



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I460183 B

(45)公告日：中華民國 103 (2014) 年 11 月 11 日

(21)申請案號：098138669

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 11 月 13 日

(51)Int. Cl. : C07F3/06 (2006.01)

H01L21/288 (2006.01)

(30)優先權：2008/11/18 德國

102008058040.6

(71)申請人：贏創德固賽有限責任公司(德國) EVONIK DEGUSSA GMBH (DE)
德國(72)發明人：席姆 哈克 THIEM, HEIKO (DE)；史堤格 喬根 STEIGER, JUERGEN (DE)；馬
可洛夫 艾力克席 MERKULOV, ALEXEY (RU)；范 德西 PHAM, DUY VU
(DE)；艾克蘇 伊爾邁思 AKSU, YILMAZ (TR)；舒堤 史帝芬 SCHUTTE,
STEFAN (DE)；德瑞斯 馬提亞 DRIESS, MATTHIAS (DE)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW 200839027

審查人員：黃智詮

申請專利範圍項數：30 項 圖式數：5 共 0 頁

(54)名稱

包含 ZnO 正方烷混合物之調和物及使用彼來製造半導體 ZnO 層之方法

FORMULATIONS COMPRISING A MIXTURE OF ZNO CUBANES AND PROCESS USING THEM
TO PRODUCE SEMICONDUCTIVE ZNO LAYERS

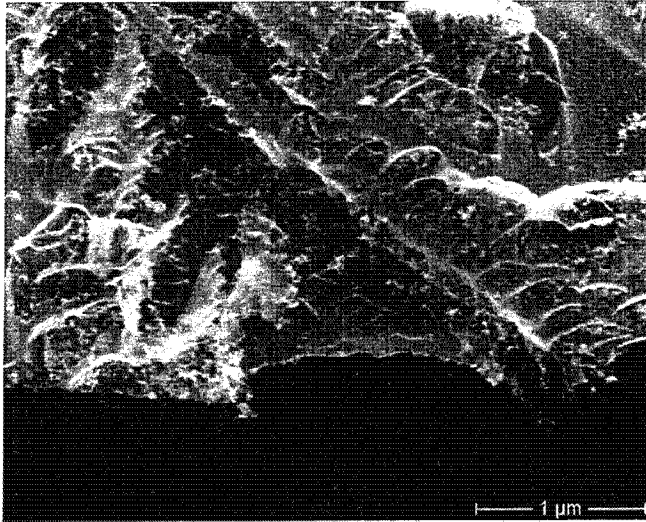
(57)摘要

本發明係關於包含以下物質之調和物：a)至少二種不同之 ZnO 正方烷，其中至少一種 ZnO 正方烷在 SATP 條件下係呈固體形式存在且至少一種 ZnO 正方烷在 SATP 條件下係呈液體形式存在，及 b)至少一種溶劑；關於由這些調和物製造半導體 ZnO 層的方法；關於調和物用於製造電子組件的用途；以及關於該等電子組件本身。

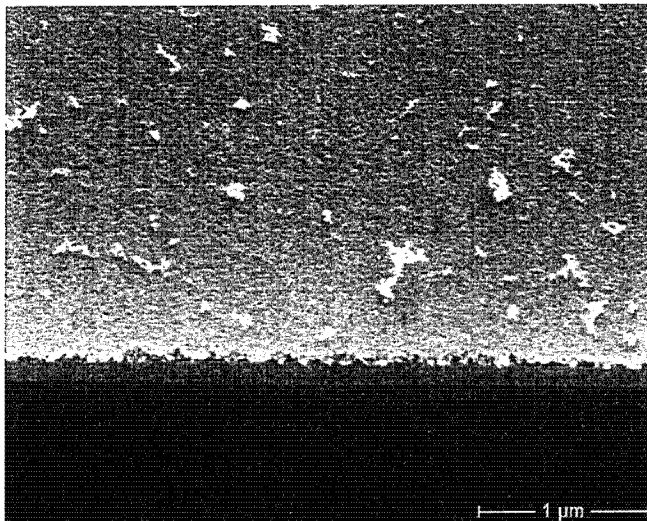
The present invention relates to formulations comprising a) at least two different ZnO cubanes of which at least one ZnO cubane is present in solid form under SATP conditions and at least one ZnO cubane is present in liquid form under SATP conditions, and b) at least one solvent, to processes for producing semiconductive ZnO layers from these formulations, to the use of the formulations for producing electronic components and to the electronic components themselves.

圖 1

a) 由混合物所形成之ZnO層；



b) 由液體ZnO正方烷所形成之ZnO層



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於包含 ZnO 正方烷混合物的調和物，關於使用這些調和物來製造半導體 ZnO 層的方法，關於可藉由該方法所得之 ZnO 層；關於該等調和物用於製造電子組件的用途及關於包含藉由該方法所製造之 ZnO 層的電子組件。

【先前技術】

因為低的製造成本及容易的可擴充性，印刷電子學特別在半導體技術領域中是很多現今研究發展計劃的焦點。若無場效應電晶體（FETs），電子電路是難以想像的；場效應電晶體在印刷電子學之情況中可以分類為薄膜場效應電晶體（TFTs）。

在所有電晶體中重要的組件是影響切換參數（例如電壓）之半導體材料。半導體材料之重要參數是特別的場效應移動性、加工性及製造過程中之加工溫度。

因其性質與氮化鎵性質類似且因其簡單且便宜的製備，氧化鋅是最有吸引力之用於電晶體製造的無機氧化物材料。此外，因氧化鋅之高度令人感興趣的壓電及電機械性質，故氧化鋅也常用在一般之半導體技術中（Mater. Sci. Eng. B-Solid State Mater. Adv. Technol. 2001, 80, 383；IEEE Trans. Microw. Theory Tech. 1969, MT17, 957），及用在電子學及光電子學中。因其在室溫下之 3.37 eV 的

譜帶間隙 (Klingshirn, Phys. Status Solidi B, 1975, 71, 547) 及其 60 meV 之高激子結合能 (Landolt-Börnstein New Series, Group III Vol. 41 B)，氧化鋅也具有其他廣泛的應用，諸如在室溫下之雷射技術中的應用。

在 ZnO 單晶中電子的 Hall 移動性 μ_H 是 $400 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ，雖然這些數值迄今尚未在實際測試中所製造之層中達成。藉由磊晶 (epitaxy)，亦即例如利用化學氣相沉積 (CVD) 所沉積或濺鍍的 ZnO 層顯現出 50 至 $155 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 的 FET 移動性。因已提及之印刷方法的優點，因此想要利用印刷方法以能製造具有最大電荷載體移動性而適用於電路中的 ZnO 層。

對於印刷電子系統（其不能利用最近已知的 ZnO 製造技術）的要求是所要之低的加工溫度。此應是低於 300°C ，以適於以聚合物為底質的可撓基材。

原則上，有二種實施印刷電子系統的方式：粒子觀念及先質觀念。

以粒子為主之觀念特別是在於奈米顆粒系統，例如 ZnO 奈米管 (nanotubes) (Nano Letters, 2005, 5, 12, 2408-2413)。粒子觀念之缺點首先是在於所用粒子分散液之膠體不安定性以致需要使用分散添加劑，該分散添加劑轉而可以不利地影響所得電荷載體移動性。其次，粒子一粒子電阻造成問題，因為此降低電荷載體移動性且通常增加層電阻。

對於先質的方法，原則上可能使用不同之 Zn^{2+} 鹽以供

ZnO 合成，例如 ZnCl_2 、 ZnBr_2 、 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 、其他之羧酸的 Zn 鹽、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 及 $\text{Zn}(\text{SO}_4)_2$ 。雖有所得之良好移動值，但此種先質不適於可印刷之電子系統，因為加工溫度總是甚高於 350°C （參見例如 J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 2750-2751 之對於 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 之分解者，或 IEEE Trans., 54, 6, 2007, 1301-1307 之對於 ZnCl_2 的分解者）。例如使用螯合配合基使加工溫度能降低，但發現其使用對於所得之層是不利的（DE 20 2005 010 697 U1）。與所列之鋅鹽相反地，容易在工業上獲得之二烷基鋅化合物（例如 Me_2Zn 及 Et_2Zn ）是極具反應性的。但正因這理由，利用彼之加工是極複雜的，且因此需要對可印刷電子系統有良好適用性的其他 ZnO 先質。

即使對二烷基鋅化合物及醇類間之反應的認知已超過 100 年，直到 1960 年代才可能解釋產物結構。二烷基鋅與醇類之反應提供烷氧基烷基鋅化合物，後項化合物常以四聚物或正方烷形式 $[\text{RZn}(\text{OR}')_4]$ 存在，即使如此，與取代基相關地，其他寡聚形式（特別是 $[\text{RZn}(\text{OR}')_n]$ ，其中 $n=2-6$ ）也是可想到的（J. Chem. Soc. 1965, 1870-1877；J. Chem. Soc. (B) 1966, 1020-1024；Chem. Comm. 1966, 194a）。正方烷也可以藉由與氧及任意之水的反應，從二烷基鋅合成，該等反應也可以形成二正方烷以及單正方烷（Inorg. Chem. 2007, 46, 4293-4297）。

ZnO 正方烷可用於有機合成中，例如用於醇之脫水作用中（J. Org. Chem. 1979, 44 (8), 1221-1232），作為

β -丙內酯類之聚合起始劑及作為甲醇合成中 ZnO 之先質 (J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 12028-12034)，用在利用化學氣相合成之 ZnO 的製備中 (MOCVD; J. Mater. Chem. 1994, 4 (8), 1249-1253)，及用在利用溶劑熱 (solvothermal) 之熱解作用或 CVD (WO 03/014011 A1; Sml 2005, 1 (5), 540-552)。

JP 07-182939 A 描述從 $[R^1Zn(OR^2)]_4$ 型化合物之有機溶劑溶液製造透明 ZnO 膜，這些膜實質上可以藉由施加該溶液至基材且予以熱固化而製造 ($R^1=R^2$ =烷基、芳基、芳烷基)。

所述之 ZnO 正方烷轉化成 ZnO 之作用導致膜形態改變。然而，迄今難以獲得即使在低加工溫度下具有良好電子移動性之均勻膜。

【發明內容】

因此與先前技藝相關地，本發明之目的是要提供多種系統，利用這些系統，可以將現存之由以先質為底質之系統製造 ZnO 的方法改良，以致甚至在低的加工溫度下獲得均勻且連續之具有高電子移動性的 ZnO 層。

該目的藉由一種包含以下物質之調和物達成：a) 至少二種不同之 ZnO 正方烷，其中 i) 至少一種 ZnO 正方烷在 SATP 條件下 (SATP=標準室溫及壓力；25℃及 10^5 Pa) 係呈固體形式存在且 ii) 至少一種 ZnO 正方烷在 SATP 條件下係呈液體形式存在；及 b) 至少一種溶劑。

如以上陳述的，在本發明之調和物中之 ZnO 正方烷分別可以用通式 $[R^1Zn(OR^2)]_4$ 描述。在此通式中， R^1 及 R^2 分別可以獨立地是烷基、芳基、芳烷基、烷氧基烷基、芳氧基烷基、或芳烷氧基烷基，特別地是經取代或未經取代之 C_1 - C_{10} -烷基，經取代或未經取代之 C_6 - C_{14} -芳基，具有經取代或未經取代之 C_6 - C_{14} -芳基及一或多個經取代或未經取代之 C_1 - C_{10} -烷基的經取代或未經取代之芳烷基，經取代或未經取代之 C_1 - C_{10} -烷氧基- C_1 - C_{10} -烷基，或經取代或未經取代之 C_6 - C_{14} -芳氧基- C_1 - C_{10} -烷基，每一者之先決條件是 ZnO 正方烷另外的差異在於彼在 SATP 條件下為固體或液體。

已發現：令人驚訝地，不能藉由包含單一 ZnO 正方烷之調和物達成本發明之目的。例如，包含在 SATP 條件下為液體之單一 ZnO 正方烷的調和物提供極均勻之膜，但彼必須在相對高溫下轉化且在組件中所得 ZnO 層的效能相對低（ $\mu_{FET} = 2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ）。相反地，僅包含在 SATP 條件下為固體之單一 ZnO 正方烷的調和物不能提供均勻之膜，且因此也不能提供有功能之組件。

與此相比，據發現：包含在 SATP 條件下為液體之 ZnO 正方烷及在 SATP 條件下為固體之 ZnO 正方烷的調和物不只是在低溫下可加工，然後提供具有良好電子移動性之均勻膜；而且使用這些調和物所製造之層的電子移動性甚至高於以在 SATP 條件下之 ZnO 正方烷液體為底質所製造之層者。

在 SATP 條件下呈固體形式存在之 ZnO 正方烷在 10^5 Pa 壓力下具有 $>25^\circ\text{C}$ 之分解點或熔點。也可能使用下述 ZnO 正方烷：其呈固體形式存在，且不能藉熔化操作轉化成液相，但從固態直接分解。呈固體形式存在且較佳可使用之 ZnO 正方烷在此壓力下具有 $120-300^\circ\text{C}$ 範圍內，更佳在 $150-250^\circ\text{C}$ 範圍內之分解點。在含有在 SATP 條件下呈固體形式存在之 ZnO 正方烷的混合物中，此種 ZnO 正方烷令人意外地導致特別良好之膜形成且仍可在低溫下加工。

較佳之在 SATP 條件下呈固體形式存在之 ZnO 正方烷可以用通式 $[\text{R}^1\text{Zn}(\text{OR}^2)]_4$ 表示，其中 $\text{R}^1 = \text{Me}$ 或 Et 且 $\text{R}^2 = \text{t-Bu}$ 或 i-Pr 。在 SATP 條件下呈固體形式存在之 ZnO 正方烷更佳是選自 $[\text{MeZn}(\text{O-t-Bu})]_4$ 及 $[\text{MeZn}(\text{O-i-Pr})]_4$ 。

在 SATP 條件下呈液體形式存在之 ZnO 正方烷在 10^5 Pa 壓力下具有 $<25^\circ\text{C}$ 之熔點。在此壓力下，彼更佳具有在 25 至 -100°C 範圍內之熔點，更佳地在 0 至 -30°C 範圍內之熔點。已發現：令人意外地，所用之 ZnO 正方烷熔點愈低，則所得之層的均勻性愈佳。

較佳之在 SATP 條件下呈液體形式存在之 ZnO 正方烷可以用通式 $[\text{R}^1\text{Zn}(\text{OR}^2)]_4$ 表示，其中 $\text{R}^1 = \text{Me}$ 或 Et 且 $\text{R}^2 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 、 CH_2OCH_3 或 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ 。在 SATP 條件下呈液體形式存在之 ZnO 正方烷更佳是 $[\text{MeZn}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)]_4$ 。

至少一種在標準壓力下為固體之 ZnO 正方烷在本發明調和物中的存在比例，以固體及液體 ZnO 正方烷的總質量為基準計，是 10 至 90 重量%，較佳是 30 至 70 重量%，最佳是 40 至 60 重量%。以固體及液體 ZnO 正方烷之總質量為基準計，固體及液體 ZnO 正方烷的特定重量百分比愈接近 50 重量%之值，則對應之 ZnO 膜的組件是更均勻的且有更佳之效能。最佳之結果是含有 50 重量%（以 ZnO 正方烷的總質量為基準計）之在標準壓力下為固體之 ZnO 正方烷及 50 重量%（以 ZnO 正方烷的總質量為基準計）之在標準壓力下為液體之 ZnO 正方烷的調和物：此調和物能給予特別均勻之膜，而此膜也對組件提供特別良好之效能（ $\mu_{\text{FET}}=10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ）。

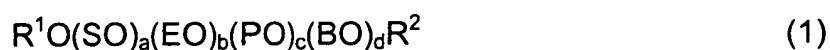
調和物另外含有至少一種溶劑。調和物可以包含至少一溶劑或不同溶劑之混合物之任一者。在本發明調和物中較佳可用者是非質子性溶劑，亦即那些選自非質子性之非極性溶劑的群組者，亦即烷類、經取代之烷類、烯類、炔類、具有或不具有脂族或芳族取代基之芳族、鹵化烴類、四甲基矽烷；或選自非質子性之極性溶劑的群組者，亦即醚類、芳族醚類、經取代之醚類、酯類或酸酐類、酮類、三級胺類、硝基甲烷、DMF（二甲基甲醯胺）、DMSO（二甲基亞砷）、或碳酸丙二酯。特佳可用之溶劑是甲苯、二甲苯、苯甲醚、1,3,5-三甲苯、正-己烷、正-庚烷、參-(3,6-二氧雜庚基)胺（TDA）、2-胺基甲基四氫呋喃、苯乙醚、4-甲基苯甲醚、3-甲基苯甲醚、苯甲酸甲酯、N-

甲基-2-吡咯烷酮（NMP）、四氫萘、苯甲酸乙酯及乙醚。

ZnO 正方烷在調和物中的濃度以調和物為基準計較佳是 5-60，更佳是 10-50 且最佳是 20-40 重量 %。

本發明之調和物明顯適於製造 ZnO 層，而無須添加用於該目的之另外添加劑。然而，本發明之調和物與多種添加劑相容，例如與將本發明之調和物安定化以至不再附聚及沉澱之物質相容。通常，依照形式、氧化鋅濃度及分散液之液相的形式，該至少一添加劑存在比例以調和物中所存在之 ZnO 正方烷為基準計可以是 0.01 至 20 重量 %。通常，低比例之此物質會是令人滿意的，因為這對電子組件之效能有正面的影響。特別適合之添加劑是：

I) 具有無規分布或呈通式 (1) 之嵌段共聚物形式之以氧化苯乙烯為底質之聚氧化烯



其中

R^1 = 具有 8 至 13 個碳原子之直鏈型或支鏈型或環狀脂族基團，

R^2 = 氫、各具有 1 至 8 個碳原子之醯基基團、烷基基團或羧酸基團，

SO = 氧化苯乙烯，EO = 氧化乙烯，PO = 氧化丙烯，

BO = 氧化丁烯，且

a = 1 至 5，

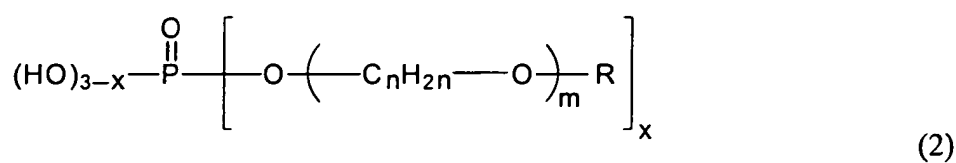
b = 3 至 50，

c = 0 至 3 ,

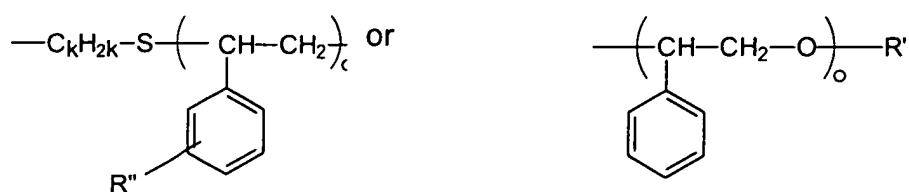
d = 0 至 3 , 其中 $b \geq a+c+d$ 。

例如在 EP-A-1078946 中描述其中 $a=1$ 至 1.9 之化合物。

II) 通式 (2) 之磷酸酯



其中 R =



其中

x = 1 或 2 ,

n = 2 至 18 ,

m , o = 2 至 100 ,

k = 2 至 4 ,

R'' = H 或直鏈型或支鏈型之可任意地經另外之官能基取代的烷基基團 , 及

R' = 烷基、烷芳基、烯基或硫丙基基團。

例如在 EP-A-940406 中描述較佳被使用之化合物。

III) 此外 , 可使用通式 (3) 之嵌段共聚物或其鹽



其中

R^1 = 具有 1 至 22 個碳原子之直鏈型、直鏈型或環狀脂族基團，

SO = 氧化苯乙烯，EO = 氧化乙烯，

BO = 氧化丁烯，且

a = 1 至 <2，

b = 0 至 100，

c = 0 至 10，

d = 0 至 3，其中 $b \geq a + c + d$ 。

IV) 此外，可使用可藉以下物質之部分或完全反應所得之化合物：

A) 一或多種胺基官能之聚合物與

B) 一或多種通式 (4) / 4 (a) 之聚酯類

$T-C(O)-[O-A-C(O)_x-OH(4)]$ ，

$T-O-[C(O)-A-O-]_y-Z(4a)$ ，及

C) 一或多種通式 (5) / (5a) 之聚醚類

$T-C(O)-B-Z(5)$ ， $T-O-B-Z(5a)$ ，其中

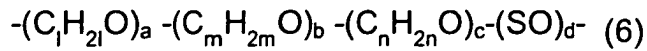
T 是氫基團及 / 或任意經取代之直鏈型或支鏈型之具有 1 至 24 個碳原子之芳基、芳烷基、烷基或烯基

A 是至少一種選自直鏈型、支鏈型、環狀及芳族之烴類群組中的二價基團，

Z 是至少一種選自磺酸類、硫酸類、膦酸類、磷酸類、羧酸類、異氰酸酯類、環氧化物之群組中的基團

，特別是磷酸及（甲基）丙烯酸，

B 是通式（6）之基團



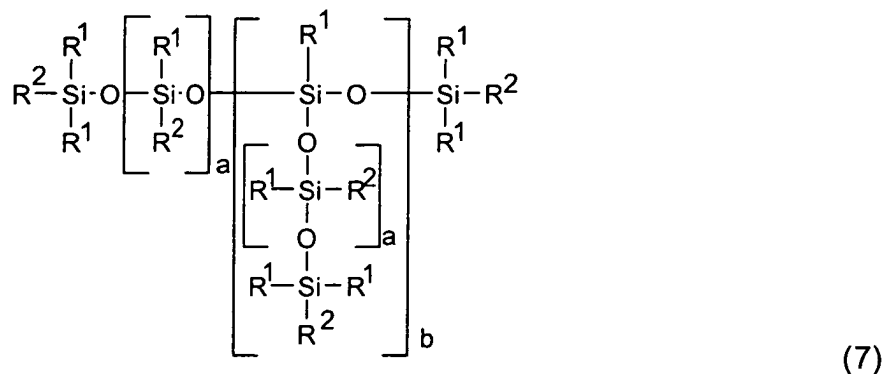
a、b、c 分別獨立是 0 至 100 之值，其條件是 $a+b+c$ 之總和是 ≥ 0 ，較佳是 5 至 35，特別是 10 至 20，其條件是 $a+b+c+d>0$ ，

d 是 ≥ 0 ，較佳是 1 至 5，

l、m、n 各自獨立是 ≥ 2 ，較佳是 2 至 4，

x、y 分別獨立是 ≥ 2 。

V) 此外，可使用通式（7）之有機聚矽氧烷類

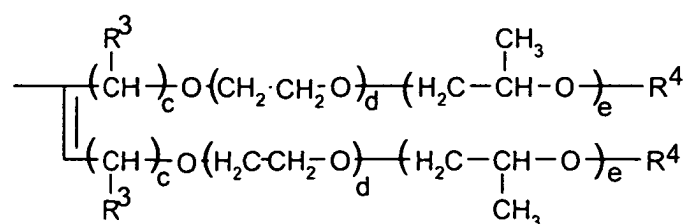


其中

R^1 基團是具有 1 至 4 個碳原子之烷基基團或芳基，
但 R^1 基團之至少 80% 是甲基，

R^2 基團在分子中是相同或不同的且可以定義如下：

a)



其中

R^3 是氫或烷基基團，

R^4 是氫、烷基或羧基基團，

c 是 1 至 20，

d 是 0 至 50，

e 是 0 至 50，

或

$b) - (CH_2)_f OR^5$ 其中

R^5 是氫、烷基、羧基基團、或任意含有醚基團之二
 羥甲基丙烷基團，

f 是 2 至 20

或

$c) -(CH_2)_g(OC_2H_4)_h(OC_3H_6)_i(OC_4H_8)_j(OCH_2CH(C_6H_5))_k OR^6$

其中

R^6 是氫、烷基或羧基基團，

g 是 2 至 6，

h 是 0 至 20，

i 是 1 至 50，

j 是 0 至 10，

k 是 0 至 10

或

$d)$ 對應於 R^1 基團，其條件是在平均分子中至少一個

R^2 基團定義如 (a)，其中 a 是 1 至 500，較佳是

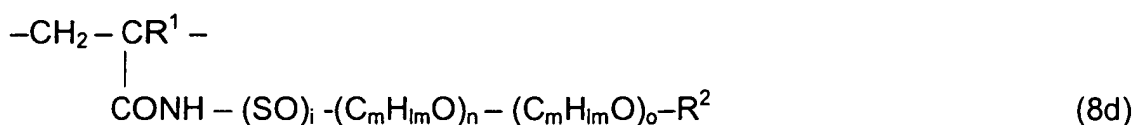
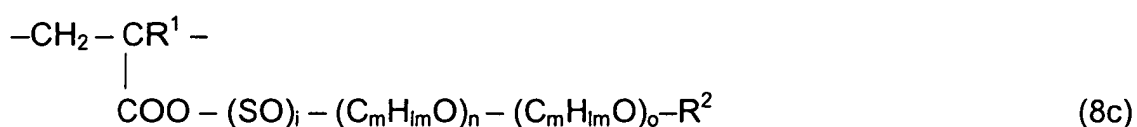
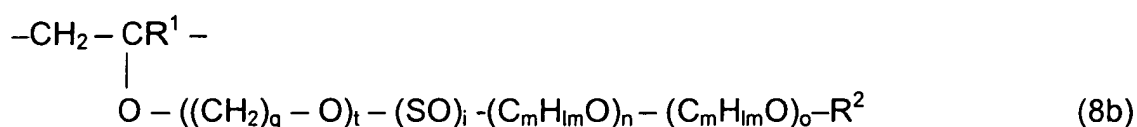
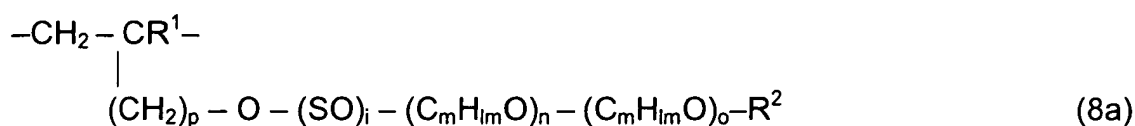
1 至 200 且特別是 1 至 50，且 b 是 0 至 10，較佳

是 <5 且特別是 0。

此種化合物描述於例如 EP-A-1382632 中。

VI) 此外，可使用以如下物質為底質之共聚物：以氧化苯乙烯為底質之氧伸烷二醇烯基醚類或聚氧化烯烯基醚類及不飽和羧酸衍生物（較佳是二羧酸衍生物），其中該共聚物具有：

a) 1 至 80 莫耳 % 之式 (8a)、(8b)、(8c) 及 / 或 (8d) 之構成基團的至少一者



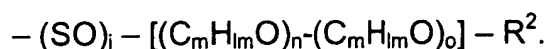
其中

$\text{R}^1 = \text{H}$ 、具有 1 至 5 個碳原子之脂族烴基團，

$p=1-4$ ， $q=0-6$ ， $t=0-4$ ， $i=1-6$ ， $l=1-2$ ， $m=2-18$ ，其中氫原子之下標是由 l 與 m 之乘積所形成， $n=0-100$ ， $o=0-100$ ， SO =氧化苯乙烯，

其中 $(\text{SO})_i$ 及氧化烯衍生物可以無規地或逐嵌段地

分布在聚醚中，但該等基團較佳呈逐嵌段結構且呈以下序列



$R^2=H$ 、具有 1 至 20 個碳原子之任意支鏈型的脂族烴基團，具有 5 至 8 個碳原子之環脂族烴，芳基基團（其具有 6 至 14 個碳原子且任意經取代或可以是磷酸酯（較佳是單酯）、硫酸酯或磺酸酯衍生物）。

b) 1 至 90 莫耳 % 之式 (9) 構成基團



其中

$S = -H$ 、 $-COOM_a$ 、 $-COOR^3$ ，

$M =$ 氫、單價或二價金屬陽離子、銨離子、有機胺基團，

$a = 1$ 或在 M 是二價金屬陽離子之情況中是 $1/2$ ，

$R^3 =$ 具有 1 至 20 個碳原子之任意支鏈型的脂族烴基團，具有 5 至 8 個碳原子之環脂族烴，具有 6 至 14 個碳原子之芳基基團，

$T = -U^1-R^4$ or $-U^1-(C_mH_{lm}O)_n-(C_mH_{lm}O)_o-R^2$ ，

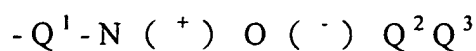
$U^1 = -COO-$ ， $-CONH-$ ， $-CONR^3-$ ， $-O-$ ， $-CH_2O-$ ，

$R^4 = H$ ， M_a ， R^3 or $-Q^1-NQ^2Q^3$ ，

其中

Q^1 是具有 2 至 24 個碳原子之二價伸烷基團，

Q^2 及 Q^3 分別是具有 1 至 12 個碳原子之脂族及／或脂環族烷基基團，其任意氧化成



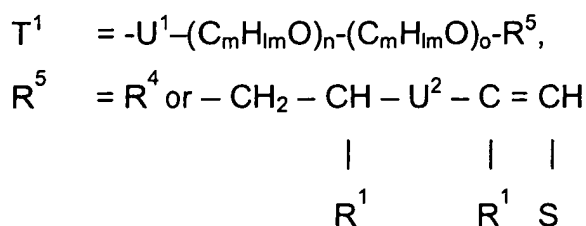
且

m 、 n 、 l 、 o 、 R^1 及 R^2 分別如上所定義，

c) 0 至 10 莫耳 % 之式 (10) 之構成基團



其中



其中 $U^2 = -OOC-$ 、 $-NHOC-$ 、 $-O-$ 、 $-O-CH_2-$ ，

其 m 、 n 、 l 、 o 、 S 、 R^1 、 R^2 及 U^1 分別如上所定義。

此種化合物描述於例如 DE-A-10348825 中。

(VII) 此外，可使用具有較佳 200 至 2 000 000 g/mol 之重量平均分子量 M_w ，更佳 1000 至 50 000 g/mol 之 M_w 的聚丙烯酸類及其鹽類。

本發明之調和物不僅可以直接使用（有或無添加添加劑）以製造 ZnO 層，並且此調和物也可以包埋於基質形成劑（例如 PMMA、聚苯乙烯、PP、PE、PC 或 PVC）中以供 ZnO 層製造之用。

本發明另外提供一種用於製造半導體 ZnO 層的方法，其中將本發明之調和物施加至基材上，然後予以熱轉化，且施加至可藉由此方法所製造之 ZnO 層上。

基材可以是 Si 或 Si/SiO₂ 晶圓、玻璃基材或聚合物基材，聚合物基材特別是以 PET、PE、PEN、PEI、PEEK、PI、PC、PEA、PA 或 PP 為底質。

本發明之調和物可以藉由旋轉塗覆、噴霧或多種印刷方法（膠版印刷、凹版印刷、噴墨印刷、網板印刷、移印、或平版印刷）施加至該基材。

熱轉化是在 120 至 450℃，較佳在 150 至 400℃ 之溫度下進行。熱轉化可以藉由熱板、爐、雷射、及 UV 及／或微波輻射之使用進行。

在熱轉化之後，由本發明之調和物所製造之 ZnO 層可經後處理。例如所製造之 ZnO 層之性質仍可藉由利用還原或氧化氣氛之後處理、利用水分之處理、電漿處理、雷射處理及 UV 照射來改良。

本發明之 ZnO 正烷調和物因此可用於製造電子組件。更特別地，本發明之 ZnO 正烷調和物適於製造電晶體、光電子組件及壓電感應器。

本發明因此同樣地提供一種電子組件，特別是電晶體、光電子組件及壓電感應器，彼分別包含至少一個已藉由上述方法所製造之半導體 ZnO 層。

【實施方式】

實例 1：

將在 SATP 條件下為液體之 ZnO 正方烷 ($[\text{MeZn}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)]_4$, 400mg) 及在 SATP 條件下為固體之 ZnO 正方烷 ($[\text{MeZn}(\text{O}-t\text{-Bu})]_4$, 400 mg) 之 50/50 重量 % 混合物於 2 毫升甲苯中藉由旋轉塗覆 (2000 rpm, 30 秒) 施加至 Si/SiO₂ 基材, 且在強制空氣爐中在 400°C 下燒烤。

表 1 顯示：相較於在相同條件下由僅含有液體正方烷且具有與正方烷之量相關之相同濃度的溶液所製造之 ZnO 層, 所得之在 TFT 中的 ZnO 層的較佳效能值。所得之層的顯微鏡影像由圖 1 (SEM 紀錄條件：Hitachi S-4000 顯微鏡, 其配備 SAMX EDX 偵測器且無預處理, 在室溫及大氣壓下進行顯微鏡分析) 顯示。如圖 1c 顯示的, 僅含在相同條件下處理且具有與正方烷之量相關之相同濃度的固體正方烷的溶液不形成均勻層; 因此不能測定效能值。

實例 2：

將在 SATP 條件下為液體之 ZnO 正方烷 ($[\text{MeZn}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)]_4$, 400mg) 及在 SATP 條件下為固體之 ZnO 正方烷 ($[\text{MeZn}(\text{O}-t\text{-Bu})]_4$, 400 mg) 之 50/50 重量 % 混合物於 2 毫升甲苯中藉由旋轉塗覆 (2000 rpm, 30 秒) 施加至 Si/SiO₂ 基材, 且在強制空氣爐中在 300°C 下燒烤。

表 1 顯示：相較於在相同條件下由僅含有液體正方烷

且具有與正方烷之量相關之相同濃度的溶液所製造之 ZnO 層，所得之在 TFT 中的 ZnO 層的較佳效能值。所得之層的顯微鏡影像由圖 2（SEM 紀錄條件：Hitachi S-4000 顯微鏡，其配備 SAMX EDX 偵測器且無預處理，在室溫及大氣壓下進行顯微鏡分析）顯示。如圖 2c 顯示的，僅含在相同條件下處理且具有與正方烷之量相關之相同濃度的固體正方烷的溶液不形成均勻層；因此不能測定效能值。

實例 3：

將在 SATP 條件下為液體之 ZnO 正方烷（ $[\text{MeZn}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)]_4$ ，400mg）及在 SATP 條件下為固體之 ZnO 正方烷（ $[\text{MeZn}(\text{O}-t\text{-Bu})]_4$ ，400 mg）之 50/50 重量 % 混合物於 2 毫升甲苯中藉由旋轉塗覆（2000 rpm，30 秒）施加至 Si/SiO_2 基材，且在強制空氣爐中在 200°C 下燒烤。

表 1 顯示：相較於在相同條件下由僅含有液體正方烷且具有與正方烷之量相關之相同濃度的溶液所製造之 ZnO 層，所得之在 TFT 中的 ZnO 層的較佳效能值。所得之層的顯微鏡影像由圖 3（SEM 紀錄條件：Hitachi S-4000 顯微鏡，其配備 SAMX EDX 偵測器且無預處理，在室溫及大氣壓下進行顯微鏡分析）顯示。如圖 3c 顯示的，僅含在相同條件下處理且具有與正方烷之量相關之相同濃度的固體正方烷的溶液不形成均勻層；因此不能測定效能值。

表 1：

μ FET ($10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$)	固體/液體 ZnO 正方烷混合物	僅液體 ZnO 正方烷	僅固體 ZnO 正方烷
400°C	10	2	不可測量
300°C	300	6	不可測量
200°C	60	3	不可測量

【圖式簡單說明】

圖 1 顯示在 400°C 下所得之 ZnO 層的顯微影像：a) 由混合物所形成之 ZnO 層；b) 由液體 ZnO 正方烷所形成之 ZnO 層；及 c) 由固體 ZnO 正方烷所形成之不均勻層。

圖 2 顯示在 300°C 下所得之 ZnO 層的顯微影像：a) 由混合物所形成之 ZnO 層；b) 由液體 ZnO 正方烷所形成之 ZnO 層；及 c) 由固體 ZnO 正方烷所形成之不均勻層。

圖 3 顯示在 200°C 下所得之 ZnO 層的顯微影像：a) 由混合物所形成之 ZnO 層；b) 由液體 ZnO 正方烷所形成之 ZnO 層；及 c) 由固體 ZnO 正方烷所形成之不均勻層。

公告本**發明專利說明書**

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：98138669

C67F3/6 (2006.01)

※申請日：98年11月13日

※IPC分類：H01L21/88 (2006.01)

一、發明名稱：(中文／英文)

包含 ZnO 正方烷混合物之調和物及使用彼來製造半導體 ZnO 層之方法

Formulations comprising a mixture of ZnO cubanes and process using them to produce semiconductive ZnO layers

二、中文發明摘要：

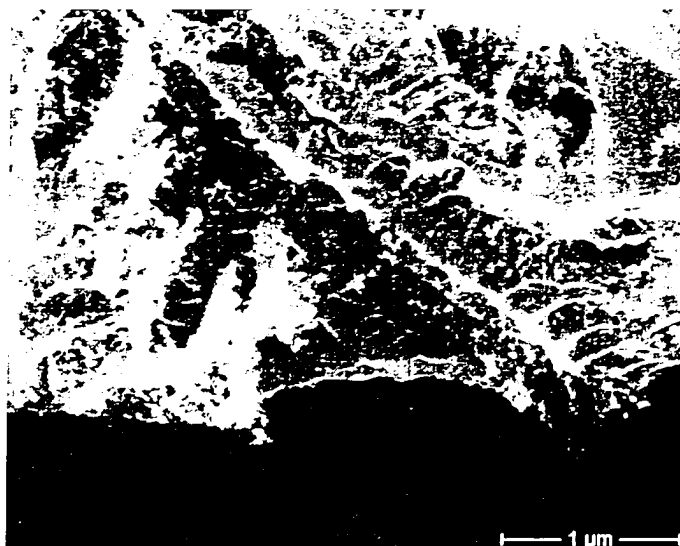
本發明係關於包含以下物質之調和物：a) 至少二種不同之 ZnO 正方烷，其中至少一種 ZnO 正方烷在 SATP 條件下係呈固體形式存在且至少一種 ZnO 正方烷在 SATP 條件下係呈液體形式存在，及 b) 至少一種溶劑；關於由這些調和物製造半導體 ZnO 層的方法；關於調和物用於製造電子組件的用途；以及關於該等電子組件本身。

三、英文發明摘要：

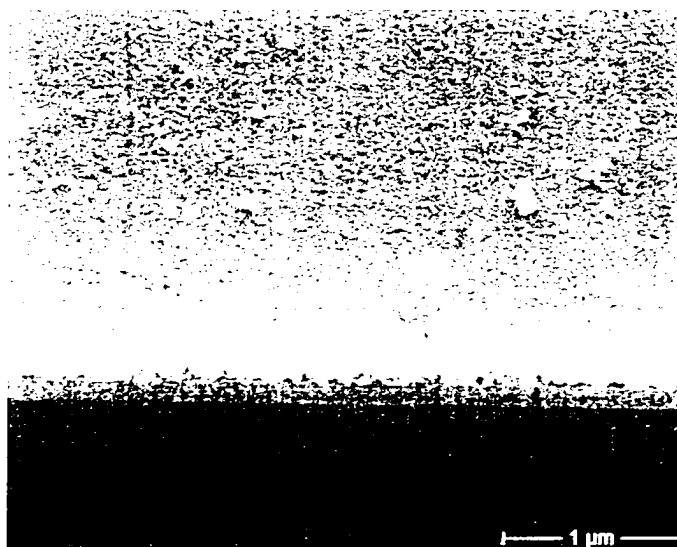
The present invention relates to formulations comprising a) at least two different ZnO cubanes of which at least one ZnO cubane is present in solid form under SATP conditions and at least one ZnO cubane is present in liquid form under SATP conditions, and b) at least one solvent, to processes for producing semiconductive ZnO layers from these formulations, to the use of the formulations for producing electronic components and to the electronic components themselves.

圖 1

a) 由混合物所形成之ZnO層：



b) 由液體ZnO正方烷所形成之ZnO層



c) 由固體ZnO 正方烷所形成之不均勻層

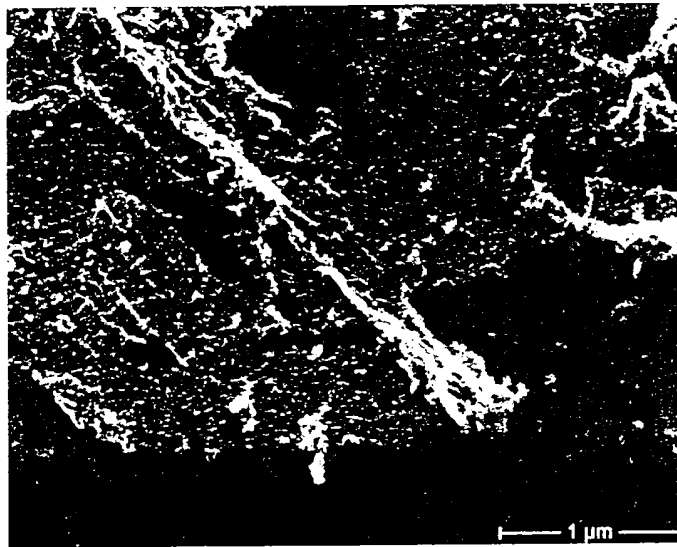
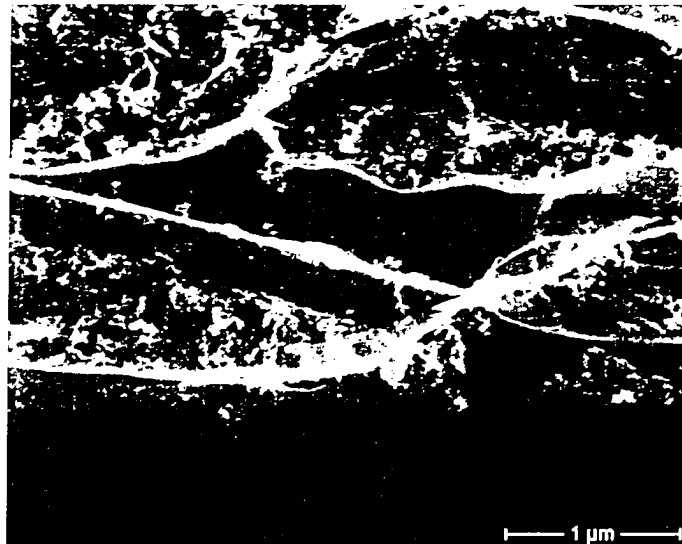
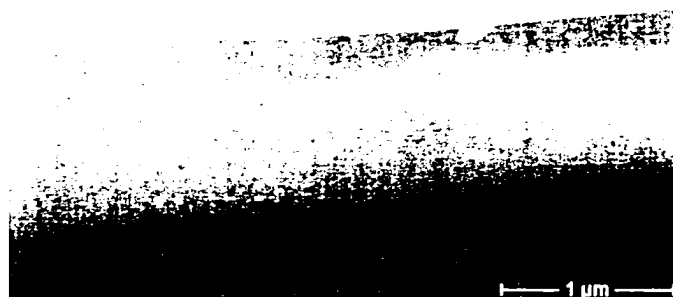


圖 2

a) 由混合物所形成之ZnO層



b) 由液體ZnO正癸烷所形成之ZnO層



c) 由固體ZnO正方烷所形成之不均勻層

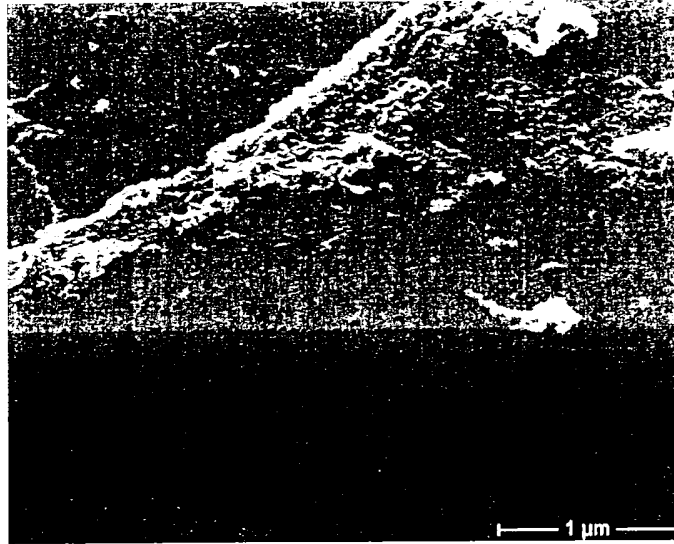
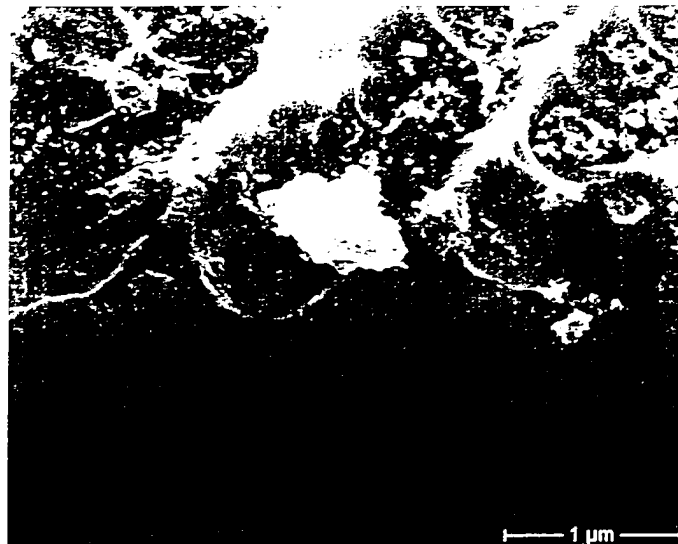
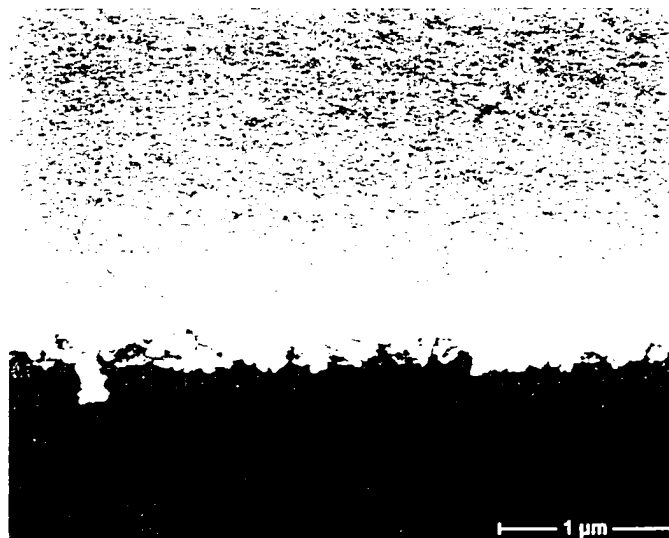


圖 3

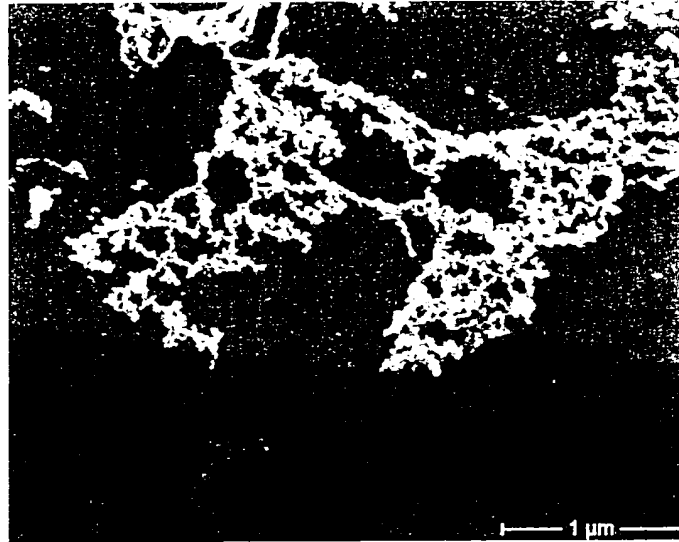
a) 由混合物所形成之ZnO層



b) 由液體ZnO在正壬烷所形成之ZnO層



c) 由固體ZnO正方烷所形成之不均勻層



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

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

七、申請專利範圍：

1. 一種調和物，其包含
 - a) 至少二種不同之 ZnO 正方烷，其中
 - i) 至少一種 ZnO 正方烷在 SATP 條件下係呈固體形式存在且
 - ii) 至少一種 ZnO 正方烷在 SATP 條件下係呈液體形式存在，及
 - b) 至少一種溶劑。
2. 如申請專利範圍第 1 項之調和物，其中該在 SATP 條件下呈固體形式存在之 ZnO 正方烷在 10^5Pa 下的分解點是 $120-300^\circ\text{C}$ 。
3. 如申請專利範圍第 2 項之調和物，其中該在 SATP 條件下呈固體形式存在之 ZnO 正方烷在 10^5Pa 下的分解點是 $150-250^\circ\text{C}$ 。
4. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之調和物，其中該在 SATP 條件下呈固體形式存在之 ZnO 正方烷是通式 $[\text{R}^1\text{Zn}(\text{OR}^2)]_4$ 之 ZnO 正方烷，其中 $\text{R}^1 = \text{Me}$ 或 Et 且 $\text{R}^2 = \text{t-Bu}$ 或 i-Pr 。
5. 如申請專利範圍第 4 項之調和物，其中該在 SATP 條件下呈固體形式存在之 ZnO 正方烷是 $[\text{MeZn}(\text{O-t-Bu})]_4$ 或 $[\text{MeZn}(\text{O-i-Pr})]_4$ 。
6. 如申請專利範圍第 1 項之調和物，其中該在 SATP 條件下呈液體形式存在之 ZnO 正方烷在標準壓力下之熔點是 25 至 -100°C 。

7. 如申請專利範圍第 6 項之調和物，其中該在 SATP 條件下呈液體形式存在之 ZnO 正方烷在標準壓力下之熔點是 0 至 -30°C 。

8. 如申請專利範圍第 1 項之調和物，其中該在 SATP 條件下呈液體形式存在之 ZnO 正方烷是通式 $[\text{R}^1\text{Zn}(\text{OR}^2)]_4$ 之 ZnO 正方烷，其中 $\text{R}^1 = \text{Me}$ 或 Et 且 $\text{R}^2 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 、 CH_2OCH_3 或 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ 。

9. 如申請專利範圍第 8 項之調和物，其中該在 SATP 條件下呈液體形式存在之 ZnO 正方烷是 $[\text{MeZn}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)]_4$ 。

10. 如申請專利範圍第 1 項之調和物，其中該至少一種在標準壓力下為固體之 ZnO 正方烷的存在比例，以固體及液體 ZnO 正方烷的總質量為基準計，是 10 至 90 重量 %。

11. 如申請專利範圍第 10 項之調和物，其中該至少一種在標準壓力下為固體之 ZnO 正方烷的存在比例，以固體及液體 ZnO 正方烷的總質量為基準計，是 30 至 70 重量 %。

12. 如申請專利範圍第 11 項之調和物，其中該至少一種在標準壓力下為固體之 ZnO 正方烷的存在比例，以固體及液體 ZnO 正方烷的總質量為基準計，是 40 至 60 重量 %。

13. 如申請專利範圍第 1 項之調和物，其中該至少一

種溶劑係選自非質子性溶劑的群組。

14. 如申請專利範圍第 13 項之調和物，其中該至少一種溶劑係選自由甲苯、二甲苯、苯甲醚、1,3,5-三甲苯、正-己烷、正-庚烷、參-(3,6-二氧雜庚基)胺(TDA)、2-胺基甲基四氫呋喃、苯乙醚、4-甲基苯甲醚、3-甲基苯甲醚、苯甲酸甲酯、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、四氫蔡、苯甲酸乙酯及乙醚所組成之群組。

15. 如申請專利範圍第 1 項之調和物，其中該等 ZnO 正方烷之濃度，以調和物為基準計，是 5-60 重量%。

16. 如申請專利範圍第 15 項之調和物，其中該等 ZnO 正方烷之濃度，以調和物為基準計，是 10-50 重量%。

17. 如申請專利範圍第 16 項之調和物，其中該等 ZnO 正方烷之濃度，以調和物為基準計，是 20-40 重量%。

18. 如申請專利範圍第 1 項之調和物，其另外含有，以調和物中所存在之 ZnO 正方烷為基準計，0.1-20 重量%之至少一種添加劑。

19. 一種用於製造半導體 ZnO 層之方法，其特徵在於將如申請專利範圍第 1 至 18 項中任一項的調和物施加至一基材，然後予以熱轉化。

20. 如申請專利範圍第 19 項之方法，其中該基材是 Si 或 Si/SiO₂ 晶圓、玻璃基材或聚合物基材。

21. 如申請專利範圍第 20 項之方法，其中該聚合物

基材是以 PET、PE、PEN、PEI、PEEK、PI、PC、PEA、PA 或 PP 為底質。

22. 如申請專利範圍第 19 至 21 項中任一項之方法，其中該調和物係藉由旋轉塗覆、噴霧、膠版印刷、凹版印刷、噴墨印刷、網板印刷、移印、或平版印刷而施加至該基材。

23. 如申請專利範圍第 19 項之方法，其中該熱轉化是在 120 至 450℃ 之溫度下進行。

24. 如申請專利範圍第 19 項之方法，其中該半導體 ZnO 層係藉由至少一種選自利用還原或氧化氣氛之後處理、利用水分之處理、電漿處理、雷射處理及 UV 照射的處理步驟來進行後處理。

25. 一種如申請專利範圍第 1 至 18 項中任一項之調和物之用途，其係用於製造電子組件。

26. 如申請專利範圍第 25 項之調和物之用途，其係用於製造電晶體、光電子組件及感應器。

27. 一種電子組件，其包含至少一種已藉由如申請專利範圍第 19 至 24 項中之一項的方法製造的半導體 ZnO 層。

28. 如申請專利範圍第 27 項之電子組件，其係為電晶體。

29. 如申請專利範圍第 27 項之電子組件，其係為光電子組件。

30. 如申請專利範圍第 27 項之電子組件，其係為感應器。