

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
H01L 51/05 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200880022273.9

[43] 公开日 2010 年 3 月 31 日

[11] 公开号 CN 101689607A

[22] 申请日 2008.5.13

[21] 申请号 200880022273.9

[30] 优先权

[32] 2007.6.28 [33] US [31] 60/946,780

[86] 国际申请 PCT/US2008/063511 2008.5.13

[87] 国际公布 WO2009/002624 英 2008.12.31

[85] 进入国家阶段日期 2009.12.28

[71] 申请人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 李子成 罗伯特·S·克拉夫
丹尼斯·E·沃格尔 朱培旺

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责
任公司

代理人 郇春艳 樊卫民

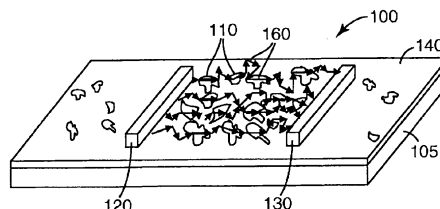
权利要求书 3 页 说明书 16 页 附图 8 页

[54] 发明名称

结合界面导电簇的薄膜晶体管

[57] 摘要

一种场效应晶体管，所述场效应晶体管包括在栅极电介质和有源层之间的不连续导电簇薄层。所述有源层可包含有机半导体或有机半导体与聚合物的共混物。金属、金属氧化物、主要为非碳金属的材料和/或碳纳米管可用于形成所述导电簇层。所述导电簇改善了晶体管的性能并且也有利于晶体管的制造。



1. 一种场效应晶体管，包括：
有源层，所述有源层包含半导体；
栅极、源极和漏极触点，所述栅极、源极和漏极触点电耦合至所述有源层；
栅极电介质，所述栅极电介质相对所述栅极触点进行布置；以及
不连续导电簇层，所述不连续导电簇层设置在所述栅极电介质与
所述有源层之间。
2. 根据权利要求1所述的晶体管，其中所述导电簇层设置在所述介电材料的表面上。
3. 根据权利要求1所述的晶体管，其中：
所述场效应晶体管包括沟道；以及
所述导电簇层包括多个缩短所述沟道有效长度的导电性区域。
4. 根据权利要求1所述的晶体管，其中所述有源层包含一层或多层基于溶液的有机半导体材料。
5. 根据权利要求1所述的晶体管，其中所述有源层包含一层或多层聚合物型半导体。
6. 根据权利要求1所述的晶体管，其中所述有源层包含一层或多层低分子量的有机半导体。
7. 根据权利要求1所述的晶体管，其中所述有源层包含一层或多层有机半导体与聚合物的共混物。
8. 根据权利要求1所述的晶体管，其中所述导电簇层包含主要为

非碳金属的材料。

9. 根据权利要求 1 所述的晶体管，其中所述导电簇的功函数允许与所述有源层形成欧姆接触。

10. 根据权利要求 1 所述的晶体管，其中所述导电簇层被构造为改善设置在所述导电簇层任一侧上的层之间的接触的润湿层。

11. 一种场效应晶体管，包括：

有源层，所述有源层包含半导体材料和碳纳米管；

栅极、源极和漏极触点，所述栅极、源极和漏极触点电耦合至所述有源层；

电介质材料，所述电介质材料相对所述栅极触点进行布置；以及

不连续导电材料层，所述不连续导电材料层设置在所述电介质材料和所述有源层之间。

12. 根据权利要求 11 所述的晶体管，其中所述不连续导电材料层被构造为改善设置在所述导电簇层任一侧上的层之间的接触的润湿层。

13. 根据权利要求 11 所述的晶体管，其中所述不连续导电材料层设置在所述电介质材料的表面上。

14. 根据权利要求 11 所述的晶体管，其中所述有源层包含一层或多层基于溶液的有机半导体材料。

15. 根据权利要求 11 所述的晶体管，其中所述不连续导电层的功函数允许与所述有源层形成欧姆接触。

16. 一种用于制造具有栅极、源极和漏极触点的场效应晶体管的

方法，所述方法包括：

形成包含半导体的有源层；

在所述有源层和所述栅极触点之间形成电介质；以及

在所述电介质和所述有源层之间形成不连续导电簇层。

17. 根据权利要求 16 所述的方法，其中：

形成所述有源层包括印刷所述有源层、所述电介质或所述触点中的一者或多者；并且

形成所述不连续导电簇层的步骤包括将所述不连续导电簇层沉积或印刷至所述电介质上。

18. 根据权利要求 16 所述的方法，其中形成所述不连续导电层的步骤包括：

选择具有与所述有源层形成欧姆接触的功函数的导电材料；以及利用所述选择的导电材料形成所述不连续导电层。

19. 根据权利要求 16 所述的方法，其中形成所述有源层的步骤包括利用基于溶液的有机半导体形成所述有源层。

20. 根据权利要求 16 所述的方法，其中形成所述有源层的步骤包括利用有机半导体和碳纳米管形成所述有源层。

结合界面导电簇的薄膜晶体管

技术领域

本发明涉及薄膜晶体管以及制造薄膜晶体管的方法。

背景技术

薄膜晶体管(TFT)，尤其是由有机半导体材料制成的那些，是可用于平板显示器以及多种其他应用中的关注对象。例如，与利用无机材料制造的 TFT 相比，基于有机 TFT 的平板显示器可具有较低的制造成本。有机基晶体管使得制造具有高性能以及低成本的大屏幕显示器和其他器件成为可能。然而，目前利用无机元件制备的器件明显优于有机基器件。

在目前制备 TFT 所使用的材料中，小分子和基于溶液的聚合物型有机材料尤其受到关注。通常，小分子有机材料在有机溶剂中具有低溶解度，因而制备可用的 TFT 需要相对昂贵的制造工艺，例如真空沉积和/或光刻法。基于溶液的有机晶体管制造成本较低廉，这是因为它们适于使用低成本的涂布和图案化技术进行加工。因此，基于溶液的有机 TFT 为其应用于大屏幕或一次性器件提供了具有吸引力的选择。

对于有机或无机薄膜晶体管，期望具有改善的性能和制造方法。本发明满足了这些和其他需求，并提供了优于现有技术的其他优势。

发明内容

本发明的实施例涉及薄膜晶体管以及制造薄膜晶体管的方法。一个实施例涉及薄膜场效应晶体管。所述晶体管包括含有半导体的有源层。栅极、源极和漏极触点电耦合至有源层。相对栅极触点来布置栅极电介质。不连续的导电簇层布置在栅极电介质和有源层之间。

本发明的另一个实施例涉及具有含有半导体材料和碳纳米管的有源层的薄膜场效应晶体管。栅极、源极和漏极触点电耦合至有源层。相对栅极触点来布置介电材料。不连续的导电材料层布置在介电材料和有源层之间。

本发明的另一实施例涉及用于制造具有栅极、源极和漏极触点的薄膜晶体管的方法。形成包含半导体的有源层。在晶体管的有源层和栅极触点之间形成了介电层。在介电层和有源层之间形成了不连续的导电簇层。

本发明的以上概述并非旨在描述本发明的每个实施例或本发明的每种实施方式。结合附图并参照下文的具体实施方式以及所附权利要求书，本发明的优点和成效，以及对本发明更全面的理解将变得显而易见并为人所领悟。

附图说明

图 1 示出了根据本发明的实施例的不存在有源层的 TFT 结构，所述 TFT 结构具有不连续导电簇层；

图 2A 至 2C 示出了根据本发明的各个实施例的结合界面导电簇的各种 TFT 构造的剖视图；

图 3 为根据本发明的实施例的用于制造 TFT 的工艺流程图；

图 4 示出了根据本发明的实施例的结合界面导电簇以及具有分散于有源层中的碳纳米管的 TFT 的剖视图；

图 5 为根据本发明的实施例的不连续导电簇层表面的原子力显微镜图像；

图 6 为图 5 中表面的台阶高度图；

图 7A 和 7B 为根据本发明的实施例的使用在介电层-半导体层界面处具有或不具有金簇的各种有机半导体结构制造的 TFT 的特征图，其示出了具有界面金簇的 TFT 的具有改善的载流子迁移率；

图 8A 和 8B 分别示出了根据本发明的实施例的利用以及不利用界面金簇制造的 TFT 的特征图，其示出了具有界面金簇的 TFT 的可重复性；

图 9A 和 9B 为根据本发明的实施例的利用界面金簇制造的 TFT 的特征图，其示出了该界面层对于沟道长度的影响；

图 10 示出了利用分散于有源层中的碳纳米管制造的但无导电簇界面层的 TFT 的特征图的三种独立扫描；并且

图 11 和 12 示出了根据本发明的实施例的利用分散于有源层中的碳纳米管制造的并且还具有导电簇界面层的 TFT 的特征图。

虽然本发明可具有各种改进和替代形式，但其特定实施例已经以举例的方式在附图中示出，并将被详细描述。然而，应当明白，其目的并不是将本发明限定于所描述的具体实施例。相反，本发明覆盖所有在所附权利要求所定义的本发明范围内的修改，等效及替代。

具体实施方式

在下列图示实施例的描述中，参考构成本文一部分的附图，且其中以举例说明的方式示出可用来实施本发明的各种实施例。应当理解，在不脱离本发明的范围的前提下，可利用实施例和修改其结构。

有机基薄膜晶体管为一次性和/或大面积电子器件的制造提供了相对的低成本选择。目前若干种类的半导体用于制造电子器件。小分子有机半导体以及基于溶液的聚合物型有机半导体为两个实例。通常，小分子有机物在有机溶剂中具有低溶解度，因而需要真空沉积或其他相对昂贵的技术来形成薄膜。使用荫罩或光刻法来图案化多个层以制备可用的器件。与可用于基于溶液的聚合物型半导体的方法相比，真空沉积、荫罩以及光刻法是相对较为昂贵的制造方法。

基于溶液的有机 TFT 在有机半导体中具有允许最低制造成本的潜力，这是因为可使用不太昂贵的涂布和图案化方法来形成器件。例如，

可通过旋涂、刮涂、滚筒式幅材涂布、浸涂以及其他的技术实现薄膜的沉积。基于溶液的有机器件可通过（例如）喷墨印刷、凹版印刷、或网版印刷进行图案化。

基于溶液的有机晶体管的性能通常低于真空沉积的基于小分子的晶体管的性能。希望改善所有类型的 TFT 的性能，尤其是有可能提供低成本电子器件的有机 TFT。

当与诸如印刷方法之类的低成本 TFT 制造方法结合时，有机半导体材料，特别是基于溶液的有机物，所具有的较低的载流子迁移率的影响会加剧。一些低成本图案化方法的有限特征尺寸分辨率可妨碍制造具有足够短的沟道（以提供可用器件）的电子器件。例如，一些方法的特征尺寸分辨率可大于 20 微米。因此，希望开发结构以补偿由低成本的制造方法所产生的相对较长的沟道。

本发明的实施例涉及提高有机或无机 TFT 性能，尤其是有机 TFT 性能（包括基于溶液的有机 TFT）的方法。利用本文所述的技术生产的基于溶液的有机 TFT 与利用真空沉积的小分子材料形成的有机 TFT 具有可比的性能。

本发明的实施例涉及包括位于栅极电介质和有源层的界面处的二维不连续导电簇或岛的 TFT 器件。二维不连续导电簇也可存在于有源层中或有源层的顶部或栅极电介质中。图 1 的晶体管结构 100 示出了不存在有源层的 TFT 结构。晶体管结构 100 包括栅极 105、源极 120 以及漏极 130。不连续导电簇薄层 110 设置在位于栅极电介质 140 和有源层（图 1 中未示出）之间的界面处的栅极电介质 140 上。

尽管不受具体理论的约束，但对于由界面导电簇构造的 TFT 的性能的一个解释为导电簇层 110 改变了 TFT 的沟道区域中的载流子的输运机制。导电簇薄层 110 使得介电层-半导体层界面附近的 TFT 沟道区

域中的一些载流子穿过沟道以发射方式流过其路径的一部分。箭头 160 指示载流子在导电簇 110 内以发射方式流动的路径。以发射这种方式流动的载流子避免了穿过半导体有源层的相对较慢的输运过程，所述输运过程涉及分子的跃迁和散射。在介电层 140 和半导体层之间的沟道区域中存在导电簇 110 有效地降低了沟道长度、增加了载流子的移动性并且增加了 TFT 的跨导。导电簇 110 还可用来降低有源层的半导体材料中的电荷捕获过程。

图 2A 至 2C 示出了根据各种实施例的结合界面导电簇的各种 TFT 构造的剖视图。图 2A 示出了在基底 201 上设置具有顶部源极和漏极触点 220、230 以及底部栅极触点 205 的构造。不连续导电簇 210 的薄层设置于栅极电介质 240 和有源层 250 之间。

图 2B 中所示的构造与结合上述图 1 所述的构造类似。在该构造中，源极和漏极触点 220、230 至少部分地设置在有源层 250 的下面。栅极触点 205 设置在基底 201 上。导电簇 210 的界面层位于有源层 250 和电介质 240 之间。

图 2C 示出了根据本发明的实施例的另一种 TFT 构造。图 2C 中所示的构造具有设置在基底 201 上的源极 220 和漏极 230 触点。有源层 250 设置在源极 220 和漏极 230 触点的上方。导电簇 210 的界面层设置在栅极电介质 240 和有源层 250 之间。栅极触点 205 设置在电介质 240 上。

图 2A 至 2C 示出了结合导电簇界面层的 TFT 构造的一些示例性实例。其他的多种构造也是可以的。

在介电层/半导体层的界面处引入导电簇层来提高器件的性能将具有相反效果，这是因为在其它的晶体管技术中已知在半导体结处存在杂质会劣化结的特性。例如，已知栅极-半导体结处的杂质会增加泄

漏电流并且降低开/关电流比。然而不受理论的约束，尤其就基于溶液的有机 TFT 而言，导电簇的薄界面层似乎使所有载流子的输运过程更加有效，从而改善了晶体管的特性。载流子迁移率的改善在基于溶液的聚合物型半导体中是最显著的，这大概是因为这些半导体材料具有相对低的载流子迁移率，其通过引入导电簇可得到明显改善。

此外，在栅极电介质-有源层界面处的导电簇出人意料地改变了介电薄膜上的半导体的润湿特性。在制造 TFT 期间，导电簇薄层的存在明显改善了介电薄膜与半导体材料之间的接触。另外当进行漏极电流 (I_d) 相对栅极电压 (V_g) 的顺序扫描时，具有导电簇界面层的 TFT 显示出可重复性。与不存在导电簇层的 TFT 相比，具有导电簇层的 TFT 的阈值电压更加具有可重复性。

图 3 为根据本发明的实施例的用于制造 TFT 的流程图。该方法中的步骤不必按照任何特定的顺序来进行。在步骤 310 处，形成栅极电介质。在步骤 320 处，邻近栅极电介质薄膜形成导电簇薄层。导电簇层的厚度足够薄，从而使得未形成穿过器件沟道的连续导电通道。在步骤 330 处，邻近导电簇层形成有源层。

TFT 形成过程的一个实例包括形成栅金属化电极、随后在栅金属化电极上形成栅极介电膜。在栅极介电膜上形成主要为非碳金属簇的超薄层。将包含有机半导体的有源层涂布至或印刷至金属簇表面上，然后形成源电极和漏电极以制备顶部接触式 TFT。

在介电层-半导体层界面处使用不连续导电簇薄层的方法和结构与具有有限分辨率的低成本图案化方法（例如印刷法）是极其相容的。导电簇层可有效地从由印刷产生的长沟道的实际长度中缩短沟道的长度。因此，在介电层-半导体层界面处使用导电簇薄层至少部分地补偿了低成本图案化方法的较低分辨率。

可包括一种或多种材料层的有源层包含有机半导体,例如小分子有机半导体、或基于溶液的有机半导体、或有机半导体与聚合物或无机半导体的共混物。在一个实施例中,有源层可包含低分子量的有机半导体。在另一个实施例中,有源层可包含聚合物型有机半导体。在另一个实施例中,有源层可包含有机半导体和聚合物的共混物。

在一些实施例中,将碳纳米管分散于半导体材料中或半导体与聚合物共混的材料中以在有源层中形成非连续的三维导电通道。下文更为详细地提供了若干适用于有源层的材料的实例。

存在多种选择权以选择用于导电簇的材料,其可主要包含非碳金属材料,例如金属或金属氧化物。簇材料的选择优选考虑用于形成有源层的半导体类型。希望在导电簇和有机半导体之间形成欧姆接触。例如,对于 p 型半导体,可从诸如金、钼、铂之类的高功函数材料中选择簇材料。对于 n 型半导体,可从诸如铝、银、钙之类的低功函数材料中进行选择。簇材料可包括碳纳米管(CNT)。可将具有或不具有导电簇的非常稀的 CNT 分散液涂布至表面上以形成不连续的导电通道。CNT 的功函数允许与大部分 p 型有机半导体形成欧姆接触。

在一些实施例中,导电簇界面层可包括多个子层。例如,界面层可包括第一材料的第一子层以及第二材料的第二子层。子层中簇的材料、特性和/或物理尺寸可以是相同的,或者一个子层中的簇的材料、特性和/或尺寸不同于另一个子层中的簇的材料、特性和/或尺寸。

如前所述,当进行 I_d 相对 V_g 的顺序扫描时,具有界面导电簇的 TFT 表现出较好的可重复性。与不含导电簇的 TFT 相比,含有导电簇的 TFT 阈值电压变化较小。另外,当与不含导电簇的 TFT 相比,利用含有导电簇的 TFT 可获得较高的载流子迁移率以及开/关电流比。

本发明的一些实施例采用了导电簇界面层以及分散于半导体材料

中的碳纳米管。图 4 中所示的 TFT 构造类似于图 2A 中的构造，不同的是碳纳米管 451 分散于有源层 450 中。例如，可使低百分比的单壁碳纳米管(SWCNT)分散于形成 TFT 的有源层的可溶的 TIPS 并五苯(由(三烷基甲硅烷基)乙炔基取代的并五苯，例如由两个(三异丙基甲硅烷基)乙炔基取代的并五苯)或者聚噻吩半导体基质中。将 SWCNT 引入半导体基质中显示出有效载流子迁移率明显增加而开/关电流比降低极小。有机半导体基质中的 SWCNT 的数量应该低于渗流阈值以避免在基质中形成三维导电通道。也可以构造具有类似于图 2B 和 2C 中的构造、或其它构造的结合 SWCNT 以及位于栅极电介质和有源层之间的导电簇界面层的 TFT。

不受任何特定理论的约束，经由半导体基质中 SWCNT 的金属部分的次电网有效降低了源极和漏极之间的沟道长度，这是因为载流子以发射方式流过 SWCNT，而未经过不含 SWCNT 的有机半导体中的典型的跃迁/散射输运过程。因此，将 SWCNT 引入有源层中有效地增加了载流子迁移率以及 TFT 的跨导。

可通过控制有源层的材料组合物来提高结合分散的 SWCNT 的 TFT 的工作参数。购自商业供应商的 SWCNT 中的 SWCNT 长度的分布是非常广的。结合基质中的 SWCNT 的填充百分比可根据所获得的 SWCNT 的特性而变化。SWCNT 应良好地分散于有机半导体基质中。基质中成束的 SWCNT 可劣化 TFT 的性能。

将甚至极小百分比的 SWCNT 分散于有机半导体有源层基质中通常会产生不能润湿介电基底的混合溶液。润湿介电基底对于沉积有源层以形成晶体管是必要的。在介电层-有源层界面处引入导电簇薄层，如厚度为约 10Å 或约 5Å 的层，可极大地改善混合的 SWCNT/有机半导体溶液的润湿性并且可得到 TFT 的高收率。导电簇界面层以及在有机半导体溶液中包括 SWCNT 的混合有源层材料的组合产生了高收率的稳固有机 TFT。基于溶液的顶部接触式 TFT 已显示具有大于 $1.3 \text{ cm}^2/\text{V.s}$

的载流子迁移率、大于 7×10^3 的开/关电流比以及大于 10^{-4} 安培的漏电流。

如前所述，结合分散导电簇界面层改善了有或无 SWCNT 的有机基 TFT 的载流子迁移率和跨导。另外，已通过源漏电流相对栅极电压的重复性扫描观察到较高的开/关电流比以及阈值电压的较高稳定性。在介电层上嵌入金属簇的有益副产物改善了用于半导体溶液的后续涂布的润湿特性。由于界面层的簇特性，所以不存在通过二维空间中的簇形成的连续导电通道。通过控制金属层的厚度并因而控制簇的粒度和密度，可降低泄漏电流。

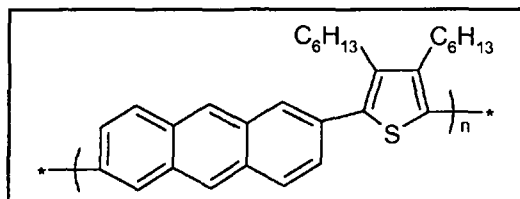
利用导电簇界面层以及不包含碳纳米管的有源层来制造 TFT 的方法具有某些优点。例如，SWCNT 是昂贵的，并且它们的尺寸可因供应商不同而变化，这使得控制器件特性更加困难。然而，除了在介电层-半导体层界面处结合导电簇界面层之外，在半导体基质中结合 SWCNT 进一步改善了器件性能。例如，同时使用界面层以及分散于半导体层中的 SWCNT 的基于溶液的顶部接触式 TFT 已显示具有增加的迁移率、开/关电流比以及漏电流。

实例：对于不含 SWCNT 的 TFT，将三种类型的 p 型有机半导体，本文中指定为 A、B 和 C，在真空沉积在经六甲基二硅氮烷(HMDS)处理的 $\text{SiO}_2/\text{p-Si}/\text{Al}$ 或 $\text{SiO}_2/\text{n}^+\text{-Si}/\text{Al}$ 表面上的具有 5Å 或 10Å 金簇的基底上以及在具有仅经 HMDS 处理的 $\text{SiO}_2/\text{p-Si}/\text{Al}$ 表面或裸 $\text{SiO}_2/\text{n}^+\text{-Si}/\text{Al}$ 的基底上进行测定。HMDS 有助于分子排序，以使得当有机半导体具有偏置电压时可更具导电性。

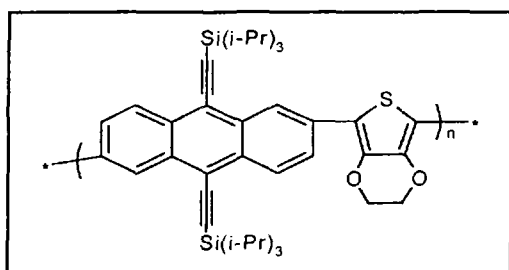
将三种类型的有机半导体材料 A、B 和 C 中的每一种都溶于二氯苯(DCB)中。这三种材料的化学结构示于以下的框中。

A. 3,4-二己基噻吩-2,6-蒽交替聚合物-将 1.2 重量%的 A 溶于 DCB

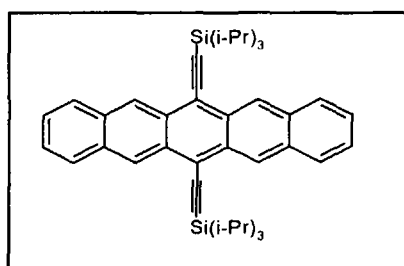
中



B. 3,4-乙二氧基-2,5-噻吩/9,10-双[(三异丙基甲硅烷基)乙炔基]-2,6-萘交替聚合物-将 2 重量%的 B 溶于 DCB 中。



C. TIPS-并五苯-将 1 重量%的 C 和 2.5 重量%的聚苯乙烯溶于 DCB 中。



沉积在经 HMDS 处理的 SiO_2 上的金簇增加了所有三种基于溶液的有机半导体的润湿度。在无金簇的区域，三种有机溶液的润湿性差或将一点也不会润湿表面。位于在经 HMDS 处理的 SiO_2 上具有金簇的以及仅具有经 HMDS 处理的 SiO_2 的基底上的旋涂有机半导体观察到相同的效果。

实例 1—实例 1 示出了形成界面层的导电簇的不连续构造。将约

10Å 厚的金簇层真空沉积至经 HMDS 处理的 SiO₂ 表面上。使用轻敲模式来采集该表面的原子力显微镜(AFM)图像, 如图 5 所示。图 5 中较亮的区域为金簇。图 5 清晰地示出金簇未形成连续的导电通道。图 6 为图 5 中表面的台阶高度图, 该图示出金簇的台阶高度小于 2 纳米。

实例 2—实例 2 示出含有导电簇界面层的 TFT 与不含界面层的类似 TFT 相比具有较高的迁移率。制造了由含或不含 10Å 的金簇的有机半导体溶液 B 制成的具有相同的沟道宽度和长度(W/L)的 TFT。图 7A 示出了对于由半导体 B 制成且在介电层-半导体层界面处含有 10Å 的金簇的 TFT, 漏电流(I_d)相对栅电压(V_g)的特性曲线图 705、 $\sqrt{I_d}$ 相对 V_g 的特性曲线图 710 以及栅电流(I_g)相对 V_g 的特性曲线图 715。图 7A 还示出了对于由半导体 B 制成且不含金簇的 TFT, 漏电流(I_d)相对栅电压(V_g)的特性曲线图 720、 $\sqrt{I_d}$ 相对 V_g 的特性曲线图 725、以及 I_g 相对 V_g 的特性曲线图 727。利用这些特性进行的分析表明, 具有界面金簇的 TFT 与不含金簇的 TFT 相比产生较高的迁移率($3.8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V.s}$)以及开/关电流比(4.7×10^4), 而不含金簇的 TFT 的迁移率为 $1.1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V.s}$ 且开/关电流比为 1.1×10^4 。

另外对于使用有机半导体溶液 C 作为有源层的 TFT, 已观察到这两个参数的改善。图 7B 示出了对于由半导体溶液 C 制成且在经 HMDS 处理的 SiO₂ 电介质上含有 5Å 的金簇的 TFT, I_d 相对栅电压 V_g 的特性曲线图 730、 $\sqrt{I_d}$ 相对 V_g 的特性曲线图 735 以及 I_g 相对 V_g 的特性曲线图 740。图 7B 还示出了对于在 SiO₂ 电介质上利用半导体溶液 C 制成的且不含金簇界面层的 TFT, I_d 相对 V_g 的特性曲线图 745、 $\sqrt{I_d}$ 相对 V_g 的特性曲线图 750 以及 I_g 相对 V_g 的特性曲线图 755。半导体 C 在经 HMDS 处理的 SiO₂ 电介质上不会润湿, 从而不可能制造可靠的器件。对这些特性的分析表明, 具有界面金簇的 TFT 与不含金簇的 TFT 相比产生较高的迁移率($0.17 \text{ cm}^2/\text{V.s}$)以及开/关电流比(3.1×10^4), 而不含金簇的 TFT 的迁移率为 $0.02 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ 且开/关电流比为 1.6×10^3 。

当载流子进入与有机半导体形成欧姆接触的金簇区域时，沟道中空穴的输运是通过发射运动的。不同的有机分子中通过空穴的跃迁以及无定形结构中的散射在载流子处于金簇中的时间内不会发生。因此，金簇的粒度和密度有助于缩短导体的行程时间的百分比。导体行程时间的缩短还可表示为沟道长度的有效缩减。

实例 3—实例 3 示出了含有导电簇界面层的 TFT 与不含界面层的类似 TFT 相比具有优异的可重复性。所制造的 TFT(W/L=1120 μ m/110 μ m)具有顶部源极和漏极触点，所述源极和漏极触点的图案化方式为将约 800Å 的金通过聚酰亚胺荫罩沉积至有机半导体 A 上，其中有机半导体 A 被旋涂至沉积在经 HMDS 处理的 SiO₂ 表面上的 10Å 的金簇上。图 8A 示出了 I_d 相对 V_g 的特性曲线 811 至 814、 $\sqrt{I_d}$ 相对 V_g 的特性曲线 821 至 824、以及 I_g 相对 V_g 的特性曲线 831 至 834，这些特性曲线在四次独立的扫描中彼此几乎重叠，且未观察到阈值电压 V_t （等于大约 -20.6 $\pm$ 0.5 伏）的太大偏移。

相比之下，将相同的有机半导体溶液 A 旋涂至仅经 HMDS 处理的 SiO₂ 表面上以形成具有与前述构造的相同的 W/L 比但无界面金簇的 TFT。图 8B 示出了在该 TFT 构造的三次连续扫描中， I_d 相对 V_g 的特性曲线 841 至 843、 $\sqrt{I_d}$ 相对 V_g 的特性曲线 851 至 853 以及 I_g 相对 V_g 的特性曲线 861 至 863。这些扫描反映出阈值电压的较大偏移，从约 -3.5 伏（如 $\sqrt{I_d}$ 相对 V_g 的特性曲线 853 所示）至约 -24.5 伏（如 $\sqrt{I_d}$ 相对 V_g 的特性曲线 852 所示）至约 25.8 伏（如 $\sqrt{I_d}$ 相对 V_g 的特性曲线 851 所示），其中晶体管的特性是在不同的时间进行扫描。

实例 4—实例 4 示出了导电簇界面层对于沟道长度的影响。

对于给定表面上的给定厚度的真空沉积的超薄金，簇粒度和密度的统计学分布在很大程度上是预先确定的。对于结合金簇界面层的 TFT，具有最佳的沟道长度。随着沟道长度的减小，通过从源极至漏极

的沉积超薄金层形成连续导电通道的可能性增加。如果沟道长度足够短,那么该 TFT 可具有导致低开/关电流比的较高泄漏电流。

图 9A 示出了对于包含金簇且使用有机半导体 A 的具有以下三种 W/L 比(分别为 1120 μm /110 μm (曲线图 911、921、931)、500 μm /57 μm (曲线图 912、922、932)以及 400 μm /47 μm (曲线图 913、923、933))的 TFT, I_d 相对 V_g 的特性曲线 911 至 913、 $\sqrt{I_d}$ 相对 V_g 的特性曲线 921 至 923 以及 I_g 相对 V_g 的特性曲线 931 至 933。在 47 μm 的沟道长度时, I_d 的基线先于阈值电压在较短的 L 处增加。当 L=110 μm 时开/关电流比为 3.9×10^3 并且在 L=47 μm 时该比率降至 4.4。

图 9B 示出了对于包含金簇且使用有机半导体 C 的具有以下三种 W/L 比(分别为 1120 μm /110 μm (曲线图 941、951、961)、500 μm /57 μm (曲线图 942、952、962)以及 400 μm /47 μm (曲线图 943、953、963))的 TFT, I_d 相对 V_g 的特性曲线 941 至 943、 $\sqrt{I_d}$ 相对 V_g 的特性曲线 951 至 953 以及 I_g 相对 V_g 的特性曲线 961 至 963。具有载流子迁移率($3.6 \times 10^{-2} \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$)以及开/关电流比(1.7×10^5)的 TFT 利用沟道长度 L=57 μm 实现了最佳效果。当 L=47 μm 时,开/关电流比降至 8.7×10^3 并且载流子迁移率也下降。

实例 5 和 6 涉及具有分散于半导体基质中的 SWCNT 的 TFT。这些实例具有通用类型的基底: 1,000Å 的 $\text{SiO}_2/\text{p-Si}/\text{Al}$ 。具有约 5 至 30 欧姆-厘米的体电阻率的硼掺杂 p-Si, 与背侧的约 5,000Å 的铝一起用作 TFT 的栅极。将 1 重量%的 TIPS 并五苯溶解于二氯苯(DCB)中, 与 2.5 重量%的聚苯乙烯(PS)一起作为基础有源层。TFT 的有源层是使用了在 DCB 中包含 0.01 重量%的 SWCNT/0.9 重量%的 TIPS 并五苯/2.24 重量%的 PS 的混合物来形成, 该层通过使用刮刀式涂胶机被涂布至上述的基底上。

实例 5—实例 5 涉及将 SWCNT 混入有机半导体中作为 SiO_2 上的

有源层的 TFT。

SWCNT 可购自 Carbon Nanotechnologies Incorporated(Houston, TX) 并部分纯化。进行进一步的纯化过程以获得更加纯化的 SWCNT 并促进 DCB 中的分散。纯化过程如下：

将单壁碳纳米管(1.609 克)悬浮于硝酸(3M,60mL)中。将该悬浮液在 120℃下回流 4 小时。当悬浮液冷却至室温后，通过过滤并且利用 DI 水洗涤直至中性来收集 SWCNT。将固体在 80℃下干燥过夜并且在空气中于 480℃下进一步加热 30 分钟。当高温加热烧尽无定形碳后留下了 0.961 克 SWCNT 黑色固体。然后将 SWCNT 黑色固体在 120℃的 HNO₃(3M,60mL)中回流 1 小时。当冷却至室温后，通过过滤并且利用 DI 水洗涤直至中性来收集固体。从而在进一步的干燥后获得了 0.959 克固体。

然后在 DCB 中制备 0.1 重量%的这种纯化 SWCNT。在该溶液与基础有源层溶液混合之前将其进行超声搅拌几天以在 DCB 中获得 0.01 重量%的 SWCNT/0.9 重量%的 TIPS 并五苯/2.24 重量%的 PS，以便用于形成改性的有源层。

当将包含即使小比率的 SWCNT 的上述溶液刮涂至 SiO₂ 或经 HMDS 处理的 SiO₂ 表面上时遇到了制造问题。当在 SiO₂ 或经 HMDS 处理的 SiO₂ 表面上刮涂即使小比率的 SWCNT 时会产生非常差的润湿性。由于这种差的润湿性，获得了非常低收率的工作 TFT。在工作的器件中，与不含 SWCNT 的 TFT 相比，性能非常差。

图 10 示出了对于在 SiO₂/p-Si/Al 基底上利用包含在 DCB 中的 0.01 重量%SWCNT/0.9 重量%TIPS 并五苯/2.24 重量%PS 的刮涂溶液制备的 TFT 进行的三次独立扫描中， I_d 相对 V_g 的特性曲线 1010、 $\sqrt{I_d}$ 相对 V_g 的特性曲线 1020、以及 I_g 相对 V_g 的特性曲线 1030。从该样品中得到的显著结果是通过相同 TFT 进行的三次连续扫描未观察到阈值电压的

较大偏移。然而，经常观察到很低的开/关电流比（在该实例中约 100 左右），尤其是长沟道长度的 TFT（在该实例中为 32 微米）或在有源溶液中具有较高浓度的 SWCNT 的情况下。

实例 6—在实例 6 中，在沉积至栅极电介质上的金属簇上制造将 SWCNT 混入有机半导体作为有源层的 TFT。

包含即使小比率的 SWCNT 的有源溶液的非常差的润湿性问题通过以下方式得到了克服：使金属簇的超薄层沉积在裸露的、经 HMDS 处理的 SiO_2 表面或其它的聚合物栅极绝缘体表面上。

此外，在栅极绝缘体和有机半导体的界面处的金属簇增进了用于以发射方式输运载流子的附加导电部分。

因此，通过分别利用有机宿主中的 SWCNT 的三维和二维导电通道以及栅极绝缘体和半导体的界面处的金属簇，制造了具有较好性能的 TFT。

图 11 和 12 示出了在不同天制造的两个不同的这种 TFT。清楚的是，TFT 性能的显著改善已得到验证。另外清楚的是，已开发出稳定的制造方法，其可生产出高收率的具有高载流子迁移率、低阈值电压偏移以及合理的高开/关电流比的 TFT。

图 11 示出了对于具有 $W/L=200\mu\text{m}/27\mu\text{m}$ 的 TFT 的四次连续扫描中， I_d 相对 V_g 的特性曲线 1110、 $\sqrt{I_d}$ 相对 V_g 特性曲线 1120 以及 I_g 相对 V_g 特性曲线 1130。通过对 DCB 有源溶液中的 0.01 重量%的 SWCNT/0.9 重量%的 TIPS 并五苯/2.24 重量%的 PS 进行多程刮涂来制造 TFT。基底为通过在 3,000rpm 下旋涂的 5Å 金簇/HMDS 处理的 SiO_2 。特性曲线图 1110、1120、1130 表明 TFT 的迁移率大于 $0.4\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 且开/关电流比在 3×10^4 和 1.7×10^5 之间。阈值电压偏移在 0.1 伏内。

在有源溶液中的 SWCNT 浓度以及用于给定沟道长度的金簇密度之间具有最优组合，以便在实现较高的载流子迁移率与合理的高开/关电流比之间获得折中。

图 12 示出了对于五个在样品上的有源层中包含 SWCNT 且构建在 5Å 的金簇/经 HMDS 处理的 SiO₂ 上的具有相同的 W/L=500μm/57μm 的 TFT, I_d 相对 V_g 的特性曲线 1211 至 1215、 $\sqrt{I_d}$ 相对 V_g 的特性曲线 1221 至 1225 以及 I_g 相对 V_g 的特性曲线 1231 至 1235。对于所有的这五个基于溶液的 TFT 均实现了大于 1cm²/V.s 的迁移率以及大于 10³ 的开/关电流比。在该实例测定的 TFT 中，最高的迁移率为 1.4 cm²/V.s，这与利用真空沉积形成的并五苯或无定形硅 TFT 的性能具有可比性。

上述本发明各种实施例的描述是出于举例说明和描述的目的。并非旨在面面俱到或将本发明限定于本发明所公开的精确形式。按照上述教导内容，可以有许多修改形式和变化形式。例如，本发明的实施例可通过多种制造方法来实现，例如使用纳米粒子（金或其他）形成金属簇。意图在于本发明的范围不受本文详细描述的限定，而是受在此所附的权利要求书的限定。

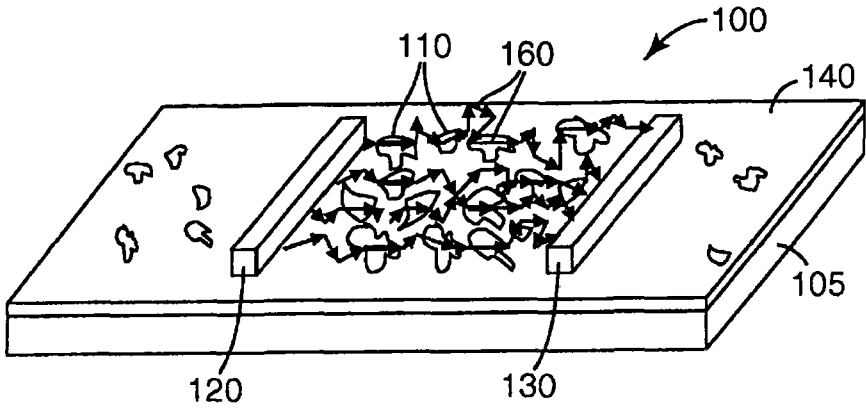


图1

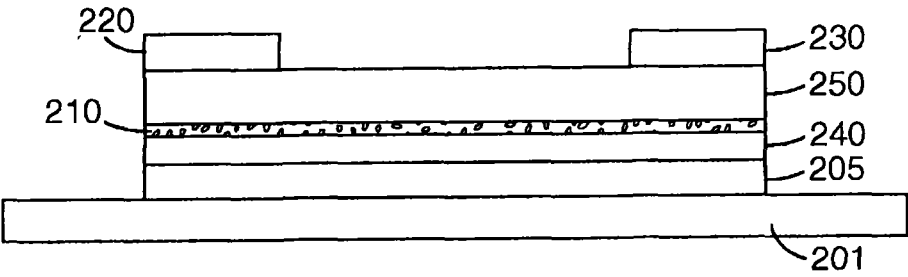


图2A

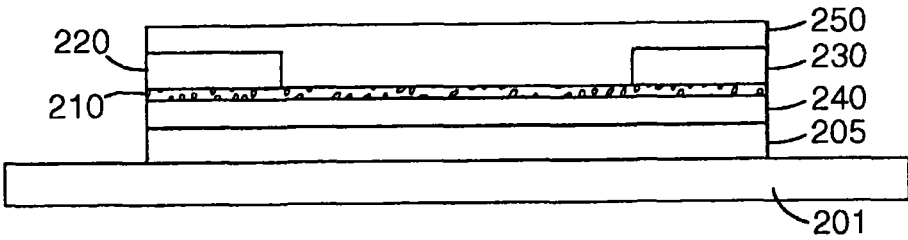


图2B

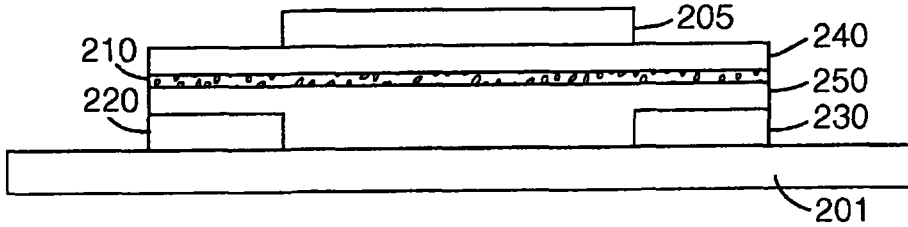


图2C

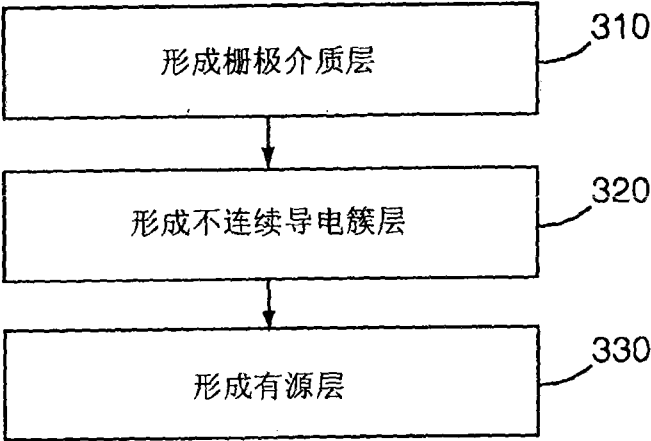


图3

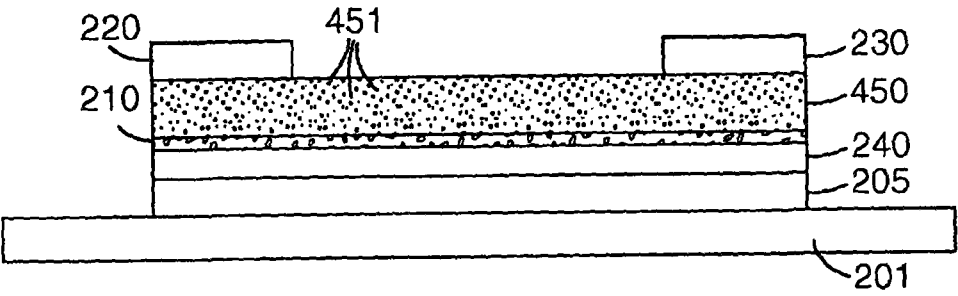


图4

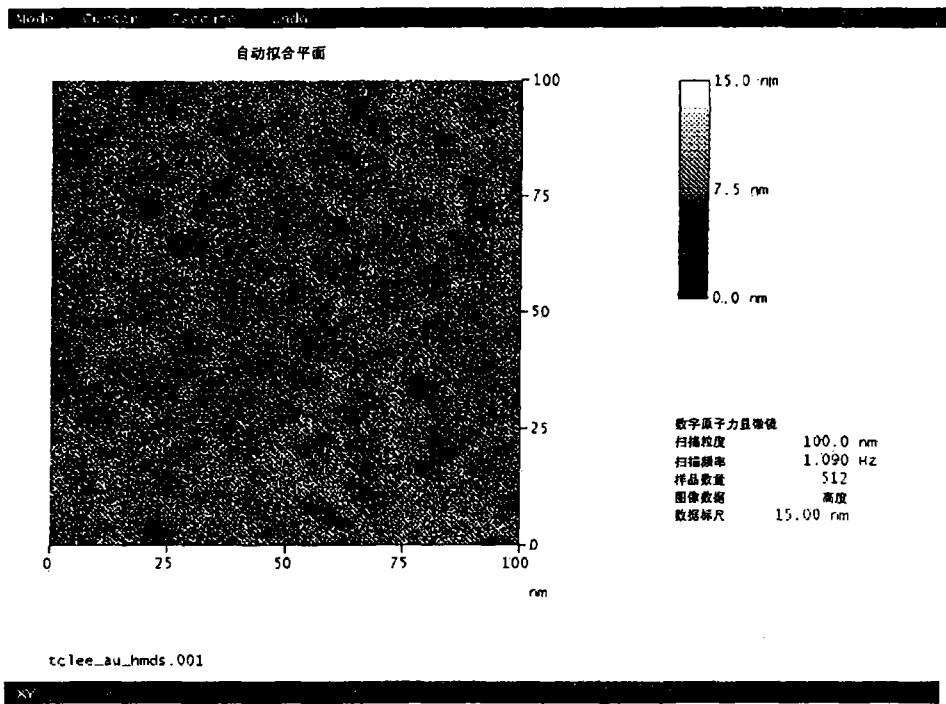


图5

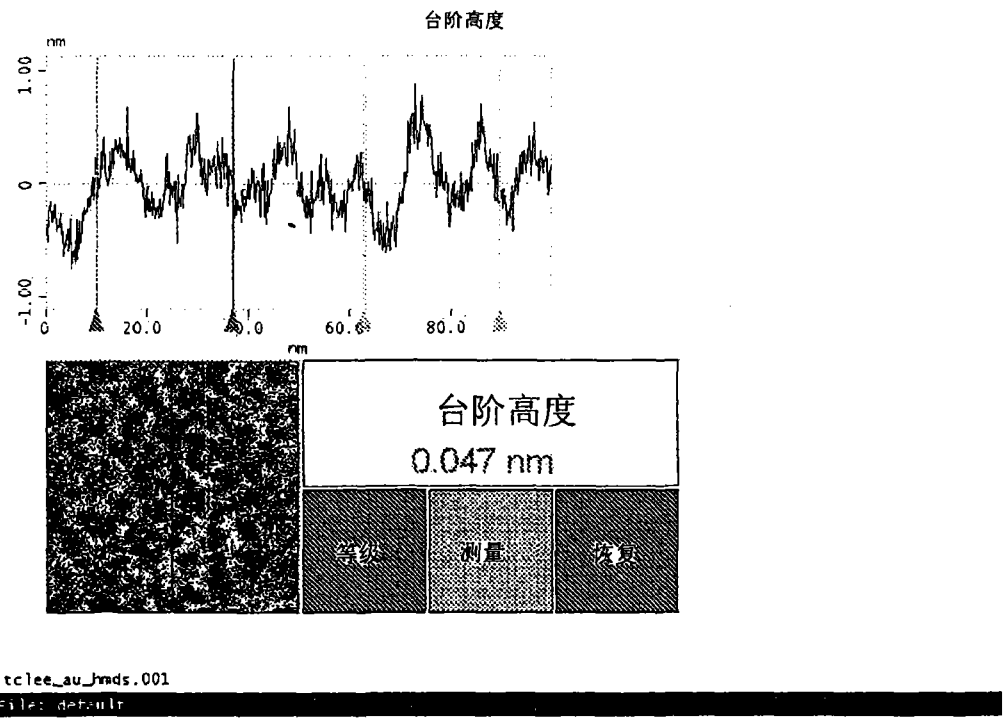


图6

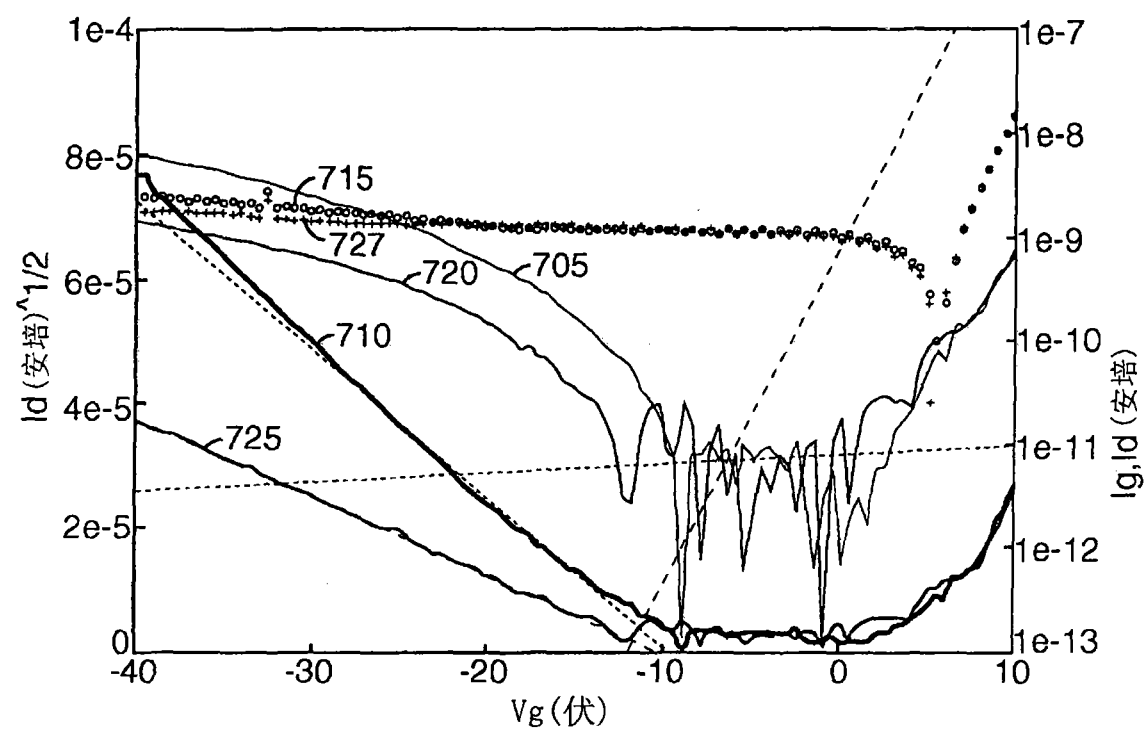


图7A

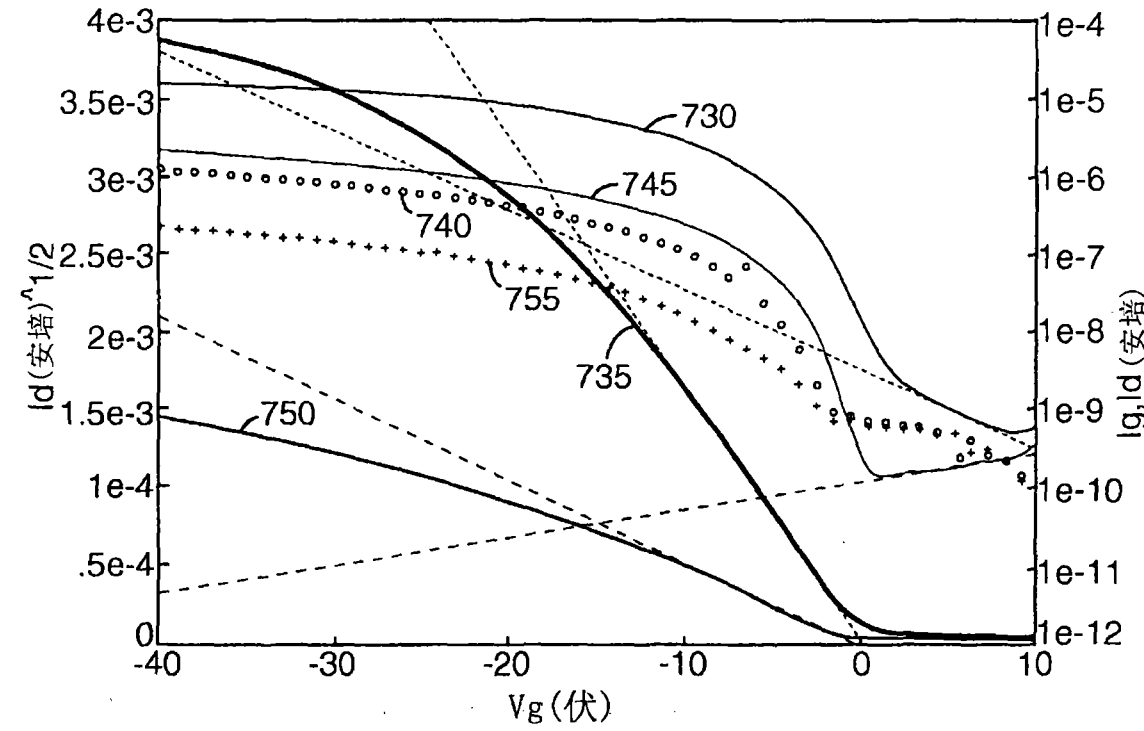


图7B

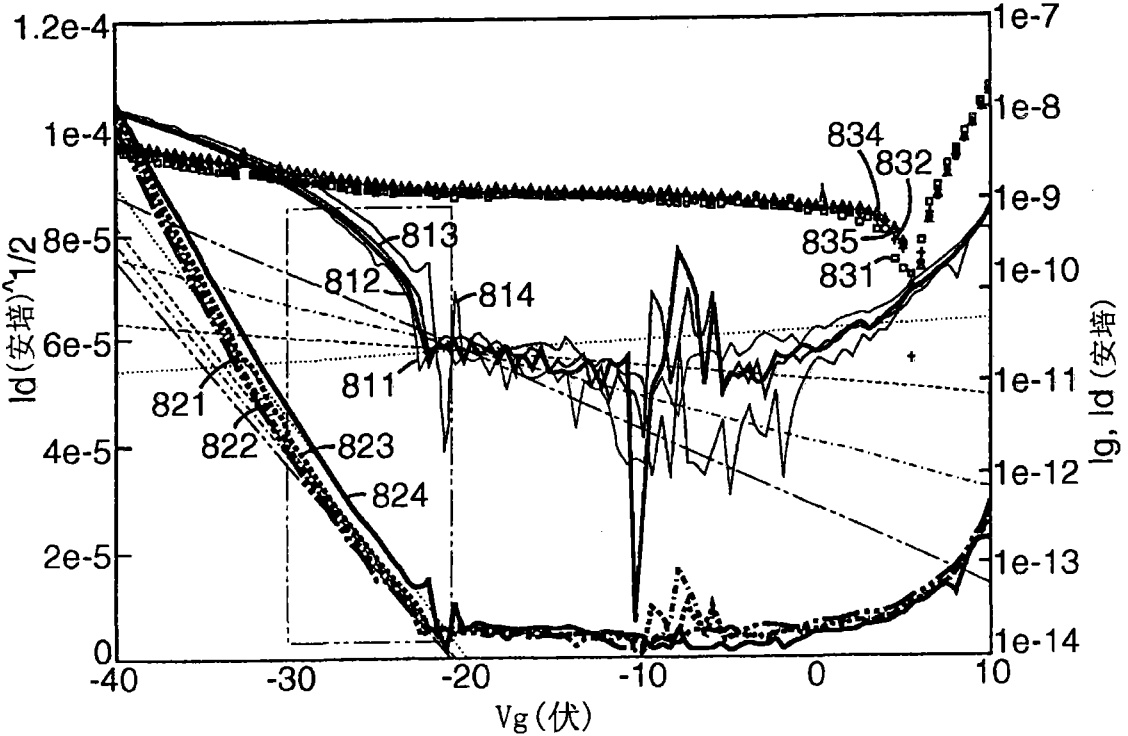


图8A

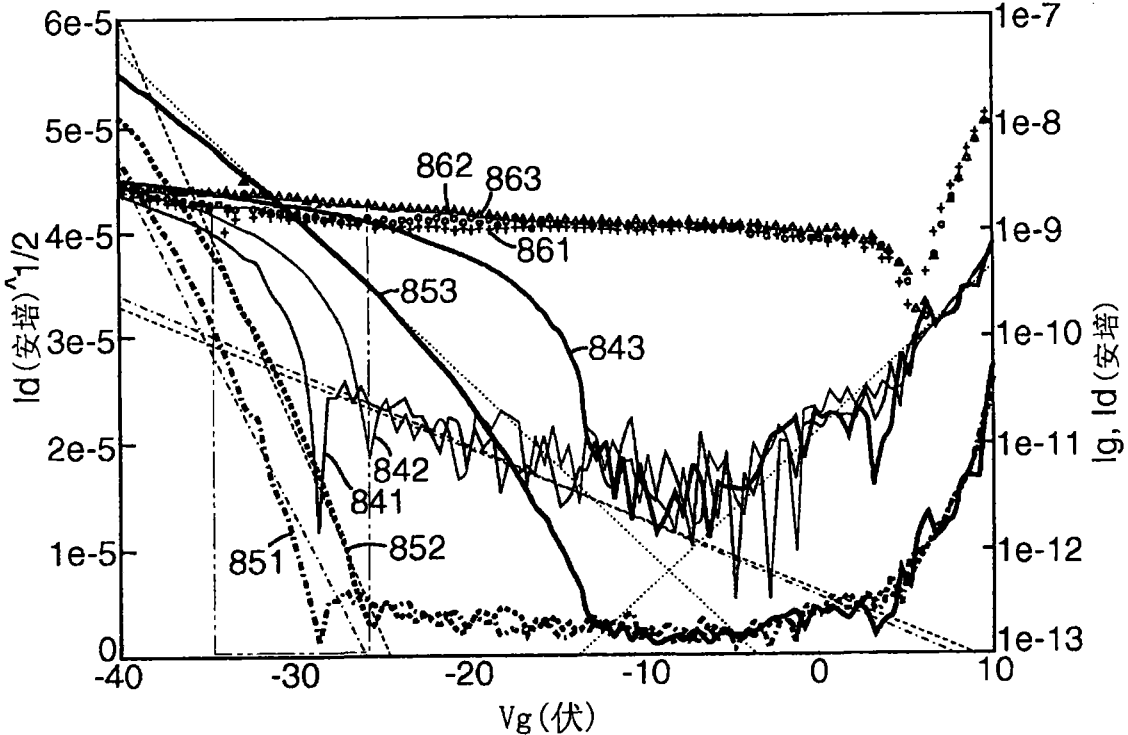


图8B

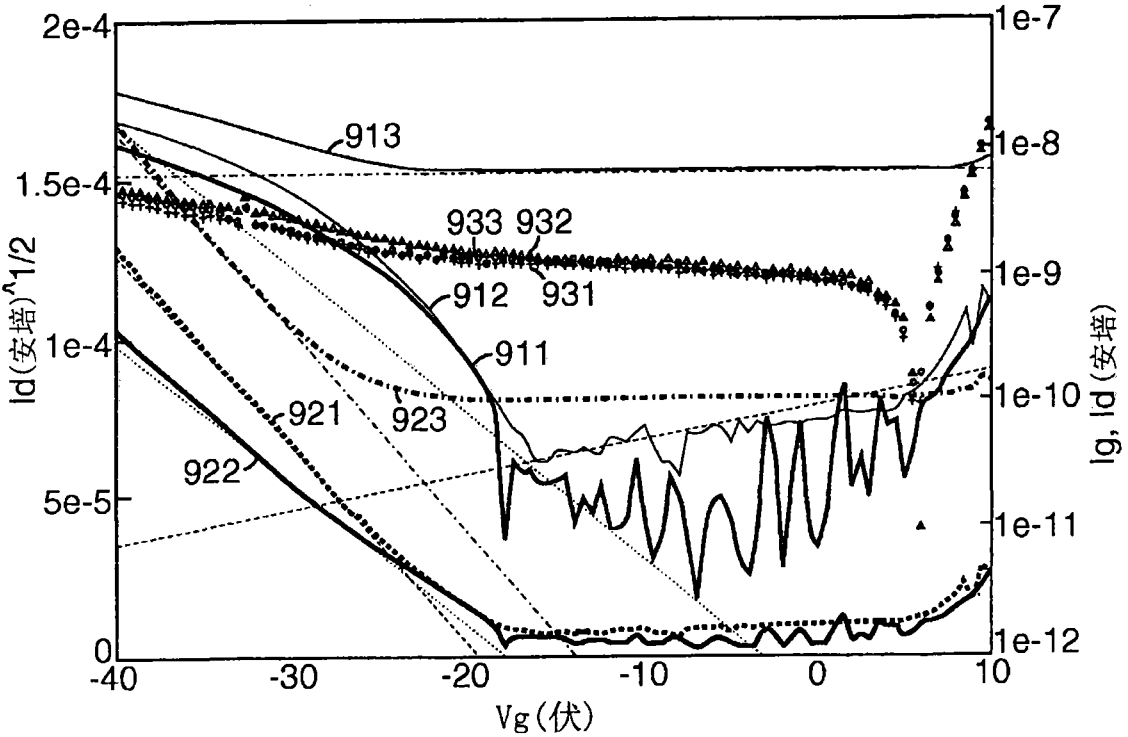


图9A

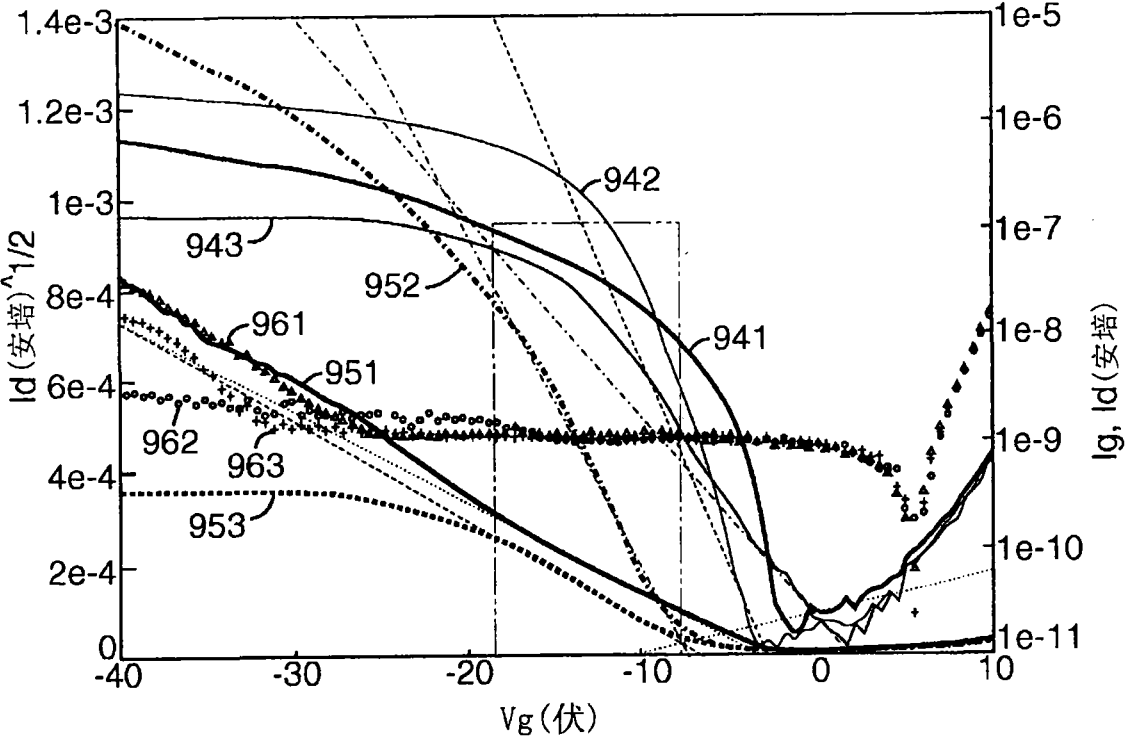


图9B

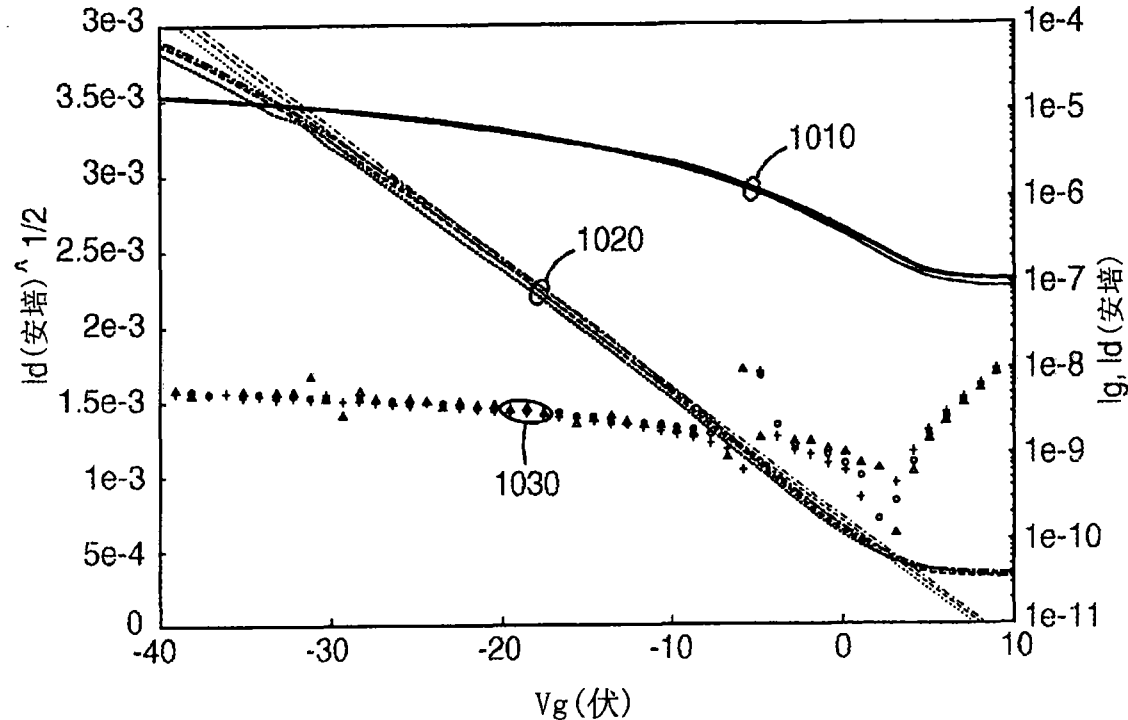


图10

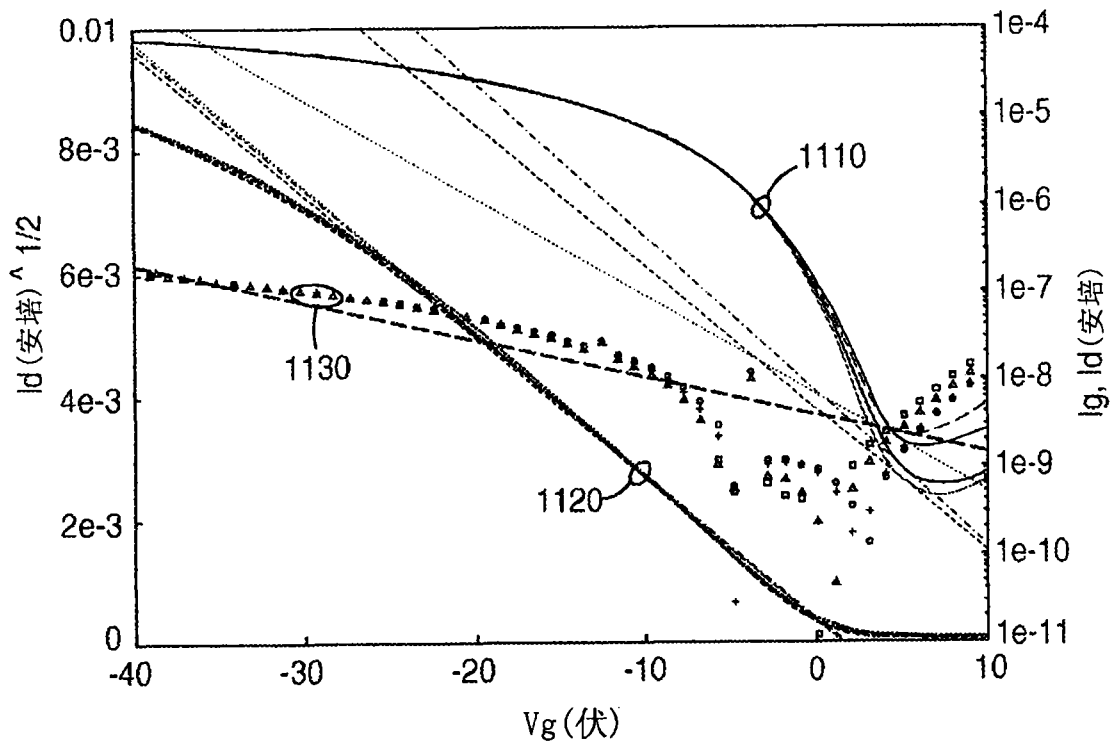


图11

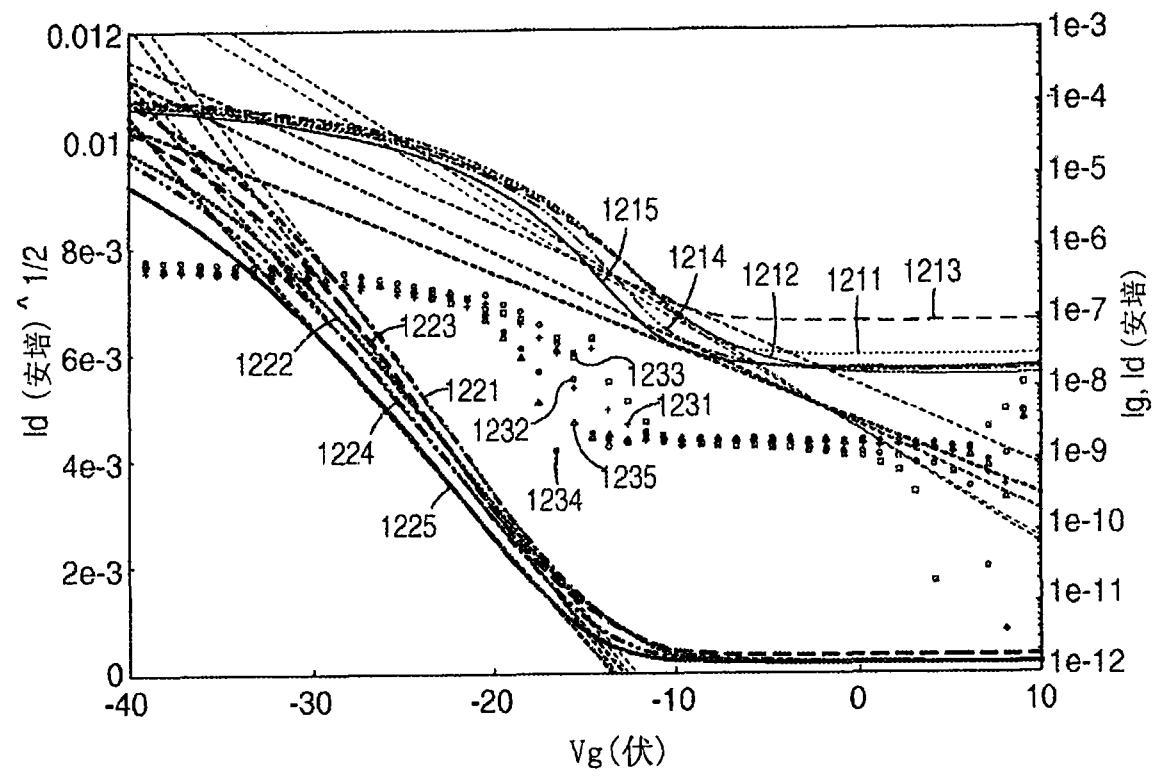


图12