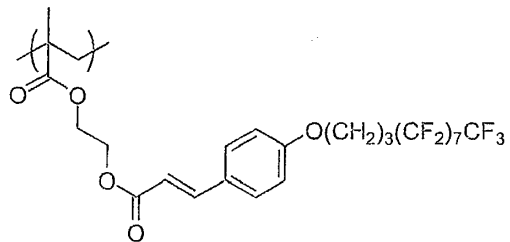
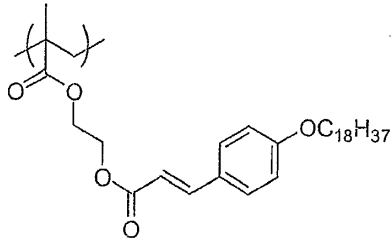
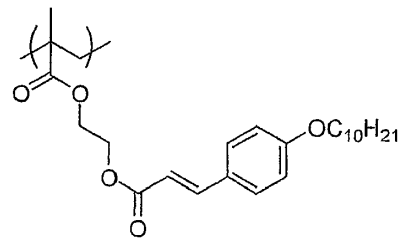
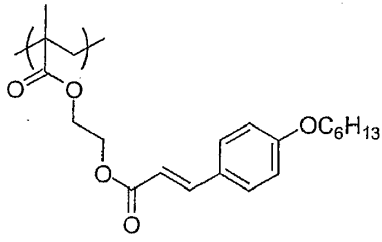
3. El dispositivo de la reivindicación 1 o 2, en el que el material dieléctrico comprende un producto foto-reticulado de un homopolímero o un copolímero que comprende una unidad de repetición seleccionada entre:



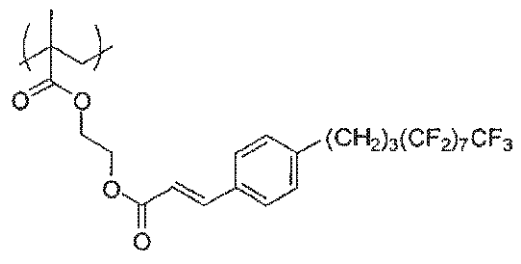
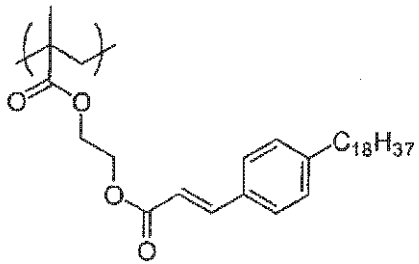
en las que R¹, R², R³ y Z son como se han definido en la reivindicación 1 o 2.

4. El dispositivo de una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que el material dieléctrico comprende un producto foto-reticulado de un homopolímero o un copolímero que comprende una unidad de repetición seleccionada entre:



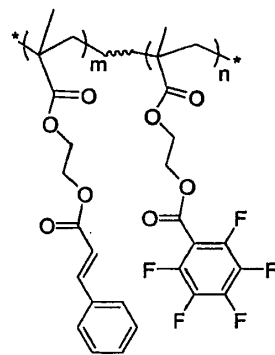
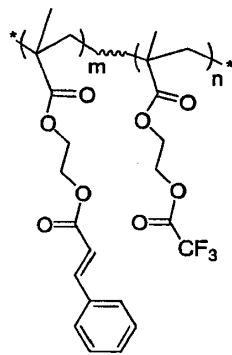
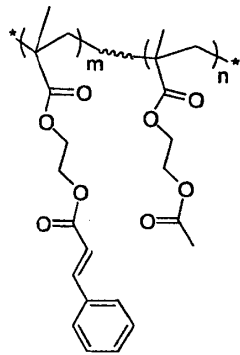


5



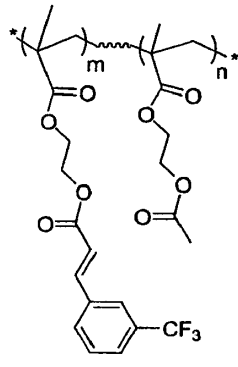
y

10 5. El dispositivo de una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que el material dieléctrico comprende un producto foto-reticulado de un homopolímero o un copolímero que comprende una unidad de repetición seleccionada entre:



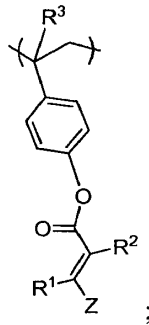
y

15



en las que m y n, independientemente, son un número real, en las que $0 < m \leq 1$, $0 \leq n < 1$, y $m+n=1$.

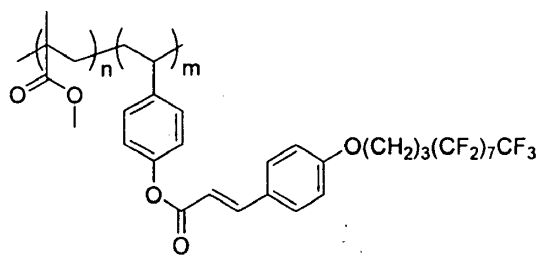
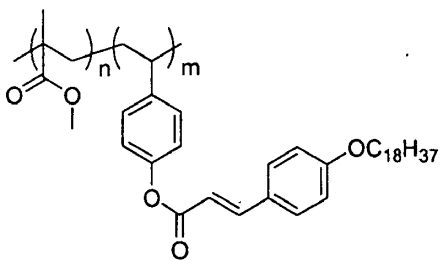
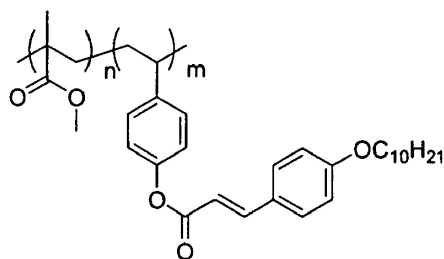
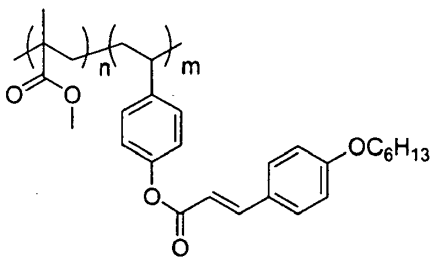
- 5 6. El dispositivo de una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que el material dieléctrico comprende un producto foto-reticulado de un homopolímero o un copolímero que comprende la unidad de repetición seleccionada entre:



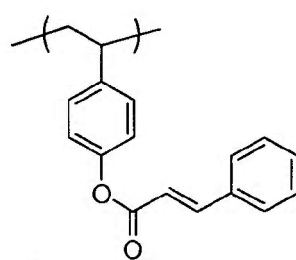
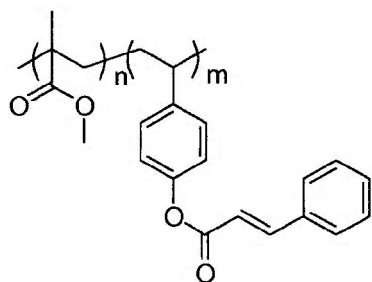
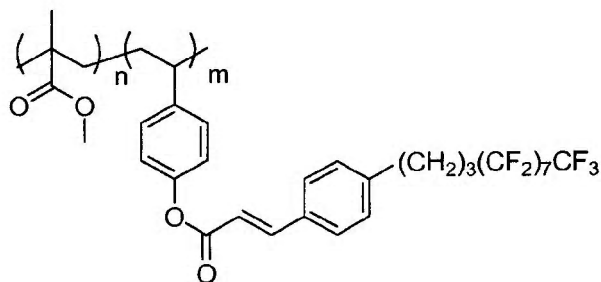
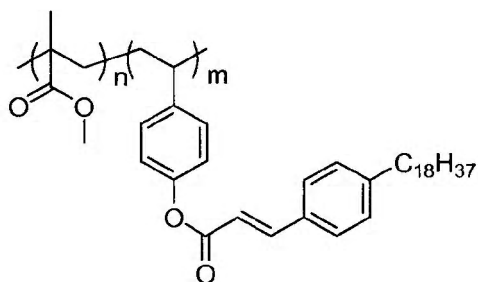
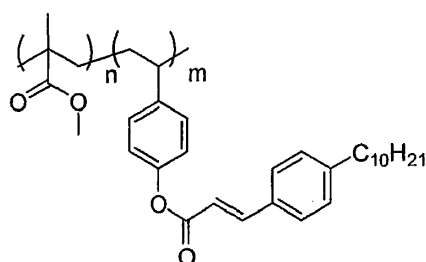
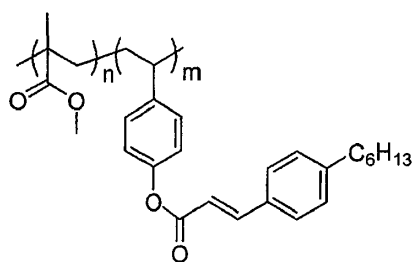
10

en la que R^1 , R^2 , R^3 y Z son como se han definido en la reivindicación 1 o 2.

- 15 7. El dispositivo de la reivindicación 6, en el que el material dieléctrico comprende un producto foto-reticulado de un homopolímero o un copolímero seleccionado entre:



20



5 en las que m y n, independientemente, son un número real, en las que $0 < m \leq 1$, $0 \leq n < 1$, y $m+n=1$.

10 8. El dispositivo de una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en el que el material dieléctrico comprende dos o más capas, al menos una de las cuales comprende un producto foto-reticulado de uno homopolímero o un copolímero de acuerdo con una de las reivindicaciones 1-7.

15 9. El dispositivo de una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en el que el componente semiconductor comprende un compuesto semiconductor orgánico.

10. El dispositivo de una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en el que el material dieléctrico está en contacto con un componente metálico.

20 11. El dispositivo de una cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en el que el dispositivo es un transistor orgánico de efecto de campo (OFET).

12. El dispositivo de una cualquiera de las reivindicaciones 1-11, en el que el dispositivo se selecciona entre un OFET de contacto superior y puerta inferior, un OFET de contacto inferior y puerta inferior, un OFET de contacto inferior y puerta superior y un OFET de contacto superior y puerta superior.

25 13. El dispositivo de una cualquiera de las reivindicaciones 1-12, en el que el material dieléctrico comprende una película fina depositada a partir de una composición que comprende un homopolímero o un copolímero de acuerdo con una de las reivindicaciones 1-7 disuelto en uno o más disolventes orgánicos.

30 14. El dispositivo de una cualquiera de las reivindicaciones 1-13 que comprende un componente semiconductor procesado en solución.

15. El dispositivo de una cualquiera de las reivindicaciones 1-13 que comprende un componente semiconductor depositado en fase vapor.

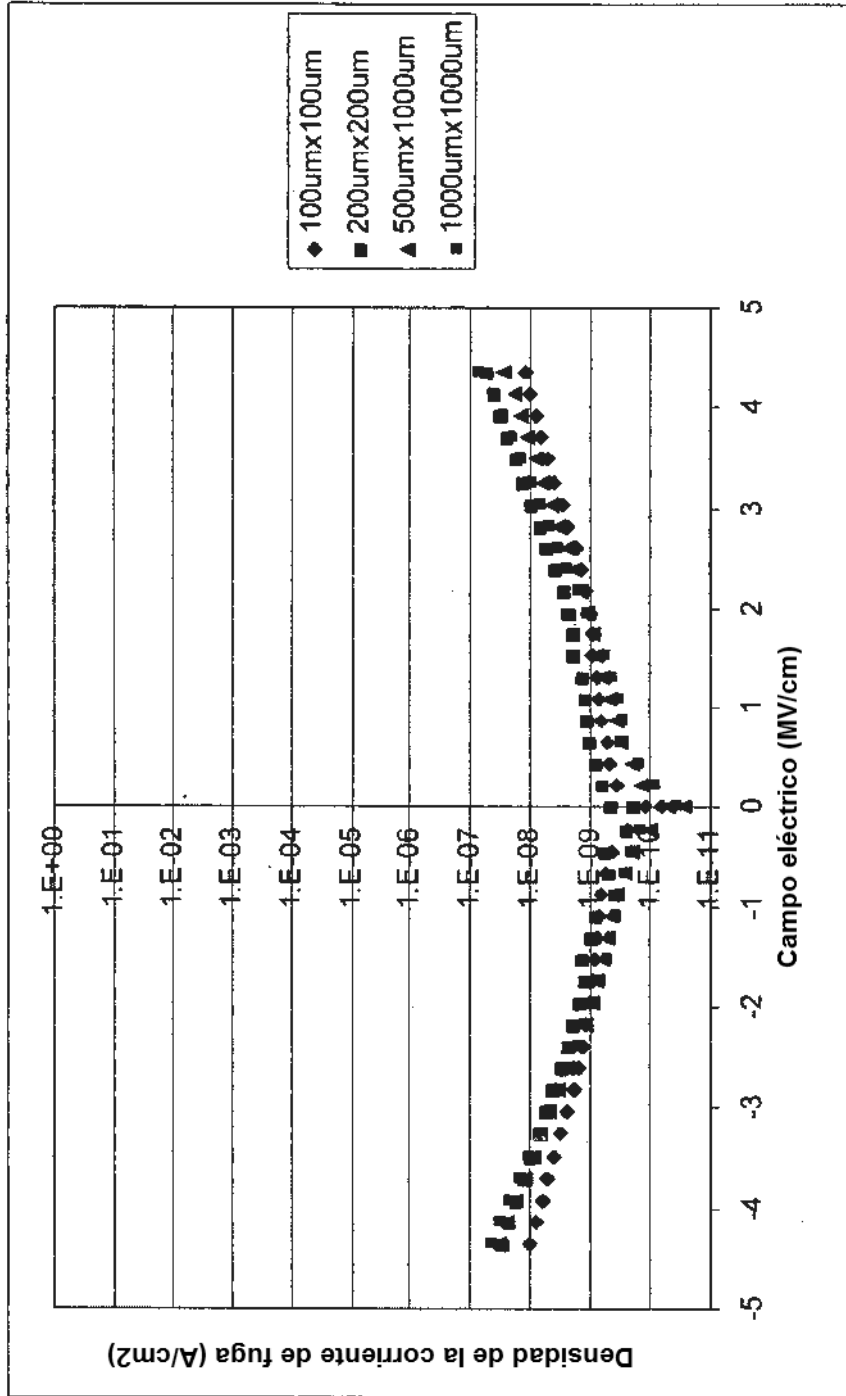


Figura 1

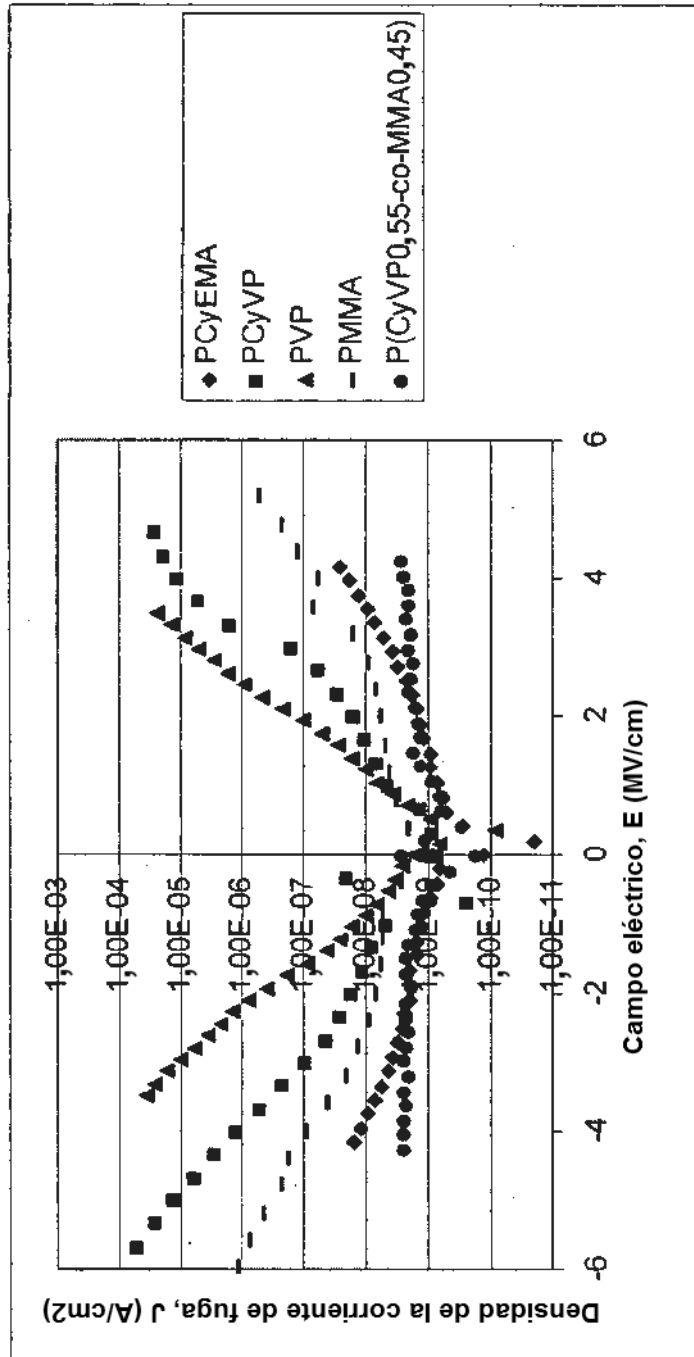


Figura 2

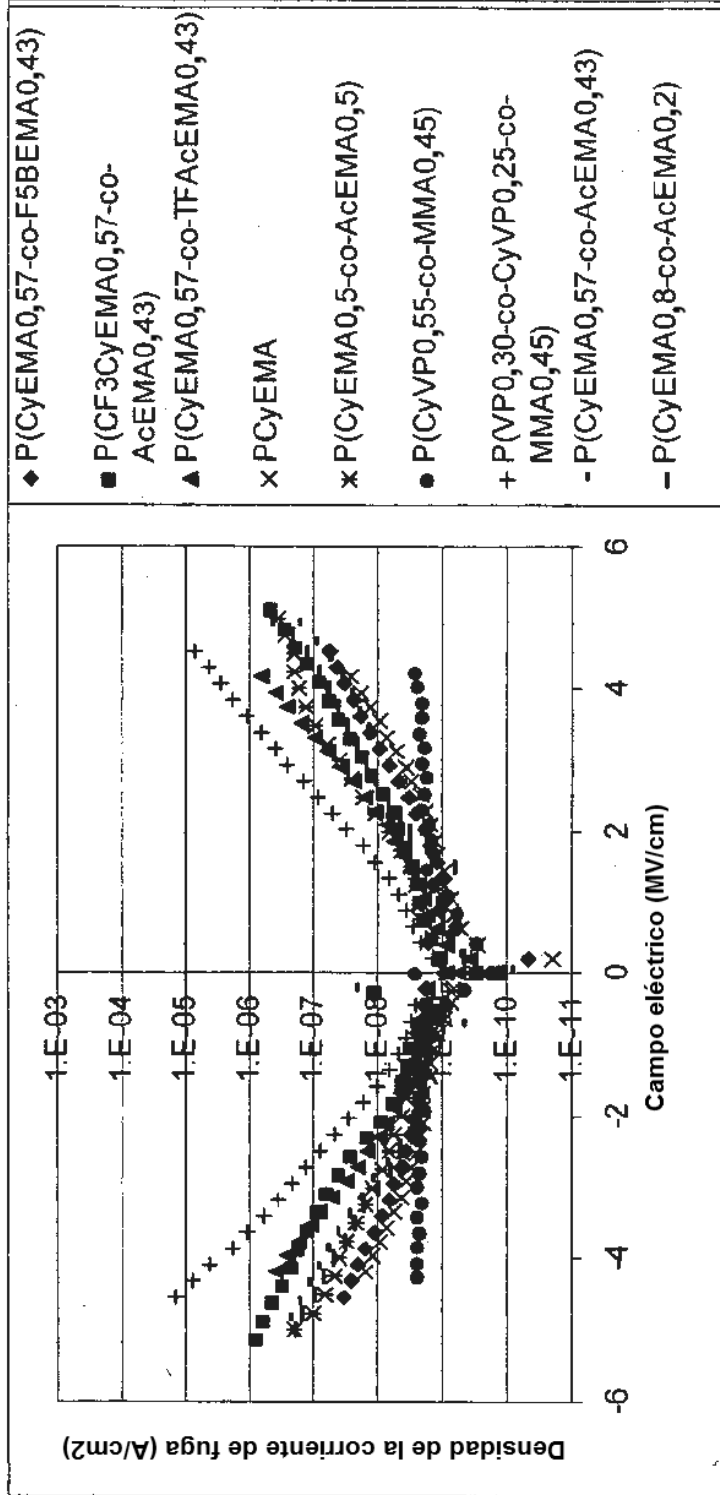
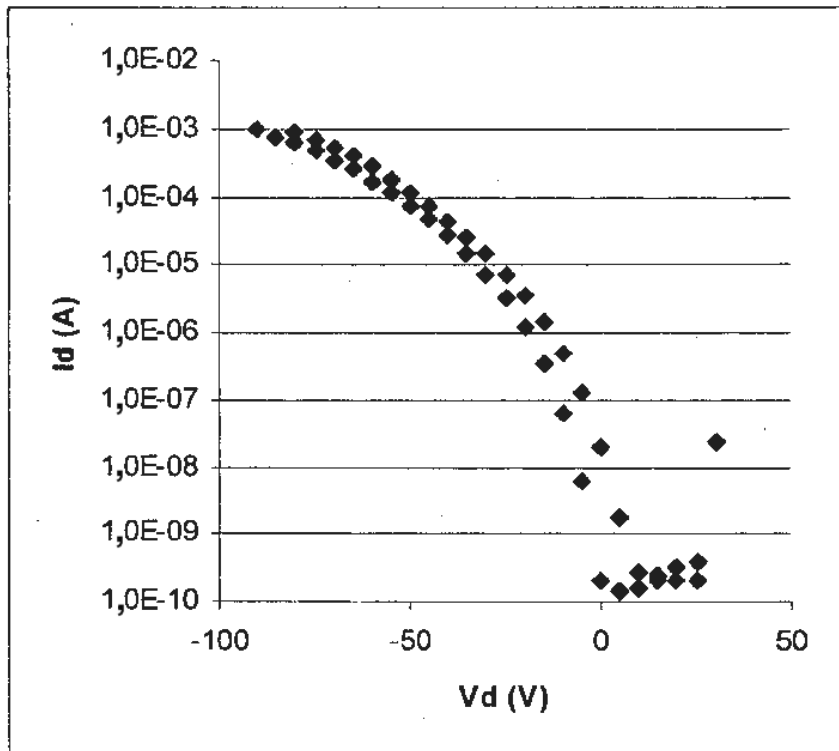
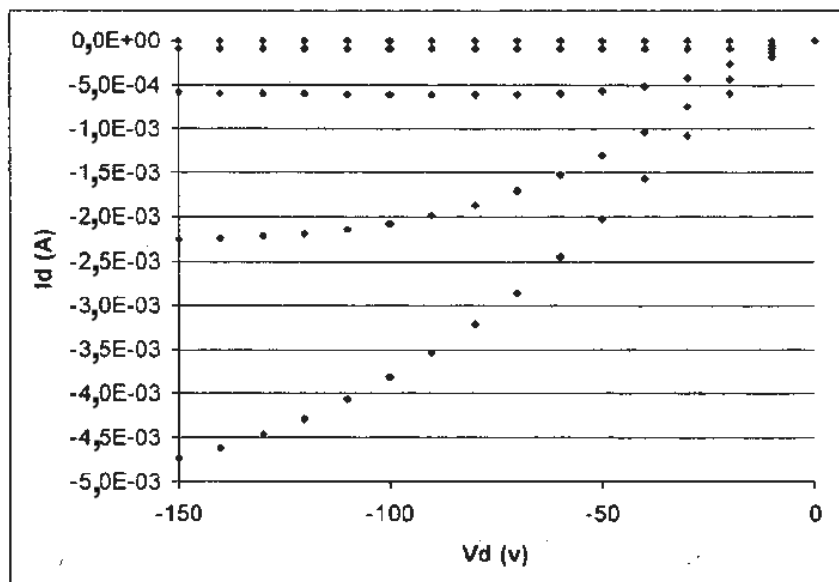


Figura 3

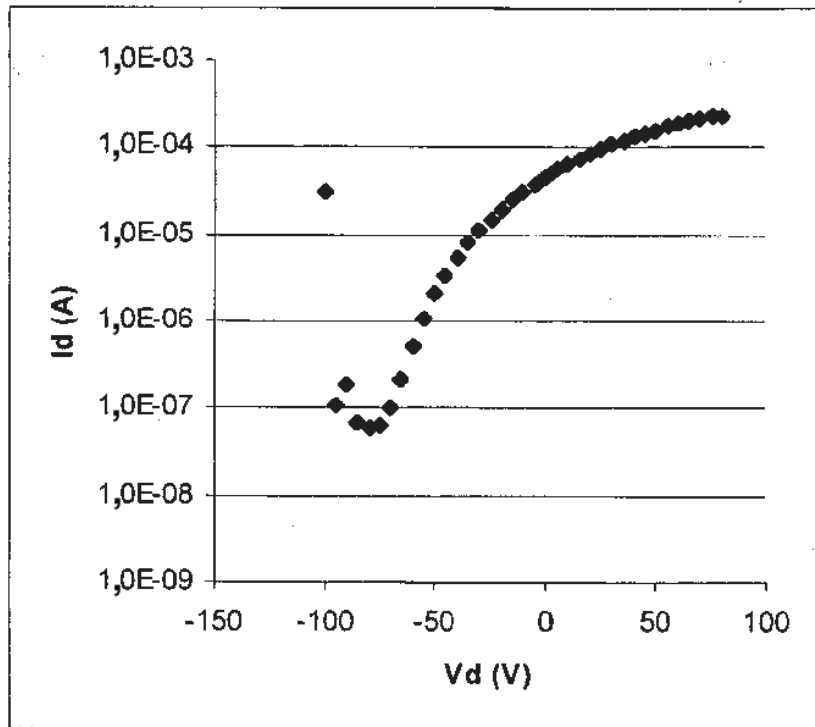


Representación de transferencia

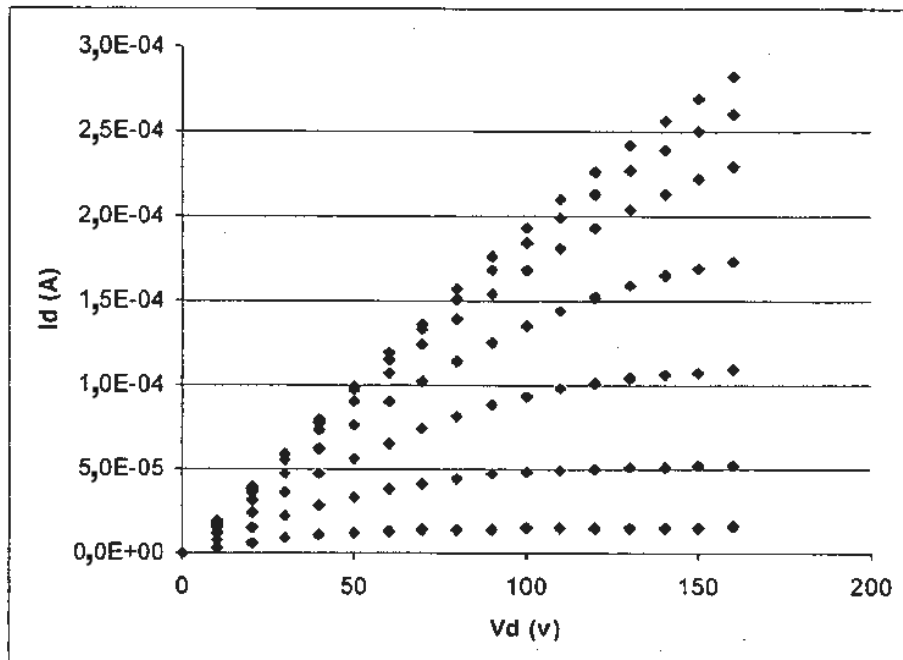


Representación de salida

Figura 4



Representación de transferencia



Representación de salida

Figura 5

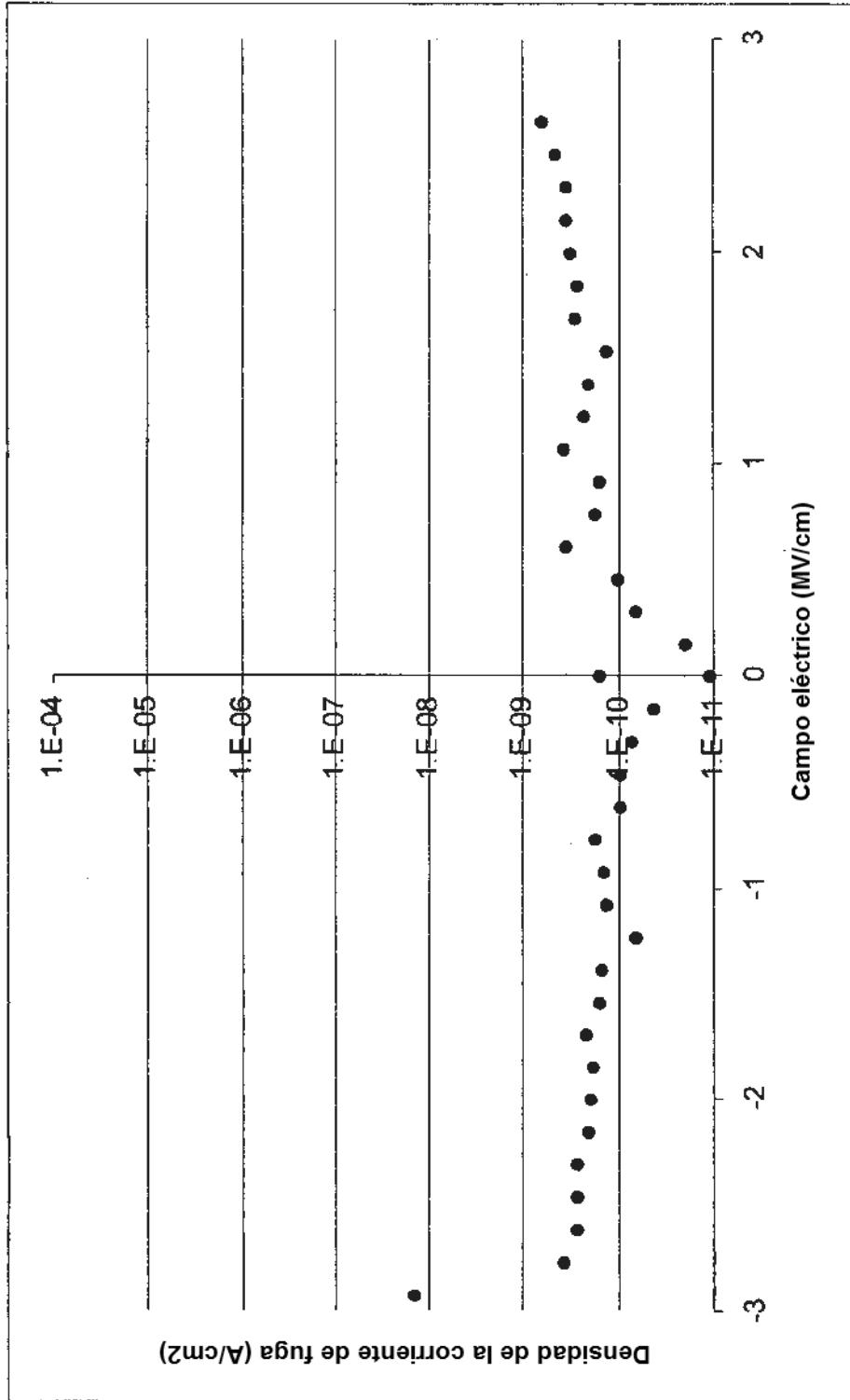
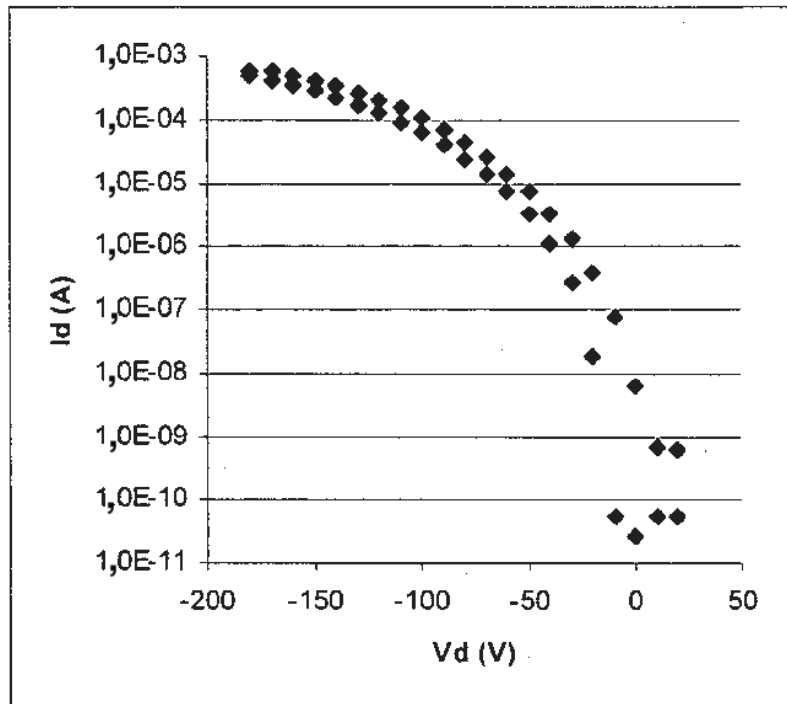
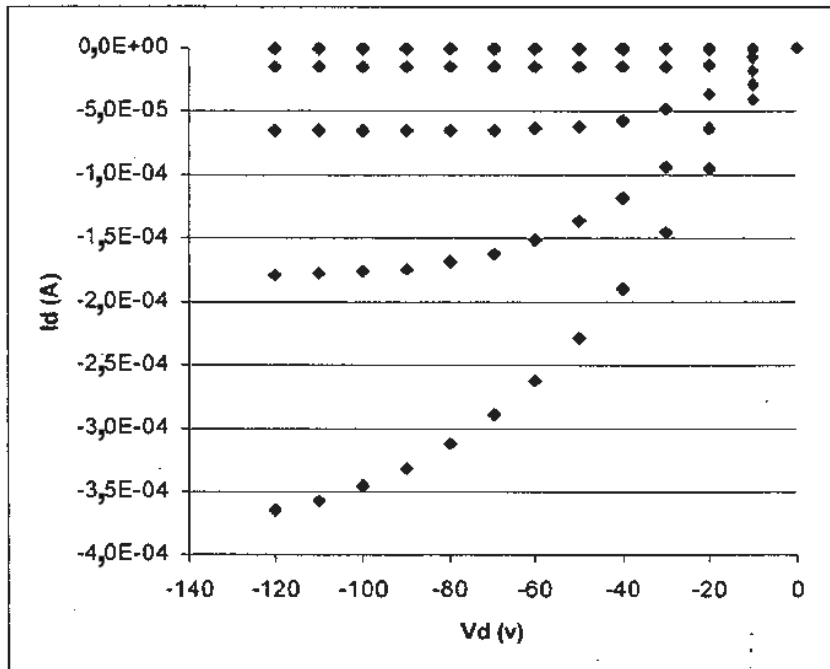


Figura 6

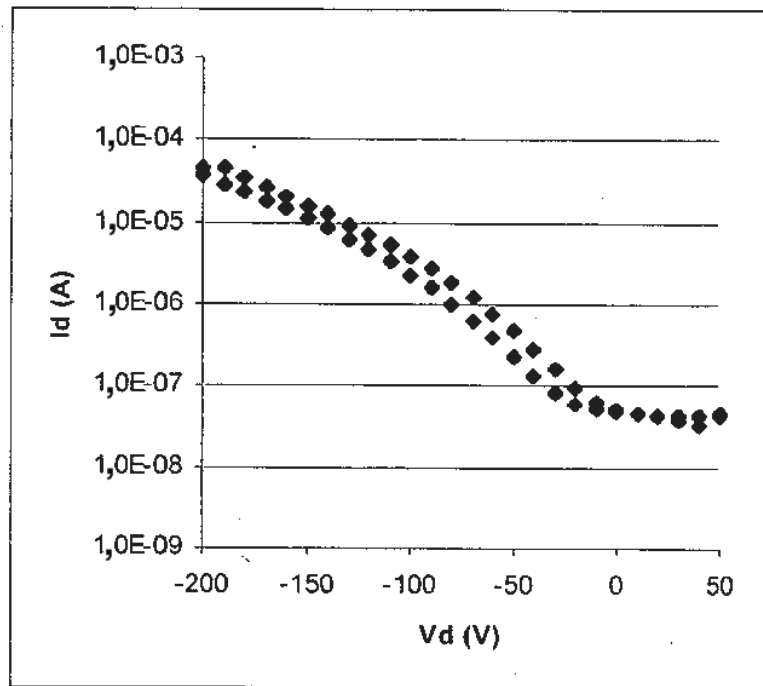


Representación de transferencia

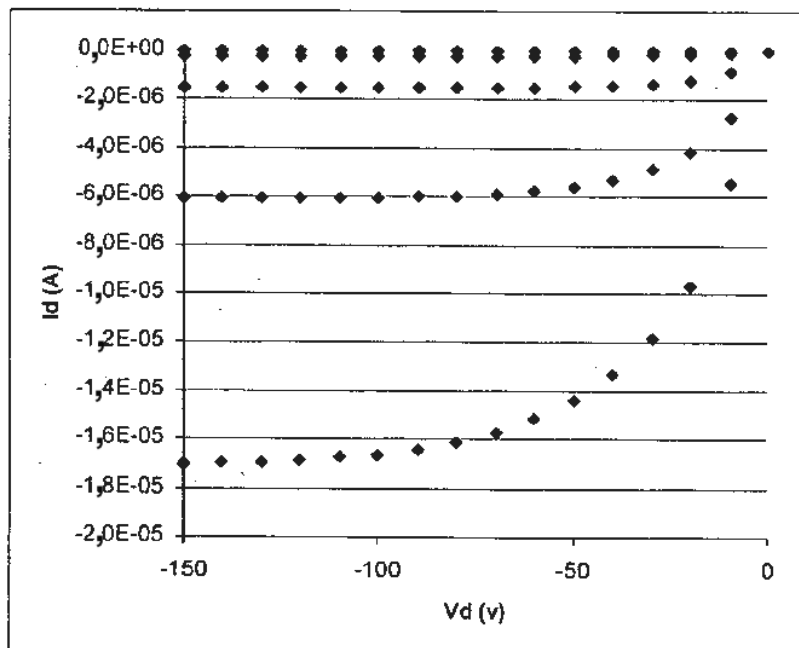


Representación de salida

Figura 7

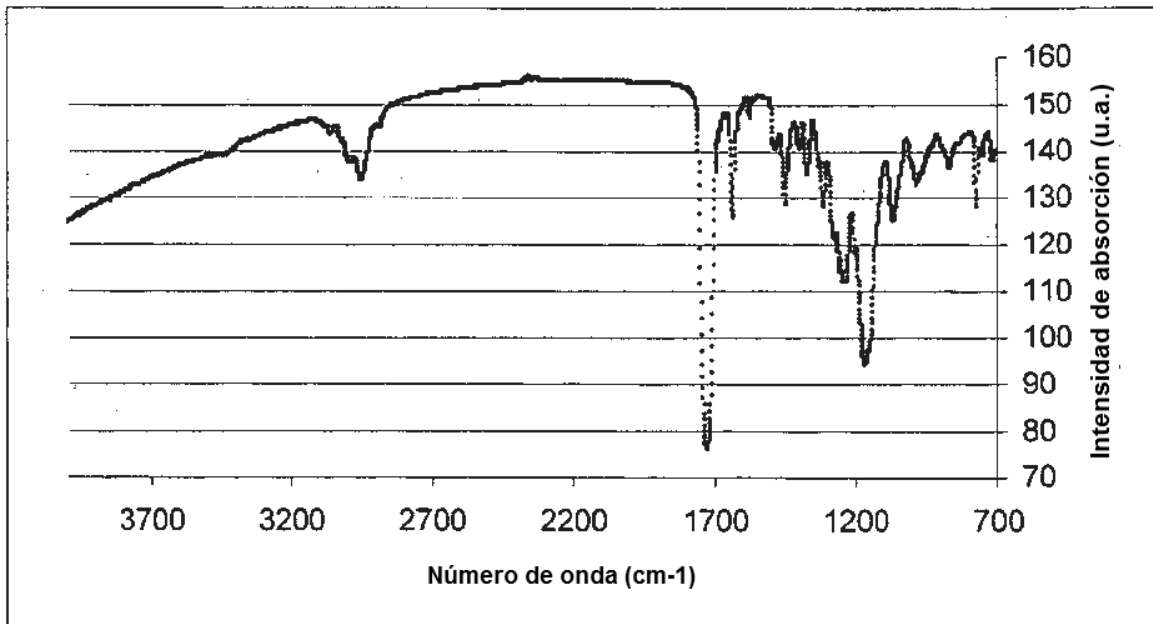


Representación de transferencia

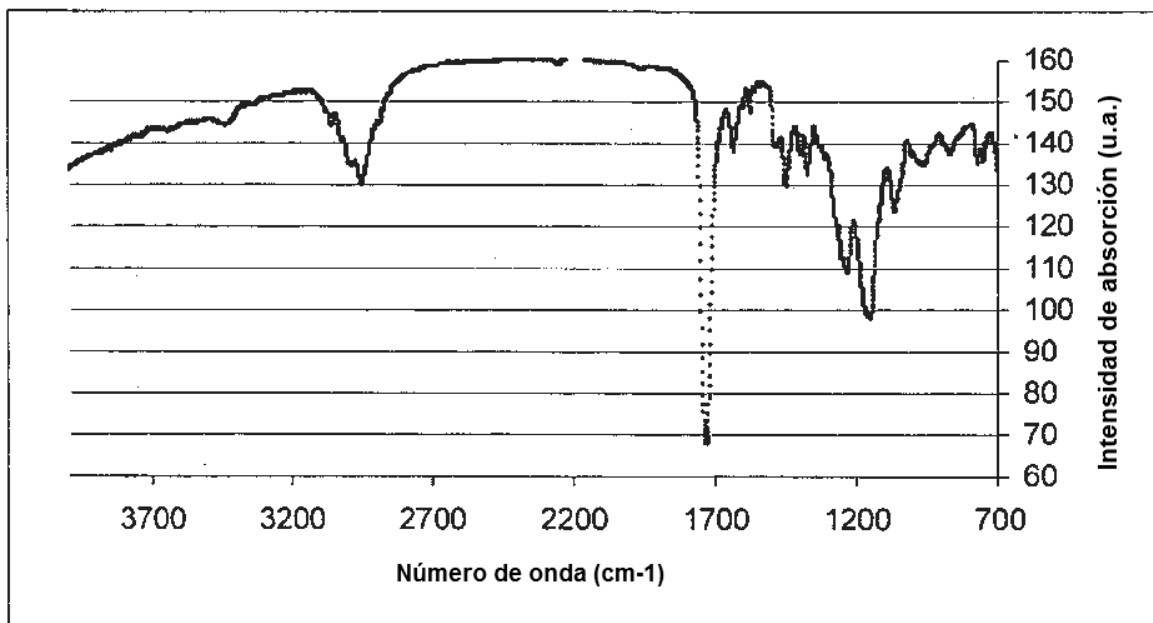


Representación de salida

Figura 8



Antes del tratamiento con UV



Después del tratamiento con UV

Figura 9

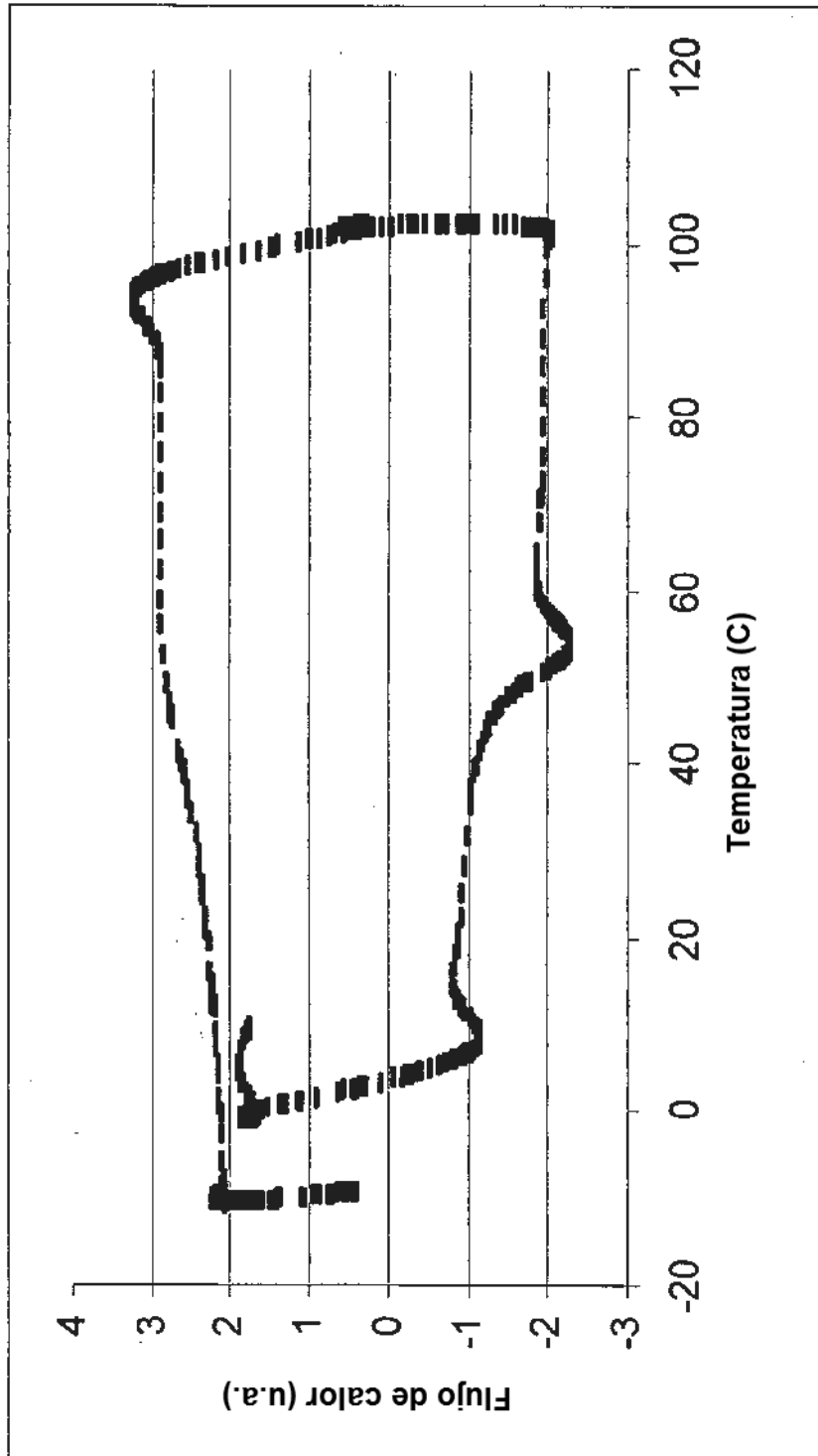


Figura 10

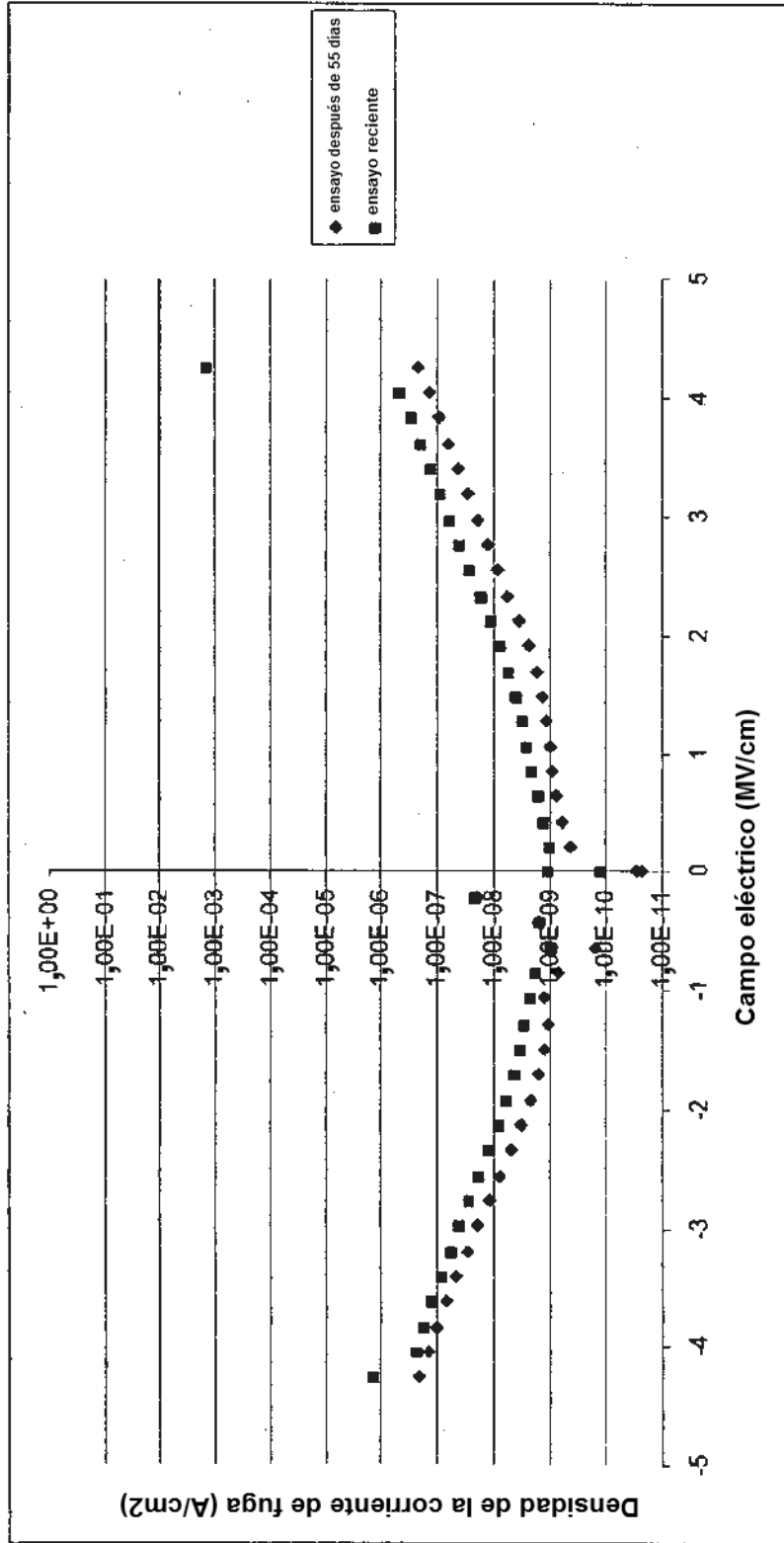
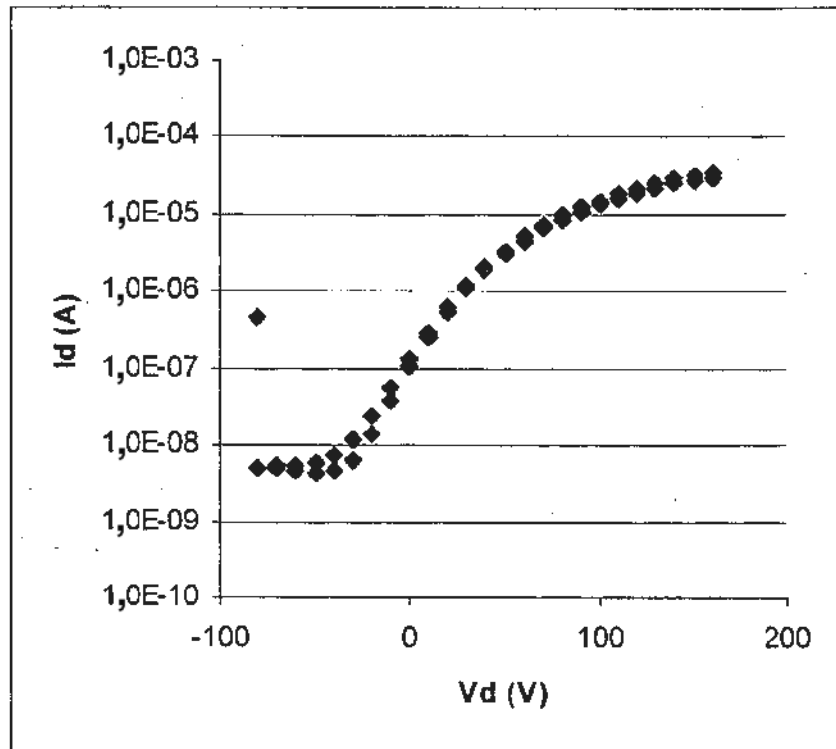
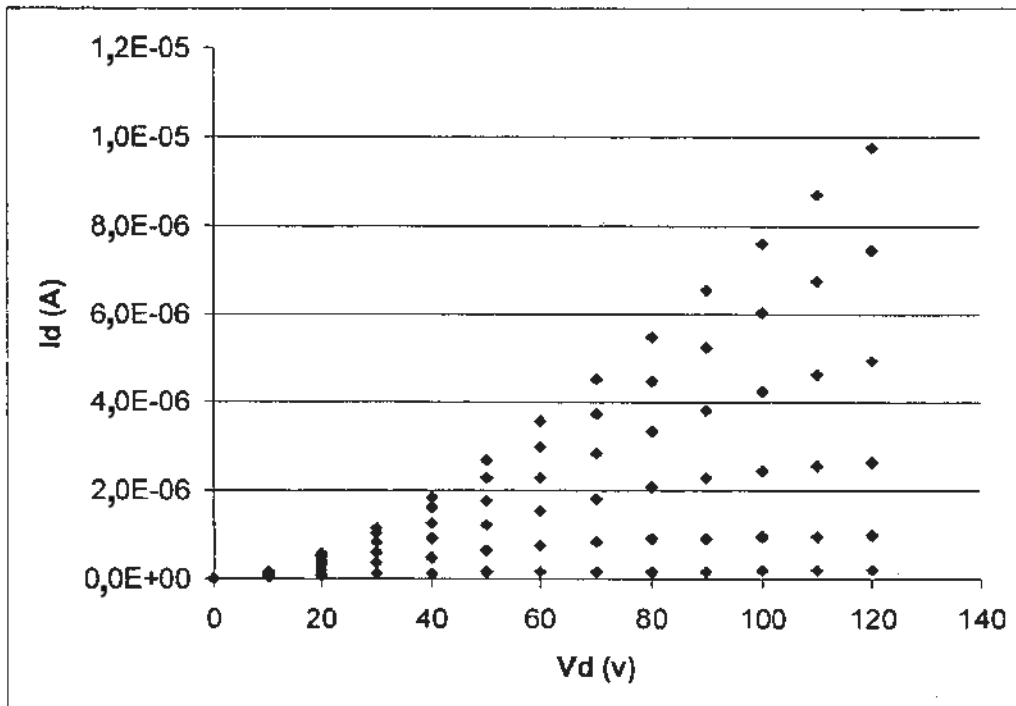


Figura 11



Representación de transferencia



Representación de salida

Figura 12

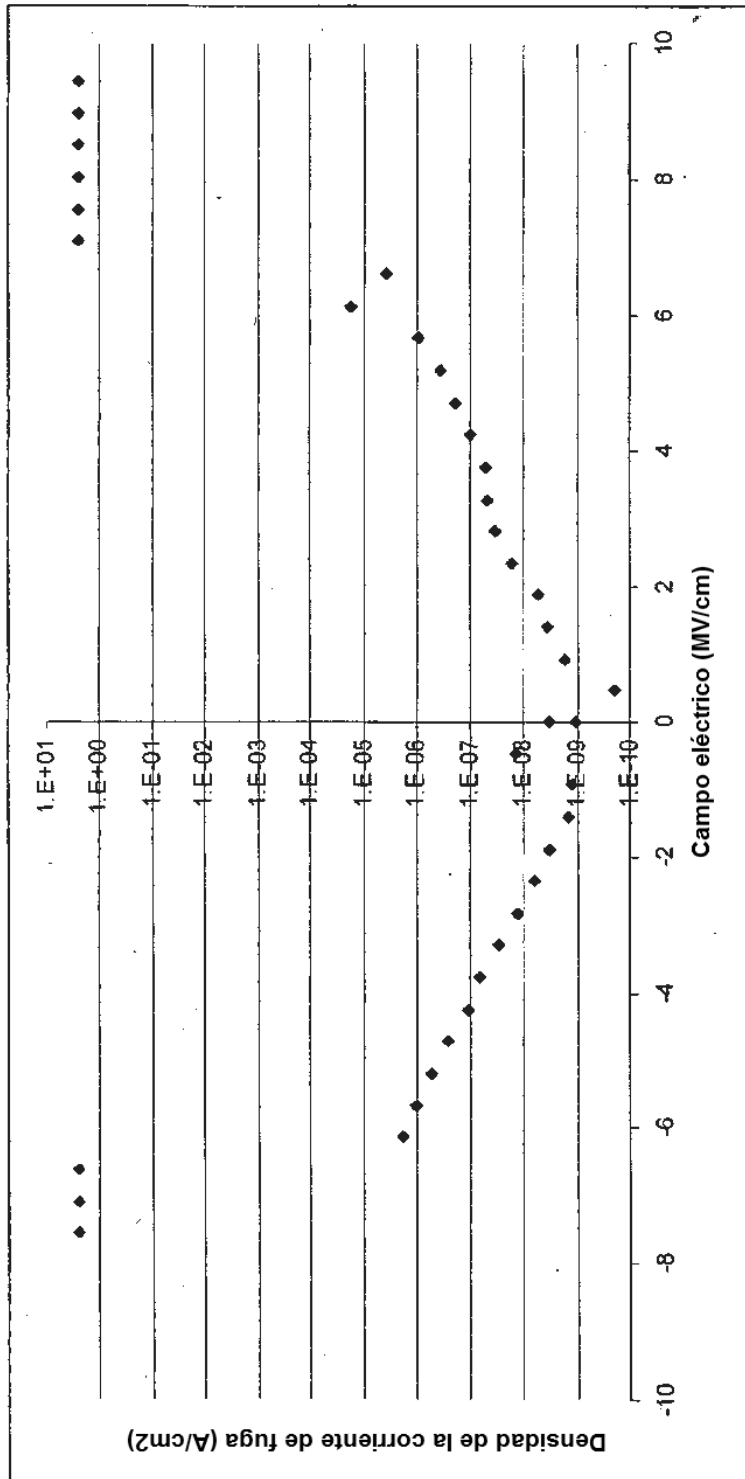


Figura 13

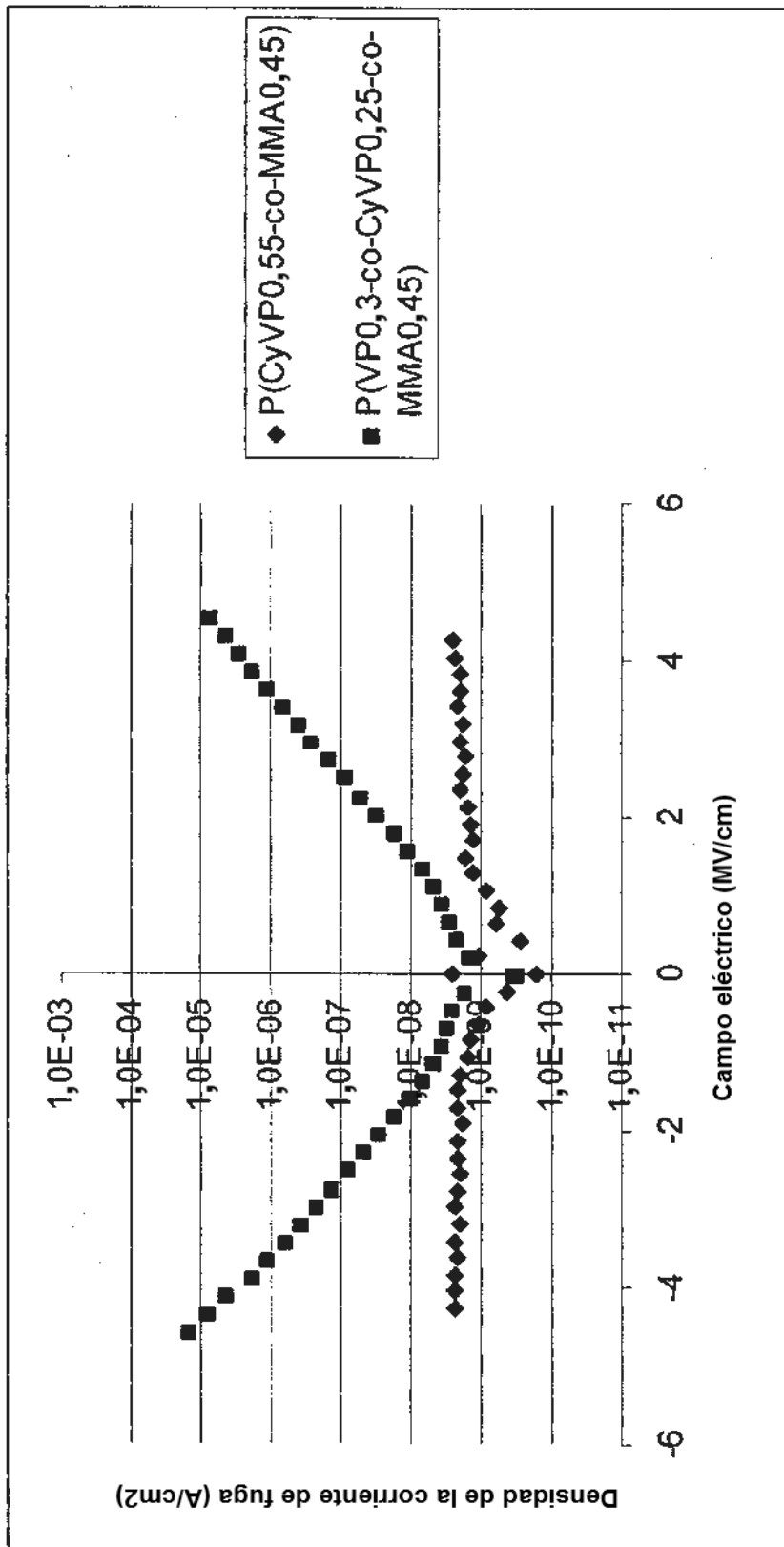


Figura 14

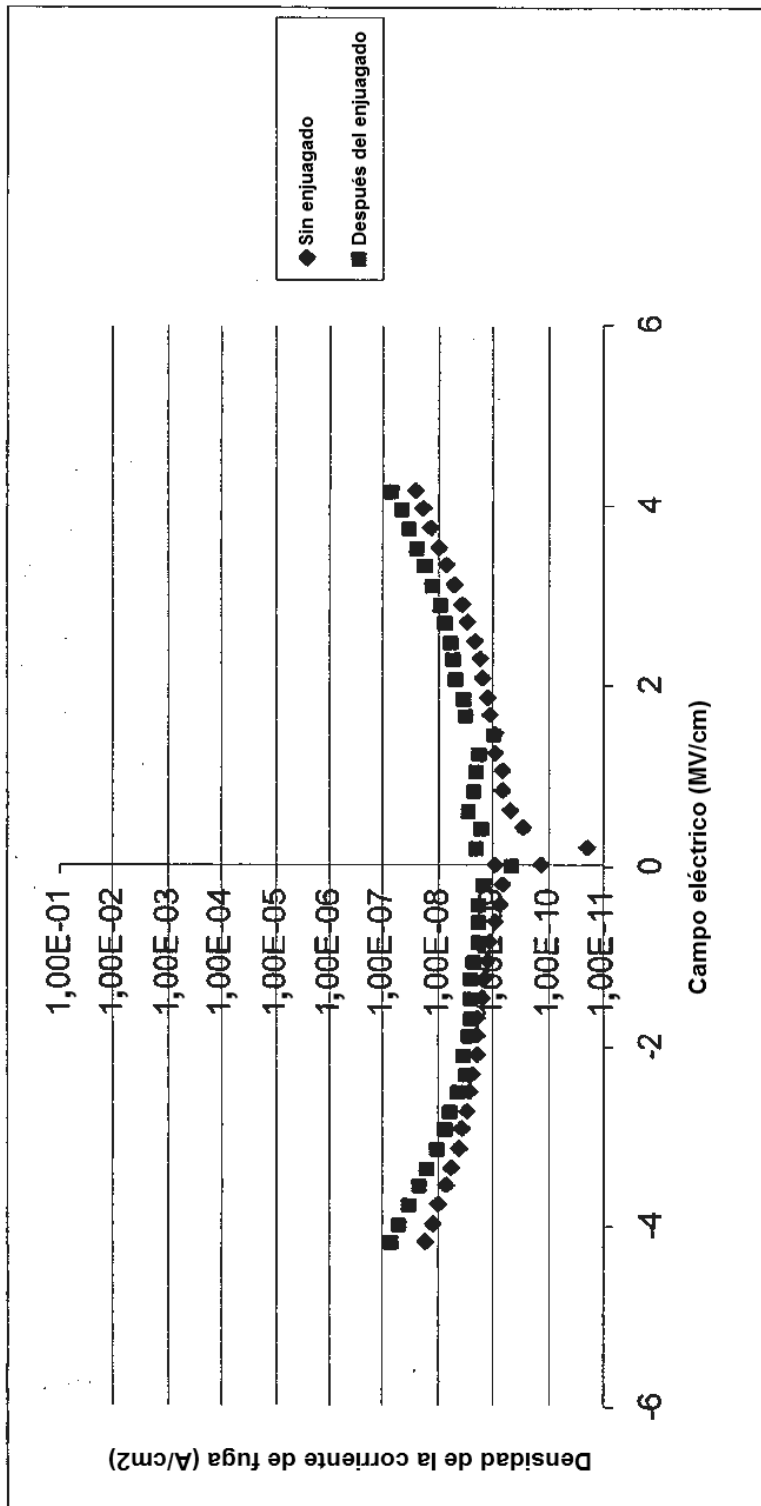


Figura 15

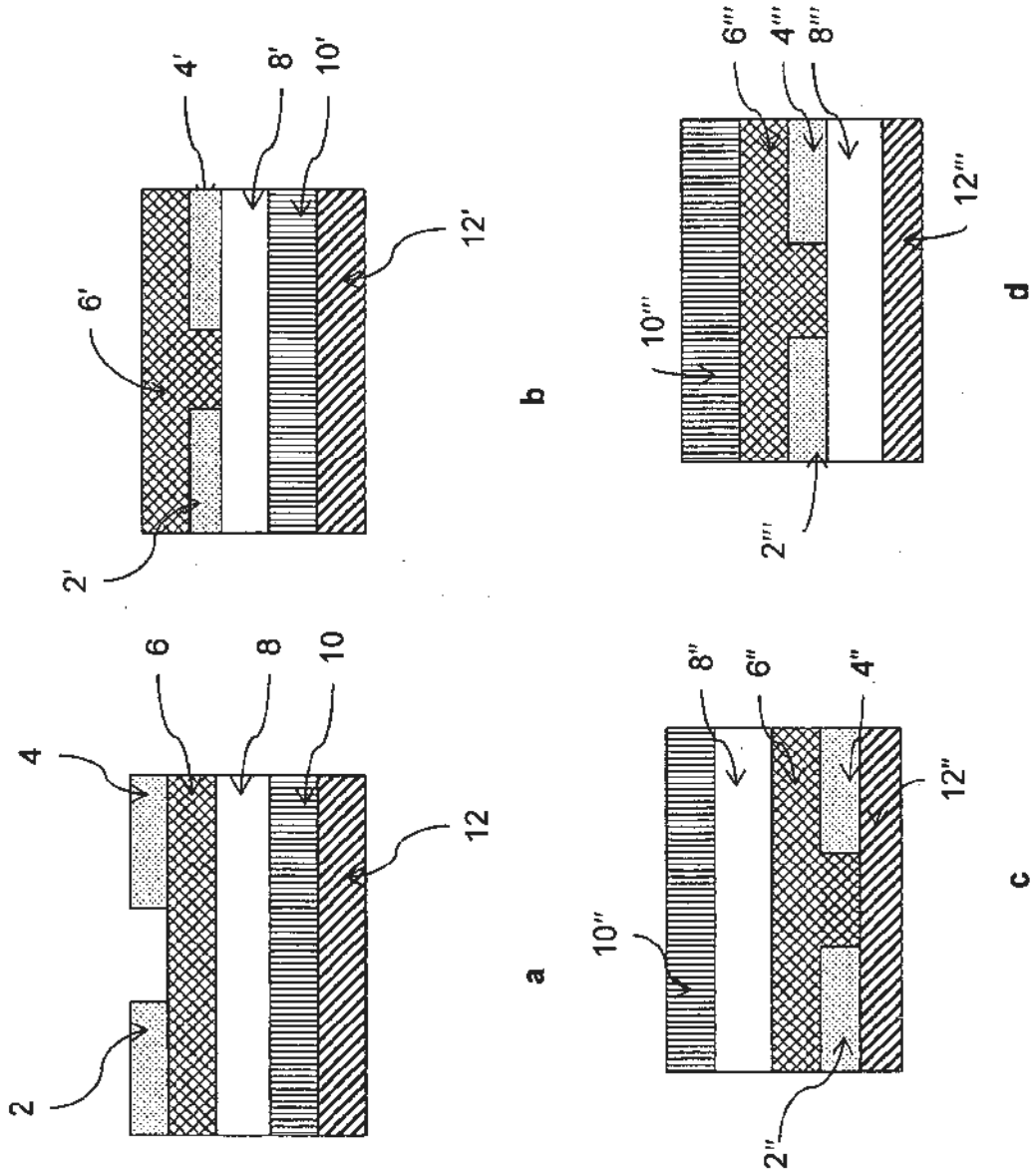
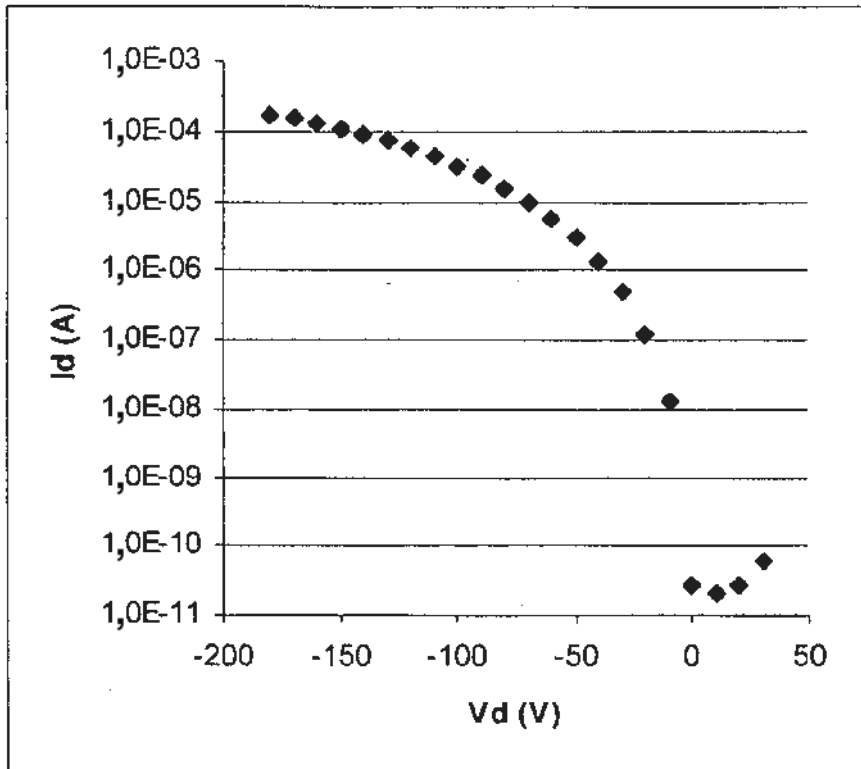
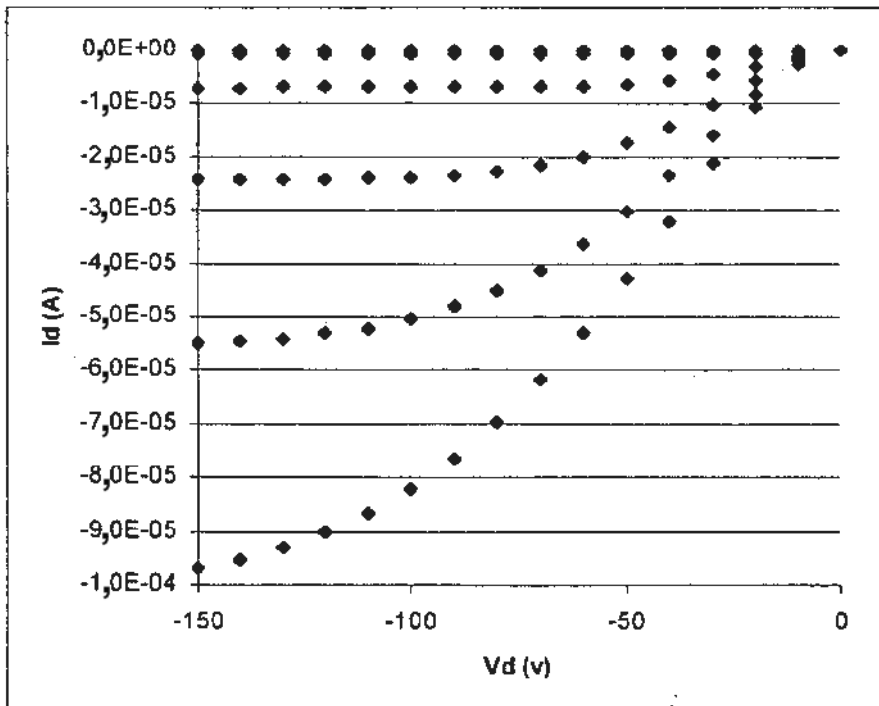


Figure 16



Representación de transferencia



Representación de salida

Figura 17

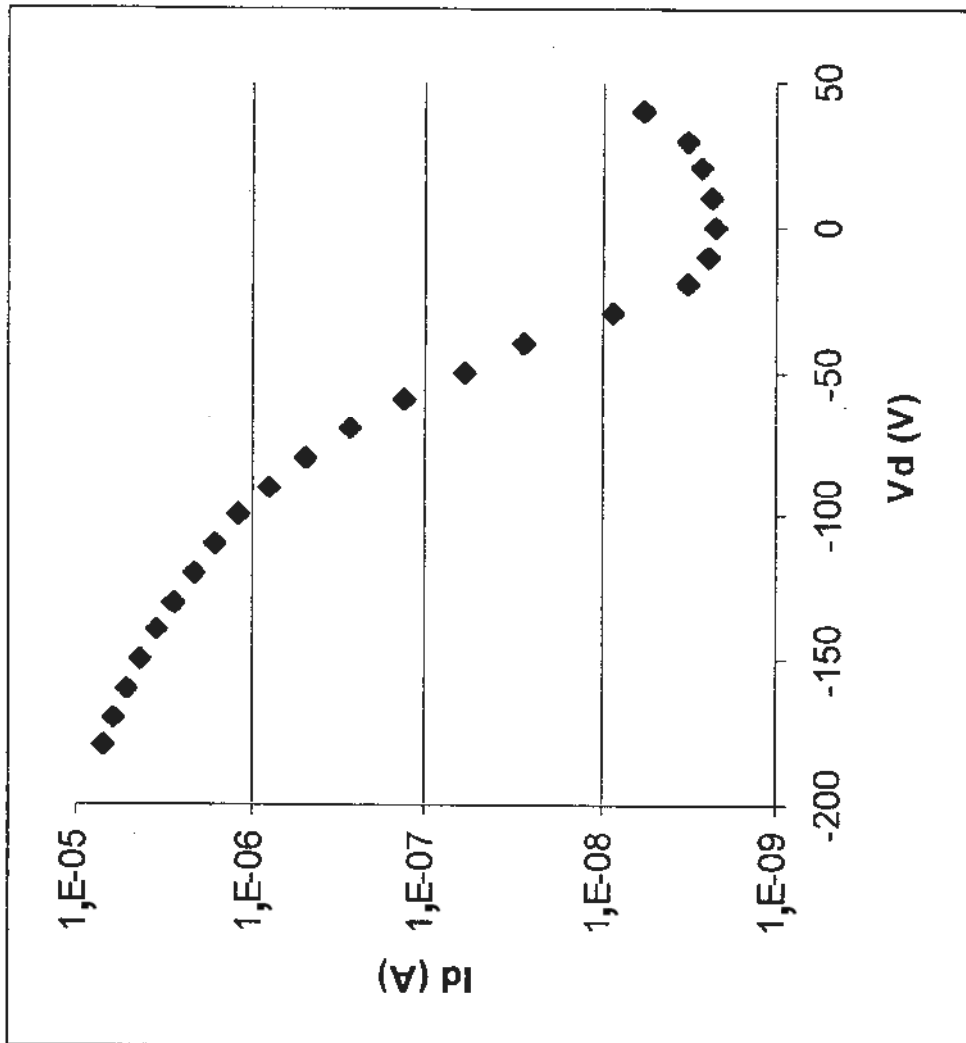


Figura 18

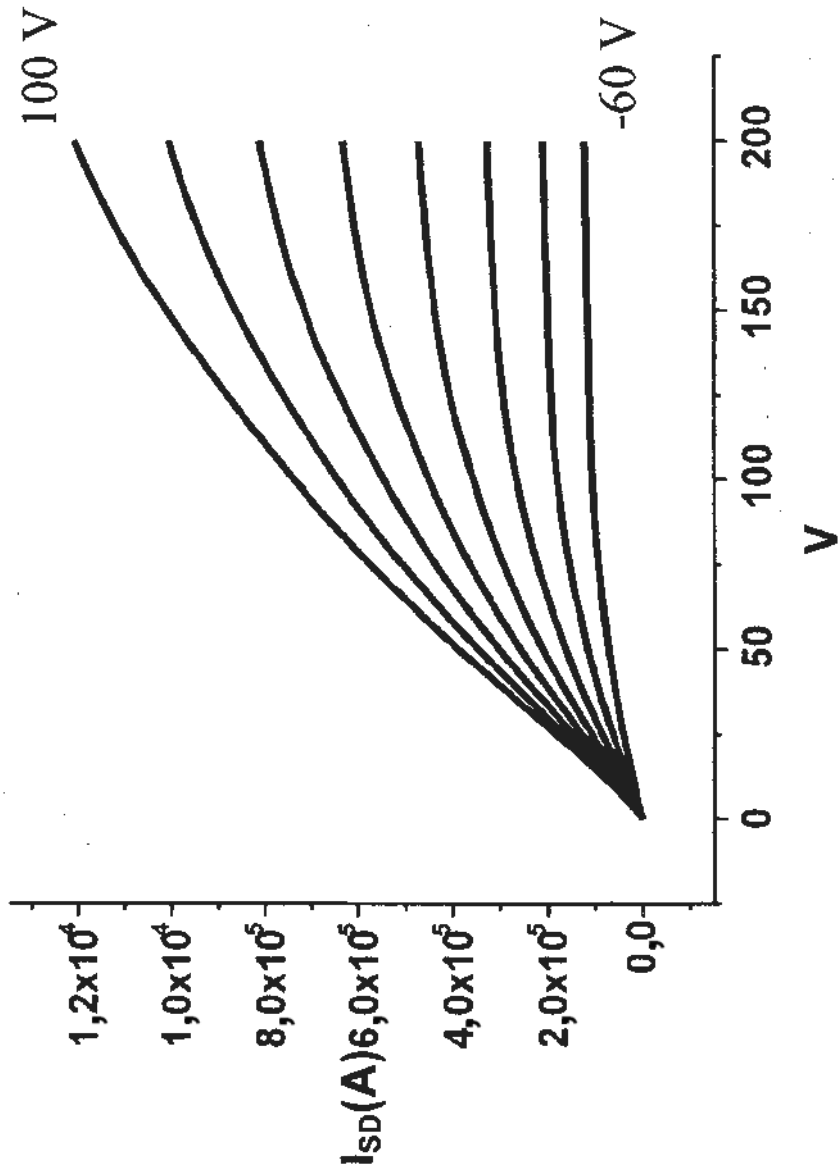


Figura 19