



(21)申請案號：098129750

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 09 月 03 日

(51)Int. Cl. : *C01G9/02 (2006.01)* *C07C69/708 (2006.01)*  
*C07F7/18 (2006.01)* *C07C69/716 (2006.01)*  
*C07C323/52 (2006.01)* *C07C69/67 (2006.01)*  
*B01F17/00 (2006.01)* *C09D7/12 (2006.01)*  
*H01L29/786 (2006.01)*

(30)優先權：2008/09/04 歐洲專利局 08163703.5

(71)申請人：巴地斯顏料化工廠(德國) BASF SE (DE)  
德國

(72)發明人：朵米克 伊美 DOMKE, IMME (DE)；卡帕芙 安左 KARPOV, ANDREY (RU)；  
 希比斯特 哈慕特 HIBST, HARTMUT (DE)；帕洛斯克芙 羅朵斯拉芙  
 PARASHKOV, RADOSLAV (BG)；漢寧 茵高芙 HENNIG, INGOLF (DE)；凱斯  
 特勒 馬可 KASTLER, MARCEL (DE)；弗里斯奇可 弗瑞德瑞克  
 FLEISCHHAKER, FRIEDERIKE (DE)；威伯 羅沙 WEBER, LOTHAR (DE)；艾  
 克爾 彼得 ECKERLE, PETER (DE)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

CN 1747783A

US 2003/0161959A1

審查人員：馮俊璋

申請專利範圍項數：12 項 圖式數：8 共 33 頁

(54)名稱

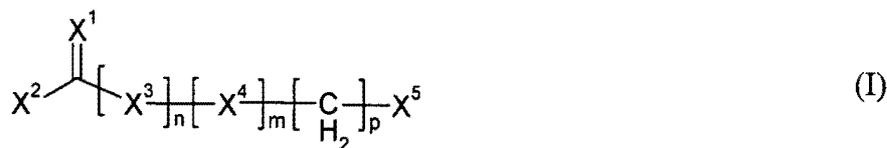
經改質顆粒及包含其之分散液

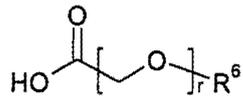
MODIFIED PARTICLES AND DISPERSIONS COMPRISING THESE

(57)摘要

本發明係關於一種經改質劑改質之顆粒以及包含該等經改質顆粒之分散介質。

表面經改質的金屬、金屬鹵化物、金屬硫族化物、金屬氮化物、金屬磷化物、金屬硼化物或金屬磷酸鹽顆粒或其混合物具有 1 至 500nm 的平均顆粒直徑，且其等表面經一或多種式(I)、(II)及(III)之改質劑改質

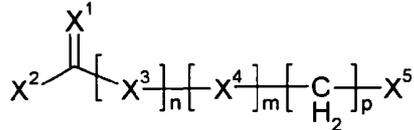




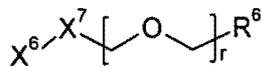
(III)。

The present invention relates to particles which have been modified by a modifier and a dispersion medium comprising the modified particles.

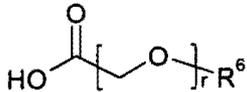
The surface-modified metal, metal halide, metal chalcogenide, metal nitride, metal phosphide, metal boride or metal phosphate particles or mixtures thereof have an average particle diameter of from 1 to 500 nm and their surface has been modified by one or more modifiers of the formula (I) (II) and (III)



(I)



(II)



(III).

(無元件符號說明)

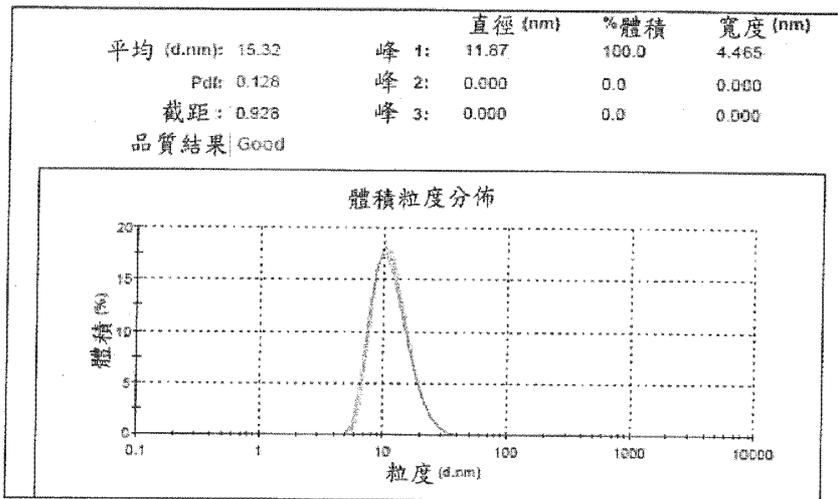
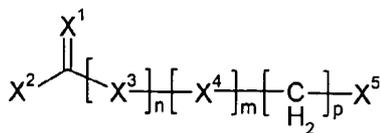
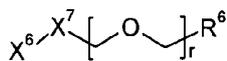


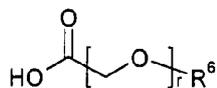
圖 1



(I)



(II)



(III).

## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種經改質劑改質之顆粒以及包含該等經改質顆粒之分散液。

### 【先前技術】

氧化鋅係一種用於製造大型顯示器或其他電子電路中的有利TFT電路之薄膜電晶體(TFT)中之具有前景的半導體。

製造該等金屬氧化物半導體FET(MOSFET)的一關鍵步驟為將氧化鋅或其他半導體沉積在各別基材上。

對將半導體沉積在聚合基材或其他可撓性基材上存在極大興趣，因為其不僅在其低重量及機械安定性方面有利，並且亦可藉由利用例如旋塗、浸塗或印刷技術的方法自分散液中更加顯著有利地沉積而加工。但是，聚合基材限定製程範圍低於200°C。

為形成微細奈米尺寸顆粒的均質層，膠態安定分散液對於沉積很重要。為此需要能有效防止初級顆粒聚結之添加劑(改質劑)。此等添加劑之使用一般自其他申請案中亦已為吾人所知很久。

WO 2006/138071與WO 2006/138072分別揭示一種自膠態分散液將半導體氧化鋅層沉積於基材上之方法。該分散液較佳於室溫下施用且隨後在低於300°C的溫度下烘烤(退火)。所用之分散液經安定化，但其未提及任何安定劑或改質劑。

DE 102 57 388 A1闡述一種用於化妝品配方中之表面經

改質的氧化鋅奈米微粒，其中表面改質包括用通式  $\text{HOOC-R}^1-(\text{CH}_2)_n-\text{R}^2-\text{CH}_3$  之有機酸塗覆，其中  $\text{R}^1=\text{CH}_2-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_m$ ；其中  $m=0$  至  $11$ ， $n=0$  至  $30$  以及當  $m=0$  時， $n$  大於  $11$ ；且  $\text{R}^2=\text{CH}_2$ 、 $\text{CHCH}_2$ 、 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 、伸苯基、 $\text{O}$ 、 $\text{S}$ 。對於較佳改質劑，可提及月桂醚-11-聚乙二醇酸、辛醚-6-聚乙二醇酸、月桂醚-4-聚乙二醇酸、月桂醚-6-聚乙二醇酸、及/或月桂醚-8-聚乙二醇酸。

DE 10 2005 007 374 A1 揭示經生物可降解聚合物改質之奈米顆粒，該等生物可降解聚合物特定言之為聚酯、聚氰基丙烯酸酯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚環氧化物、聚胺基甲酸酯及聚苯乙烯。EP 1630136 A1 揭示經親水性聚合物改質之二氧化鈦顆粒，該親水性聚合物特定言之為聚羧酸。改質劑之羧基係藉由一酯鍵與二氧化鈦鍵合。其他改質劑闡述於 DE 10 2005 047 807 A1。

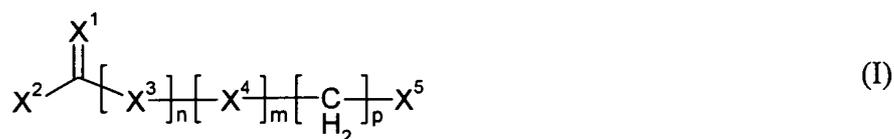
到目前為止所用之經改質顆粒或分散液具有如下缺點：其在導電、半導體或電介質層之沉積期間會嚴重損害半導體組件的性能或需使用在會損壞基材之溫度下的熱處理以改良性能。當使用其熱安定性一般低於無機基材之聚合物基材時尤其如此。

### 【發明內容】

因此，本發明之一目標為提供一種顆粒，自此等顆粒可製造一種安定的、易加工的分散液，且藉由該分散液可製得僅具有低雜質含量(特定言之係歸因於改質劑之雜質)的半導體組件中之導電、電介質或半導體層。

## 【實施方式】

該目標根據本發明藉由表面經改質之金屬、金屬鹵化物、金屬硫族化合物、金屬氮化物、金屬磷化物、金屬硼化物或金屬磷酸鹽顆粒或其混合物而達成，其中該等顆粒具有1至500 nm之平均顆粒直徑並且其表面經一或多種選自式(I)、(II)及(III)之改質劑改質



其中

$X^1$  係選自 O、S 及 Se，

$X^2$  係選自 OH、OCH<sub>3</sub>、OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、CO<sub>2</sub>H、OSi(R<sup>1</sup>)<sub>3-x-y</sub>(R<sup>2</sup>)<sub>y</sub>(R<sup>3</sup>)<sub>x</sub>，

$x$ 、 $y$  係分別、彼此獨立為 0、1、2 或 3 並且  $x$  與  $y$  的和不大於 3，

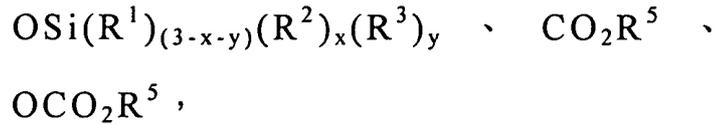
$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  係獨立地選自 H、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-烷基，

$X^3$  係選自 O、S、Se 及 CH<sub>2</sub>，

$n$ 、 $m$ 、 $p$  係分別、彼此獨立為 0、1、2 或 3，較佳為 0、1、2 且特佳為 1，

$X^4$  係選自 O、S、Se、C=O、-R<sup>4</sup>C=CH-、OCH<sub>2</sub>，

$X^5$  係選自 H、OH、OCH<sub>3</sub>、OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、

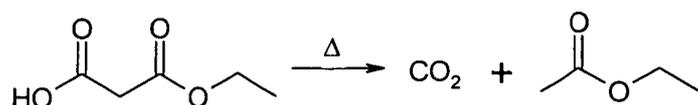


- $\text{R}^5$  係選自  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -烷基，
- $\text{X}^6$  係選自  $\text{SH}$ 、 $\text{NH}_2$ 、 $\text{Si}(\text{R}^1)_{(3-x-y)}(\text{R}^2)_y(\text{R}^3)_x$ ，
- $\text{X}^7$  係選自  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$ -伸烷基、 $\text{O}$ 、 $\text{S}$ 、 $\text{Se}$ 、 $\text{Te}$ ，
- $r$  係 1 至 1000 的整數，
- $\text{R}^6$  係選自  $\text{H}$ 、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$ -烷基及鹵素。

此等改質劑具有一分解溫度，在此溫度下不會觀察到基材中之變形、扭曲、分解或其他熱變化，特別是當將經改質顆粒塗覆於聚合物基材時。這使得可將此等改質劑從經塗覆至聚合物基材之層中移除，而不會不利地影響基材的結構。

所用之該或該等改質劑的分解溫度較佳低於  $250^\circ\text{C}$ 。該分解溫度亦應高於  $50^\circ\text{C}$ ，高於  $75^\circ\text{C}$  較佳，高於  $100^\circ\text{C}$  更佳，以避免過早分解。該分解溫度較佳低於  $200^\circ\text{C}$ ，低於  $150^\circ\text{C}$  特別佳。針對本專利申請案之目的，該分解溫度係有機改質劑喪失其原始結構並且分解為較小分子(例如  $\text{CO}_2$ )之溫度。

此等改質劑在低溫下分解，其甚至在塗覆聚合物基材時也不會引起任何變形及形成揮發性化合物。該熱分解可針對丙二酸單乙酯之實例闡述如下，但本發明並不受限於此：



氣態  $\text{CO}_2$  以及揮發性乙酸乙酯的檢出可藉由 IR、 $^1\text{H}$  及  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR 而特別容易地證實。

在式 (I) 之改質劑中， $\text{X}^1$  為 O 或 S 者較佳， $\text{X}^1$  為 O 特別佳。

$\text{X}^2$  較佳選自 OH、 $\text{OCH}_3$ 、 $\text{COOH}$ 、 $\text{OSi}(\text{R}^1)_{3-x-y}(\text{R}^2)_y(\text{R}^3)_x$ ，特佳選自 OH 及  $\text{OSi}(\text{R}^1)_{3-x-y}(\text{R}^2)_y(\text{R}^3)_x$ 。

$\text{X}^3$  亦較佳選自 O、S、 $\text{CH}_2$ ，特定言之選自 O 及  $\text{CH}_2$ 。 $\text{X}^3$  為  $\text{CH}_2$  特別佳。

$x$  及  $y$  亦較佳分別、彼此獨立為 0、1 或 2，0 或 1 特別佳。

$\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  及  $\text{R}^4$  亦較佳獨立地選自 H 及  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -烷基，選自 H、甲基及乙基為特佳。

$n$ 、 $m$ 、 $p$  亦較佳分別、彼此獨立為 0、1 或 2，0 或 1 特別佳。 $m$ 、 $n$  或  $p$  中至少一個為 0 特別佳。

$\text{X}^4$  亦較佳選自 O、S、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $-\text{R}^4\text{C}=\text{CH}-$  及  $\text{OCH}_2$ 。 $\text{X}^3$ 、 $\text{X}^4$  及  $\text{X}^5$  基團中至少一個包括  $\text{C}=\text{O}$  亦較佳。

$\text{X}^5$  亦較佳選自 H、OH、 $\text{OSi}(\text{R}^1)_{(3-x-y)}(\text{R}^2)_x(\text{R}^3)_y$ 、 $\text{CO}_2\text{R}^5$ 、 $\text{OCO}_2\text{R}^5$ ，選自  $\text{CO}_2\text{R}^5$  特別佳。

$\text{R}^5$  亦較佳選自甲基、乙基及第三丁基，選自乙基及第三丁基特別佳。

針對本發明之目的，鹵素為 F、Cl、Br 及 I。 $\text{X}^6$  較佳選自  $\text{SH}$ 、 $\text{OSi}(\text{R}^1)_{3-x-y}(\text{R}^2)_y(\text{R}^3)_x$ ， $\text{OSi}(\text{R}^1)_{3-x-y}(\text{R}^2)_y(\text{R}^3)_x$  為特佳。

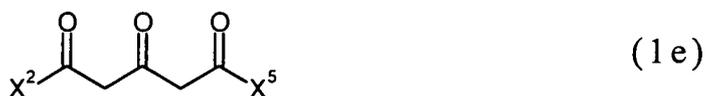
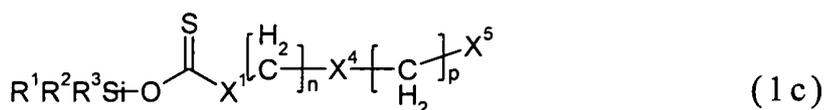
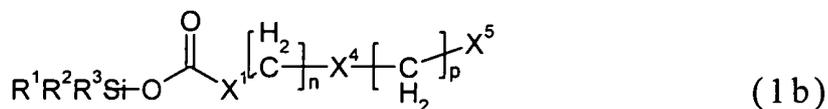
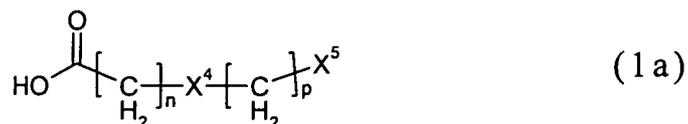
$\text{X}^7$  亦較佳選自  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  伸烷基，選自  $-\text{CH}_2-$  及  $-\text{C}_2\text{H}_4-$  特別

佳。

r亦較佳為1至100的整數，1至10為特佳。

R<sup>6</sup>亦較佳選自H及C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基，選自甲基及乙基為特佳。

更佳之改質劑為式Ia至Ih之改質劑，



其中n、p、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>、X<sup>4</sup>及X<sup>5</sup>係如上定義且R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>係選自C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-烷基，甲基、乙基及第三丁基為特佳。

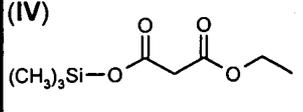
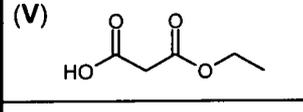
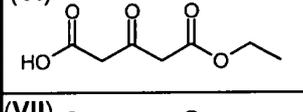
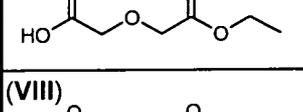
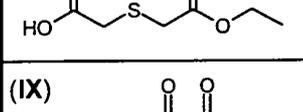
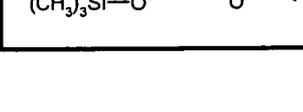
式(I)改質劑之更佳實施例係其中：

- n為0或n為1且X<sup>3</sup>係選自O、S、Se、C=O、-HC=CH-、

CH<sub>2</sub>，

- m 為 0 或 m=1 且 X<sup>4</sup> 係 選 自 O、S、C=O 及 OCH<sub>2</sub>，
- p 為 0 或 1 及
- X<sup>5</sup> 係 選 自 OCH<sub>3</sub>、OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、CO<sub>2</sub>R<sup>5</sup> 及 OCO<sub>2</sub>R<sup>5</sup>。

特 別 佳 之 改 質 劑 為 下 列 結 構 IV 至 IX 之 化 合 物：

分子	X <sup>1</sup>	X <sup>2</sup>	[X <sup>3</sup> ] <sub>n</sub>	[X <sup>4</sup> ] <sub>m</sub>	[CH <sub>2</sub> ] <sub>p</sub>	X <sup>5</sup>
(IV) 	O	OSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	n = 0	m = 0	p = 1	CO <sub>2</sub> Et
(V) 	O	OH	n = 0	m = 0	p = 1	CO <sub>2</sub> Et
(VI) 	O	OH	CH <sub>2</sub>	C=O	p = 1	CO <sub>2</sub> Et
(VII) 	O	OH	CH <sub>2</sub>	O	p = 1	CO <sub>2</sub> Et
(VIII) 	O	OH	CH <sub>2</sub>	S	p = 1	CO <sub>2</sub> Et
(IX) 	O	OSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	n = 0	C=O	p = 0	CO <sub>2</sub> Et

結 構 (VI) 之 改 質 劑 為 最 佳。

顆 粒 可 為 金 屬、金 屬 硫 族 化 合 物、金 屬 磷 化 物、金 屬 硼 化 物、金 屬 氮 化 物 或 金 屬 磷 酸 鹽 顆 粒 或 其 混 合 物。此 等 金 屬 硫 族 化 合 物、金 屬 磷 化 物、金 屬 硼 化 物、金 屬 磷 酸 鹽 及 / 或 金 屬 氮 化 物 顆 粒，特 定 言 之 金 屬 氧 化 物 顆 粒，可 經 摻 雜 或 未 經 摻 雜。

適 於 本 發 明 目 的 之 金 屬 鹵 化 物 為 金 屬 氟 化 物、金 屬 氯 化

物、金屬溴化物以及金屬碘化物，氟化物及氯化物較佳。金屬氟化物特別佳。

適於本發明目的之金屬硫族化物為氧化物、硫化物、硒化物及碲化物，氧化物及硫化物較佳。用於沉積半導體層之適合的金屬硫族化合物為氧化物，及例如 CdS、CdSe、CdTe、ZnS、ZnSe、ZnTe、Cu-In-Ga-Se。金屬硫族化合物顆粒特佳為金屬氧化物顆粒。

較佳之金屬氮化物為 AlN、GaN、InN、Al-Ga-N、In-Ga-N、Al-Ga-In-N。較佳之金屬磷化物為 GaP、InP、Al-Ga-P、Ga-As-P、Al-Ga-In-P。較佳之金屬磷酸鹽為稀土族(鏷、鈾、錒)之磷酸鹽。

此等顆粒，特定言之金屬氧化物顆粒，可為電介質、半導體或導電化合物。二元體系之實例為第2族金屬氧化物(例如 MgO)、第3族金屬氧化物(例如 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、第4族金屬氧化物(例如 TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、HfO<sub>2</sub>)、第5族金屬氧化物(例如 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)、第6族金屬氧化物(例如 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MoO<sub>3</sub>、WO<sub>3</sub>)、第7族金屬氧化物(例如 MnO<sub>2</sub>)、第8族金屬氧化物(例如 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、RuO<sub>2</sub>)、第9族金屬氧化物(例如 CoO、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)、第10族金屬氧化物(例如 NiO)、第11族金屬氧化物(例如 CuO、Cu<sub>2</sub>O)、第12族金屬氧化物(例如 ZnO、CdO)、第13族金屬氧化物(例如 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、第14族金屬氧化物(例如 SiO<sub>2</sub>、GeO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>、PbO、Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)、第15族金屬氧化物(例如 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\*Bi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)、鏷系金屬氧化物(La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub>)。當

然此等氧化物亦可包括用來改良電子、熱、磁性及其他特性之額外的摻雜元素(例如摻雜 Sn-、Ge-、Mo-、F-、Ti-、Zr-、Hf-、Nb-、Ta-、W-、Te-之  $\text{In}_2\text{O}_3$ 、摻雜 Sb-、F-、As-、Nb-、Ta-之  $\text{SnO}_2$ 、摻雜 Al-、Ga-、B-、In-、Y-、Sc-、F-、V-、Si-、Ge-、Ti-、Zr-、Hf-之  $\text{ZnO}$ 、摻雜 In-、Sn-之  $\text{CdO}$ )。若需要，亦可使用金屬氧化物之混合物或三元體系(例如  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 、 $\text{ZnSnO}_3$ 、 $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{O}_6$ 、 $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{CdIn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{MgIn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{GaInO}_3$ 、 $\text{CaTiO}_3$ 、 $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ )或四元體系(例如 Zn-In-Sn-O、Zn-In-Li-O、In-Ga-Zn-O)。

用於沉積半導體層之較佳金屬氧化物為(例如)  $\text{ZnO}$ 、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{CdO}$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 及其混合物或者其反應產物(三元體系：Zn-Sn-O、Zn-In-O；四元體系：Ga-In-Zn-O、Zn-In-Sn-O)。

用於沉積半導體層之特佳金屬氧化物為  $\text{ZnO}$ 及  $\text{In}_2\text{O}_3$ 。

就半導體化合物而言，通常使用摻 In-、Al-、Ga-、OH-、H-或固有缺陷(在晶格間位置處之 O 空位或 Zn 插入)來增加 n 型遷移率。p 型遷移率係藉由(例如)摻雜 Li、N 而增加。

用於沉積半導體層之特佳金屬氧化物為摻有 Al-或 Mg-的  $\text{ZnO}$ 、摻有 Ga-的  $\text{ZnO}$ 、摻有 Al-的  $\text{MgO}$ 、摻有 Sn-的  $\text{ZnO}$ 、摻有 Bi-的  $\text{ZnO}$ 以及摻有 Sn-的  $\text{In}_2\text{O}_3$ 。

除上述金屬化合物之顆粒外，亦可使用金屬顆粒。適合的金屬顆粒係選自 Ag、Cu、Au 及其與其他金屬的合金。

所用顆粒之平均直徑為 1 至 500 nm，2 至 200 nm 較佳，5 至 100 nm 更佳，10 至 50 nm 特佳。粒度分佈可為單峰、雙

峰或多峰。顆粒可為球形或具有似微盤形或似棒狀的形態。似棒狀形態特別佳。

本發明進一步提供分散液，其包括

- (a) 具有1至500 nm之平均初級顆粒直徑之金屬、金屬硫族化物、金屬鹵化物、金屬氮化物、金屬磷化物、金屬硼化物或金屬磷酸鹽顆粒，
- (b) 一或多種選自具有上述化學式中之一者的化合物之改質劑，及
- (c) 分散介質。

適合的分散介質基本上為顆粒可在加工條件下分散於其中的所有液體。較佳使用在室溫及大氣壓下為液體之有機化合物。較佳使用非質子極性有機液體。更佳為具有低於200°C，低於100°C特別佳之沸點之有機液體。分散介質之偶極矩較佳為 $3 \cdot 10^{-30} \text{C} \cdot \text{m}$ 至 $10 \cdot 10^{-30} \text{C} \cdot \text{m}$ 。

使用THF、二氯甲烷及/或氯仿特別佳，二氯甲烷相當特別佳。

除以有機液體作為分散介質之外，亦可使用此等液體與水之混合物。

改質劑可使顆粒，較佳係金屬氧化物顆粒，穩定保持奈米尺寸狀態。由於一應用係自此等分散液製造薄層(例如藉由旋塗、印刷等等)，因此使用盡可能少的改質劑係明智的，因為一般在施覆層之後必須再次移除改質劑。另一方面，有必要使用足夠的安定劑來達成分散液的持久安定作用。改質劑對金屬氧化物的莫耳比可在2:1至1:60之範圍。

圍內變化。較佳之莫耳比為1：1至1：30，1：5至1：25更佳。

分散液中之顆粒含量可為0.01至30重量%，0.1至10重量%為較佳，1至5重量%為特佳。

針對本發明之目的，基材可為任何的導電、半導體或不導電基材。基材之電、機械及化學特性之選擇基本上取決於應用。用於沉積導電、半導體或不導電層之適合基材一般為熟悉此項技術者所知。

本發明之分散液由於其可在相對較低的溫度下分解，而特別適合於施覆層至聚合基材，該基材仍然可為導電、半導體或不導電。

特別適合之聚合基材為聚醯亞胺(PI，例如可以商品名KAPTON購得)、聚酯萘二甲酸酯(PEN，例如可以商品名TEONEX Q 51購得)以及聚對苯二甲酸乙二酯(PET，例如可以商品名Hostaphan購得)。

經改質顆粒可藉由以下步驟製得

- a) 使未經處理的金屬、金屬硫族化合物、金屬鹵化物、金屬氮化物、金屬磷化物、金屬硼化物或金屬磷酸鹽顆粒懸浮於非質子性溶劑中，及
- b) 繼之將此懸浮液與一或多種式(I)改質劑混合以形成經改質顆粒。

以此方式獲得之分散液可直接使用或可蒸發至乾以獲得經改質顆粒。此等經改質顆粒可直接出售或隨後重分散於另一分散介質中。

此方法將針對ZnO分散液之較佳製造實例闡述於下，但本發明並不受其所限制。

首先，提供新沉澱的ZnO，例如藉由使Zn鹽(例如氯化鋅或 $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ )與鹼(例如KOH或NaOH)在分散介質(例如在醇中，例如甲醇、乙醇、異丙醇)中反應。獲得經摻雜的ZnO顆粒，例如，藉由使Zn鹽與適當金屬鹽(例如，在摻Al之情況中的 $AlCl_3$ 、 $Al(OiPr)_3$ 、乙醯丙酮鋁)之混合物與鹼在分散介質中反應。副產品之沉澱顆粒(例如醋酸鉀、氯化鉀)可以本身已知的方式分離出來，例如藉由過濾或離心。如有需要，可在分離沉澱顆粒之前藉由薄膜法(例如奈米過濾、超過濾、微過濾或掃流過濾)將該ZnO分散液濃縮。在沉澱之後以及在功能化之前，亦可進行溶劑交換(例如藉由掃流過濾)。

隨後以預定的比率添加適當的改質劑，以致形成金屬氧化物顆粒的透明分散液。在自室溫至所使用分散介質之沸點範圍間的溫度下進行功能化。壓力一般為1 mbar至50 bar，大氣壓為較佳(約1.013 bar)。

以此方法獲得的安定分散液可藉由所有慣用的、基於流體之沉積方法施覆於基材。適合的沉積方法特定言之為浸塗或旋塗或印刷方法(網板印刷、柔版印刷、凹版印刷、噴墨印刷)，但不限於此。所沉積之層厚度一般係在10 nm至10  $\mu m$ 的範圍內，10 nm至2  $\mu m$ 為較佳，20 nm至200 nm為特佳。

為製得最終的層(導電、半導體、電介質)，將該層在約

50°C 至 500°C，75°C 至 300°C 較佳，100°C 至 200°C 更佳的溫度下熱處理。最高溫度以及處理時間取決於基材的熱安定性、改質劑之分解溫度以及待沉積之層的所需純度。

在熱處理期間，改質劑經分解並呈揮發性物質之形式(亦即在處理中以氣態形式存在之物質)自經沉積之層移除。分解成揮發性物質必須實質上完全，但必須為至少 60 重量%，75 重量%較佳，85 重量%更佳，90 重量%特佳。該熱處理可在空氣、氧氣、氮氣、氫氣、氫氣、水蒸氣或混合物等中進行。熱處理的持續時間一般為約 1 分鐘至約 30 小時，30 分鐘至 12 小時較佳。在多個步驟中使用不同的氣體處理係同樣可能的。

作為替代或另外為之，用來分解改質劑的能量輸入可藉由利用具有特定波長的燈或雷射引入而達成。可能的波長範圍為 UV 至 IR(150 nm 至 2500 nm)。

當使用燈，例如 Hg 燈或準分子燈時，輻照係連續地進行 1 秒至 24 小時，1 分鐘至 1 小時較佳之時間，並且有效功率密度為  $1 \text{ mW/cm}^2$  至  $300 \text{ kW/cm}^2$ ，或以輻射脈衝持續時間 10 ns 至 10 秒並且有效功率密度為  $0.02 \text{ KW/cm}^2$  至  $300 \text{ kW/cm}^2$  之脈衝進行。

當使用雷射時，較佳以 10 ns 至 10 秒之輻射脈衝持續時間及  $0.02 \text{ kW/cm}^2$  至  $300 \text{ kW/cm}^2$  之有效功率密度進行輻照。

除特定能量輸入之外，另一視需要的選擇係用酸性、鹼性或 pH-中性的化學品(例如  $\text{SO}_2$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{N}_2\text{H}_4$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ )之蒸氣處理該層，以自金屬氧化物表面完全移除相對應的

改質。

以丙二酸單乙酯為例，檢驗分解產物。需要最高200°C之溫度於使較佳分子(化合物(IV)至(IX))分解；分解可在惰性氛圍(Ar、N<sub>2</sub>)或空氣中進行。

本發明進一步提供本發明之分散液用於製造導電層、電介質層及/或半導體層之用途。在導電層的情況中，製造導電性顆粒(特定言之為金屬)之分散液，並將其施覆於適合的基材。在電介質層的情況中，使用金屬氧化物顆粒，以及在半導體層的情況中，使用經摻雜或未經摻雜的金屬氧化物、金屬硫族化合物、金屬氮化物、金屬磷化物、金屬鹵化物、金屬硼化物或金屬磷酸鹽顆粒。

本發明進一步提供一種製造半導體組件(例如TFT)之方法：

使用經摻雜或未經摻雜的金屬氧化物顆粒作為TFT之半導體層。此等顆粒可自分散液，例如藉由浸塗、旋塗或印刷方法加工，以形成該TFT並(如必要的話)烘烤(退火)。TFT結構(例如底閘極、頂閘極、頂接點、底接點等等)並不受到任何限制。電介質可為所有可能之有機材料、無機材料或有機-無機混合材料。閘極、源極及汲極接觸材料為導電材料(例如Al、Au、Ag、Ti/Au、Cr/Au、ITO、Si、PEDOT/PSS等等)。適合的基材亦包括(特定言之)具有低分解溫度之聚合及可撓性材料以及其他熱不安定性基材，但不受限於此。基材、閘極、源極及汲極接觸材料以及電介質並不受到任何基本的限制，並且可根據化學/物理相容

性、加工方法以及期望用途而選擇。金屬、金屬氧化物、金屬氮化物、金屬磷化物、金屬鹵化物、金屬硼化物或金屬磷酸鹽顆粒以及本發明之分散液同樣可用於該等TFT組件。

最後，本發明之顆粒及分散液可用於沉積透明導電層，該透明導電層可用於許多電子組件中並可取代迄今為止所使用之層。針對本專利申請案之目的，透明意指在400 nm至800 nm範圍內之電磁輻射的透射超過80%。

#### 實例

##### 實例1：自 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 製備 $\text{ZnO}$

首先將1118 ml 2-丙醇及36.81 g  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 置於2 l 密閉的攪拌裝置中並加熱至75°C。同時將存於584 ml 2-丙醇中之16.38 g 氫氧化鉀加熱至75°C。隨後將氫氧化鉀/2-丙醇溶液添加至 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 懸浮液中。將該混合物在75°C下加熱一小時同時邊以425 rpm攪拌。冷卻至室溫後，使形成的氧化鋅沉降過夜。藉由吸濾除去上清液2-丙醇並隨後用每次500 ml的THF洗滌該氧化鋅兩次。藉由吸濾除去上清液THF。

##### 實例2：藉由乙基三甲基矽烷基丙二酸酯功能化 $\text{ZnO}$

將來自實例1之溼氧化鋅與1公升的氯仿混合。將在氯仿中之200 g  $\text{ZnO}$ 懸浮液( $\text{ZnO}$ 含量為1.6 g(19.66 mmol))與3.93 mmol乙基三甲基矽烷基丙二酸酯(來自Fluka)在室溫下混合。在添加數秒後，該溶液變澄清。在室溫下將該混合物另外攪拌15分鐘並且隨後濃縮分散液使 $\text{ZnO}$ 含量成為

4重量%。

具有平均直徑約10 nm的ZnO顆粒可藉由粒度分佈(圖1)之測定及TEM分析(圖2)而檢測。

實例3：3-酮戊二酸單乙酯之合成

(R. Willstätter, A. Pfannenstiel 「Über Succinyldiessigsäureester」, Justus Liebigs Annalen der Chemie, 1921, 422, 1-15之改良方法)

取14.45 g(0.099 mol) 3-酮戊二酸(1,3-丙酮二羧酸)添加至在100 ml單頸燒瓶中之10.2 g(0.10 mol)醋酸酐中。用力搖晃生成的漿液直到固體變成均質化為止從而形成黃色的油。當進一步搖晃時，該混合物變溫熱且白色固體(3-酮戊二酸酐)自發地沉澱。再多搖晃該混合物5分鐘並使燒瓶在RT下靜置12小時。隨後將該混合物過濾並且用每次5 ml的甲苯將固體洗滌三次，以及用7 ml正己烷洗滌一次。隨後將殘留物在真空乾燥烘箱中儲存5小時。

在第二步驟中，取1.84 g所形成的酸酐溶於30 ml絕對乙醇中並立即將該溶液在旋轉蒸發器(2.10-3 mbar, RT)上蒸發。此留下淺黃色油，將其儲存於-20°C下，使其固化。

實例4：藉由3-酮戊二酸單乙酯改質ZnO (ZnO對改質劑之莫耳比=3:1)

將來自實例1之溼氧化鋅與1公升的二氯甲烷混合。使存於二氯甲烷中之200 g ZnO懸浮液(ZnO含量為1.6 g(19.66 mmol))與來自實例3之1.14 g 3-酮戊二酸單乙酯(6.55 mmol)在室溫下混合，該分散液立即變澄清。隨後於旋轉

蒸發器上在40°C下將二氯甲烷餾除並將殘留物於減壓下另外乾燥4小時。

根據生成乾燥殘留物的TG分析(加熱速率3°C/min至200°C, 在200°C下10 min, 然後3°C/min至400°C; 在氫氣中), 在低於200°C的溫度下已移除所使用改質劑之91%。實驗測得的質量損失為37.8重量%; 所使用的改質劑/(ZnO+改質劑)比為41.6重量%。

相應的TG分析顯示於圖3。

實例5: 藉由3-酮戊二酸單乙酯改質ZnO (ZnO對改質劑之莫耳比=5:1)

取100 g在二氯甲烷中的氧化鋅之分散液(0.80 g的ZnO (9.83 mmol))與來自實例3之0.34 g (1.97 mmol)3-酮戊二酸單乙酯藉由攪拌而混合。該分散液立即變澄清並隨後將其蒸發至乾。隨後將所形成的淺黃色粉末在減壓下乾燥4小時。

根據相應乾燥粉末的TG分析(加熱速率3°C/min至200°C, 在200°C下10 min, 然後3°C/min至400°C; 在氫氣中), 在低於200°C的溫度下已移除所使用改質劑的88%。實驗測得的質量損失為26.6重量%; 所使用的改質劑/(ZnO+改質劑)比為30.1重量%。

相應的TG分析顯示於圖4。

實例6: 藉由3-酮戊二酸單乙酯改質ZnO (ZnO對改質劑之莫耳比=29:1)

將來自實例1之溼氧化鋅與1公升的二氯甲烷混合。使二

氯甲烷中之200 g ZnO懸浮液(ZnO含量為1.6 g (19.66 mmol))與0.12 g 3-酮戊二酸單乙酯(0.67 mmol)在室溫下混合；該分散液立即變澄清。隨後於旋轉蒸發器上在40°C下將二氯甲烷餾除並將殘留物於減壓下另外乾燥4小時。

比較實例A：藉由2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]醋酸功能化ZnO

將來自實例1之溼氧化鋅與1公升的THF混合。添加3.5 g 2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]醋酸(Fluka)至該懸浮液中。在攪拌的同時將形成的混合物加熱至沸騰，並在此溫度下維持30分鐘。該懸浮液變澄清。隨後於旋轉蒸發器上在60°C下將THF餾除並將殘留物在減壓下另外乾燥4小時。

根據生成的功能化ZnO粉末之TG分析(加熱速率5°C/min至200°C，在200°C下60 min，然後5°C/min至500°C；在空氣中)，在低於200°C的溫度下僅移除23%的有機成份。在室溫至200°C之溫度範圍內的實驗測得質量損失=5.8重量%；自室溫至500°C的總損失=25.3重量%。

相應的TG分析顯示於圖5。

比較實例B：藉由乙氧基乙酸功能化ZnO

將來自實例1之溼氧化鋅與1公升的THF混合。將5 g乙氧基乙酸(Fluka)加入該懸浮液中。在攪拌的同時將形成的混合物加熱至沸騰並在此溫度下維持30分鐘。該懸浮液變澄清。隨後於旋轉蒸發器上在60°C下將THF餾除並將殘留物在減壓下另外乾燥4小時。

根據生成的功能化ZnO粉末之TG分析(加熱速率5°C/min

至 200°C，在 200°C 下 60 min，然後 5°C/min 至 500°C；在空氣中)，在低於 200°C 的溫度下僅移除 28% 的有機成份(在室溫至 200°C 之溫度範圍內的實驗測得質量損失=8.7 重量%；自室溫至 500°C 的總損失=31.6 重量%)。

相應的 TG 分析顯示於圖 6。

#### 實例 7：TFT(底閘極、頂接點結構)之製造

取 3 滴依據實例 6 之於二氯甲烷中之分散液(ZnO 含量為 4 重量%)與 5 體積% 丁基二醇混合並藉由旋塗(4000 rpm, 30 s)施覆於具有 SiO<sub>2</sub> 電介質層(200 nm)的經清潔的 Si(經摻雜)基材上。隨後將該等樣本加熱至 200°C 並在 200°C 下維持 1 小時。

藉由鋁的熱蒸發沉積製得頂接點源極/汲極結構。相應電晶體之代表性的起始曲線(AK)與轉移曲線(TK)描繪於圖 7 及 8(V<sub>D</sub>：源極與汲極之間的電壓，V<sub>G</sub>：源極與閘極之間的電壓，I<sub>D</sub>：源極與汲極之間的電流)。

測得以下的平均參數：遷移率  $\mu$ ：3\*10<sup>-3</sup> cm<sup>2</sup>/(V\*s)，開/關比：10<sup>5</sup>，V<sub>T</sub> 閾電壓：12 V。

#### 【圖式簡單說明】

圖 1 係 ZnO 顆粒之粒度分佈測定。

圖 2 係 ZnO 顆粒之 TEM 分析。

圖 3 係實例 4 之 TG 分析。

圖 4 係實例 5 之 TG 分析。

圖 5 係比較實例 A 之 TG 分析。

圖 6 係比較實例 B 之 TG 分析。

圖 7 係 實例 7 之 電 晶 體 之 代 表 性 的 起 始 曲 線 (AK)。

圖 8 係 實例 7 之 電 晶 體 之 代 表 性 的 轉 移 曲 線 (TK)。

## 發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：98129950

G06 9/2 (2006.01)

G07 6/18 (2006.01)

※ 申請日：98.9.3

※IPC 分類：G1F 7/8 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

G07C 6/16 (2006.01)

經改質顆粒及包含其之分散液

G07C 3/52 (2006.01)

MODIFIED PARTICLES AND DISPERSIONS COMPRISING THESE

G07C 6/11 (2006.01)

二、中文發明摘要：

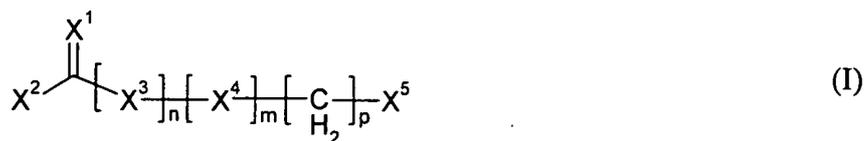
B01F 1/0 (2006.01)

本發明係關於一種經改質劑改質之顆粒以及包含該等經改質顆粒之分散介質。

G09D 7/2 (2006.01)

H01L 2/186 (2006.01)

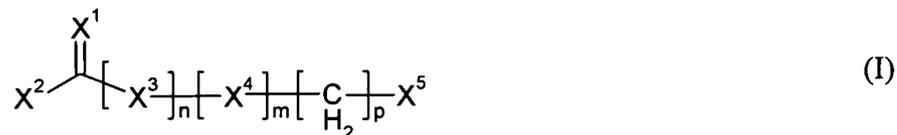
表面經改質的金屬、金屬鹵化物、金屬硫族化物、金屬氮化物、金屬磷化物、金屬硼化物或金屬磷酸鹽顆粒或其混合物具有1至500 nm的平均顆粒直徑，且其等表面經一或多種式(I)、(II)及(III)之改質劑改質



### 三、英文發明摘要：

The present invention relates to particles which have been modified by a modifier and a dispersion medium comprising the modified particles.

The surface-modified metal, metal halide, metal chalcogenide, metal nitride, metal phosphide, metal boride or metal phosphate particles or mixtures thereof have an average particle diameter of from 1 to 500 nm and their surface has been modified by one or more modifiers of the formula (I) (II) and (III)











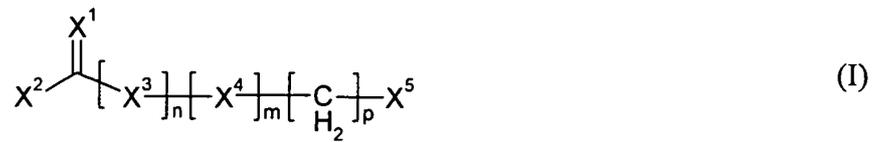
四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無元件符號說明)

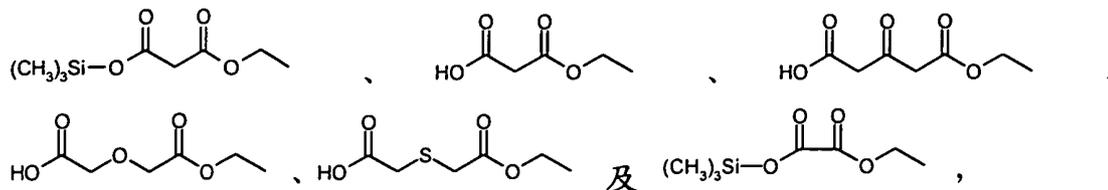
五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



公告本

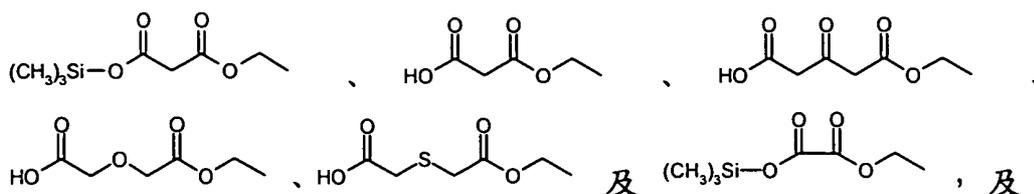
## 七、申請專利範圍：

1. 一種表面經改質的顆粒，其包含 ZnO 氧化物，其中該等顆粒具有 1 至 500 nm 之平均顆粒直徑，且其表面係經一或多種選自下列之改質劑改質：



其中該改質劑對顆粒之莫耳比係自 2 : 1 至 1 : 60。

2. 如請求項 1 之表面經改質的顆粒，其中該等顆粒具有自 5 至 100 nm 之平均直徑。
3. 如請求項 1 或 2 之表面經改質的顆粒，其中該等改質劑之分解溫度係低於 250°C。
4. 一種製造如請求項 1 至 3 中任一項之表面經改質的顆粒之方法，其包含
- a) 將未經處理的顆粒懸浮於非質子性溶劑中，及
  - b) 隨後將其與一或多種如請求項 1 所定義之改質劑混合以形成表面經改質的顆粒。
5. 一種分散液，其包含
- (a) 具有 1 至 500 nm 之平均顆粒直徑之 ZnO 氧化物，
  - (b) 一或多種選自下列之改質劑：



- (c) 分散介質，

其中該改質劑對顆粒之莫耳比係自2:1至1:60,且其中該分散液具有0.1至10重量%之分散顆粒含量。

6. 如請求項5之分散液,其中該分散介質係選自具有低於100°C沸點之有機液體。
7. 如請求項5或6之分散液,其中該分散介質係選自具有3至 $10 \cdot 10^{-30} \text{C} \cdot \text{m}$ 之偶極矩之有機液體。
8. 一種將層沉積於基材上之方法,其包括下列步驟
  - a) 製造包含如請求項1至3中任一項之表面經改質的顆粒及分散介質之分散液,
  - b) 將該分散液施用至基材,
  - c) 移除該分散介質,
  - d) 藉由在100°C至500°C下之熱處理或照射電磁輻射將改質劑轉化為揮發性物質。
9. 如請求項8之方法,其中該基材係聚合物基材。
10. 一種複合物,其包含一基材及一可藉由如請求項8或9之方法獲得之層。
11. 如請求項10之複合物,其中該層係導電性且透明的。
12. 一種電子組件,其包含其上沉積了可藉由如請求項8或9之方法獲得之層之基材,或如請求項10或11之複合物。