



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101213671 B

(45) 授权公告日 2013.01.02

(21) 申请号 200680023413.5 US 6774036 B2, 2004.08.10, 全文.
(22) 申请日 2006.06.22 VOLKMAN S K ET AL.. A novel
(30) 优先权数据 transparent air-stable printable n-type
11/167,800 2005.06.27 US semiconductor technology using ZnO
(85) PCT申请进入国家阶段日 nanoparticles.. ELECTRON DEVICES MEETING
2007.12.27 2004.2004, 第1页左栏第2段 - 第2页左栏第1
段, 图 1-3.
(86) PCT申请的申请数据 审查员 树奇
PCT/US2006/024377 2006.06.22
(87) PCT申请的公布数据
W02007/044098 EN 2007.04.19
(73) 专利权人 3M 创新有限公司
地址 美国明尼苏达州
(72) 发明人 蒂莫西·D·邓巴
(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219
代理人 郭国清 樊卫民
(51) Int. Cl.
H01L 29/786 (2006.01)
(56) 对比文件
US 6774036 B2, 2004.08.10, 全文.

权利要求书 1 页 说明书 15 页

(54) 发明名称
利用金属氧化物纳米粒子制备电子器件的方法

(57) 摘要
一种制备薄膜晶体管的方法, 其包括: (a) 将包括半导体金属氧化物纳米粒子的分散体溶液沉积在衬底上, (b) 烧结所述纳米粒子以形成半导体层, 和 (c) 任选使得到的半导体层经沉积后处理。

1. 制备薄膜晶体管的方法,其包括:
 - (a) 将包括半导体金属氧化物纳米粒子的分散体溶液沉积在衬底上,
 - (b) 烧结所述纳米粒子以形成半导体层,其中所述烧结采用紫外光、臭氧或紫外光和臭氧的组合完成。
2. 权利要求 1 所述的方法,其中所述纳米粒子包括氧化锌或氧化锡,或其组合物。
3. 权利要求 2 所述的方法,其中所述纳米粒子包括氧化锌。
4. 权利要求 1 所述的方法,其中所述纳米粒子包括霍耳迁移率大于 $1\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 的金属氧化物。
5. 权利要求 4 所述的方法,其中所述纳米粒子包括霍耳迁移率大于 $10\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 的金属氧化物。
6. 权利要求 1 所述的方法,其中所述衬底是介电层。
7. 权利要求 1 所述的方法,其中所述薄膜晶体管包括聚合物晶体管衬底。
8. 权利要求 1 所述的方法,其中在低于 300°C 的温度下进行烧结。
9. 权利要求 8 所述的方法,其中在低于 150°C 的温度下进行烧结。
10. 权利要求 1 所述的方法,其中使得到的半导体层经沉积后处理。
11. 权利要求 10 所述的方法,其中使得到的薄膜晶体管经第二沉积后处理。
12. 权利要求 1 所述的方法,其中所述烧结还采用热完成。
13. 一种制备电子器件的方法,其包括:
 - (a) 将包括金属氧化物纳米粒子的分散体溶液沉积在衬底上,和
 - (b) 使所述纳米粒子在低于 150°C 的温度下经 UV 光或氧化处理,或其组合以形成器件层。
14. 权利要求 13 所述的方法,其中所述纳米粒子包括氧化锌或氧化锡,或其组合。
15. 权利要求 13 所述的方法,其中所述纳米粒子包括霍耳迁移率大于 $1\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 或电阻率小于 $10^{-2}\Omega\text{-cm}$ 的金属氧化物。
16. 权利要求 15 所述的方法,其中所述器件层是半导体层或电极层。
17. 权利要求 15 所述的方法,其中将所述纳米粒子还置于臭氧下以形成器件层。
18. 权利要求 15 所述的方法,其中所述电子器件是传感器。
19. 通过权利要求 1 的方法制备的薄膜晶体管。
20. 电子器件,其包括通过权利要求 16 的方法制备的半导体层或电极层。

利用金属氧化物纳米粒子制备电子器件的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及利用金属氧化物纳米粒子制备电子器件的方法。

背景技术

[0002] 有机半导体可在相对低的温度下加工,并从而与温度敏感性衬底如例如塑性衬底具有相容性。因而,作为具有使得可用于在以塑性衬底上制备的轻质、柔性、低成本电子产品为中心的不同应用中潜力的技术,有机电子器件(例如,有机薄膜晶体管(TFTs))受到关注。

[0003] 然而,有机 TFTs 的性能通常不如无机 TFTs 如硅基 TFTs 的性能。此外,当置于某种环境(例如溶液法中的溶剂)下时,会降低有机半导体的质量。甚至一些有机半导体材料在标准大气条件下也是不稳定的。

[0004] 可利用有机溶剂递送无机半导体材料的纳米粒子,一旦它们被烧结,则它们通常不受溶剂的影响。从而,在烧结的无机层顶部可用溶液法加工另外的 TFT 层。

[0005] 发明概述

[0006] 考虑到前述内容,我们认识到,需要一种制备稳定的无机电子器件的相对低温方法。

[0007] 简言之,本发明的一个方面提供了一种制备电子器件的方法,其包括以下步骤:(a) 将包括金属氧化物纳米粒子的分散体溶液沉积在衬底上,和 (b) 使所述纳米粒子经光或氧化处理,或其组合以形成器件层。

[0008] 在另一个方面,本发明提供了一种制备 TFT 的方法,其包括以下步骤:(a) 将包括半导体金属氧化物纳米粒子的分散体溶液沉积在衬底上,(b) 烧结所述纳米粒子以形成半导体层,和 (c) 任选使得到的半导体层经沉积后处理。这里,“烧结”是指在低于它们熔点的温度下附聚纳米粒子。

[0009] 仍在另一方面,本发明提供了利用本发明的方法制备的电子器件和 TFTs。

[0010] 本发明的方法使得可以在相对低的温度下生产基于金属氧化物的电子器件和 TFTs。从而,本发明的方法使得可在温度敏感性衬底如塑性衬底上构造电子器件和 TFTs。

[0011] 由纳米粒子制备的半导体层相对不太稳定或对空气敏感(例如,参见美国专利 6,294,401(Jacobson 等)和 Ridley 等., Science, 286, 746(1999),其中必须在惰性气氛手套箱中制备由硒化镉纳米粒子制成的半导体层)。

[0012] 然而,通常借助于有机配体或聚合物,可以将用于本发明方法中的金属氧化物纳米粒子分散到水或有机溶剂中。这使得所述金属氧化物纳米粒子可以通过溶液沉积法被递送到衬底。与其它材料(例如,硅、锗、和硒化镉)的半导体纳米粒子不同,金属氧化物纳米粒子具有对氧化稳定的额外优点。这种稳定性使得可在各种氧化性条件下处理所述金属氧化物纳米粒子,所述氧化性条件如空气、臭氧、原子态氧、或氧等离子体中。如果使用有机配体的话,这种氧化性条件可在相对低的温度下有效地从所述金属氧化物表面除去有机配体。所述纳米粒子的烧结也可以在相对低的温度下进行。

[0013] 从而,本发明的方法满足了本领域对于制备稳定无机电子器件的相对低温方法的需要。

[0014] 详细说明

[0015] 制备电子器件的方法

[0016] 本发明的方法可用于制备如下的电子器件,如电容器、晶体管(例如,结式晶体管或薄膜晶体管)、二极管(例如发光二极管)、光伏系统、传感器、太阳能电池和显示器。

[0017] 本发明一种用于制备电子器件的方法包括:将含有金属氧化物纳米粒子的分散体溶液沉积在衬底上,和然后使所述纳米粒子经光或氧化或其组合处理,以形成器件层。所述器件层可以是器件的任何层,其中半导体的或导体的特性将是有益的。所述器件层可以例如是半导体层、电极层、导电迹线、电子传递层、空穴传递层、发光层等。优选,所述器件层是半导体层或电极层。

[0018] 所述器件层由金属氧化物纳米粒子形成(即,具有0.1-100nm范围内的二维尺寸的金属氧化物粒子)。适当的金属氧化物包括二元、三元和四元的金属氧化物化合物。有用的二元金属氧化物包括,例如,ZnO, SnO₂, In₂O₃, CdO, TiO₂, Ga₂O₃, Cu₂O, Ag₂O, BeO, NiO, 等。有用的三元金属氧化物包括,例如,AgInO₂, AgSbO₃, Cd₂GeO₄, CdIn₂O₄, Cd₂Sb₂O₇, CdSnO₃, Cd₂SnO₄, CuAlO₂, CuInO₂, CuGaO₂, In₄Sn₃O₁₂, MgIn₂O₄, SrCu₂O₂, ZnGa₂O₄, Zn₂In₂O₅, Zn₃In₂O₆, ZnSnO₃, Zn₂SnO₄等。有用的四元金属氧化物包括,例如,InGaMgO₄, InGaZnO₄等。

[0019] 本领域还已知,上述金属氧化物化合物的排列或构造顺序对于各种多型体或晶相可以是不同的,并且这种结构顺序决定了所述器件层电子特性。所述化合物采用的晶相例如取决于形成所述层的工艺和条件。也可以,例如通过沉积后处理控制内部缺陷。从而,取决于金属氧化物材料是如何加工或掺杂的,金属氧化物材料可以是半导电的或导电的。

[0020] 所述器件层还可以由通常为绝缘材料的纳米粒子形成,所述绝缘材料被掺杂以使得它们成为半导电或导电材料。例如,可用大量(例如,10-30%)In₂O₃掺杂氧化锆(ZrO₂)以使其成为半导电或导电材料,所述氧化锆当其在纯的和相对无缺陷的状态下是绝缘体。通过用原子如Nb掺杂,也可使得碱金属钛酸盐(例如,SrTiO₃, BaTiO₃, 和 CaTiO₃)成为半导电的。

[0021] 当需要半导体层时,优选所述的纳米粒子包括如下的金属氧化物,当作为单晶或薄膜测量时,通过范德堡方法估算的所述金属氧化物的霍尔迁移率大于约1cm²V⁻¹s⁻¹(更优选,大于约10cm²V⁻¹s⁻¹;最优选,大于约50cm²V⁻¹s⁻¹)。当需要导电层时,优选所述纳米粒子包括电阻率小于约10⁻²Ω-cm(更优选小于约10⁻³Ω-cm)的金属氧化物。

[0022] 优选,由包括氧化锌或氧化锡或其组合的纳米粒子形成所述器件层;更优选,由包括氧化锌的纳米粒子形成所述器件层。对于某些应用,优选所述器件层是透明的。

[0023] 一些金属氧化物如氧化锌和氧化锡纳米粒子是商购可得的。可利用各种化学方法(例如,参见Vayssieres, Adv. Mater. 15, 464(2003); Pacholski等, Angew. Chem. 114, 1234(2002); Games等, Langmuir 16, 3764(2000); 和 Shim等, J. Am. Chem. Soc. 123, 11651(2001))或物理方法(例如,参见Yang等, Adv. Funct. Mater. 12, 323(2002); 和 Park等, Adv. Mater. 14, 1841(2002))合成金属氧化物纳米粒子。

[0024] 优选,所述金属氧化物纳米粒子是利用金属有机前体法合成的。可以例如通过以下方法合成金属氧化物纳米粒子,首先通过金属有机前体的分解形成金属纳米粒子,然后

氧化这样形成的纳米粒子（例如，参见 Nayral 等，Chem. Eur. J. 6, 4082 (2000) 关于氧化锡纳米粒子的制备；Soulantica 等，Adv. Funct. Mater. 13, 553 (2003) 关于氧化钨纳米粒子的制备；和 Rataboul 等 J. Organomet. Chem. 643-644, 311 (2002) 关于由 $Zn(c-C_6H_{11})_2$ 制备氧化锌纳米粒子）。当所述金属有机前体是空气敏感性的并在空气中分解时，优选通过溶液中前体的控制氧化而合成所述金属氧化物纳米粒子（例如，参见 Monge 等，Angew. Chem. Int. 42, 5321 (2003)，其中通过使 $Zn(c-C_6H_{11})_2$ 、配体和四氢呋喃的混合物在室温下缓慢蒸发而形成氧化锌纳米粒子；和参见 Tang 等，Nano Lett. 543-548, 5 (2005)，其中通过在室温下在有机溶液中使双-(环辛四烯)钛和二甲亚砷和配体反应而形成氧化钛纳米粒子）。

[0025] 所述金属氧化物纳米粒子至少具有两个纳米尺度（即在 0.1-100nm 的范围内）上的维度。优选，所述纳米粒子在至少一个维度上小于 50nm；更优选，所述纳米粒子在至少一个维度上小于 10nm。它们可以具有不同的形状（例如，球形、杆状或纳米线）和可以是不同尺寸的。在一些应用中，优选可使用形状和 / 或尺寸的结合。例如，在一些应用中，纳米粒子的尺寸具有双峰或多峰分布是有利的，这样当它们被沉积时所述纳米粒子可以更紧密地“压紧”。

[0026] 所述金属氧化物纳米粒子可以被分散在溶剂中并溶液沉积到衬底上。可使用所述纳米粒子可分散在其中并与所选的溶液沉积工艺相容的任何溶剂。任选，所述分散体可包括少量的添加剂，例如表面活性剂。通常，所述分散体包括小于约 1wt% ~ 大于约 90wt% 的纳米粒子。如本领域普通技术人员已知的，理想的浓度将取决于选择的溶液沉积方法而定。

[0027] 可利用任何溶液沉积技术将所述分散体沉积在衬底上。例如，可通过旋涂法、浸渍涂布、凸凹涂布、凹版涂布或印刷技术如喷墨印刷、柔版印刷等沉积所述分散体。优选，通过旋涂或印刷技术沉积所述分散体。

[0028] 所述衬底可以是支撑整个电子器件的衬底（“器件衬底”）或器件的另一层或部件。

[0029] 在将金属氧化物纳米粒子的分散体沉积在所述衬底上之后，可蒸发溶剂，优选通过加热蒸发。通常有用的层厚为约 5nm ~ 约 100nm。优选，得到的层厚为约 15nm ~ 约 60nm。然而，如本领域普通技术人员已知的，最佳的层厚取决于形成的器件层类型和所述电子器件的最终用途而定。如果得到的层不够厚，可进行附加的溶液沉积。

[0030] 然后所述干燥的纳米粒子层可经光（例如紫外光 (UV)、可见光或红外光）或氧化处理，或其组合的处理。所述光和 / 或氧化处理结合或附聚所述纳米粒子以形成器件层。

[0031] 通常，应使用被所述金属氧化物强吸收的波长的光。优选光的波长能量比金属氧化物的带隙能量更高。从而，对于多数金属氧化物，优选 UV 光。然而，对于一些金属氧化物如 Cu_2O ，可见光是足够的。

[0032] 例如可以通过受激准分子激光器、UV 荧光（“黑光”）、杀菌光或 254nm 低压水银弧光灯而提供 UV 光。优选，所述干燥的纳米粒子层经光和臭氧处理。例如可通过 185nm 低压水银弧光灯提供 UV/ 臭氧。

[0033] 例如，可利用臭氧处理、置于原子态氧或氧等离子体之下而进行氧化处理。原子态氧和带负电荷的氧离子可作为氧等离子体产生的结果而产生，或者它们可以通过本领域已知的方法产生（例如，参见 Tagawa 等，AIAA Journal 32, 95 (1994)）。可通过多种本领域已知方法产生氧等离子体（例如，参见 Finn, Engineering, Chemistry, and Use of Plasma

Reactors, American Institute of Chemical Engineers, New York, 1971)。

[0034] 例如利用喷墨印刷或掩模技术可将所述金属氧化物层图案化。为利用掩模技术进行图案化,可如上述沉积金属氧化物层。然后,通过光掩模将所述层的预定区域置于UV光下可图案化该层,所述光掩模仅根据所需图案允许光通过。将仅烧结置于所述光下的区域。然后可除去所述未烧结的区域(例如,用溶剂)。

[0035] 在同一电子器件中可利用本发明方法制备多个器件层。例如,利用本发明方法制备的掺杂金属氧化物层可用作光伏器件中的透明电极。利用本发明方法制备的半导体层可用作同一光伏器件中作为半导体层,所述半导体层包括至少在一部分可见光谱中不透明的金属氧化物(如,Cu₂O)。

[0036] 可利用任何可以使用的方法制备所述电子器件的其他部件和层。

[0037] 利用本发明方法制备的器件层看起来比通过其他方法制备的相同材料的层更具多孔性。从而,本发明的方法特别可用于制备传感器的传感层,例如目标气体传感器。

[0038] 制备薄膜晶体管的方法

[0039] 薄膜晶体管(TFTs)是一类特别有用的电子器件。TFTs通常包括晶体管衬底,在所述晶体管衬底上的栅电极,在所述栅电极上的栅介质,与所述栅介质毗邻的源极和漏极,和与所述栅介质毗邻并与所述源极和漏极毗邻的半导体层。这些部件可组装成各种构造。例如,所述源极和漏极可与所述栅介质相邻并用所述半导体层覆盖所述源极和漏极,或者所述半导体层可插入所述源极和漏极与栅介质之间。

[0040] 本发明提供了一种制备TFTs的方法。本发明包括将包括半导体金属氧化物纳米粒子的分散体溶液沉积到衬底上,并烧结所述纳米粒子以形成半导体层。

[0041] 根据本发明制备的TFTs可提供到衬底上(“晶体管衬底”)。所述晶体管衬底通常在生产、测试、和/或使用过程中支撑所述TFT。例如,可选择一种晶体管衬底用于测试和筛选各种实施方式,而选择另一种晶体管衬底用于工业实施方式。任选地,所述晶体管衬底可赋予所述TFT电气性能。有用的晶体管衬底材料包括有机和无机材料。例如,所述晶体管衬底可包括无机玻璃、陶瓷箔、聚合物材料(例如,丙烯酸类、环氧类、聚酰胺类、聚碳酸酯类、聚酰亚胺类、聚酮类、聚(氧-1,4-亚苯基氧-1,4-亚苯基羰基-1,4-亚苯基)(有时称作聚(醚醚酮)或PEEK),聚降冰片烯,聚苯醚,聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN),聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET),聚苯硫醚(PPS)),填充聚合物材料(例如,纤维增强的塑料(FRP)),纤维材料,如纸和纺织品,和涂覆或未涂覆的金属箔。优选所述晶体管衬底包括聚合物材料。

[0042] 柔性晶体管衬底可用于本发明。柔性晶体管衬底使得可进行辊处理,其可以是连续的,从而提供了规模经济和在不平的和/或刚性衬底上生产的经济性。优选选择所述柔性晶体管衬底,使其能够卷绕在直径小于约50cm的(优选直径小于约25cm;更优选直径小于约10cm;最优选直径小于约5cm;)圆筒周围,而不会变形或破裂。用于将本发明所述柔性晶体管衬底卷绕至特定圆筒上的所用的力通常较低,如通过徒手操作(即,不借助于杠杆、机械、水力学等)。优选的柔性晶体管衬底可自动卷起。

[0043] TFT的栅电极可以是任何有用的导电材料。例如,所述栅电极可以包括掺杂的硅,或金属,如铝、铜、铬、金、银、镍、钨、铂、钽、和钛,和透明的导电氧化物如铟锡氧化物或掺杂的氧化锌(例如铝掺杂的氧化锌或镓掺杂的氧化锌)。

[0044] 也可以使用导电聚合物,例如,聚苯胺或聚(3,4-二氧乙基噻吩)/聚(苯乙烯磺

酸钠) (PEDOT:PSS)。此外,可使用这些材料的合金、混合物和多层。在一些 TFTs 中,同一材料可提供栅电极作用并同样提供晶体管衬底支撑性能。例如,掺杂的硅可作为栅电极和支撑 TFT 的作用。

[0045] 所述栅介质使得栅电极和 TFT 器件的其他部分电绝缘。栅介质的相对介电常数优选大于约 2 (更优选,大于约 5)。所述栅介质的介电常数可以相对较高,例如为 80 ~ 100 或更高。可用于所述栅介质的材料可包括,例如,有机或无机电绝缘材料。

[0046] 可用于栅介质的有机材料的具体例子包括:聚合物材料,如聚偏氟乙烯 (PVDF), 氰基纤维素,聚酰亚胺,环氧化物等。其他有用的有机材料记载于共同未决的申请 USSN10/434, 377 中,其于 2003 年 5 月 8 日提交。

[0047] 可用于栅介质的无机材料的具体例子包括:氧化锶、钽酸盐、钛酸盐、锆酸盐、氧化铝、氧化硅、氧化钽、氧化钛、氮化硅、钛酸钡、钛酸锶钡、和钛酸锆酸钡。此外,可利用这些材料的合金、混合物和多层用作所述栅介质。

[0048] TFT 的源极和漏极通过栅介质与栅电极隔开,同时所述半导体层可在所述源极和漏极之上或之下。源极和漏极可以是任何有用的导电材料。有用的材料包括大多数上述对于栅电极所述的那些材料,例如,铝、钡、钙、铬、铜、金、银、镍、钯、铂、和钛,透明的导电氧化物如铟锡氧化物或掺杂的氧化锌(例如铝掺杂的氧化锌或镓掺杂的氧化锌),聚苯胺, PEDOT:PSS, 其他导电聚合物,其合金、其混合物和其多层。

[0049] 可通过任何有用的方法提供所述薄膜电极(即,栅电极、源极和漏极),如,通过镀、喷墨印刷或气相沉积(例如,热蒸发或溅镀)。可通过已知方法实现所述薄膜电极的图案化,所述方法如孔眼掩模、附加光刻法、消减光刻法、印刷、微接触式印刷和图案化涂布。可通过任何有用的方法提供所述栅介质,例如气相沉积或等离子体沉积。

[0050] 根据本发明方法,由半导电的金属氧化物纳米粒子形成制得的 TFT 的半导体层(即,半导电金属氧化物粒子至少具有两个在 0.1-100nm 范围内的维度)。优选,所述纳米粒子至少在一个维度上小于 50nm;更优选,小于 10nm。

[0051] 适当的半导电金属氧化物包括,例如,上述列出的二元、三元和四元金属氧化物化合物。

[0052] 也可由通常为绝缘材料的纳米粒子形成所述半导体层,所述绝缘材料被掺杂以使得它们成为半导电材料。例如,氧化锆 (ZrO_2),当其在纯的和相对无缺陷的状态下是绝缘体,可用 In_2O_3 掺杂使其成为半导电材料。也可通过用原子如 Nb 掺杂使得碱金属钛酸盐(例如, $SrTiO_3$, $BaTiO_3$, 和 $CaTiO_3$) 成为半导电的。

[0053] 优选所述的纳米粒子包括如下的金属氧化物,当作为单晶或薄膜测量时,通过范德堡方法估算的所述金属氧化物的霍耳迁移率大于约 $1cm^2V^{-1}s^{-1}$ (更优选,大于约 $10cm^2V^{-1}s^{-1}$;最优选,大于约 $50cm^2V^{-1}s^{-1}$)。

[0054] 优选,所述半导体层由包括氧化锌或氧化锡或其组合的纳米粒子形成;更优选,所述半导体层由包括氧化锌的纳米粒子形成。

[0055] 优选,例如如上述讨论的金属有机前体法合成所述金属氧化物纳米粒子。

[0056] 所述半导体层金属氧化物纳米粒子可以具有不同的形状(例如,球形、杆状或纳米线)并可以是不同尺寸的。在一些应用中,优选使用形状和/或尺寸的结合。例如,在一些应用中,纳米粒子的尺寸具有双峰或多峰分布是有利的,这样当它们被沉积时所述纳米

粒子可以更紧密地被“压紧”。

[0057] 所述金属氧化物纳米粒子可以被分散在溶剂中并溶液沉积到衬底上。可利用任何溶液沉积技术将所述分散体沉积在衬底上。例如,可通过旋涂法、浸渍涂布、凸凹涂布、凹版涂布或印刷技术如喷墨印刷、柔版印刷等沉积所述分散体。优选,通过旋涂或印刷技术沉积所述分散体。

[0058] 在其上沉积所述半导体层的“衬底”可以是晶体管衬底或器件的另一层或部件。例如,在一些 TFT 构造中,将半导体层沉积在栅介质上(即,栅介质是“衬底”),并将源极和漏极沉积在半导体层上。在其他构造中,将源极和漏极沉积在所述栅介质上,并将半导体层沉积在栅介质与源极和漏极上(即,栅介质和源极和漏极是“衬底”)。所述衬底还可以是任选的 TFT 层,如密封层或表面处理层。

[0059] 任选地,在将金属氧化物纳米粒子的分散体沉积到所述衬底上之后,可蒸发溶剂,优选利用热蒸发。通常,得到的层厚可以在约 5nm ~ 约 100nm 之间(优选,在约 15nm ~ 约 60nm 之间)。然而,如本领域普通技术人员已知的,最佳的层厚取决于形成的器件层类型和所述电子器件的最终用途而定。如果得到的层不够厚,可进行附加的溶液沉积。

[0060] 然后可烧结所述纳米粒子层。可利用在低于它们熔点的温度下附聚所述纳米粒子的任何方法完成所述烧结。例如,可利用热、光(例如紫外光、可见光或红外光)或氧化处理(例如,臭氧处理、置于原子态氧或氧等离子体下)、或其组合(例如,紫外/臭氧处理或脉冲热处理)完成烧结。

[0061] 例如,可利用加热炉完成所述加热烧结。当利用加热时,通常在低于所述金属氧化物熔点约 2/3 的温度进行烧结。优选,在低于约 300°C 的温度进行烧结;更优选,低于约 150°C。

[0062] 当利用光进行烧结时,应采用被所述技术氧化物强吸收的波长的光。优选光的波长能量比金属氧化物的带隙能量更高。对于多数金属氧化物,优选 UV 光。

[0063] 原子态氧和带负电荷的氧离子可作为氧等离子体产生的结果而产生,或者它们可以通过本领域已知的方法产生(例如,参见 Tagawa 等, AIAA Journal 32, 95(1994))。

[0064] 可通过多种本领域已知方法产生氧等离子体(例如,参见, Finn, Engineering, Chemistry, and Use of Plasma Reactors, American Institute of Chemical Engineers, New York, 1971)。

[0065] 优选,利用热、紫外光和/或臭氧处理的组合进行烧结;更优选,利用所有三种的组合。紫外光/臭氧可例如利用 185nm 低/中压汞灯提供。也可利用高密度红外等离子弧用于脉冲热处理(例如,参见 Ott 等, JOM 45-47, 56(2004))。

[0066] 任选的,得到的半导体可经沉积后处理以改进其半导体性能。一些金属氧化物层,例如氧化锡层可能不会表现出令人满意的用作 TFT 半导体层的半导体性能,除非使它们经沉积后处理。沉积后处理可以包括,例如,在空气中退火,在形成气体(例如,约 5% H₂ 和约 95% 氮气或氩气等)中退火,用原子态氢处理,或在环境条件下老化(优选,在形成气体中退火)。

[0067] 这里,“退火”是指加热至高于环境温度。通常,退火包括加热至高于环境温度的温度,但低于所述金属氧化物熔点的约 2/3。优选,在低于约 300°C 下进行退火;更优选低于约 150°C。

[0068] 置于原子态氢 (H) 可例如降低金属氧化物层至过量的氧原子浓度。例如可通过 H_2 和加热的钨催化剂在催化化学气相沉积设备中的催化反应而产生原子态氢 (例如, 参见 Tabuchi 等, Jpn. J. Appl. Phys. 5060-5063, 41 (2002))。

[0069] 当在环境条件下老化时, 通常将所述半导体层老化至少 1 天; 优选, 至少 7 天。

[0070] 可在形成所述半导体层之后立即进行沉积后处理 (即在所述半导体层上沉积气体 TFT 层或部件之前), 或者, 如果要保留至少一部分所述半导体层露出的情况下, 在将其其他 TFT 层或部件沉积到半导体层上之后进行沉积后处理。也可在将其他的 TFT 层或部件沉积到所述半导体层之后或完成 TFT 时进行第二沉积后处理。如果在沉积源极和漏极之前进行第一沉积后处理, 则优选, 使得到的 TFT (即完成的) 经第二沉积后处理。

[0071] 也可利用沉积后处理以改进其他器件层 (例如, 利用本发明用于制备器件层的方法制备的器件层, 或利用其他方法制备的器件层) 的性能。还可使器件层经氢等离子体处理, 以改进传导率。

[0072] 实施例

[0073] 通过以下实施例进一步说明本发明的目的和优点, 但是这些实施例所引用的具体材料和量以及其他条件和细节不应构成对本发明的不当限制。

[0074] 实验测量

[0075] 膜厚

[0076] 利用单波长椭圆偏振仪得到聚合物层厚的估值。在 50° 和 70° 的入射角和 632.8nm 的波长处, 利用 Gaertner Dual Mode Automatic Ellipsometer, model L116A (Gaertner Co., Skokie, Illinois), 由清洁后的衬底 (下文描述) 得到 Ψ 和 δ (ψ_s 和 Δ_s) 的衬底值。将 ZnO 纳米粒子层应用到所述衬底上 (下文描述), 并测量值 (ψ_f 和 Δ_f)。

[0077] 利用椭圆偏振仪建模软件, WVASE32 (来自 J. A. Woollam, Inc., Lincoln, Nebraska) 来构建适用于所研究的具体衬底的光学模型。除非另外指明, 所述程序中包括了材料的光学常数。

[0078] 对于硅衬底上的热氧化, 所述光学模型由位于硅衬底顶部的在 50 \AA 的混合层上的 1000 \AA 的 SiO_2 构成 (Bruggeman 有效介质模拟由 50% SiO_2 和 50% Si 构成)。拟合的浮点数变量是 SiO_2 的厚度和混合层厚度。通常拟合值是 $950-990 \text{ \AA}$ SiO_2 , $10-60 \text{ \AA}$ 混合层。

[0079] 对于在硅衬底上的氧化铝层, 所述光学模型是 Si 上 1500 \AA 的 Al_2O_3 。拟合浮点数变量是 Al_2O_3 的以埃 (d) 表示的厚度和折射率 (n)。利用 $d = 1500$ 和 $n = 1.77$ 的晶种值。通常最终拟合值在 $1400 \text{ \AA} \sim 1700 \text{ \AA}$ 之间, n 在 $1.56 \sim 1.60$ 之间。

[0080] 一旦通过 ψ_s 和 Δ_s 建模确定了衬底参数, 即将它们固定并将层加到光学模型上以代表位于空气和电介层之间的 ZnO 层。该层的厚度和折射率均可变。利用 WVASE32 程序找到允许对 ψ_f 和 Δ_f 最佳拟合的厚度和折射率值。

[0081] 薄膜半导体性能

[0082] 利用本领域已知的技术, 例如 S. M. Sze, Physics of Semiconductor Devices, page 442, John Wiley & Sons, New York, 1981 中所述, 在空气中在室温下测试半导体性能。利用 Semiconductor Parameter Analyzer (型号 4145A, 来自 Hewlett-Packard, Palo Alto,

California) 以得到以下结果。

[0083] 将漏电流 (I_d) 的平方根作为栅源偏置 (V_g) 的函数作图,对于 +40V 的恒定源极漏极偏置 (V_d) 为 -10V ~ +40V,并利用栅介质的比电容、沟道宽度和沟道长度,由该曲线的直线部分计算饱和和场效应迁移率。采用该直线拟合的 x 轴外推法作为阈值电压 (V_t)。此外,将 I_d 作为 V_g 的函数作图,得到其中沿所述曲线含有 V_t 的部分引出直线拟合的曲线。该线斜率的倒数是亚阈值斜率 (S)。占空比取作 I_d - V_g 曲线的最小和最大漏电流 (I_d) 值的差。

[0084] 材料

[0085] 制备实施例 A- 二异丙基锌衍生的 ZnO 纳米粒子质点

[0086] 在惰性气氛手套箱中,将二异丙基锌 (2.1mmol, 2.1ml 在甲苯中的 1.0M 溶液,可得自 Aldrich, Milwaukee, WI) 加入到无水的未稳定化的四氢呋喃 (THF, 47.5ml, Aldrich) 中并搅拌。加入辛胺 (2.1mmol, 0.35ml, 得自 Aldrich), 并将溶液在惰性气氛下搅拌 $3\frac{1}{2}$ 小时。然后从惰性气氛中取出溶液,打开容器盖,使 THF 蒸发至干。然后,通过搅拌和超声波处理相结合,将粒子分散到 40ml 的 THF 中。随后,通过配备有 1 微米玻璃膜的针头式过滤器 (Acrodisc 4524, 得自 Pall LifeSciences, East Hills, NY) 过滤所述分散体,然后通过配备有玻璃膜的针头式过滤器 (AP1502500, 得自 Millipore, Billerica, MA)。接着,通过旋转蒸发器除去 THF。进一步在真空系统 (20 毫托) 上干燥所述粒子。X-射线衍射 (XRD) 和透射电子显微镜 (TEM) 证实了纳米粒子的存在。

[0087] 制备实施例 B- 二苯基锌衍生的 ZnO 纳米粒子点

[0088] 在手套箱中,将二苯基锌 (2.1mmol, 0.461g, 得自 Alfa Aesar, Ward Hill, MA) 加入到无水的未稳定化的四氢呋喃 (THF, 49.5ml, Aldrich) 中并搅拌。加入辛胺 (2.1mmol, 0.35ml, 得自 Aldrich), 并将溶液在惰性气氛下搅拌 $3\frac{1}{2}$ 小时。然后从惰性气氛中取出溶液,打开容器盖,使 THF 蒸发至干。然后,通过搅拌和超声波处理相结合,将粒子分散到 40ml 的 THF 中。随后,通过配备有 1 微米玻璃膜的针头式过滤器 (Acrodisc 4524, Pall Life Sciences) 过滤所述分散体。接着,通过旋转蒸发器除去 THF。进一步在真空系统 (20 毫托) 上干燥所述粒子。XRD 和 TEM 证实了纳米粒子的存在。

[0089] 制备实施例 C- 二乙基锌衍生的 ZnO 纳米粒子点

[0090] 在手套箱中,将二乙基锌 (4.2mmol, 4.2ml 在己烷中的 1.0M 溶液, Aldrich) 加入到 100ml 无水的未稳定化的 THF 中。加入辛胺 (4.2mmol, 0.69ml, Aldrich), 并将溶液在惰性气氛下搅拌 $3\frac{1}{2}$ 小时。然后从惰性气氛中取出溶液,打开容器盖,使 THF 蒸发至干。然后,通过搅拌和超声波处理相结合,将得到的粒子分散到 120ml 的 THF 中。随后,通过配备有 1 微米玻璃膜的针头式过滤器 (Acrodisc 4524, Pall LifeSciences) 过滤所述分散体,接着通过配备有 0.2 微米 PTFE 膜的针头式过滤器 (Acrodisc 4225, Pall) 过滤。通过旋转蒸发除去 THF,并进一步在真空系统上干燥所述样品 (20 毫托, 1 小时)。XRD 和 TEM 证实了纳米粒子的存在。

[0091] 制备实施例 D- 二乙基锌衍生的 ZnO 纳米粒子点

[0092] 在手套箱中,将二乙基锌 (21mmol, 21ml 在己烷中的 1.0M 溶液, Aldrich) 加入到 22.5ml 无水的未稳定化的 THF 中。加入辛胺 (0.42mmol, 3.47ml, Aldrich), 并将溶液在惰性气氛下搅拌 3 小时。然后从惰性气氛中取出溶液。将溶液的容器置于水浴中,以保持溶液的温度处于室温下或接近室温。打开容器的盖子,使 THF 蒸发至干。通过加入 50ml 的 THF

生成浆体。用更多 THF 稀释所产生的浆体的一部分,使浓度降低 10 倍的。然后通过 1 微米玻璃膜 (Acrodisc 4524, Pall Life Sciences) 过滤,并通过旋转蒸发进一步降低浓度以形成糊状物。

[0093] 将一部分所述糊状物置于 50ml 圆底烧瓶中并挥发,通过 Kugelrohr 装置 (70°C, 20 毫托) 除去辛胺。用 6ml 甲乙酮 (MEK) 再浆化剩余的粒子,并再次通过 Kugelrohr 装置 (80°C, 20 毫托) 挥发除去。通过 Kugelrohr 重复第二次加入和除去 MEK 的操作。加入约 2.6g 的带有残留的辛胺涂层的 ZnO 粒子。加入 38.5ml MEK,通过搅拌、加热至 40°C 和超声波处理相结合,将粒子分散。随后,通过配备有 1 微米玻璃膜的针头式过滤器 (Acrodisc 4524, Pall Life Sciences) 过滤所述分散体,接着通过配备有 0.45 微米 PTFE 膜的针头式过滤器 (Acrodisc 4219, Pall) 过滤。干透样品的 XRD 和 TEM 证实了氧化锌纳米棒的存在,棒为 34 ± 12 nm 长 $\times 6.3 \pm 1.6$ nm 直径。

[0094] 薄膜晶体管的制备

[0095] 衬底的制备

[0096] 单晶 <100> 取向重掺杂硅晶片,得自 Silicon Valley Microelectronics, San Jose, California。通过化学气相沉积,将 1500 Å 的氧化铝层 (晶片 A),或 1000 Å 的高温热解二氧化硅层 (晶片 B) 沉积在各晶片前侧。将 5000 Å 的铝金属层气相沉积在各晶片的后侧上。在该示例中,在制备薄膜晶体管时,覆盖有铝的掺杂晶片用作栅电极,而氧化铝或二氧化硅用作栅介质。

[0097] 将所述晶片衬底分成小片,并通过依次在庚烷、丙酮、2-丙醇中漂洗而进行清洁,并用过滤的氮气流吹干。然后通过置在 UV/ 臭氧室内 10 分钟对其进行进一步清洁。

[0098] 半导体涂布方法

[0099] 用金属氧化物纳米粒子的分散体对所述清洁的镀介质硅晶片进行旋涂。然后通过烤盘上短暂加热所述晶片而干燥所述层。然后利用椭圆偏振仪检查层厚。如果其小于 30nm,则进行第二旋涂和加热循环。

[0100] 在烘干以驱除溶剂后,烧结所述衬底上的纳米粒子层,通常通过在加热炉中在空气中加热或者通过置于 UV 光和该光产生的臭氧下,或者通过受激准分子激光器提供的 UV 光产生。这之后,通过椭圆偏振仪检查烧结后的层厚和折射率。

[0101] 源极和漏极沉积方法

[0102] 通过荫罩 (如在美国专利 No. 6,897,164 (Baude et al) 中教导的柔性聚合物荫罩) 截取将源极和漏极沉积在 ZnO-涂布的晶片上,并将其装载入物理气相沉积室内。首先,沉积 5nm 的钙,随后沉积 100nm 的铝,如通过石英晶体微天平测得的。器件尺寸为 20-110 微米沟道长度 \times 1000 微米沟道宽度。然后如上测试器件。

[0103] 沉积后处理

[0104] 有时将如上产生的器件经沉积后处理,如在空气中退火,在形成气体中退火,或在周围环境下老化。然后如上述指出的再次对其进行测试。

[0105] 实施例

[0106] 对于下面列出的实施例 1-30,制备 1-10 的器件。从而,当制备并测试多于一个器件时,记录于表 1-6 中的结果是平均的结果。

[0107] 实施例 1

[0108] 收集足够的辛胺涂覆的二异丙基锌衍生的 ZnO 纳米粒子点（来自制备实施例 A），并分散在 MEK 中以形成 15mg ml^{-1} 的分散体。在 1000rpm 下将该分散体旋涂在清洁的晶片 B 上。然后在 100°C 在烤盘上烘干其 10 分钟。然后将该晶片分成四片。在 Vulcan 3-550 (Ney, Yucaipa, CA) 加热炉中，在四种温度（300, 500, 700 或 900°C ）之一下单独加热各片。将所述晶片置于该炉中，并以 $20^\circ\text{C min}^{-1}$ 从室温升温，以达到特定的加热温度。保持炉在特定温度下 1 小时，然后使其冷却至室温。沉积顶触点，测试器件，结果记录于表 1 中。

[0109] 实施例 2

[0110] 收集足够的辛胺涂覆的二苯基锌衍生的 ZnO 纳米粒子点（来自制备实施例 B），并分散在 MEK 中以形成 25mg ml^{-1} 的分散体。在 2000rpm 下将该分散体旋涂在清洁的晶片 B 上。将所述晶片置于炉中，并以 $10^\circ\text{C min}^{-1}$ 从室温升温，以达到 300°C 的加热温度。保持炉在 300°C 下 1 小时，然后使其冷却至室温。沉积顶部触点，测试器件，结果记录于表 1 中。

[0111] 实施例 3 和 4

[0112] 通过将晶片放入插入管式炉 (Barnstead International, Thermolyne Model 79500, Dubuque, Iowa) 内的石英管中的玻璃管内，完成完整 TFT 器件（实施例 1 和 2）的形成气体处理。形成气体 (N_2 中的 5% H_2) 流入该管内。该管引出端与压力控制器 (J-KEM Scientific, Digital Vacuum Regulator Model 200, St. Louis, MO) 相连，所述压力控制器与真空泵相连。设置该压力控制器以保持压力在 500 托。将管式炉加热至 300°C 。达到该温度后，保持 2 小时。然后在流动的形成气体 (FG) 下，将该炉冷却至室温。随后移出器件。

[0113] 表 1: 在其上旋涂烧结的氧化锌纳米粒子的器件特性

[0114] 晶片 B

[0115]

实施例	空气焙烧温度 $^\circ\text{C}$	沉积后处理	亚阈斜率, V/十进位	占空比	迁移率, $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$	阈电压, V
1	300	无	2.8	3×10^4	4×10^{-5}	10
3	300	FG	1.4	9×10^5	1.5×10^{-3}	19
2	300	无	13	3	4×10^{-6}	-25
4	300	FG	5	8000	5×10^{-5}	10
1	500	无	11	100	0.08	-43
3	500	FG	150	3	0.026	-130
1	700	无	4.9	5000	0.4	-19
3	700	FG	17	73	1.10	-33

[0116] 实施例 5

[0117] 收集足够的辛胺涂覆的二异丙基锌衍生的 ZnO 纳米粒子点（来自制备实施例 A），

并分散在 MEK 中以形成 15mg ml^{-1} 的分散体。在 1000rpm 下将该分散体旋涂在清洁的晶片 A 上。然后在 100°C 在烤盘上烘干其 10 分钟。然后将该晶片分成四片, 并如实施例 1 中的晶片进行焙烧, 除利用 $10^\circ\text{C min}^{-1}$ 的加热速率外。结果在表 2 给出。

[0118] 实施例 6

[0119] 收集足够的辛胺涂覆的二苯基锌衍生的 ZnO 纳米粒子点 (来自制备实施例 B), 并分散在 MEK 中以形成 25mg ml^{-1} 的分散体。在 2000rpm 下将该分散体旋涂在清洁的晶片 A 上。将所述晶片置于炉中, 并以 $10^\circ\text{C min}^{-1}$ 从室温升温, 以达到 300°C 的加热温度。保持炉在 300°C 下 1 小时, 然后使其冷却至室温。沉积顶部接点, 测试器件, 结果记录于表 2 中。

[0120] 实施例 7 和 8

[0121] 利用与实施例 3 中使用的基本相同的方法, 使实施例 5 和 6 的器件经形成气体处理。

[0122] 表 2 : 在其上旋涂烧结的氧化锌纳米粒子的器件特性

[0123] 晶片 A

[0124]

实施例	空气焙烧温度 $^\circ\text{C}$	沉积后处理	亚阈斜率, V/十进位	占空比	迁移率, $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$	阈电压, V
5	300	无	6.4	600	8×10^{-7}	-3
7	300	FG	N/A	N/A	N/A	N/A
6	300	无	32	2.6	9×10^{-7}	-31
8	300	FG	6	4000	4×10^{-4}	-2
5	500	无	19	47	4×10^{-4}	0
7	500	FG	24	49	7×10^{-5}	3
5	700	无	39	6	2×10^{-4}	-30
7	700	FG	50	19	5×10^{-3}	-70
5	900	无	14	1000	2.5×10^{-3}	13
7	900	FG	22	200	0.025	1

[0125] 实施例 9 (实施例 10 和 11 的准备)

[0126] 收集足够的辛胺涂覆的二乙基锌衍生的 ZnO 纳米粒子点 (来自准备实施例 C), 并分散在 MEK 中以形成 25mg ml^{-1} 的分散体。在 2000rpm 下将该分散体旋涂在清洁的晶片 B 上。然后在 150°C 在烤盘上烘干其 3 分钟。然后将该晶片分成四片, 形成实施例 10 和实施例 11。

[0127] 实施例 10

[0128] 以 $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 加热样品和炉,在 300°C 烘焙该晶片 1 小时。加热之后,使晶片和炉冷却至室温。沉积源极和漏极,测试片。结果记录于表 3 中。

[0129] 实施例 11

[0130] 将该晶片置于利用臭氧发生格栅灯 (part 88-9102-02, BHK Incorporated, Claremont, CA) 的嵌入式 UV-臭氧清洁室的小三角架上。所述臭氧发生格栅灯发出 185nm 和 254nm 和更低强度、更长波长的光。利用 UV Power Puck Radiometer (UV Process Supply, Chicago, IL) 测量所述 254nm 发光的强度。调整所述三角架使得辐射计传感器比灯反射器壳的边缘低 10mm。测得所述 UV-C (250-260nm) 波段剂量为 6.4mW 每平方厘米。调整所述三角架使得所述晶片与固定灯的反射器壳的边缘距离为 10mm。使氧气以 4.2 标准公升 / 分钟的速度流入室内。使所述晶片置于 UV 光和其中产生的臭氧下 30 分钟。从 UV- O_3 室内取出晶片,然后沉积源极和漏极,并如上述测试所述片。结果记录于表 3。

[0131] 实施例 12 和 13

[0132] 如实施例 3 中那样,在形成气体中处理来自实施例 10 和 11 的晶片,除了将管式炉设定为 150°C 外。通过冷却,取出并测试所述晶片。结果记录于表 3。

[0133] 表 3:在其上旋涂烧结的氧化锌纳米粒子的器件特性

[0134] 晶片 B

[0135]

实施例	烧结方法	沉积后处理	亚阈斜率, V/十进位	占空比	迁移率, $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$	阈电压, V
10	300°C	无	4.5	126	0.00066	-7.6
11	UV-臭氧	无	1.7	900	0.007	-7
12	300°C	FG	3.0	3700	0.0006	-3
13	UV-臭氧	FG	3.4	1.3×10^4	0.0039	5

[0136] 实施例 14-18

[0137] 如上述清洁两片晶片 B。然后用 25mg ml^{-1} 的二甲基锌衍生的纳米粒子点的分散体 (来自准备实施例 C) 以 2000rpm 对其进行旋涂。然后在 150°C 在烤盘上加热所述晶片 3 分钟。随后进一步将所述晶片分割成 4 小片,用于用 UV 受激准分子激光器系统进行处理。所述受激准分子激光器由 Resonetics 制造,包括 OPTex Kr.F 受激准分子激光器 (由 Lambda Physik 生产)。所述激光器提供 248nm 的短强脉冲。调整体系的光学器件使得它可在 $1.1\text{cm} \times 1.5\text{cm}$ 的区域内产生 1.5mJ cm^{-2} 的脉冲。以 50 脉冲 / 秒的速率,用 50、100、1000、10,000、或 65,535 的脉冲处理各晶片。在用受激准分子激光器处理之后,沉积源极和漏极。初始测试表明样品没有表现出 n 沟道 TFT 性能。然后如在实施例 12 中那样,在 150°C 在形成气体中处理所述晶片 2 小时。结果在表 4 中给出。

[0138] 表 4:晶片 B 上的基于 UV 受激准分子激光器处理的 ZnO 纳米粒子的 TFT 的器件特性

[0139]

实施例	处理 (激光脉冲)	沉积后处理	亚阈斜率, V/十进位	占空比	迁移率, $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$	阈电压, V
14	50	FG	10.0	200	2.0×10^{-6}	6
15	100	FG	19	12	9×10^{-6}	-6
16	1000	FG	8	1000	6×10^{-6}	8.9
17	10,000	FG	7	700	1.8×10^{-4}	2.2
18	65,535	FG	6	61	0.00016	-5.5

[0140] 实施例 19 和 20

[0141] 用 Kugelrohr 二乙基锌衍生的 ZnO 纳米棒 (来自准备实施例 D) 的分散体, 在 500rpm 旋涂晶片 A 和晶片 B 片 6 秒, 然后在 2000rpm 旋涂 60 秒。然后在 150°C 在烤盘上烘焙该晶片 3 分钟。然后如实施例 11 那样, 在相同条件下, 在 UV-臭氧室内处理所述 ZnO 层。沉积源极和漏极, 并如上述测试所述器件。结果见表 5。

[0142] 对于晶片 B 上的样品, 通常利用 $V_d = 40\text{V}$ 和 $-10\text{V} < V_g < 40\text{V}$ 进行扫描产生反向 I-V 曲线, 其不会回到它们开始的相同断电流 (offcurrent) (通常它们在 I_d 中为 100x 或更高)。这表明在正向测得的器件参数将不是器件性能的准确表征。然而, 仅以 5V 的 V_d , 所述器件不能适当地表现。这产生了 $0.00048\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 的迁移率。

[0143] 实施例 21

[0144] 将实施例 19 中所用的晶片小片 (含有源极和漏极) 切碎, 并在环境大气中在用晶片盘盖 (Entegris H22-201-0615) 密封的晶片盘 (Entegris H22-20-0615, Chaska, Minnesota) 中老化 7 天。然后再次测试。结果在表 5 中给出。老化器件似乎具有改进的性能。

[0145] 实施例 22

[0146] 在 150°C 下, 将实施例 21 的老化晶片在空气中在烤盘上退火 30 分钟。结果在表 5 给出。

[0147] 实施例 23

[0148] 在其 150°C 的退火之后, 使实施例 22 的晶片老化一周。再次测试其。结果在表 5 中。

[0149] 实施例 24

[0150] 将实施例 21 中所用的晶片破碎成若干片, 使得它们在其上均具有源极和漏极接点。在 150°C, 将一片在空气中的烤盘上退火 30 分钟。再次测试其。结果在表 5 给出。

[0151] 实施例 25

[0152] 在 300°C 下, 将实施例 24 中所用的晶片在空气中在烤盘上退火 30 分钟。结果在表 5 给出。

[0153] 实施例 26 和 27

[0154] 将实施例 19 和实施例 20 中所用的晶片破碎成小片, 使得它们在 150°C 经形成气体

处理 2 小时,基本如实施例 12 所述。结果在表 5 给出。

[0155] 实施例 28 和 29

[0156] 在形成气体中处理后,在环境条件下,使实施例 26 和实施例 27 中所用的样品密封在实验台上带有盖子的晶片盘(参见实施例 21)中老化 118 天。然后再次测试它们。结果见表 5。

[0157] 表 5:基于 UV- 臭氧处理的 ZnO 纳米棒的 TFT 的器件特性

[0158] 晶片 A

[0159]

实施例	晶片	沉积后处理	亚阈斜率, V/ 十进位	占空比	迁移率, $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$	阈电压, V
19	A	无	3.98	487	0.000484	-2.64
20	B	无	2.5	500	0.0119	-3.0
21	A	环境条件下 老化 7 天	2.6	2×10^5	0.0034	17
22	A	环境条件下 老化 7 天, 150°C 下 30 分钟	1.9	5×10^5	0.017	12
23	A	环境条件下 老化 7 天, 150°C 下 30 分钟,和环 境条件下老 化 7 天	1.5	8×10^5	0.013	15
24	B	150°C 下 30 分钟	4.2	2900	0.010	5
25	B	150°C 下 30 分钟, 300°C 下 30 分钟	21	25	12×10^{-6}	3
26	A	FG	8.4	1100	0.031	4
27	B	FG	7	3000	0.030	6

28	A	FG 和环境 条件下老化 118 天	4.3	1.0×10^4	0.0147	9.8
29	B	FG 和环境 条件下老化 118 天	4.1	1.6×10^4	0.0148	10.9

[0160] 实施例 30

[0161] 利用 Spectra/Por 2 Dialysis Membrane (Spectrum Labs, Los Angeles, CA) 将商购可得的氧化锡溶胶 (Nyacol SN1 5ES, Nyacol NanoTechnologies, Inc., Ashland, MA) 相对于蒸馏水透析 1 周。在透析之后,用等重量的水稀释所述溶胶。然后通过 1 微米玻璃滤器膜 (Acrodisc4524, Pall Life Sciences) 过滤所述溶胶。

[0162] 如上述清洁晶片 B 的样品。在 2000rpm 下,将所述透析的氧化锡分散体旋涂在所述晶片上。然后基本与如上所述的相同方式 UV-03 处理所述样品 30 分钟。测试沉积的 Ca/Al 电极和器件。没有观察到晶体管性能。然后使所述晶片在 150°C 经形成气体处理 2 小时。

[0163] 表 6 :晶片 B 上基于 UV- 臭氧烧结的 SnO₂ 纳米粒子的 TFT 的器件特性

[0164] 晶片 B

[0165]

实施例	沉积后处理	亚阈斜率, V/ 十进位	占空比	迁移率, $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$	阈电压, V
30	FG	4	1×10^5	1.4×10^{-4}	8

[0166] 对于本领域普通技术人员而言,不偏离本发明的范围和精神,本发明的各种改变和变换形式将是显而易见的。应理解,本发明不应不当地受限于本文给出的说明性实施方式和实施例,这些实施例和实施方式仅为举例方式给出,本发明的范围仅受到本文随后所附的权利要求的限制。