(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 102217109 A
(43)申请公布日 2011.10.12

(21)申请号 200980145708.3
(22)申请日 2009.11.03
(30)优先权数据
61/114,784 2008.11.14 US
(85)PCT申请进入国家阶段日
2011.05.16
(86)PCT申请的申请数据
PCT/US2009/063099 2009.11.03
(87)PCT申请的公布数据
WO2010/056568 EN 2010.05.20
(71)申请人 3M创新有限公司
地址 美国明尼苏达州
(72)发明人 斯科特·M·施诺布利希
罗伯特·S·克拉夫
丹尼斯·E·沃格尔
迈克尔·E·格里芬
(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 张爽 樊卫民
(51)Int.Cl.
H01L 51/05(2006.01)

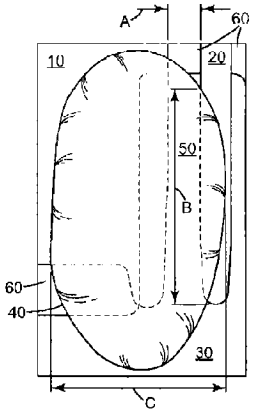
权利要求书 2 页 说明书 12 页 附图 4 页

(54)发明名称

在有机半导体器件内偏心沉积有机半导体

(57)摘要

本发明提供了一种制备诸如晶体管之类薄膜半导体器件的方法，所述方法包括以下步骤：a)提供具有第一导电区和第二导电区(10,20)的基材(60)，其中所述第一导电区和所述第二导电区限定了两者间的沟道(50)，并且其中所述沟道(50)不与大于75％的任一导电区(10,20)的周边；以及b)在所述沟道(50)附近或上面沉积包含有机半导体的溶液(40)的不连续等分试样，其中大部分所述溶液沉积在所述沟道(50)一侧且不在所述沟道(50)上。在本发明的一些实施例中，所述溶液完全沉积到所述沟道(50)的一侧，并且不在所述沟道(50)上，此外，所述溶液沉积到具有小于所述沟道长度的长度的带内。本发明另外提供了诸如晶体管之类的薄膜半导体器件。



CN 102217109 A

1. 一种制备薄膜半导体器件的方法，该方法包括以下步骤：

a) 提供具有第一导电区和第二导电区的基材，其中所述第一导电区和所述第二导电区限定了两者间的沟道，并且其中所述沟道不与大于 75％的任一导电区的周边交界；以及

b) 在所述沟道附近或上面沉积包含有机半导体的溶液的不连续等分试样，其中所述等分试样将有机半导体提供给单个薄膜半导体器件，其中大部分所述溶液沉积到所述沟道一侧且不在所述沟道上。

2. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述沟道不与 50％或更大的任一导电区的周边交界。

3. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述沟道和每个所述导电区之间的边界为基本线性且基本平行的。

4. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述薄膜半导体器件为晶体管，所述第一导电区为源极，所述第二导电区为漏极。

5. 根据权利要求 1 所述的方法，其中 70％以上的所述溶液沉积到所述沟道一侧且不在所述沟道上。

6. 根据权利要求 1 所述的方法，其中 90％以上的所述溶液沉积到所述沟道一侧且不在所述沟道上。

7. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述溶液全部沉积到所述沟道一侧且不在所述沟道上。

8. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述不连续等分试样以多个液滴的形式沉积。

9. 根据权利要求 8 所述的方法，其中所述液滴通过喷墨印刷沉积。

10. 根据权利要求 9 所述的方法，其中至少 70％的所述液滴沉积到所述沟道一侧且不在所述沟道上。

11. 根据权利要求 9 所述的方法，其中至少 90％的所述液滴沉积到所述沟道一侧且不在所述沟道上。

12. 根据权利要求 9 所述的方法，其中所述液滴全部沉积到所述沟道一侧且不在所述沟道上。

13. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述沟道具有沟道长度，并且其中包含有机半导体的溶液的所述不连续等分试样允许在沉积之后浸湿，于是具有不超过所述沟道长度 10 倍的长度。

14. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述沟道具有沟道长度，并且其中包含有机半导体的溶液的所述不连续等分试样沉积到具有小于所述沟道长度的长度的带内。

15. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述沟道具有沟道长度，其中包含有机半导体的溶液的所述不连续等分试样沉积到具有小于所述沟道长度的长度的带内，并且其中所述溶液全部沉积到所述沟道一侧且不在所述沟道上。

16. 一种薄膜半导体器件，其包括：

a) 基材，所述基材具有第一导电区和第二导电区，其中所述第一导电区和所述第二导电区限定了两者间的沟道，并且其中所述沟道不与大于 75％的任一导电区的周边交界；和

b) 不连续的半导体层，所述不连续的半导体层包括在所述沟道上和邻近所述沟道的有机半导体，其中所述不连续的半导体层充当单个薄膜半导体器件，其中大部分所述不连续

半导体层位于所述沟道一侧且不在所述沟道上。

17. 根据权利要求 16 所述的器件，其中所述沟道不与 50％或更大的任一导电区的周边交界。

18. 根据权利要求 16 所述的器件，其中所述沟道和每个所述导电区之间的边界为基本线性且基本平行的。

19. 根据权利要求 16 所述的器件，其中所述薄膜半导体器件为晶体管，所述第一导电区为源极，所述第二导电区为漏极。

20. 根据权利要求 19 所述的器件，其还包括栅极和介质层。

21. 根据权利要求 16 所述的方法，其中所述不连续半导体层的 55％以上位于所述沟道一侧且不在所述沟道上。

22. 根据权利要求 16 所述的方法，其中所述不连续半导体层的 60％以上位于所述沟道一侧且不在所述沟道上。

23. 根据权利要求 16 所述的方法，其中所述不连续半导体层的 70％以上位于所述沟道一侧且不在所述沟道上。

24. 根据权利要求 16 所述的方法，其中所述不连续半导体层的 80％以上位于所述沟道一侧且不在所述沟道上。

25. 根据权利要求 16 所述的器件，其中所述沟道具有沟道长度，并且其中所述不连续半导体层具有不超过所述沟道长度 10 倍的长度。

26. 一种制备薄膜半导体器件对的方法，该方法包括以下步骤：

a) 提供基材，所述基材具有

i) 第一导电区和第二导电区，其中所述第一导电区和所述第二导电区限定两者间的第一沟道；和

ii) 第三导电区和第四导电区，其中所述第三导电区和所述第四导电区限定两者间的第二沟道；以及

b) 将包含有机半导体的溶液的不连续等分试样沉积到邻近所述第一沟道和所述第二沟道的位置或所述第一沟道和所述第二沟道上，其中所述等分试样将有机半导体提供给刚好两个单一薄膜半导体器件，其中大部分所述溶液沉积到所述第一沟道一侧且不在所述第一沟道上，并且其中大部分所述溶液沉积到所述第二沟道一侧且不在所述第二沟道上。

27. 一种薄膜半导体器件对，包括：

a) 基材，所述基材具有

i) 第一导电区和第二导电区，其中所述第一导电区和所述第二导电区限定两者间的第一沟道；和

ii) 第三导电区和第四导电区，其中所述第三导电区和所述第四导电区限定两者间的第二沟道；以及

b) 不连续半导体层，所述不连续半导体层包括在所述第一沟道和所述第二沟道上及附近的有机半导体，其中所述不连续半导体层刚好充当两个单一薄膜半导体器件，其中大部分所述不连续半导体层位于所述第一沟道一侧且不在所述第一沟道上，并且其中大部分所述不连续半导体层位于所述第二沟道一侧且不在所述第二沟道上。

在有机半导体器件内偏心沉积有机半导体

技术领域

[0001] 本发明涉及通过喷墨印刷或类似流体沉积方法制造有机半导体器件并涉及如此制备的器件。

背景技术

[0002] 近年来，越来越多的研究工作旨在使用有机材料而不是诸如硅和砷化镓之类传统的无机材料作为半导体。除了其他有益效果以外，使用有机材料可以降低电子器件的制造成本，可以实现大面积应用，并且可以将柔性基材用作显示背板、集成电路电子标签和传感器中的电子线路的支承材料。

[0003] 已经考虑了各种有机半导体材料，最常见的是以并苯为示例的稠合的芳环化合物。这些有机半导体材料中的至少一些具有相当于或优于非晶硅基器件的性能特征，例如载流子迁移率、开 / 关电流比以及亚阈值电压。由于这些材料不易溶解于大多数溶剂而常常采用气相沉积。当有机半导体已从溶液（例如包含有机溶剂的溶液）中沉积时，难以达到良好或最佳的性能特征。

[0004] US 6,690,029B1 据称公开了某些取代的并五苯以及由它们制成的电子器件。

[0005] WO 2005/055248A2 据称公开了顶栅薄膜晶体管中的某些取代的并五苯和聚合物。

[0006] 提交于 2005 年 12 月 28 日的美国专利申请 No.11/275366 总体上公开了一种全喷墨印刷的薄膜晶体管及其制备和使用方法，该专利的公开内容以引用方式并入本文中。以下参考文献可能与有机半导体的喷墨印刷有关 :Lim et al,“Self-Organization of Ink-jet-Printed Triisopropylsilylethynyl Pentacene via Evaporation-Induced Flows in a Drying Droplet,”Adv.Funct.Mater.,2008,18,pp.229-234(Lim等人,“通过在干燥液滴内蒸发引发的流动对喷墨印刷的三异丙基甲硅烷基乙炔基并五苯进行自组织”,《先进功能材料》,2008 年,第 18 卷第 229-234 页）。

[0007] 一些研究人员报告称，使用了具有有机半导体材料的不寻常的器件几何形状，例如同心环或克比诺圆盘 (Corbino) 几何形状。以下参考文献可能与这样的技术有关 : Klauk et al.,“Pentacene Organic Thin-Film Transistors for Circuit and Display Applications,”IEEE Transactions on Electron Devices, Vol.46, No.6, June 1999, pp.1258-1263(Klauk等人,“用于电路和显示应用的并五苯有机薄膜晶体管”,《IEEE 电子器件汇刊》,1999 年 6 月，第 46 卷第 6 期第 1258-1263 页）;Meijer et al.,“Dopant density determination in disordered organic field-effect transistors,”J.App.Physics, Vol.93,No.8,15 April 2003,pp.4831-4835(Meijer 等人,“无序有机场效应晶体管内的掺杂物密度测定”,《应用物理学期刊》,2003 年 4 月 15 日，第 93 卷第 8 期第 4831-4835 页）。

[0008] 提交于 2005 年 12 月 28 日的美国专利申请 No.11/275367 总体上公开了具有底栅几何形状的薄膜晶体管及其制备和使用方法，该专利的公开内容以引用方式并入本文中。

[0009] 提交于 2008 年 5 月 30 日的美国临时专利申请 No.61/057715 总体上公开了甲硅烷基乙炔基并五苯、包含甲硅烷基乙炔基并五苯的组合物以及制备甲硅烷基乙炔基并五苯

和其例如作为有机半导体使用的方法，该专利的公开内容以引用方式并入本文中。

[0010] 提交于 2008 年 6 月 11 日的美国临时专利申请 No. 61/060595 总体上公开了混合溶剂体系在沉积有机半导体时的用途，该专利的公开内容以引用方式并入本文中。

[0011] 提交于 2008 年 6 月 27 日的美国临时专利申请 No. 61/076186 总体上公开了有机半导体层的生长方法、有机半导体器件的制造方法以及由此形成的层和器件，该专利的公开内容以引用方式并入本文中。

发明内容

[0012] 本发明提供了一种制备薄膜半导体器件的方法，该方法包括以下步骤 :a) 提供具有第一和第二导电区的基材，其中第一和第二导电区限定了两者间的沟道，并且其中该沟道不与大于 75％的任一导电区的周边交界，或者在一些实施例中不超过 50％；以及 b) 在沟道附近或上面沉积包含有机半导体的溶液的不连续等分试样，其中等分试样将有机半导体提供给单个薄膜半导体器件，其中大部分溶液沉积到沟道一侧且不在沟道上。在一些实施例中，沟道与每个导电区之间的边界为基本线性且基本平行的。在一些实施例中，薄膜半导体器件为晶体管，第一导电区为源极，第二导电区为漏极。在一些实施例中，60％以上的溶液沉积到沟道一侧且不在沟道上，在一些实施例中为 70％以上，在一些实施例中为 80％以上，在一些实施例中为 90％以上，在一些实施例中为 100％。在一些实施例中，不连续等分试样通常通过喷墨印刷以多个液滴的形式沉积。在一些这类实施例中，至少 60％的液滴沉积到沟道一侧且不在沟道上，在其他实施例中为至少 70％，在其他实施例中为至少 80％，在其他实施例中为至少 90％，在其他实施例中为 100％。在一些实施例中，包含有机半导体的溶液的不连续等分试样允许在沉积之后润湿，于是具有不超过沟道长度 10 倍的长度。在一些实施例中，包含有机半导体的溶液的不连续等分试样沉积在长度小于沟道长度的带内。

[0013] 在本发明的一些实施例中，包含有机半导体的溶液的不连续等分试样完全沉积到沟道一侧且不在沟道上，而且溶液沉积在长度小于沟道长度的带内。该方法不但可行，而且提供了改善的结果。

[0014] 本发明另外提供了一种薄膜半导体器件，其包括 :a) 基材，该基材具有第一和第二导电区，其中第一和第二导电区限定了两者间的沟道，并且其中该沟道不与大于 75％的任一导电区的周边交界，或者在一些实施例中不超过 50％ ；以及 b) 不连续的半导体层，该半导体层包括在沟道上和邻近沟道的有机半导体，其中不连续的半导体层充当单个薄膜半导体器件，其中大部分不连续半导体层位于沟道一侧且不在沟道上。在一些实施例中，沟道与每个导电区之间的边界为基本线性且基本平行的。在一些实施例中，薄膜半导体器件为晶体管，第一导电区为源极，第二导电区为漏极。在一些实施例中，该器件另外包括栅极和介质层。在一些实施例中，55％以上的不连续半导体层位于沟道一侧且不在沟道上，在其他实施例中为 60％以上，在其他实施例中为 65％以上，在其他实施例中为 70％以上，在其他实施例中为 75％以上，在其他实施例中为 80％以上。在一些实施例中，不连续半导体层具有不超过沟道长度 10 倍的长度。

[0015] 本发明另外提供了一种制备薄膜半导体器件对的方法，该方法包括以下步骤 :a) 提供基材，该基材具有 :i) 第一和第二导电区，其中第一和第二导电区限定两者间的第一

沟道；以及 ii) 第三和第四导电区，其中第三和第四导电区限定两者间的第二沟道；以及 b) 将包含有机半导体的溶液的不连续等分试样沉积到邻近第一和第二沟道的位置或第一和第二沟道上，其中等分试样将有机半导体刚好设置在两个单一薄膜半导体器件上，其中大部分溶液沉积到第一沟道一侧且不在第一沟道上，并且其中大部分溶液沉积到第二沟道一侧且不在第二沟道上。

[0016] 本发明另外提供了一种薄膜半导体器件对，其包括：a) 基材，该基材具有：i) 第一和第二导电区，其中第一和第二导电区限定两者间的第一沟道；以及 ii) 第三和第四导电区，其中第三和第四导电区限定两者间的第二沟道；以及 b) 不连续半导体层，该不连续半导体层包括在第一和第二沟道上及附近的有机半导体，其中不连续半导体层刚好充当两个单一薄膜半导体器件，其中大部分不连续半导体层位于第一沟道一侧且不在第一沟道上，并且其中大部分不连续半导体层位于第二沟道一侧且不在第二沟道上。

附图说明

[0017] 图 1 为根据本发明的喷墨印刷薄膜晶体管的显微照片，实例 1 中将进一步描述。

[0018] 图 2 为基于图 1 的显微照片的根据本发明的喷墨印刷薄膜晶体管的示意图。

[0019] 图 3 为对比性喷墨印刷薄膜晶体管的显微照片，比较例 2C 中将进一步描述。

[0020] 图 4 为全喷墨印刷背板的显微照片，实例 1 中将进一步描述。

[0021] 图 5 为设计用于喷墨印刷有机半导体溶液的不连续等分试样的像素矩阵的示意图，实例 1 和比较例 2C 中将进一步描述。

[0022] 图 6 为示出实例 1 和比较例 2C 中的晶体管的迁移率值的曲线图。

[0023] 图 7 为示出实例 1 和比较例 2C 中的晶体管的亚阈值电压值的曲线图。

[0024] 图 8 为示出实例 1 和比较例 2C 中的晶体管的开 / 关电流值的曲线图。

具体实施方式

[0025] 本发明提供了一种制备薄膜半导体器件的方法，该方法包括以下步骤：a) 提供具有第一和第二导电区的基材，其中第一和第二导电区限定了两者间的沟道，并且其中该沟道不与大于 75％的任一导电区的周边交界；以及 b) 在沟道附近或上面沉积包含有机半导体的溶液的不连续等分试样，其中等分试样将有机半导体提供给单个薄膜半导体器件，其中大部分溶液沉积到沟道一侧且不在沟道上。本发明另外提供了一种薄膜半导体器件，其包括：a) 基材，该基材具有第一和第二导电区，其中第一和第二导电区限定了两者间的沟道，并且其中该沟道不与大于 75％的任一导电区的周边交界；以及 b) 不连续的半导体层，该半导体层包括在沟道上和邻近沟道的有机半导体，其中不连续的半导体层充当单个薄膜半导体器件，其中大部分不连续半导体层位于沟道一侧且不在沟道上。

[0026] 该薄膜器件可以为任何合适的半导体器件，包括二极管、诸如晶体管的三极管、或其他多端子器件。最典型地，该器件为晶体管。当该器件为晶体管时，第一导电区通常为源极，第二导电区通常为漏极。该晶体管通常包括栅极。该晶体管通常包括夹在栅极和半导体层之间的介质层。

[0027] 该薄膜器件可具有任何合适的几何形状，包括提交于 2005 年 12 月 28 日的美国专利申请 No. 11/275367 中公开的顶触点 / 底栅、底触点 / 底栅、顶触点 / 顶栅或底触点 / 顶

栅几何形状，该专利的公开内容以引用方式并入本文中。在一些实施例中，该薄膜器件具有顶触点 / 底栅几何形状。在一些实施例中，该薄膜器件具有底触点 / 底栅几何形状。在一些实施例中，该薄膜器件具有顶触点 / 顶栅几何形状。在一些实施例中，该薄膜器件具有底触点 / 顶栅几何形状。

[0028] 参照图 2，在一些实施例中，根据本发明的器件包括以两个导电区 10 和 20 为界的沟道 50，该沟道具有长度 A 和宽度 B。请注意本领域的下列标准术语，术语“长度”表示导电区之间的距离，即使该值为沟道的较小维度，即小于“宽度”。当该器件为晶体管时，这些导电区 10 和 20 通常为源极和漏极。在图 2 所示实施例中，该器件被构造在具有底触点 / 底栅几何形状的基材 60 上。在该几何形状中，将图案化为形成栅极 30 的导电层施加到基材 60 上，然后施加介质层（该介质层在图 1 中透明，因而在图 2 中不可见）、图案化为形成源极 10 和漏极 20 的第二导电层，最后施加不连续的半导体层 40。

[0029] 参照图 2，沟道长度 A 为穿过沟道 50 从一导电区 10 到达另一导电区 20 的距离。通常，沟道长度基本上恒定。在一些实施例中，基本上恒定的沟道长度在设计上恒定，并且只会因材料变化和外部条件而变化。在一些实施例中，基本上恒定的沟道长度的恒定范围为 +/-25％，在其他实施例中为 +/-20％，在其他实施例中为 +/-15％，在其他实施例中为 +/-10％，在其他实施例中为 +/-5％，在其他实施例中为 +/-2.5％，在其他实施例中为 +/-1％。

[0030] 参照图 2，不连续半导体层 40 具有长度 C，该值为沟道长度 A 的约 5 倍。请注意，术语“长度”表示不连续半导体层 40 与沟道长度平行的维度，即使该维度为不连续半导体层 40 的较小维度，即小于“宽度”。在一些实施例中，不连续半导体层 40 的长度 C 在沟道长度 A 的 2 倍和 50 倍之间。在一些实施例中，不连续半导体层 40 的长度 C 在沟道长度 A 的 3 倍和 20 倍之间。在一些实施例中，不连续半导体层 40 的长度 C 在沟道长度 A 的 4 倍和 10 倍之间。

[0031] 在一些实施例中，沟道宽度取为在该范围内沟道具有基本上恒定的沟道长度的宽度。在一些实施例中，沟道宽度取为在该范围内沟道与栅极重叠的宽度。在一些实施例中，沟道宽度取为在该范围内沟道被半导体材料跨越的宽度。在一些实施例中，沟道宽度取为在该范围内沟道符合上述条件的一些组合的宽度。在包括图 2 中所示实施例的一些实施例中，沟道宽度 B 取为在该范围内沟道 50 符合所有三个条件的宽度 ：与栅极 30 重叠 ；具有基本上恒定的沟道长度 A ；被半导体材料跨越。在图 2 中所示实施例中，沟道宽度 B 终止于其上端处，在此处沟道 50 不被半导体材料跨越 ；沟道宽度 B 终止于其下端处，在此处沟道 50 不具有基本上恒定的沟道长度 A。

[0032] 在一些实施例中，沟道 50 与导电区 10 和 20 中每一个之间的边界为基本线性和 / 或基本平行的。

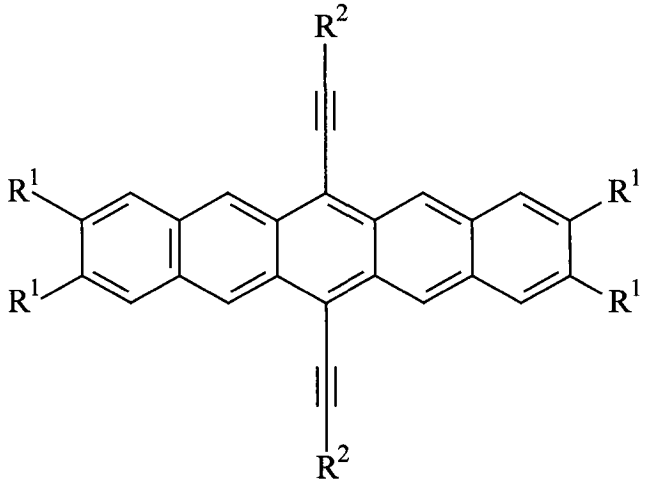
[0033] 出于本发明的目的，导电区有别于可以电连接到导电区的通孔或导电迹线。在一些实施例中，导电区可以限定为仅包括源极或漏极与栅极重叠的那些部分。沟道不与大于 75％的任一导电区的周边交界。根据本发明的器件的沟道不形成同心环几何形状或克比诺圆盘几何形状。在一些实施例中，沟道不与大于 60％或更大任一导电区的周边交界。在一些实施例中，沟道不与 50％或更大的任一导电区的周边交界。在一些实施例中，沟道不与大于 40％或更大任一导电区的周边交界。

[0034] 参照图 2，在一些实施例中，根据本发明的器件包括具有有机半导体的不连续半导体层 40。不连续半导体层 40 位于沟道 50 附近或上面，其中不连续半导体层 40 的大部分位于沟道 50 一侧且不在沟道 50 上。如本文所用，“…一侧”是指沟道的单侧，并且不直接位于沟道上方。在图 2 中所示实施例中，可以看到，椭圆形不连续半导体层 40 的长轴中线位于导电区 10 上方，而不在沟道 50 上方，因而可以得出这样的结论：不连续半导体层 40 的大部分位于沟道 50 一侧且不在沟道 50 上；也就是说，不连续半导体层 40 的侧面区域的大部分位于一侧，其中侧面区域为投影到与基材平行的平面的区域。在一些实施例中，55％以上的不连续半导体层位于沟道一侧且不在沟道上，在其他实施例中为 60％以上，在其他实施例中为 65％以上，在其他实施例中为 70％以上，在其他实施例中为 75％以上，在其他实施例中为 80％以上，在其他实施例中为 85％以上，在其他实施例中为 90％以上。应当注意，为了进行此测定，沟道被视为宽度上无界。

[0035] 在一个替代实施例，不连续半导体层充当两个背对背薄膜半导体器件中的每一个。在该实施例中，不连续半导体层位于两个背对背薄膜半导体器件的沟道之间。对于两沟道中的每一个，不连续半导体层的大部分位于沟道一侧且不在沟道上。在一些实施例中，55％以上的不连续半导体层位于每个沟道一侧且不在沟道上，在其他实施例中为 60％以上，在其他实施例中为 65％以上，在其他实施例中为 70％以上，在其他实施例中为 75％以上，在其他实施例中为 80％以上，在其他实施例中为 85％以上，在其他实施例中为 90％以上。在这些实施例中，可以随后将不连续半导体层分隔成两部分，每部分充当一个器件。分隔可以通过任何合适的方式（包括用刀、激光器等切割或刻痕）或化学方式进行，以移除不连续半导体层的中央部分或使其不导电。

[0036] 不连续半导体层包括有机半导体材料。可以采用任何合适的有机半导体材料，包括以下专利中描述的那些：美国专利 No. 6,690,029、提交于 2005 年 12 月 28 日的美国专利申请 No. 11/275366、提交于 2005 年 12 月 28 日的美国专利申请 No. 11/275367、提交于 2008 年 5 月 30 日的美国临时专利申请 No. 61/057715、提交于 2008 年 6 月 11 日的美国临时专利申请 No. 61/060595，这些专利的公开内容均以引用方式并入本文中。半导电材料可以为符合化学式 I 的官能化并五苯化合物：

[0037]

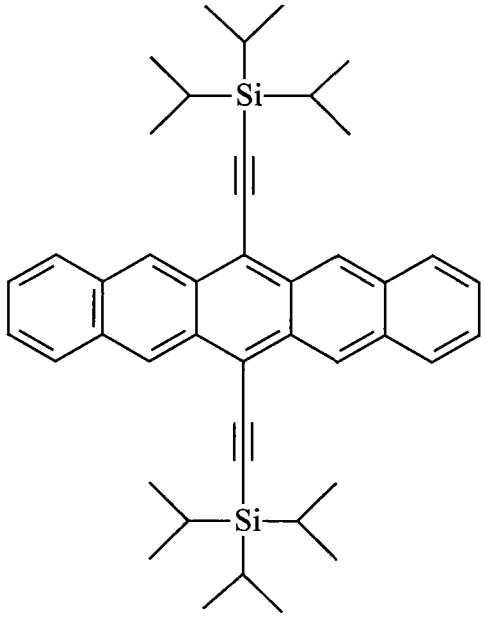


[I]

[0038] 其中每个 R^1 独立地选自 H 和 CH_3，并且每个 R^2 独立地选自支链或非支链的、直链或环状的 C2-C18 烷烃，支链或非支链的 C1-C18 烷基醇，支链或非支链的、直链或环状

的 C2-C18 烯烃，C4-C8 芳基或杂芳基，C5-C32 烷基芳基或烷基杂芳基，二茂铁基或 SiR^3_3，其中每个 R^3 独立地选自氢，支链或非支链的 C1-C10 烷烃，支链或非支链的、直链或环状的 C1-C10 烷基醇或支链或非支链的 C2-C10 烯烃。典型地，每个 R^1 为 H。典型地，每个 R^2 为 SiR^3_3。更典型地，每个 R^2 为 SiR^3_3，并且每个 R^3 独立地选自支链或非支链的、直链或环状的 C1-C10 烷烃或烯烃。最典型地，化合物为化学式 II 所示的 6,13- 二（三异丙基甲硅烷基乙炔基）并五苯（TIPS- 并五苯）：

[0039]



[II]

[0040] 在一些实施例中，每个 R^2 独立地选自 $-SiR^4_xR^5_yR^6_z$，其中：

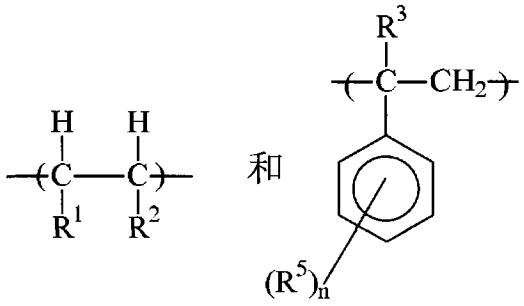
[0041] 每个 R^4 独立地包含 (i) 支链或非支链的、取代的或未取代的 C1-C8 烷基，(ii) 取代的或未取代的环烷基，或 (iii) 取代的或未取代的环烷基亚烷基；每个 R^5 独立地包含 (i) 支链或非支链的、取代的或未取代的 C2-C8 烯基，(ii) 取代的或未取代的环烷基，或 (iii) 取代的或未取代的环烷基亚烷基；每个 R6 包含 (i) 氢，(ii) 支链或非支链的、取代的或未取代的 C2-C8 炔基，(iii) 取代的或未取代的环烷基，(iv) 取代的或未取代的环烷基亚烷基，(v) 取代的芳基，(vi) 取代的或未取代的芳基亚烷基，(vii) 乙酰基，或 (viii) 在环内包含 O、N、S 和 Se 中的至少一个的取代的或未取代的杂环；$x = 1$ 或 2；$y = 1$ 或 2；$z = 0$ 或 1；$(x+y+z) = 3$。

[0042] 不连续半导体层通常包含总计 0.1-99 重量%的用化学式 I 或化学式 II 表示的化合物。

[0043] 在一些实施例中，不连续半导体层可包括额外的材料，例如合适的聚合物。在一些实施例中，聚合物添加剂具有在 1kHz 下大于 1.0、更典型地大于 3.3、更典型地大于 3.5 以及更典型地大于 4.0 的介电常数。该聚合物具有典型地至少 1,000 以及更典型地至少 5,000 的分子量。典型的聚合物包括聚 (4- 氰甲基苯乙烯）和聚 (4- 乙烯基苯酚）。在一些实施例中，也可以使用氰基普鲁兰 (cyanopullulans)。

[0044] 典型的聚合物也包括美国专利公布 No. 2004/0222412A1 中描述的那些，该专利以引用方式并入本文中。其中所述的聚合物包括基本上非氟化并具有符合以下化学式的重复单元的有机聚合物：

[0045]



[0046] 其中：

[0047] 每个 R^1 独立地为 H、Cl、Br、I 和芳基或包括可交联基团的有机基团；

[0048] 每个 R^2 独立地为 H、芳基或 R^4；

[0049] 每个 R^3 独立地为 H 或甲基；

[0050] 每个 R^5 独立地为烷基、卤素或 R^4；

[0051] 每个 R^4 独立地为具有至少一个 CN 基团并且每个 CN 基团具有约 30 至约 200 的分子量的有机基团；并且

[0052] n ＝ 0 至 3；

[0053] 前提条件是聚合物中的至少一个重复单元包括 R^4。

[0054] 可以使用的其他聚合物还可包括聚苯乙烯、聚（α－甲基苯乙烯）、聚（α－乙烯基萘）、聚（乙烯基甲苯）、聚乙烯、顺式聚丁二烯、聚丙烯、聚异戊二烯、聚（4-甲基-1-戊烯）、聚（4-甲基苯乙烯）、聚（氯三氟乙烯）、聚（2-甲基-1,3-丁二烯）、聚（对二甲苯）、聚（α－α－α′ －α′ 四氟－对二甲苯）、聚[1,1-(2-甲基丙烷）双（4-苯基）碳酸酯]、聚（甲基丙烯酸环己酯）、聚（氯苯乙烯）、聚（2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚）、聚异丁烯、聚乙烯基环己烷、聚（乙烯醇肉桂酸酯）、聚（4-乙烯基联苯）、聚（1,2-丁二烯）、聚亚苯基、聚（甲基丙烯酸甲酯）和聚乙烯基苯酚。

[0055] 也可以使用上述材料的共聚物。例如，苯乙烯和 α－甲基苯乙烯的聚合物；例如，包括苯乙烯、α－甲基苯乙烯和丁二烯的共聚物。无规共聚物或嵌段共聚物都可以使用。示例性共聚物包括但不限于聚（乙烯／四氟乙烯）；聚（乙烯／氯三氟乙烯）；氟化的乙烯／丙烯共聚物；苯乙烯与 α－甲基苯乙烯的共聚物；乙烯／丙烯酸乙酯共聚物；聚（苯乙烯/10％丁二烯）；聚（苯乙烯/15％丁二烯）；聚（苯乙烯/2,4-二甲基苯乙烯）；环烯烃共聚物，例如可以商品名 TOPAS（所有等级）从 Dow Chemical 商购获得的那些；支链的或非支链的聚苯乙烯－聚丁二烯嵌段共聚物；聚苯乙烯－聚（乙烯-ran-丁烯）-聚苯乙烯三嵌段共聚物；聚苯乙烯－聚丁二烯－聚苯乙烯三嵌段共聚物；聚苯乙烯-（乙烯－丙烯）-两嵌段共聚物（如 KRATON-G1701E，Kraton Polymers U.S.LLC(Houston，TX)）；乙烯丙烯共聚物；和聚苯乙烯甲基丙烯酸甲酯。

[0056] 不连续半导体层可包含含量为 0-99.9 重量％、更典型地 10-90 重量％、更典型地 20-50 重量％的聚合物。

[0057] 在本发明的方法中，包含有机半导体的溶液的不连续等分试样被沉积到沟道附近或上面。在一个典型实施例中，每个此类等分试样都将有机半导体设置到单个薄膜半导体器件上。

[0058] 如上所述，可以使用任何合适的有机半导体。

[0059] 在一些实施例中，溶液可以附加包括如上所述的聚合物。在一些实施例中，可以使用半导体晶体生长溶液，如提交于 2008 年 6 月 27 日的美国临时专利申请 No. 61/076186 中所公开的，该专利的公开内容以引用方式并入本文中。

[0060] 可以使用任何合适的溶剂，其可以包括酮、芳香烃等，并且可以包括它们的混合物。所述溶剂通常是有机溶剂。所述溶剂通常是非质子溶剂。合适的溶剂可以包括但不限于甲苯、乙苯、丁苯、氯苯、二氯苯、苯甲醚、四氢化萘、环己酮、以及它们的混合物。在一些单一溶剂实施例中，该溶液包括至少 95 重量％的单一溶剂。

[0061] 可以使用混合溶剂体系，如提交于 2008 年 6 月 11 日的美国临时专利申请 No. 61/060595 中所公开的，该专利的公开内容以引用方式并入本文中。

[0062] 任何合适量的有机半导体可以按照本发明的方法沉积或存在于本发明的器件中。较高的含量可以在最终器件中产生更厚和 / 或结晶度更高的半导体层。在一些实施例中，包含有机半导体的溶液的不连续等分试样的体积在 15pL 和 40nL 之间。在一些实施例中，包含有机半导体的溶液的不连续等分试样的体积为至少 15pL，更典型地为至少 25pL，更典型地为至少 50pL，更典型地为至少 250pL，在一些实施例中为 500pL 或以上。在一些实施例中，包含有机半导体的溶液的不连续等分试样的体积不超过 40nL，更典型地不超过 10nL，更典型地不超过 4nL，更典型地不超过 1nL。

[0063] 在本发明的方法中，包含有机半导体的溶液的不连续等分试样可通过任何合适的方法沉积。在一些实施例中，不连续等分试样以单个滴或小滴沉积。这些实施例可包括喷墨印刷、微量移液、柔性版印刷等。在一些实施例中，不连续等分试样以多个液滴的形式沉积。这些实施例也可包括喷墨印刷、微量移液、柔性版印刷等。

[0064] 众所周知，喷墨印刷用于例如图形（包括多彩图形）的印刷。喷墨印刷使细小墨滴能够精确定位。任何合适的喷墨印刷系统可用于实施本发明，包括热力喷墨、压电喷墨和连续喷墨系统。最典型地，使用压电喷墨系统。可用于喷墨印刷的油墨所含颗粒粒度典型地不大于 500nm，更典型地不大于 200nm。

[0065] 在本发明的方法中，包含有机半导体的溶液的不连续等分试样沉积在沟道附近或上面，并且大部分溶液沉积到沟道一侧且不在沟道上。如本文所用，“…一侧”是指沟道以外的单侧。如本文所用，沉积位置是指初始沉积位置，尽管随后会流动或润湿。在根据本发明的方法的一些实施例中，55％以上的溶液沉积到沟道一侧且不在沟道上，在其他实施例中为 60％以上，在其他实施例中为 65％以上，在其他实施例中为 70％以上，在其他实施例中为 75％以上，在其他实施例中为 80％以上，在其他实施例中为 85％以上，在其他实施例中为 90％以上，在其他实施例中为 95％以上。在一些实施例中，所有溶液都沉积到沟道一侧且不在沟道上。在不连续等分试样以多个液滴的形式沉积的实施例（可包括喷墨印刷）中，50％以上的液滴沉积到沟道一侧且不在沟道上，在其他实施例中为 55％以上，在其他实施例中为 60％以上，在其他实施例中为 65％以上，在其他实施例中为 70％以上，在其他实施例中为 75％以上，在其他实施例中为 80％以上，在其他实施例中为 85％以上，在其他实施例中为 90％以上，在其他实施例中为 95％以上。在一些实施例中，所有液滴都沉积到沟道一侧且不在沟道上。

[0066] 在根据本发明的方法的一些实施例中，包含有机半导体的溶液的不连续等分试样在沉积和润湿到表面上之后具有为沟道长度的约 5 倍的长度。在一些实施例中，该长度在

沟道长度的 2 倍和 50 倍之间。在一些实施例中，该长度在沟道长度的 3 倍和 20 倍之间。在一些实施例中，该长度在沟道长度的 4 倍和 10 倍之间。

[0067] 在根据本发明的方法的一些实施例中，诸如栅极、介质、源极 / 漏极和半导体层之类的喷墨印刷层从图像印刷，该图像通常由直线像素矩阵构成，这些矩阵决定了喷墨沉积溶液的沉积位置。在根据本发明的方法的一些实施例中，包含有机半导体的溶液的沉积位置的图像具有在沟道长度的 0.05 倍和 5 倍之间的长度。请再次注意，术语“长度”是指与沟道长度平行的维度，即使当沉积位置的图像的长度为较小维度，即小于“宽度”。在根据本发明的方法的一些实施例中，包含有机半导体的溶液的沉积位置的图像具有小于沟道长度的长度。在根据本发明的方法的一些实施例中，包含有机半导体的溶液的沉积位置的图像具有小于沟道长度的一半的长度。在根据本发明的方法的一些实施例中，包含有机半导体的溶液的沉积位置的图像具有在沟道长度的 0.1 倍和 0.9 倍之间的长度。在根据本发明的方法的一些实施例中，包含有机半导体的溶液的沉积位置具有在沟道长度的 0.05 倍和 5 倍之间的长度。在根据本发明的方法的一些实施例中，包含有机半导体的溶液的沉积位置具有小于沟道长度的长度。在根据本发明的方法的一些实施例中，包含有机半导体的溶液的沉积位置具有小于沟道长度的一半的长度。在根据本发明的方法的一些实施例中，包含有机半导体的溶液的沉积位置具有在沟道长度的 0.1 倍和 0.9 倍之间的长度。

[0068] 从前述可知，在根据本发明的方法的一些实施例中，包含有机半导体的溶液完全沉积在沟道外面，并且沉积在长度小于沟道长度的带内。

[0069] 下面的实例进一步说明本发明的目的和优点，但这些实例中列举的具体材料及其量以及其他条件和细节不应被解释为是对本发明的不当限制。

[0070] 实例

[0071] 除非另外说明，否则所有的试剂均得自或可得自 Aldrich Chemical Co.(Milwaukee,WI)，或者可通过已知的方法合成。

[0072] 实例 1 和 2C

[0073] 通过用下述方法将每一层（栅极、介质、源极 / 漏极和半导体）喷墨印刷到柔性聚合物基材上，制备包含两背板的片材。每个背板包含间距 3.0mm 的 8 行 15 列晶体管（共 120 个晶体管）。图 4 为其中一个喷墨印刷背板的数码照片。

[0074] 两背板中第一个（实例 1）代表本发明，第二个（比较例 2C）代表对比物。

[0075] 每个喷墨印刷层（栅极、介质、源极 / 漏极和半导体）都从用 Adobe®Photoshop®(Adobe Systems(San Jose,CA)) 创建的图像印刷。每个图像都作为直线像素矩阵创建，以与 702dpi(276 像素 /cm) 印刷系统一起使用。因此，每个像素都具有 36.2 微米的初始宽度。

[0076] 源极 / 漏极层图像包括沟道长度 6 像素或 217 微米的晶体管沟道。印刷时，源极 / 漏极层材料横向润湿，将印刷的背板内的沟道长度减小至约 128 微米。实例 1 和 2C 的平均测量沟道长度分别为 120 微米和 136 微米。实例 1 和 2C 的平均测量沟道宽度分别为 780 微米和 910 微米。

[0077] 半导体层图像设计成沉积有机半导体溶液的不连续等分试样，每个试样都将有机半导体设置到单个晶体管上。图 5 示意性地表示用于每个等分试样的半导体图像，该图像宽 25 像素、长 2 像素，并包括代表沉积在背板上的 18 滴有机半导体溶液的 18 个印刷像素。每一滴具有 30pL 的体积，总体积为 540pL。印刷时，该液滴矩阵横向润湿以形成单个大致椭

圆形的连续沉积物，其具有约 1200 微米的宽度和约 650 微米的长度。在图 1 和 3 中可以看到半透明椭圆形的这些沉积物，在以图 1 为基础的图 2 中用附图标记 40 表示。

[0078] 在比较例 2C 的背板中，半导体图像的宽度在沟道的宽度上保持居中。图 3 为比较例 2C 的背板内的一个晶体管的显微照片。

[0079] 在实例 1 的背板中，半导体图像的宽度偏离沟道中心 5 像素或约 180 微米。偏移是由半导体图像本身的设计所导致，而不是在印刷过程中产生。由此可见，半导体溶液都没有通过喷墨印刷直接沉积到沟道内。相反，液滴的印刷矩阵横向润湿以形成在整个沟道上延伸的单个连续沉积物。图 1 为实例 1 的背板内的一个晶体管的显微照片。

[0080] 通过观察图 1 和 3 发现，每个沉积物的边缘表现出较强的晶体形态，而中心则为无定形。因此，实例 1 中偏移的半导体沉积物看上去将相当大一部分晶体材料设置在沟道上方。通过观察图 1 和 3 发现，产生半导体材料的椭圆形沉积物的矩形半导体层图像沿其长边比短边表现出更大的晶体结构平行度。因此，如实例 1 中那样产生长边并将长边定位于沟道上方似乎在沟道上方横跨沟道方向上设置更平行的晶体材料。如下列方法描述中的定量测试结果所述，相比比较例 2C 的晶体管，实例 1 中的晶体管表现出显著改善的迁移率。

[0081] 方法

[0082] 将一块 4 密耳厚的 8″ ×8″ 的 DuPont Teonex®Q65 PEN 膜固定到两块不锈钢之间。两块不锈钢夹在 PEN 膜周边周围。这些夹具有助于使 PEN 膜在整个工艺过程中的收缩最小化。用无水乙醇对夹紧的 PEN 膜两侧清洗数次，以减少颗粒污染并提供具有一致表面能的清洁表面。清洗之后，用四个螺钉将夹紧的膜固定到铝真空吸台上的 XY 沉积系统内。将夹紧的膜置于系统中后，再用乙醇清洗一次。

[0083] 然后，将 Spectra-Dimatix SX3-128 印刷头插入系统。SX3-128 印刷头具有 128 个 10pL 滴体积的喷嘴。印刷头充满约 20.0mL 的 Cabot Ag-IJ-G-100-S1 可喷墨银导电墨。此材料用作背板的栅极层。印刷头一经进入系统中，其高度和喷射角 (sabre angle) 就被调整。将印刷头高度调整为高于 PEN 膜表面约 1.0mm。调整喷射角，以获得 702dpi 的所需分辨率。上述操作一完成，就进行基材对准。不锈钢夹具的拐角被用作起始点即原点。在负 x 和 y 方向上设置偏移原点 1.0 英寸的位置。这是印刷头开始印刷导电墨也就是图案化栅极层的位置。

[0084] 在施加导电墨之前，基材被预收缩。预收缩基材的目的是改善对准。在各层的热固化之间发生的膜收缩会影响后续层的对准。预收缩处理包括从基材的底部和顶部对膜进行加热。从下方加热通过设为 125℃的在线热板完成。从基材上方加热通过 500 瓦特 / 英寸红外灯完成。一旦热板达到 125℃，红外灯就在 100％的功率电平下以 2.0 英寸 / 秒的速度在基材上方扫描 5 次。此过程需要 25 秒，并且基材的最高温度达到 140℃，该温度通过红外高温计记录。

[0085] 在完成预收缩过程之后，将基材 / 铝台板冷却至 45℃的温度，以便为沉积银栅极层作好准备。在台板处于高温情况下印刷银墨，可以防止银墨在 PEN 膜基材上过度润湿。一旦图案化的栅极层沉积到基材上，就在 45℃下静置 5.0 分钟。这样可以让材料下沉，从而为后续沉积过程制备更均匀的层。

[0086] 在银墨静置 5.0 分钟之后，用在线热板和红外灯进行烧结。将热板设为 125℃，然后用红外灯以 100％的功率和 2.0 英寸 / 秒的速度在图案化图像上方扫描 5 次。在用红外

灯烧结银之前将基材加热至 125℃的目的是缩短烧结时间。用红外灯烧结银需要约 25 秒。银烧结后，热板的温度被设置到 150℃。基材在此温度下保持 10 分钟。此步骤的目的是确认溶剂已全部离开纳米粒子银墨，该墨由 20％ Ag、40％乙醇和 40％乙二醇组成。

[0087] 全喷墨印刷背板制造中的下一层为介质层。在热固化栅极层之后，移除 SX3-128 印刷头，代之以 Spectra-Dimatix SE-128 印刷头。该印刷头用于印刷介质材料，即氧化锆丙烯酸酯的异佛乐酮溶液。SE-128 具有 128 个喷嘴和 30pL 的滴体积。高度设置为在基材上方约 1.0mm，并且喷射角设置为可产生 702dpi 的分辨率。台板温度被降至 26℃。在过高温度下印刷介质层会减少润湿。润湿不足会在介质层内产生洞，进而可能在薄膜晶体管内导致不可取的短路。

[0088] 在印刷介质层之前，印刷了试印片 (test print) 以将介质层相对于图案化栅极层对准。该试印片与另一个印有栅极层的试印片进行比较。两个试印片之间的测量差值决定了介质层开始印刷的位置。

[0089] 一旦对准完成，就将介质材料的毯式涂层印刷到栅极层上。印刷完成时，材料立即被干燥、固化并再次干燥。第一干燥处理即预烘焙通过在线热板和红外灯完成。一旦热板达到 75℃的温度，红外灯就在 40％的功率下以 2.0 英寸 / 秒的速度在印刷图像的上方扫描两次。由于增加红外步骤的强度会导致介质层“起皮”并截留溶剂，该处理的红外步骤温度较低。因此，大部分干燥通过从基材下方加热来完成。当红外灯在样品上方扫描后，台板温度在 75℃下再保持 10 分钟。该处理中的此步骤用于去除任何残余的溶剂。在从介质材料去除溶剂之后，在 45℃的台板温度下对其进行固化或交联。在氮气吹扫 401 秒的情况下采用波长 250nm 的紫外线杀菌灯完成该步骤。最终的干燥步骤即后烘焙使用与此前提及的预烘焙相同的工序，不同的是红外灯在 100％的功率下以 2.0 英寸 / 秒的速度在图像上方扫描 5 次。

[0090] 介质层完成后，SE-128 印刷头被从系统中移除，并代之以 SX3-128 印刷头，进行源极 / 漏极层的沉积。源极 / 漏极层也用 Cabot 银墨印刷。印刷头高度被调整为高于基材约 1.0mm，并且喷射角被设置成可产生 702dpi 的分辨率。源极 / 漏极层印刷两次。

[0091] 为了印刷第一源极 / 漏极层，铝台板冷却至 45℃并使用与此前提及的介质层的对准方式相同的方式进行对准。一旦印刷完成，台板温度就被升至 60℃并持续 30 秒。这使得银在较高温度下材料被完全烧结之前沿边缘烧结。30 秒后，台板温度升至 150℃并保持 10 分钟。

[0092] 就第二次印刷的源极 / 漏极层而言，并非每个图像或特征都要印刷两次。漏极线仅印刷一次，而源极垫被印刷两次。由于源极垫在第一层烧结后不均匀，因此被印刷两次。台板被设置在 150℃并保持 10 分钟，以烧结银。

[0093] 在印刷半导体的过程之前，台板被冷却至 30℃并对介质材料和源 / 漏极触点施加表面处理。用吸移管将高纯甲苯沉积在整个样品的表面上并使其留在样品上 1.0 分钟。1.0 分钟后，该甲苯用空气罐吹离去除。然后，1.0mmol 全氟苯硫酚于高纯甲苯中的溶液被沉积在整个样品的表面上并停留 1.0 分钟。该溶液用空气罐吹离去除。然后重复前一步骤。作为最终步骤，高纯甲苯被沉积在基材的整个表面上达 20 秒时间。20 秒后，用空气罐将甲苯吹离样品。该处理清除触点上的任何残余，并为半导体溶液提供有利的表面能。

[0094] 完成表面处理之后，从系统中移除 SX3-128 印刷头，并代之以 SE-128 印刷头。在印

刷头中充入包含 1.0 重量％聚苯乙烯和 2.0 重量％ 6,13- 双（三异丙基甲硅烷基乙炔基）并五苯有机半导体的正丁基苯溶液。高度和喷射角被调整至此前提及的规格。根据此前提及的用于对准其他层的方法完成半导体层的对准。

[0095] 在沉积半导体之前，开始预热步骤以去除经表面处理后残留在基材上的任何溶剂（甲苯）。用在线红外灯在 80％的功率下以 2.0 英寸 / 秒的速度通过 6 次来完成此预热步骤。一旦该步骤完成，就将台板冷却至 30℃。

[0096] 如上所述，在每个晶体管上沉积 18 滴或 540pL 半导体溶液。

[0097] 结果

[0098] 用饱和的 I_d-V_g 曲线测量晶体管。栅极电压偏置 10V 至 -40V，漏极电压设为 -40V。比较例 2C 的晶体管的平均迁移率为 0.042cm^2/V-s，而实例 1 的晶体管的平均迁移率则为 0.11cm^2/V-s。图 6 为示出实例 1 和比较例 2C 中的晶体管的迁移率值的曲线图。根据本发明的晶体管表现出更大的迁移率。图 7 为示出实例 1 和比较例 2C 中的晶体管的亚阈值电压值的曲线图。根据本发明的晶体管表现出降低的亚阈值电压。图 8 为示出实例 1 和比较例 2C 中的晶体管的开 / 关电流比值的曲线图。根据本发明的晶体管在更大的开 / 关电流比值下工作。

[0099] 在不背离本发明的范围和原理的条件下，本发明的各种修改和更改对本领域技术人员来说将是显而易见的，并且应当理解，本发明不应不当地受限于上文示出的示例性实施例。

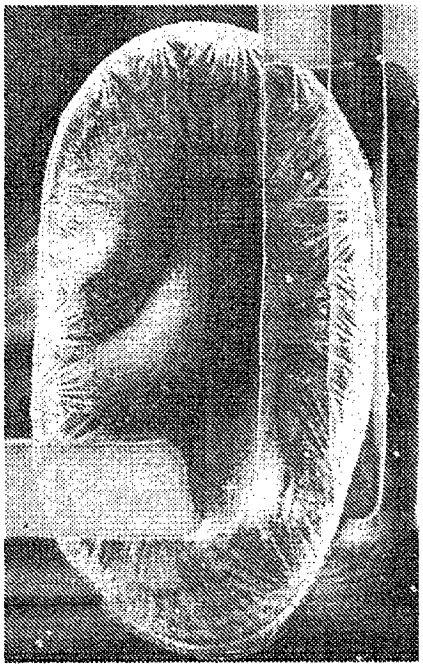


图 1

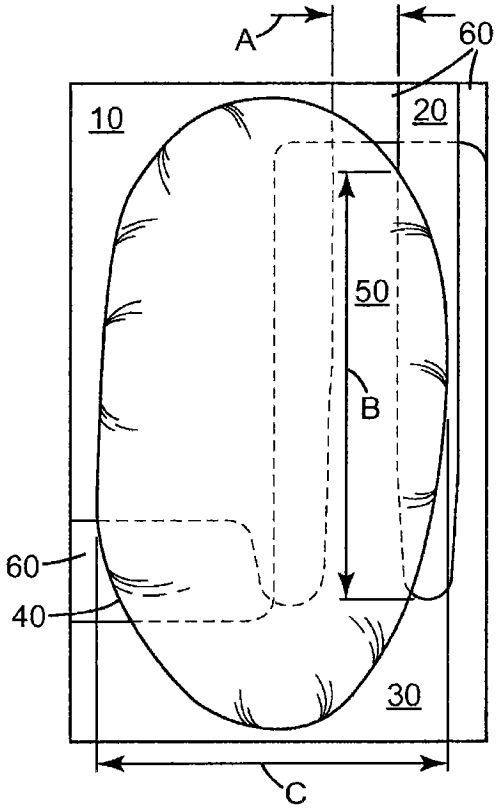


图 2



现有技术

图 3

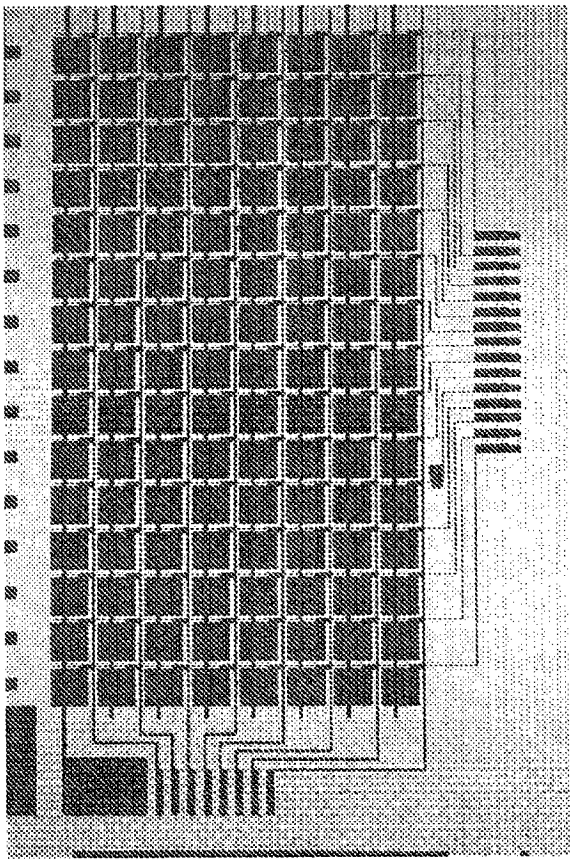


图 4

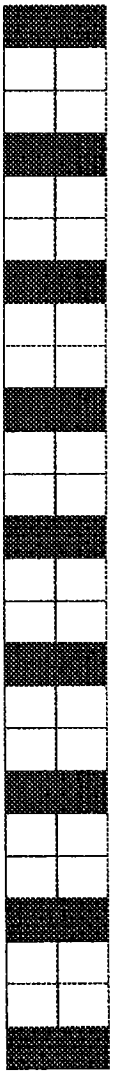


图 5

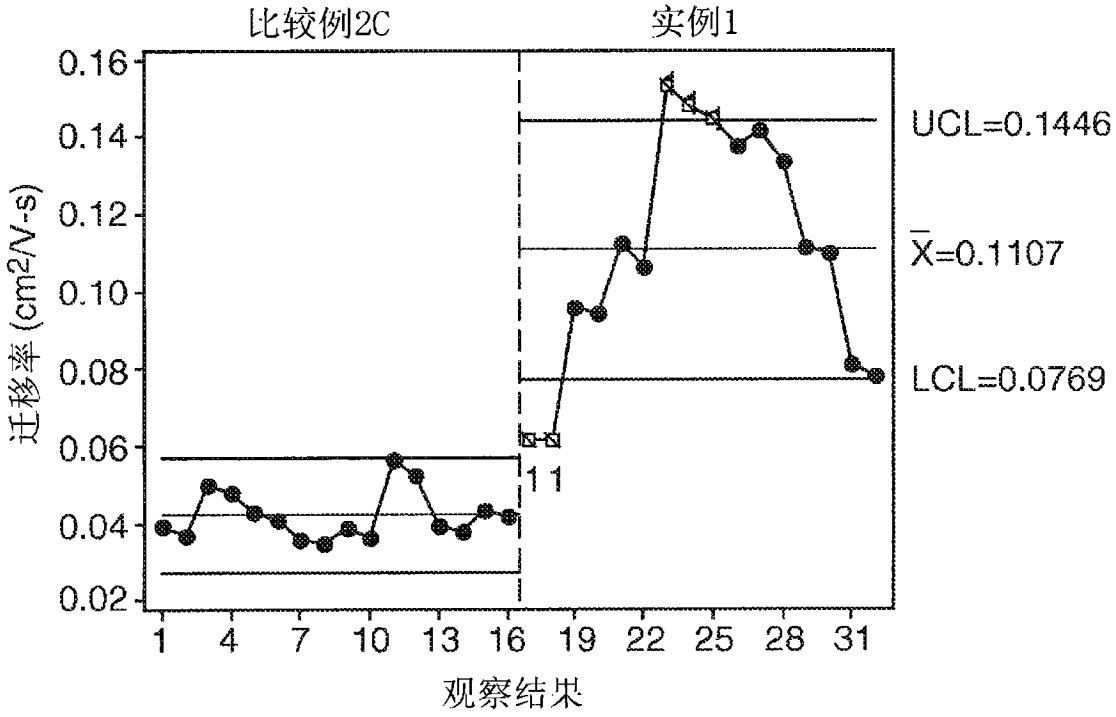

比较例2C
实例1
迁移率 (cm2/V-s)
0.16
0.14
0.12
0.10
0.08
0.06
0.04
0.02
UCL=0.1446
X=0.1107
LCL=0.0769
11
1 4 7 10 13 16 19 22 25 28 31
观察结果

图 6

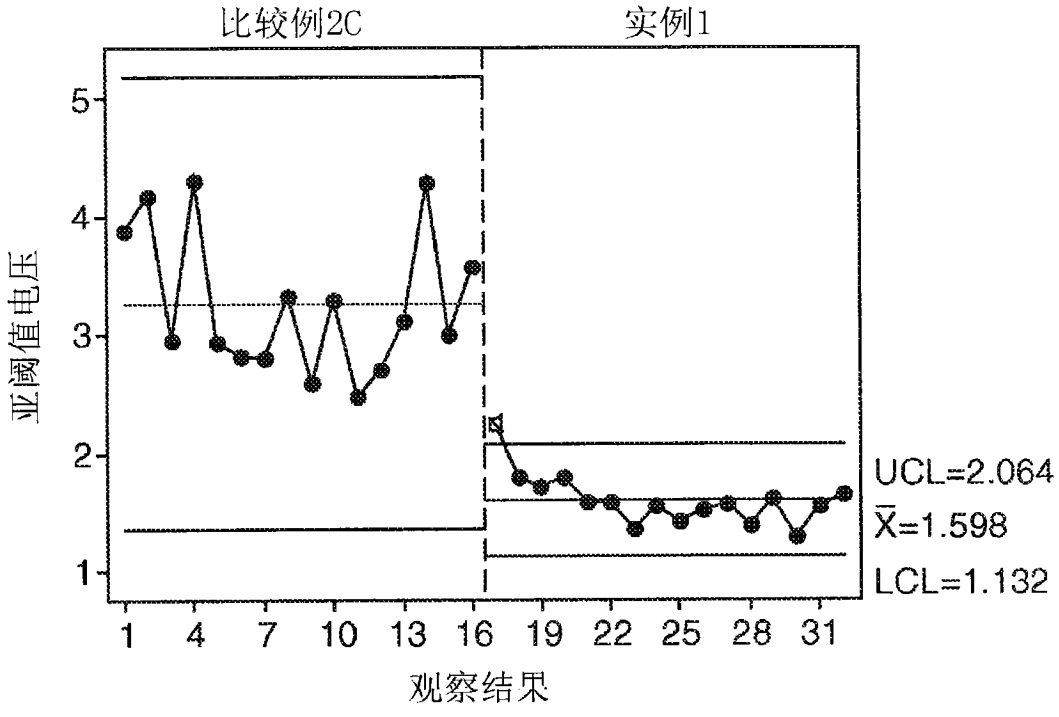

比较例2C
实例1
亚阈值电压
5
4
3
2
1
UCL=2.064
X=1.598
LCL=1.132
1 4 7 10 13 16 19 22 25 28 31
观察结果

图 7

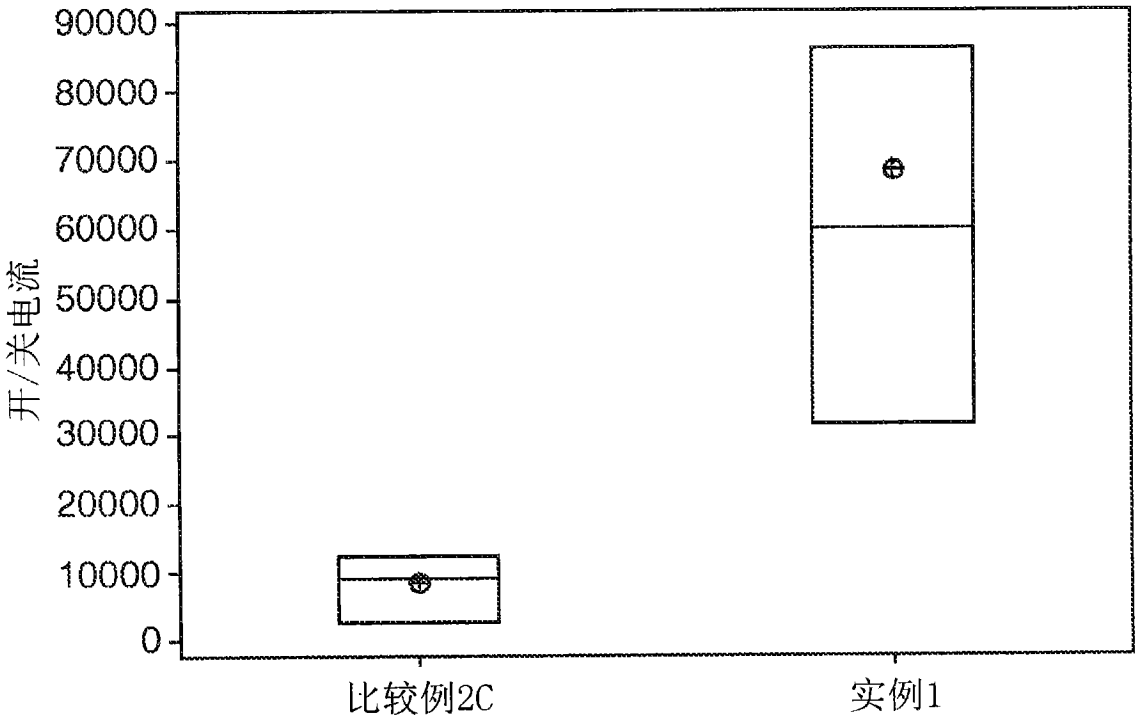

90000
80000
70000
60000
50000
40000
30000
20000
10000
0
开/关电流
比较例2C
实例1

图 8