



(21) 申請案號：103110801

(22) 申請日：中華民國 103 (2014) 年 03 月 24 日

(51) Int. Cl. : C01G19/00 (2006.01)
H01L51/00 (2006.01)

H01L29/786 (2006.01)

(30) 優先權：2013/03/25 歐洲專利局 13160850.7

(71) 申請人：巴斯夫歐洲公司 (德國) BASF SE (DE)
德國

(72) 發明人：艾可邁爾 菲力克斯 EICKEMEYER, FELIX (DE)；艾瑪斯 威爾芙烈德 HERMES, WILFRIED (DE)；瓦德曼 丹尼爾 WALDMANN, DANIEL (DE)；席勒 法比昂 SEELER, FABIAN (DE)；卡爾布蘭 丹尼爾 KAEUBLEIN, DANIEL (DE)

(74) 代理人：閻啟泰；林景郁

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：15 共 32 頁

(54) 名稱

製備 γ -CsSnI₃ 的方法及 γ -CsSnI₃、Cs_{1-x}A_xB_{1-y}C_yI_{3-z}X_z、BiI₃ 或 Bi_{1-x}M_xI_{3-y}X_y 於薄膜電晶體的用途

PROCESS FOR PREPARING γ -CSSNI₃ AND USE OF γ -CSSNI₃, CS_{1-X}AXB_{1-Y}C_YI_{3-Z}X_Z, BI₃ OR BI_{1-X}MI_{3-Y}XY FOR THIN-FILM TRANSISTORS

(57) 摘要

本發明係關於自碘化鉍錫溶液製備 γ -碘化鉍錫，其中溶劑經蒸發且隨後該碘化鉍錫經熱處理；及基於溶劑塗覆 γ -碘化鉍錫、Cs_{1-x}A_xB_{1-y}C_yI₃、Bi_{1-x}M_xI_{3-y}X_y 或碘化鉍至基板；及其作為電晶體結構中之半導體材料之用途，其中 CsSnI₃ 溶液、Cs_{1-x}A_xB_{1-y}C_yI_{3-z}X_z 溶液、Bi_{1-x}M_xI_{3-y}X_y 溶液或 BiI₃ 溶液係藉助於印刷技術塗覆至基板，其中該塗覆係使用 CsSnI₃ 溶液在惰性氛圍及/或減壓下進行。

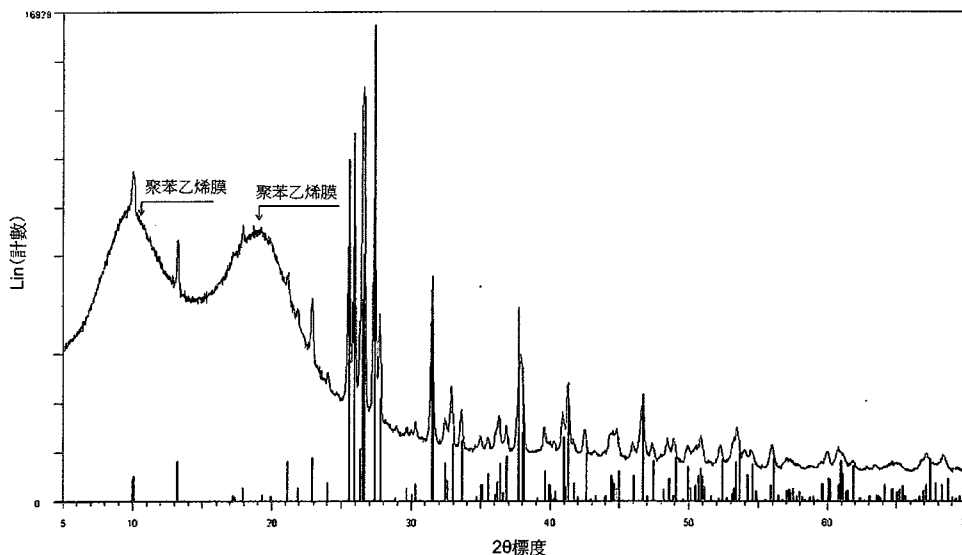


圖1



(21) 申請案號：103110801

(22) 申請日：中華民國 103 (2014) 年 03 月 24 日

(51) Int. Cl. : C01G19/00 (2006.01)
H01L51/00 (2006.01)

H01L29/786 (2006.01)

(30) 優先權：2013/03/25 歐洲專利局 13160850.7

(71) 申請人：巴斯夫歐洲公司 (德國) BASF SE (DE)
德國

(72) 發明人：艾可邁爾 菲力克斯 EICKEMEYER, FELIX (DE)；艾瑪斯 威爾芙烈德 HERMES, WILFRIED (DE)；瓦德曼 丹尼爾 WALDMANN, DANIEL (DE)；席勒 法比昂 SEELER, FABIAN (DE)；卡爾布蘭 丹尼爾 KAEUBLEIN, DANIEL (DE)

(74) 代理人：閻啟泰；林景郁

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：15 共 32 頁

(54) 名稱

製備 γ -CsSnI₃ 的方法及 γ -CsSnI₃、Cs_{1-x}A_xB_{1-y}C_yI_{3-z}X_z、BiI₃ 或 Bi_{1-x}M_xI_{3-y}X_y 於薄膜電晶體的用途

PROCESS FOR PREPARING γ -CSSNI₃ AND USE OF γ -CSSNI₃, CS_{1-X}AXB_{1-Y}C_YI_{3-Z}X_Z, BI₃ OR BI_{1-X}MI_{3-Y}XY FOR THIN-FILM TRANSISTORS

(57) 摘要

本發明係關於自碘化銫錫溶液製備 γ -碘化銫錫，其中溶劑經蒸發且隨後該碘化銫錫經熱處理；及基於溶劑塗覆 γ -碘化銫錫、Cs_{1-x}A_xB_{1-y}C_yI₃、Bi_{1-x}M_xI_{3-y}X_y 或碘化鉍至基板；及其作為電晶體結構中之半導體材料之用途，其中 CsSnI₃ 溶液、Cs_{1-x}A_xB_{1-y}C_yI_{3-z}X_z 溶液、Bi_{1-x}M_xI_{3-y}X_y 溶液或 BiI₃ 溶液係藉助於印刷技術塗覆至基板，其中該塗覆係使用 CsSnI₃ 溶液在惰性氛圍及/或減壓下進行。

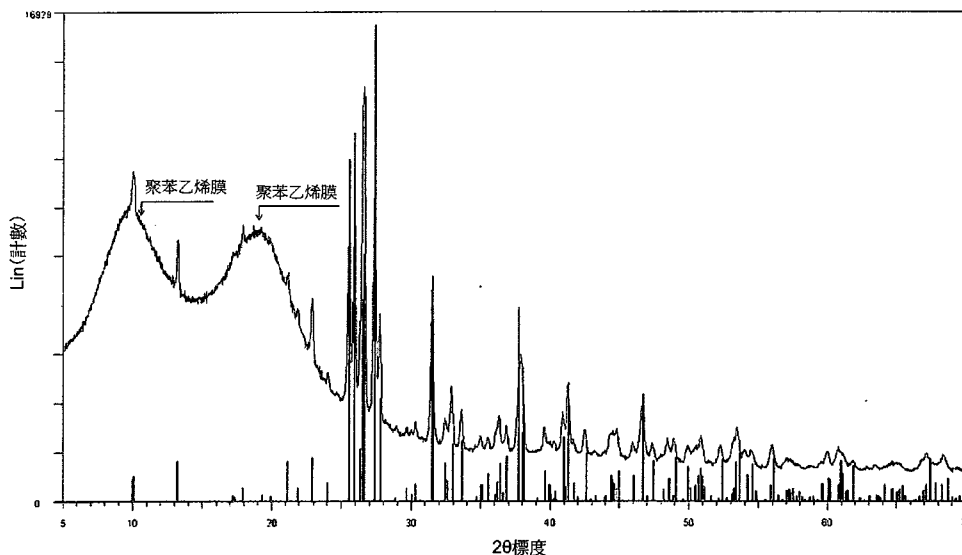


圖1

發明摘要

※ 申請案號：103/110801

※ 申請日：103.3.24

※IPC 分類：C01G 19/00 (2006.01)
H01L 29/786 (2006.01)
H01L 51/00 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

製備 γ -CsSnI₃ 的方法及 γ -CsSnI₃、Cs_{1-x}A_xBi_{1-y}CyI_{3-z}X_z、BiI₃ 或 Bi_{1-x}MI_{3-y}X_y 於薄膜電晶體的用途

Process for preparing γ -CsSnI₃ and use of γ -CsSnI₃, Cs_{1-x}A_xBi_{1-y}CyI_{3-z}X_z, BiI₃ or Bi_{1-x}MI_{3-y}X_y for thin-film transistors

【中文】

本發明係關於自碘化銫錫溶液製備 γ -碘化銫錫，其中溶劑經蒸發且隨後該碘化銫錫經熱處理；及基於溶劑塗覆 γ -碘化銫錫、Cs_{1-x}A_xBi_{1-y}CyI₃、Bi_{1-x}MI_{3-y}X_y 或碘化鉍至基板；及其作為電晶體結構中之半導體材料之用途，其中 CsSnI₃ 溶液、Cs_{1-x}A_xBi_{1-y}CyI_{3-z}X_z 溶液、Bi_{1-x}MI_{3-y}X_y 溶液或 BiI₃ 溶液係藉助於印刷技術塗覆至基板，其中該塗覆係使用 CsSnI₃ 溶液在惰性氛圍及/或減壓下進行。

【英文】

The present invention relates to the preparation of γ -cesium tin iodide from a cesium tin iodide solution, wherein the solvent is evaporated off and the cesium tin iodide is subsequently thermally treated, and to a solvent-based application of γ -cesium tin iodide, Cs_{1-x}A_xBi_{1-y}CyI₃, Bi_{1-x}MI_{3-y}X_y or bismuth iodide to a substrate, and to use as a semiconductor material in transistor structures, wherein a CsSnI₃ solution,

a $\text{CS}_{1-x}\text{A}_x\text{B}_{1-y}\text{C}_y\text{I}_{3-z}\text{X}_z$ solution, a $\text{Bi}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{3-y}\text{X}_y$ solution or a BiI_3 solution is applied to a substrate with the aid of printing techniques, with performance of the application under inert atmosphere and/or reduced pressure using a CsSnI_3 solution.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（1）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

製備 γ -CsSnI₃ 的方法及 γ -CsSnI₃、Cs_{1-x}A_xBi_{1-y}CyI_{3-z}X_z、BiI₃ 或 Bi_{1-x}MI_{3-y}X_y 於薄膜電晶體的用途

Process for preparing γ -CsSnI₃ and use of γ -CsSnI₃, Cs_{1-x}A_xBi_{1-y}CyI_{3-z}X_z, BiI₃ or Bi_{1-x}MI_{3-y}X_y for thin-film transistors

【0001】 本發明係關於製備 γ -碘化銻錫，及基於溶劑塗覆 γ -碘化銻錫、Cs_{1-x}A_xBi_{1-y}CyI_{3-z}X_z、碘化鉍或 Bi_{1-x}MI_{3-y}X_y 至基板及其作為電晶體結構中之半導體材料之用途。

【0002】 稱為 TFT 之薄膜電晶體在許多情況下被用作電子器件中之開關元件，尤其是對於大面積應用而言。其主要用於主動矩陣式液晶顯示器 (active-matrix liquid-crystal display, AMLCD) 或主動矩陣式 OLED 顯示器 (AMOLED) 之底板中。另外，其可例如用於感測器及 RFID 系統之領域中。

【0003】 目前，使用非晶矽作為半導體來製造大部分組件中之 TFT，因為相比於晶體矽，非晶矽為大面積應用所需之便宜變化形式。然而，由於非晶矽之約 10¹ cm²/Vs 之遷移率是結晶矽之約 1/15 000，故非晶矽之應用侷限於具有低轉換速率之組件。儘管製造非晶矽比晶體矽便宜，但非晶矽之沈積仍需要昂貴的真空方法，例如電漿輔助化學氣相沈積。此外，隨後使用之大面積沈積法需要藉由微影法進行不便利且昂貴之結構化。出於此目的，通常藉助於光微影術對光阻進行結構化且接著將其用作遮罩對 a-Si

層進行結構化。

【0004】 然而，為獲得例如用於高解析度 LCD 或 OLED 顯示器之底板所需的具有改良效能之 TFT，必須使用除 a-Si 以外之材料。

【0005】 在最新一代小型顯示器中，目前使用低溫多晶矽 (low-temperature polysilicon, LTPS)，因為其具有比 a-Si 高一至三個數量級之電荷載流子遷移率 ($\mu \approx 100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) 及改良之電穩定性。LTPS 係藉由雷射處理自 a-Si 製造，此導致該 a-Si 部分結晶。然而，LTPS 具有多個缺點。製造 LTPS 所需之雷射退火需要高投資成本且使製造操作之按比例擴大複雜化。此外，相比於 a-Si，LTPS 具有減小之均質性。因此，通常需要補償電路及改變之底板結構。相比於由 a-Si 製得之底板，此導致所需操作步驟增加、操作複雜度增加且因此導致製造成本增加。

【0006】 LTPS 之替代物係藉由諸如氧化銦鎵鋅 (indium gallium zinc oxide, IGZO) 之金屬氧化物提供。金屬氧化物具有高於 a-Si 之遷移率 ($\mu \approx 10\text{-}30 \text{ cm}^2/\text{Vs}$)，且已提出多種基於 IGZO 底板之顯示器原型。然而，相比於 a-Si 及 LTPS，IGZO 平面之長期穩定性降低。對於迄今為止所建構之底板，同樣已藉由昂貴的真空方法，更特定言之濺鍍在大面積上沈積金屬氧化物層。

【0007】 目前使用之 a-Si 及 LTPS 以及金屬氧化物係藉由不便利且昂貴之真空方法沈積 (a-Si/LTPS 通常藉由電漿輔助氣相沈積法且金屬氧化物藉由濺鍍)。另外，半導體材料亦係藉由此等方法在完整基板區域上沈積。因此，為製造電晶體，需要複雜的微影方法以於沈積之後進行結構化。

【0008】 就建構便宜電子器件及由此引起之新應用領域之開發而

言，因此需要以較便宜之方法代替目前使用之基於真空之沈積方法。印刷方法特別適合於此目的，因為其可於室內壓力下進行且能夠實現高通量。另外，半導體材料可在應用過程中儘早藉由附加製程進行結構化。此使得後續微影操作成爲多餘。

【0009】 已例如在 US 5 347 144 中研究有機半導體之用途。由於藉由化學溶液沈積，例如經由滴落塗佈(drop-casting)、旋塗、浸塗、噴墨印刷或凹版印刷具有良好可加工性，故有機材料提供對於 a-Si、LTPS 及金屬氧化物之便宜替代。另外，可在低溫下自溶液加工有機材料且因此其與便宜且具可撓性之塑膠基板相容。自溶液加工之有機材料之遷移率在 a-Si 範圍內且在某些情況下甚至在 $1-5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 範圍內。然而，有機半導體常常具有不當之電學特性穩定性，迄今爲止，其妨礙了工業規模使用。

【0010】 溶液可加工之無機材料提供了將便宜印刷方法之益處與無機材料相比於有機材料之較高固有遷移率組合的可能性。當金屬前驅體在 300°C 與 500°C 之間的溫度下反應以得到金屬氧化物時，自該等前驅體起始之溶液可加工金屬氧化物（如 US 8 017 458 中所揭示）在 TFT 中顯示約 $1-50 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 之遷移率 μ 。另外，在過去幾年裏，已開發出對於約 200°C 之加工溫度 T，實現具有在 $5 \text{ cm}^2/\text{Vs} < \mu < 15 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 範圍內之遷移率之 TFT 的方法。此尤其揭示於 WO 12/103528 A2 及 H. Sirringhaus 等人（Nat. Mat., 第 10 卷（2011） 45-50）中。然而，對於低於 200°C 之操作溫度（其爲能夠使用便宜聚合物基板所需的），上述方法得到具有明顯較差效能之 TFT，其不可能用於顯示器底板中。Park 等人（Nature, 第 489 卷（2012） 128-132）揭示經由在室溫下進行光化活化，有可能建構遷移率 μ 爲約 $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 之金屬氧

化物 TFT。然而，對於活化，需要施加約 2 h 之膜照明，由於該照明，不可能在高輸送量之情況下進行加工。F. Fleischhaker 等人 (J. Mater. Chem., 第 20 卷 (2010) 6622-6625) 揭示亦可基於 ZnO，在溫度 $T < 150^{\circ}\text{C}$ 下建構 TFT。然而，獲得之遷移率至多為約 $1\text{ cm}^2/\text{Vs}$ 。

【0011】 DE 100 06 257 揭示了有機-無機混合材料在場效電晶體中作為半導體通道之用途。實例為苯乙基銻錫碘化物及丁基銻錫碘化物。然而，如 Mitzi 等人 (IBM J. Res. & Dev., 第 45 卷 (2001), 29-46) 所揭示，在約 250°C 之操作溫度 T 下獲得的 $\leq 1\text{ cm}^2/\text{Vs}$ 之遷移率僅在 a-Si 區域中且低於溶液加工之金屬氧化物之遷移率。

【0012】 WO 2011/071738 描述一種具有下式之發光材料： $[\text{AaSn}_b\text{X}_x\text{X}'_x\text{X}''_x]$ [摻雜物]，其中 A 為單價陽離子，其中 X、X' 及 X'' 係選自氟、氯、溴及碘之群，其中 a 在 1 與 5 之間，其中 b 在 1 與 5 之間，且 x、x' 及 x'' 之總和為 $(a+2b)$ 且至少 X' 為碘。摻雜物較佳相對於元素組成物以 0.1% 至 1% 存在。摻雜物較佳包括含氧陰離子，例如 O^{2-} 及 OH^- 。包含所述發光材料之層係藉助於例如碘化錫 (II) 及碘化銻 (I) 之汽化方式，藉由真空沈積製造。

【0013】 Kanatzidis 等人 (Nature, 第 485 卷 (2012) 486-494) 同樣揭示了 CsSnI_3 作為太陽能電池中之 p 型半導體之用途。Kanatzidis 等人亦描述 CsSnI_3 之霍耳遷移率 (Hall mobility) 為 $585\text{ cm}^2/\text{Vs}$ ，且指出 CsSnI_3 溶解於極性溶劑 (例如乙腈、甲氧基乙腈或 DMF) 中，且因此為溶劑可加工的。

【0014】 Kanatzidis 等人 (JACS, 第 134 卷 (2012) 8579-8587) 另外

揭示 CsSnI_3 為「獨特相變材料」且具有四種多晶型物。其指出兩種多晶型物在室溫下穩定且可藉由熱處理或藉由在空氣下釋放進行轉化。亦指出可藉由碘化錫(II)及碘化銻(I)之化學計算量混合物在 550°C 下於抽空之安瓿中反應且隨後冷卻來製備純多晶型物 $\text{B-}\gamma$ 。可藉由碘化錫(II)及碘化銻(I)之化學計算量混合物在乙二胺中反應來製備純 Y 多晶型物。可藉由在 550°C 下熱處理將 Y 多晶型物轉化為多晶型物 $\text{B-}\gamma$ 。藉由在空氣下釋放將多晶型物 $\text{B-}\gamma$ 轉化成 Y 多晶型物。首先，藉由吸收空氣濕氣形成 $\text{B-}\gamma$ 且隨後氧化成 Cs_2SnI_6 。

【0015】 本發明之一個目的指示一種相比於先前技術已經簡化之 γ - CsSnI_3 之製備途徑。

【0016】 本發明之另一目的指示適用作半導體且可藉助於構成便宜製造變化形式之印刷方法加工成薄層形式之材料，該層之厚度典型地在 1 nm 至 1000 nm 範圍內。

【0017】 本發明之另一目的指示即使在約最大 250°C 之溫度下亦形成可用作 TFT 中之作用層之半導體層的材料。

【0018】 本發明係關於一種基於溶劑製備 γ - CsSnI_3 之方法，其包含 (i) 藉由在惰性氛圍中及/或在減壓下於 0°C 至 500°C 之溫度下蒸發溶劑，自溶液製備 Y-CsSnI_3 ，及 (ii) 在惰性氛圍中及/或在減壓下藉由在 50°C 至 250°C 範圍內進行熱處理將 Y-CsSnI_3 轉化為 γ - CsSnI_3 。

【0019】 無

【0020】 有利地，可在 20°C 至 250°C、較佳在 120°C 至 200°C 之溫度範圍內，尤其在 150°C 至 180°C 範圍內蒸發溶劑（步驟 (i)）。在步驟 (i) 中於大於 70°C、尤其大於 100°C 下對溶劑進行熱處理之情況下，可並行（亦即，在一個步驟中）執行步驟 (i) 及步驟 (ii)，由此自溶液形成 γ -CsSnI₃。

【0021】 有利地，使用惰性氛圍，選擇每公克 Y-CsSnI₃ 具有至少 100 ml/g 至 1 l/g 之容量的反應空間。

【0022】 有利地，在氮氣及/或氬氣氛圍中及/或在減壓下進行反應 (i) 及反應 (ii)。

【0023】 有利地，使用減壓，在小於 500 毫巴 (mbar)、較佳小於 100 毫巴、尤其是約小於 10 毫巴之壓力下進行步驟 (i) 及/或步驟 (ii)。

【0024】 有利地，在 70°C 至 250°C、較佳在 120°C 至 200°C 範圍內，尤其是在 150°C 至 180°C 範圍內之溫度下進行 Y 相至 γ 相之轉化(步驟(ii))。

【0025】 兩個步驟 (i) 及 (ii) 之反應時間有利地為 1 分鐘至 20 小時，較佳為 10 分鐘至 2 小時。

【0026】 在根據本發明之方法中，水及/或氧氣之存在應有利地限制於最少，較佳小於 10 000 ppm，且尤其應完全避免。

【0027】 可藉由熟習此項技術者已知之所有途徑來製備溶解之 CsSnI_3 。舉例而言， $\text{CsI} + \text{SnI}_2$ 在熔融反應中反應以得到 CsSnI_2 ，且由此製備之 CsSnI_2 溶解於極性溶劑中。所用極性溶劑可例如為乙腈、乙腈及二甲基甲醯胺之混合物，或乙腈：二甲基甲醯胺:甲氧基乙腈之混合物。有利地，在攪拌時，於約 70°C 下加熱此溶液 1 至 5 小時。

【0028】 有利地，在惰性氛圍下，例如在氮氣或氬氣氛圍下進行反應。

【0029】 本發明另外係關於一種用於製造半導體材料薄層之方法，其包含藉助於印刷技術塗覆 CsSnI_3 溶液、 $\text{Cs}_{1-x}\text{A}_x\text{Bi}_{1-y}\text{C}_y\text{I}_{3-z}\text{X}_z$ 溶液、 BiI_3 溶液或 $\text{Bi}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{3-y}\text{X}_y$ 溶液至基板，其中該塗覆係使用 CsSnI_3 溶液在惰性氛圍及/或減壓下進行。

【0030】 層厚度宜為 1 nm 至 1000 nm，較佳為 10 nm 至 200 nm，更

佳為 20 nm 至 100 nm。該層為均質且相干的。「均質」在此處應理解為意謂該層在具有最小厚度之點處的厚度為該層在最厚點處之厚度的至少 30%，較佳 50%。「相干」應理解為意謂該層覆蓋至少 90%、較佳至少 95%、尤其至少 98%或完全覆蓋下伏表面。較佳使用掃描力顯微法，尤其是在輕敲模式下測定該層之層厚度、均質性及相干性之量測值。

【0031】 適合之印刷技術為例如旋塗、滴落塗佈、浸塗、2D 噴墨印刷、凹版印刷、平版印刷、柔版印刷或網版印刷、微觸（波）印刷，較佳為連續印刷方法，例如 2D 噴墨印刷。

【0032】 有利的溶劑為極性溶劑，尤其是醇類、酮類、醛類、醯胺類、酯類、醚類、亞砒類、內酯類、內醯胺類及/或腈類。使用 BiI_3 、丙酮及丁酮尤其有利。使用 $\text{Cs}_{1-x}\text{A}_x\text{Bi}_{1-y}\text{C}_y\text{I}_{3-z}\text{X}_z$ ，DMF、乙腈、甲氧基乙腈、甲氧基異丙醇、DMF 及丙酮尤其有利。

【0033】 BiI_3 為市售的。

【0034】 有利地，使用具有下式 $\text{Bi}_{1-x}\text{M}_x\text{I}_{3-y}\text{X}_y$ 之化合物，其中
M 為錫、鍺、鉛或硒，且
X 為氟或溴。

x 及 y 可在熟習此項技術者已知之所有範圍內選擇。

【0035】 有利地，使用具有下式 $\text{Cs}_{1-x}\text{A}_x\text{Bi}_{1-y}\text{C}_y\text{I}_{3-z}\text{X}_z$ 之化合物，其中
A 為鋇或鋇，
B 為錫、鉛或鍺，較佳為錫，
C 為鉍、銻、鎳、銀或銻，
X 為氟或溴，

x、y 及 z 可在熟習此項技術者已知之所有範圍內選擇。

【0036】 可例如藉由在熔融反應中添加適當組分來製備 $Cs_{1-x}A_xBi_{1-y}C_yI_{3-z}X_z$ 及 $Bi_{1-x}M_xI_{3-y}X_y$ 。或者，可將反應物（取代物）引入至溶液中且因此在溶液中反應以得到所需經取代化合物。

【0037】 所用基板可為在下文所述之半導體材料薄層之製造條件下穩定之任何材料。此等材料可尤其為有機材料、無機材料及複合材料。實例為玻璃、石英玻璃、金屬箔、陶瓷、摻雜及未摻雜之無機半導體（例如矽、鍺等）、聚合材料（例如聚丙烯酸酯、環氧化物、聚醯胺、聚碳酸酯、聚醯亞胺、聚酮、聚（醚醚酮）、聚萘二甲酸乙二酯（polyethylene naphthalate，PEN）、聚對苯二甲酸乙二酯（polyethylene terephthalate，PET）、聚苯硫醚（polyphenylene sulfide，PPS））、紙，尤其是玻璃及塑膠。

【0038】 在塗覆半導體層之前，絕緣層可視情況沈積於基板上，尤其是有機或無機介電質，尤其是氧化物（例如氧化矽、氧化鋁、氧化鈦，較佳為 SiO_2 、 Al_2O_3 ）、氮化物（例如氮化矽）、聚合物（例如聚醯亞胺、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯（polymethylmethacrylate，PMMA）、聚苯乙烯、氟聚合物）。

【0039】 在塗覆之後，在 $0^\circ C$ 至 $500^\circ C$ 、較佳 $0^\circ C$ 至 $250^\circ C$ 、尤其是 $20^\circ C$ 至 $150^\circ C$ 之溫度下對該層進行乾燥，其中該乾燥步驟係使用 $CsSnI_3$ 溶液在惰性氛圍及/或減壓下進行。在塗覆 BiI_3 之情況下，宜選擇在 $0^\circ C$ 至 $150^\circ C$ 、較佳 $20^\circ C$ 至 $80^\circ C$ 範圍內之溫度進行乾燥。在塗覆 $CsSnI_3$ 或 $Cs_{1-x}A_xBi_{1-y}C_yI_{3-z}X_z$ 之情況下，宜選擇在 $0^\circ C$ 至 $350^\circ C$ 、較佳 $20^\circ C$ 至 $150^\circ C$ 範圍內之溫度進行乾燥。有利地，此乾燥溫度維持 0.5 分鐘至 30 分鐘之時段，較佳維持 1 分鐘

至 5 分鐘之時段。

【0040】 視情況，在乾燥步驟之後，可在 20°C 至 500°C 範圍內之溫度下，較佳在 80°C 至 250°C 範圍內之溫度下進行另一熱步驟以增加結晶含量。若在使用 CsSnI₃ 之第一熱步驟中之溫度經選擇以使得在乾燥之後存在 Y-CsSnI₃，則此第二熱步驟對於將 Y-CsSnI₃ 轉化成 γ -CsSnI₃ 為必須的。在此情況下，溫度宜在 70°C 至 250°C、較佳 120°C 至 200°C、尤其是 150°C 至 180°C 範圍內。使用 CsSnI₃，在惰性氛圍及/或減壓下進行此第二熱步驟。

【0041】 以上提及的與惰性氛圍相關及與減壓相關之細節亦適用於製造 CsSnI₃ 薄層之塗覆及乾燥步驟。

【0042】 本發明另外係關於藉由上文所述之方法製造之半導體材料層。有利地，由此製造之層具有極低外來原子濃度。

【0043】 根據本發明之方法適用於製造作為體積材料（volume material）之 γ -CsSnI₃ 及製造薄層形式之 γ -CsSnI₃。

【0044】 本發明另外係關於 γ -CsSnI₃·Cs_{1-x}A_xBi_{1-y}C_yI_{3-z}X_z 及 BiI₃ 以及 Bi_{1-x}M_xI_{3-y}X_y 在薄膜電晶體中之用途。與顯示器相同，RFID 系統及感測器亦為有利 TFT 之可能應用領域。提及之化合物亦適合作為太陽能電池中之電洞及電子導體以及吸收材料，且適合作為發光材料。另外，亦可能使用 γ -CsSnI₃ 及 Cs_{1-x}A_xBi_{1-y}C_yI₃ 作為活性感測器材料（例如氧氣感測器、空氣濕度感測器等）。

【0045】 本發明另外係關於一種電晶體，其具有：源極區（源極接觸）及汲極區（汲極接觸）；在源極區與汲極區之間延伸之通道層，該通道層包括 γ -CsSnI₃、Cs_{1-x}A_xBi_{1-y}C_yI_{3-z}X_z、Bi_{1-x}M_xI_{3-y}X_y 或 BiI₃；鄰近該通道層安置且

與該通道層間隔分開之閘極區（閘電極）；及在閘極區與源極區、汲極區與通道層之間的電絕緣層（介電質）。

【0046】 用於電晶體之基板可大體上為所有前述基板。

【0047】 所用介電質可有利地為有機材料及無機材料。無機介電質之實例為氧化矽、氧化鋁、氧化鈦、鈦酸鹽、氧化鉬、鉬酸鹽、氮化矽、氧化銦、銦酸鹽、鈦酸鋇及其他呈鈣鈦礦（Perovskite）結構之介電質。有機介電質之實例為聚醯亞胺、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）、聚苯乙烯、氟聚合物等。較佳使用 SiO_2 作為介電質。

【0048】 對於源極接觸、汲極接觸及閘電極，宜使用導電材料。此包括金屬，較佳為週期表之第 6、7、8、9、10 或 11 族之金屬，以及 Pd、Au、Ag、Cu、Al、Ni、Cr、Pt、In 等。或者，亦有可能使用導電聚合物（例如 PEDOT:PSS），透明導體，例如 ITO（氧化銦錫）、AZO（鋁摻雜之氧化鋅）、石墨烯等。

【0049】 較佳電晶體幾何結構如下：

1. 基板、介電質、通道層，較佳為閘電極、介電質、通道層、源極接觸及汲極接觸，稱為底閘極頂接觸式（bottom-gate top-contact）幾何結構。
2. 基板、介電質、通道層，較佳為基板、閘電極、介電質、源極接觸及汲極接觸、通道層，稱為底閘極底接觸式（bottom-gate bottom-contact）幾何結構。
3. 基板、通道層、介電質，較佳為源極接觸及汲極接觸、通道層、介電質、閘電極，稱為頂閘極底接觸式（top-gate bottom-contact）幾何結構。
4. 基板、通道層、介電質，較佳為通道層、源極接觸及汲極接觸、介

電質、閘電極，稱為頂閘極頂接觸式（top-gate top-contact）幾何結構。

【0050】 本發明能夠在低於 500°C 之溫度，尤其是低於 250°C 之低溫下，自 Y-CsSnI₃ 或直接自溶液製備 γ -CsSnI₃。此外，本發明包括藉由在低於 500°C 之溫度，尤其是低於 250°C 之低溫下進行之基於溶液之操作便宜地製造諸如 BiI₃、Bi_{1-x}M_xI_{3-y}X_y、CsSnI₃ 或 Cs_{1-x}A_xBi_{1-y}C_yI_{3-z}X_z 之無機半導體材料薄層。

【0051】 本發明能夠製造具有低雜質濃度之層，因為除溶劑之外不存在外來原子。相比於如通常用於基於金屬氧化物之 TFT 的基於前驅體之製造方法，此為有利的。在此等製造方法中，必須始終注意自該層實質上完全移除（例如藉由熱處理）非所需之前驅體部分。

【0052】 使用無機半導體亦提供在 TFT 應用中建構高電荷載流子遷移率與低加工溫度之組合的可能性。

實施例

實施例 1：丙酮中之 BiI₃

【0053】 製備具有濃度 $c=4.4$ mg/ml 的 BiI₃ 於丙酮中之溶液。藉由旋塗，在具有 300 nm 之氧化物厚度之經氧化 Si 晶圓上沈積 BiI₃ 層。所用旋轉速度為 1000 rpm，且旋轉時間為 30 s。藉助於光學顯微法及原子力顯微法，顯示形成之層為均質且相干的，並具有約 15 nm 之厚度 d 。

實施例 2：丁酮中之 BiI₃

【0054】 使用在 3000 rpm 及旋轉時間 30 s 下進行之旋塗操作自 BiI₃ 於丁酮中之溶液沈積 BiI₃ 層至具有 300 nm 之氧化物厚度之經氧化 Si 晶圓上。以濃度 $c=11$ mg/ml 之丁酮溶液製造厚度 d 為約 10 nm 之相干層。

比較實施例 1：甲醇/乙醇

【0055】 以濃度 $c=33$ mg/ml ($c=9$ mg/ml) 之甲醇溶液 (乙醇溶液) 於經氧化 Si 晶圓上製造 BiI_3 層。該等層不相干, 但具有相互分離之島狀物。導電性為不可能的。

實施例 3: CsSnI_3 : 製備 Y 相

【0056】 3.1 將類似於 Kanatzidis 等人 (Nature, 第 485 卷 (2012) 486-494) / (JACS 2012, 134, 8579-8587) 自 $\text{CsI}+\text{SnI}_2$ 之熔融反應獲得之 CsSnI_3 溶解於具有 1:1:1 之混合比之乙腈:DMF:甲氧基乙腈中。形成黃色溶液。藉由蒸發溶劑, 形成 Y- CsSnI_3 。

【0057】 3.2 將類似於 Kanatzidis 等人自 $\text{CsI}+\text{SnI}_2$ 之熔融反應獲得之 CsSnI_3 溶解於乙腈中。藉由在乙腈中於 80°C 下進行加熱 (6 h) 並蒸發溶劑, 形成 Y- CsSnI_3 。在圖 1 中之 x 射線繞射圖中, 可見純 Y 相。

實施例 4: CsSnI_3 : Y 相轉化為 γ 相

【0058】 藉助於動態真空, 在 200°C 下, 將 Y 相完全轉化為 γ 相。在圖 2 中之 x 射線繞射圖中, 可見純 γ 相。

實施例 5: 通過 CsSnI_3 薄層之閘場依賴性電流

製備:

【0059】 在手套箱內在惰性氮氣氛圍下進行 CsSnI_3 溶液之製備、 CsSnI_3 溶液之塗覆、薄層之熱處理及電特性化。

【0060】 將 26.7 mg CsSnI_3 溶解於 6 ml N,N-二甲基甲醯胺:乙腈:甲氧基乙腈溶劑混合物 (1:1:1) 中。將少量溶液滴至矽晶圓上且使其乾燥。矽晶圓由覆蓋有 230 nm 厚之二氧化矽層 (閘極介電質) 之高度摻雜之矽 (閘電極) 以及由 10 nm 厚之氧化銻錫 (ITO) 層及 30 nm 厚之金 (Au) 層組成

之光微影結構化之源極及汲極接觸組成。在滴塗之後，首先將層在加熱板上於 100°C 下乾燥 5 分鐘。在電特性化之前，再次在加熱板上於 250°C 下烘烤該等層 15 分鐘。

【0061】 用於電特性化之示意性層結構顯示於圖 3 中。

電特性化：藉由 Agilent 4155C 半導體參數分析儀在手套箱內於惰性氮氣氛圍下進行量測。

量測範圍：

輸入特徵：閘極-源極電壓 $V_{GS}=40V$ 至 $-40V$ 且以 2 V 步長返回且汲極-源極電壓 $V_{DS}=-1 V$ 、 $-10 V$ 、 $-20 V$ 、 $-30 V$ 、 $-40 V$

【0062】 在具有 10 μm 之通道長度 (L) 及 10 000 μm 之通道寬度 (W) 的電晶體上進行量測。介電質 (SiO_2) 之厚度為 230 nm 且具有 3.9 之介電常數 ϵ_r 。真空電容率 ϵ_0 為 $8.85E-12$ As/Vm。因此介電質之經面積正規化之電容 C_G 為 15 nF/cm²。

【0063】 自輸入特徵之斜率計算遷移率 μ 。藉由在 0 V 至 $-40 V$ 之 V_{GS} 範圍內進行線性回歸來測定斜率 m 。自線性回歸獲得之曲線顯示於圖 4 中 (實黑線)。

【0064】 圖 4 顯示滴塗之 $CsSnI_3$ 層之電特性化：

左手圖：

在汲極-源極電壓 $V_{DS}=-1 V$ 、 $-10 V$ 、 $-20 V$ 、 $-30 V$ 、 $-40 V$ 下量測之輸入特徵。實黑線藉助於線性回歸與輸入特徵擬合。

右手圖：

計算場效遷移率隨汲極-源極電壓之變化。

【0065】 為計算場效遷移率，使用下式：

$$\mu = \frac{m^* L}{C_G * W * V_{DS}} \quad C_G = \epsilon_0 * \epsilon_r * \frac{1}{d}$$

【0066】 在所檢查之 V_{DS} 下，測定場效遷移率為約 $\mu = 0.01 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 。
在 -20 V 汲極-源極電壓下，計算最大場效遷移率且其為 $\mu = 0.0105 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 。

【0067】 圖 5 及 6 顯示沈積之 CsSnI_3 層之光學顯微鏡影像。該等圖像係在電特性化之後在手套箱外部獲取。

比較實施例 1：

【0068】 在具有約 5 cm^3 之氣體體積之封閉系統中，不可能在熱處理下製造任何 γ 相。

實施例 6：二甲基甲醯胺:乙腈:甲氧基乙腈 (1:1:1) 中之 CsSnI_3

【0069】 在二甲基甲醯胺:乙腈:甲氧基乙腈 (1:1:1) 中製得濃度 $c = 20 \text{ mg/ml}$ 之 CsSnI_3 溶液。藉由旋塗，在具有 300 nm 之氧化物厚度之經氧化 Si 晶圓上沈積 CsSnI_3 層。所用旋轉速度為 1000 rpm 。藉助於光學顯微法及原子力顯微法，顯示形成之層為均質且相干的，並具有約 40 nm 之厚度 d 。

【0070】 圖 7 顯示來自實施例 6 之 CsSnI_3 層之原子力顯微鏡影像(輕敲模式)。經由比色表確定高度之差異為 80 nm 。圖 8 顯示對應高度特徵。

實施例 7：二甲基甲醯胺:乙腈:甲氧基乙腈 (1:1:1) 中之 CsSnI_3

【0071】 與先前實施例一樣，在手套箱內於惰性氮氣氛圍中進行 CsSnI_3 溶液製備、樣品製造及電特性化。在 N,N-二甲基甲醯胺:乙腈:甲氧基乙腈溶劑混合物(1:1:1)中製得濃度 $c = 40 \text{ mg/ml}$ 之 CsSnI_3 。藉助於在 1000 rpm 下持續 30 s 之旋塗，在由覆蓋有 300 nm 厚之二氧化矽層(閘極介電質)之

高度摻雜之矽（閘電極）組成的矽晶圓之表面上塗覆材料薄層。其後，在加熱板上於 150°C 下乾燥樣品 60 分鐘。在層已乾燥之後，在減壓（ p 為約 10^{-6} 毫巴）下藉助於經由遮蔽罩進行之熱汽化來塗覆源極及汲極接觸。該等接觸由 50 nm 厚之金屬組成。

【0072】 藉由 Agilent 4155C 半導體參數分析儀進行量測。

輸入特徵：閘極-源極電壓 $V_{GS}=40\text{ V}$ 至 -40 V 且以 2 V 步長返回且汲極-源極電壓 $V_{DS}=1\text{ V}$

輸出特徵：汲極-源極電壓 $V_{DS}=0\text{ V}$ 至 -1 V （步長為 20 mV ）且閘極-源極電壓 $V_{GS}=40\text{ V}$ 、 20 V 、 0 V 、 -20 V 及 -40 V 。

【0073】 在具有 $50\text{ }\mu\text{m}$ 之通道長度(L)及 $500\text{ }\mu\text{m}$ 之通道寬度(W)的電晶體上進行量測。介電質 (SiO_2) 之厚度為 300 nm 且其具有 3.9 之介電常數 ϵ_r 。真空之電容率 ϵ_0 為 $8.85 \cdot 10^{-12}\text{ As/Vm}$ 。因此介電質之經面積正規化之電容 C_G 為 11.5 nF/cm^2 。自輸入特徵之斜率計算遷移率 μ 。藉由在 0 V 至 -40 V 之 V_{GS} 範圍內進行之線性回歸來測定斜率 m 。

【0074】 圖 9 顯示如上文所述製造之 CsSnI_3 層之電特徵。圖 9 之左手部分顯示在汲極-源極電壓 $V_{DS}=-1\text{ V}$ 下量測之輸入特徵。實線藉助於線性回歸與輸入特徵擬合。藉由實施例 5 中之式發現場效遷移率為 $2.3\text{ cm}^2/\text{Vs}$ 。圖 9 之右手部分顯示在閘極-源極電壓 $V_{GS}=40\text{ V}$ 、 20 V 、 0 V 、 -20 V 及 -40 V 下之輸出特徵。

實施例 8：二甲基甲醯胺:乙腈:甲氧基異丙醇 (1:1:1) 中之 CsSnI_3

【0075】 在二甲基甲醯胺:乙腈:甲氧基異丙醇 (1:1:1) 中製得濃度 $c=40\text{ mg/ml}$ 之 CsSnI_3 溶液。藉由旋塗，在具有 300 nm 之氧化物厚度之經氧

化 Si 晶圓上沈積 CsSnI₃ 層。所用旋轉速度為 1000 rpm。藉助於光學顯微法及原子力顯微法，顯示形成之層為均質且相干的，並具有約 40 nm 之厚度 d。相比於實施例 6，可能減小該層之粗糙度。

【0076】 圖 10 顯示來自實施例 8 之 CsSnI₃ 層之光學顯微鏡影像，且圖 11 為此層之邊緣區域之原子力顯微鏡影像（輕敲模式），圖形「高度感測器」表明藉由比色表確定之 120 nm 高度之差異；圖 12 顯示對應高度特徵。圖 13 顯示在較高放大率下該層之原子力顯微鏡影像（輕敲模式），藉由比色表確定之高度差異為 25 nm；圖 14 顯示對應高度特徵。

比較實施例 2：甲醇:乙腈（1:1）中之 CsSnI₃

【0077】 製得濃度 c 為約 20 mg/ml 的 CsSnI₃ 於甲醇:乙腈（1:1）中之溶液。藉由旋塗，在具有 300 nm 之氧化物厚度之經氧化 Si 晶圓上沈積 CsSnI₃ 層。所用旋轉速度為 1000 rpm。藉助於光學顯微法，顯示未形成相干層，而是個別 CsSnI₃ 晶體。

【0078】 圖 15 顯示來自比較實施例 2 之 CsSnI₃ 層之光學顯微鏡影像。

【符號說明】

無

申請專利範圍

1. 一種基於溶劑製備 γ -CsSnI₃ 之方法，其包含
 - (i) 藉由在惰性氛圍中及/或在減壓下在 0°C 至 500°C 之溫度下蒸發該溶劑而自溶液製備 Y-CsSnI₃，及 (ii) 在惰性氛圍中及/或在減壓下藉由在 50°C 至 250°C 範圍內進行熱處理將 Y-CsSnI₃ 轉化為 γ -CsSnI₃。
2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中步驟 (i) 及/或 (ii) 係在小於 500 毫巴之壓力下進行。
3. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之方法，其中步驟 (i) 及/或 (ii) 係在 120°C 至 200°C 之溫度下進行。
4. 如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中一或多項之方法，其中將 CsSnI₃ 溶解於極性溶劑中。
5. 一種製造半導體材料薄層之方法，其包含藉助於印刷技術塗覆 CsSnI₃ 溶液、Cs_{1-x}A_xBi_{1-y}C_yI_{3-z}X_z 溶液、Bi_{1-x}M_xI_{3-y}X_y 溶液或 BiI₃ 溶液至基板，其中該塗覆係在惰性氛圍及/或減壓下使用 CsSnI₃ 溶液進行。
6. 如申請專利範圍第 5 項之方法，其中所用該等溶劑為醇類、酮類、醛類、醯胺類、酯類、醚類、亞砒類、內酯類、內醯胺類及/或腈類。
7. 如申請專利範圍第 5 項或第 6 項之方法，其中所用該基板為玻璃、塑膠、金屬箔或矽。
8. 如申請專利範圍第 5 項至第 7 項中一或多項之方法，其中所用該印刷技術為噴墨印刷、平版印刷、凹版印刷及/或柔版印刷。
9. 一種 γ -CsSnI₃、Cs_{1-x}A_xBi_{1-y}C_yI_{3-z}X_z、Bi_{1-x}M_xI_{3-y}X_y 或 BiI₃ 之用途，其用於薄膜電晶體中。

10. 一種電晶體，其具有：源極區及汲極區；在該源極區與該汲極區之間延伸之通道層，該通道層包括 γ -CsSnI₃、Cs_{1-x}A_xBi_{1-y}CyI_{3-z}X_z、Bi_{1-x}M_xI_{3-y}X_y 或 BiI₃；鄰近該通道層安置且與該通道層間隔分開之閘極區，及在該閘極區與該源極區、該汲極區與該通道層之間的電絕緣層。

圖式

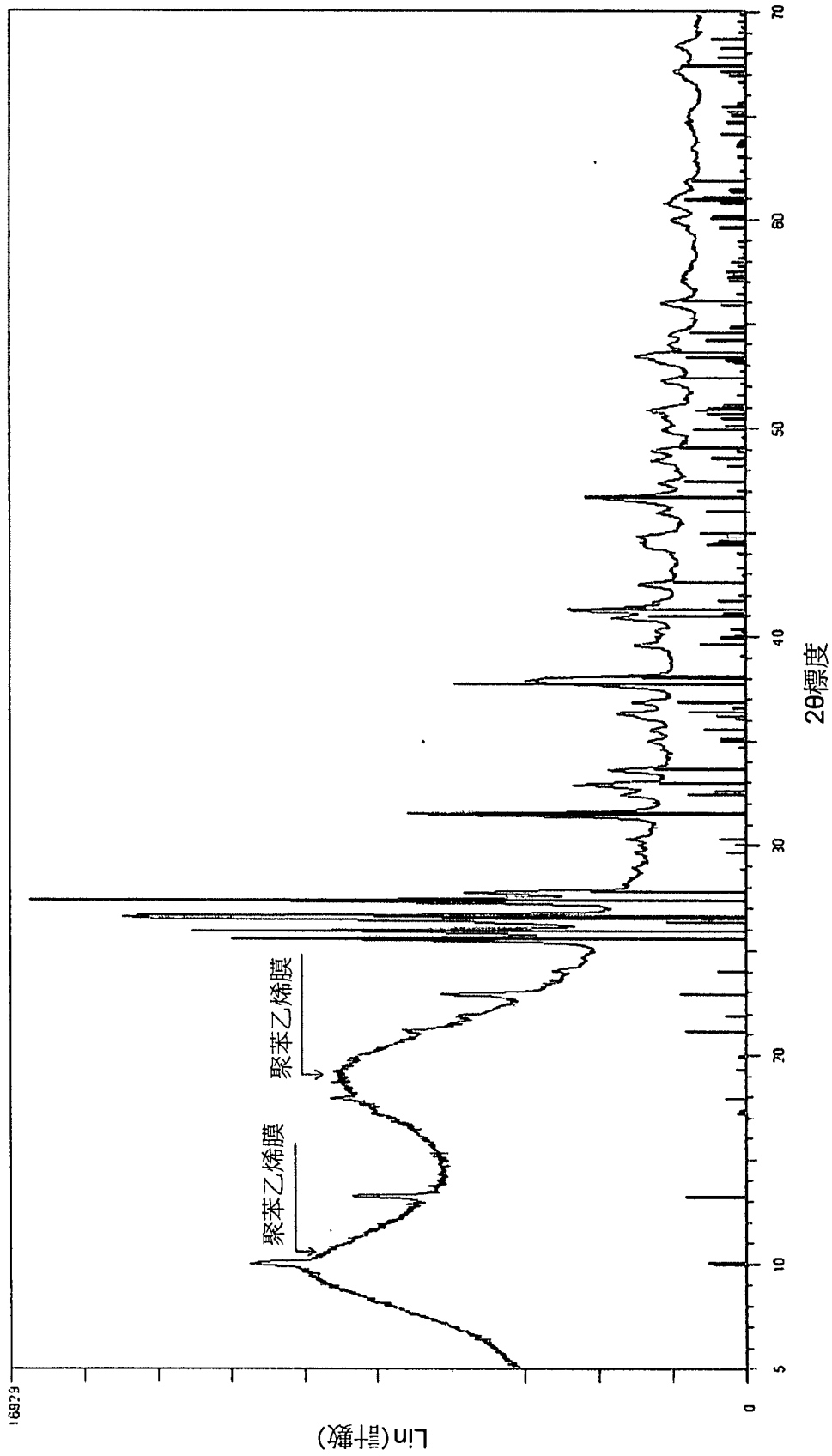


圖1

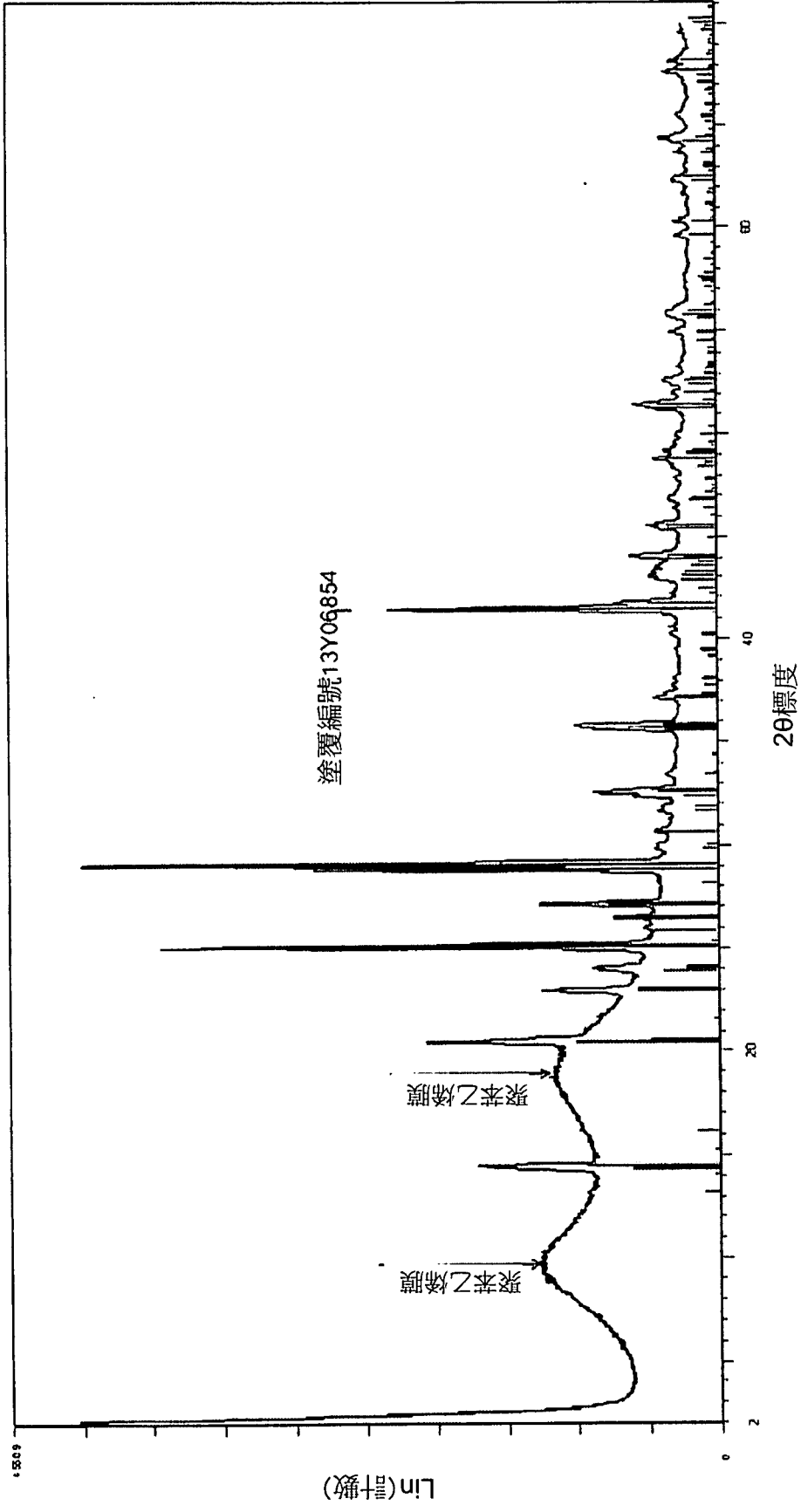


圖2



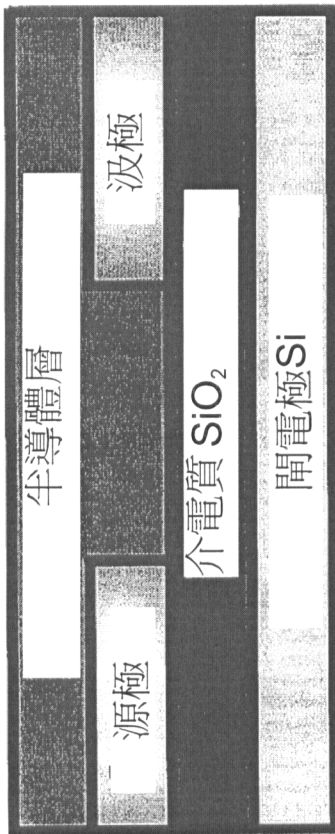


圖3

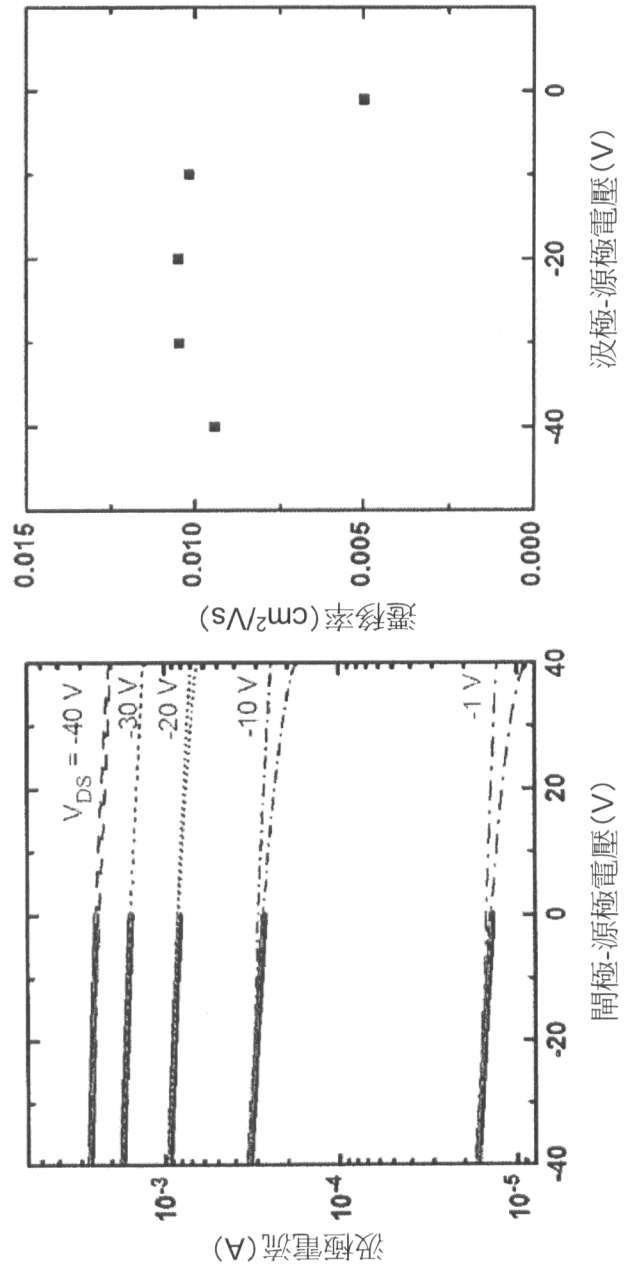


圖4

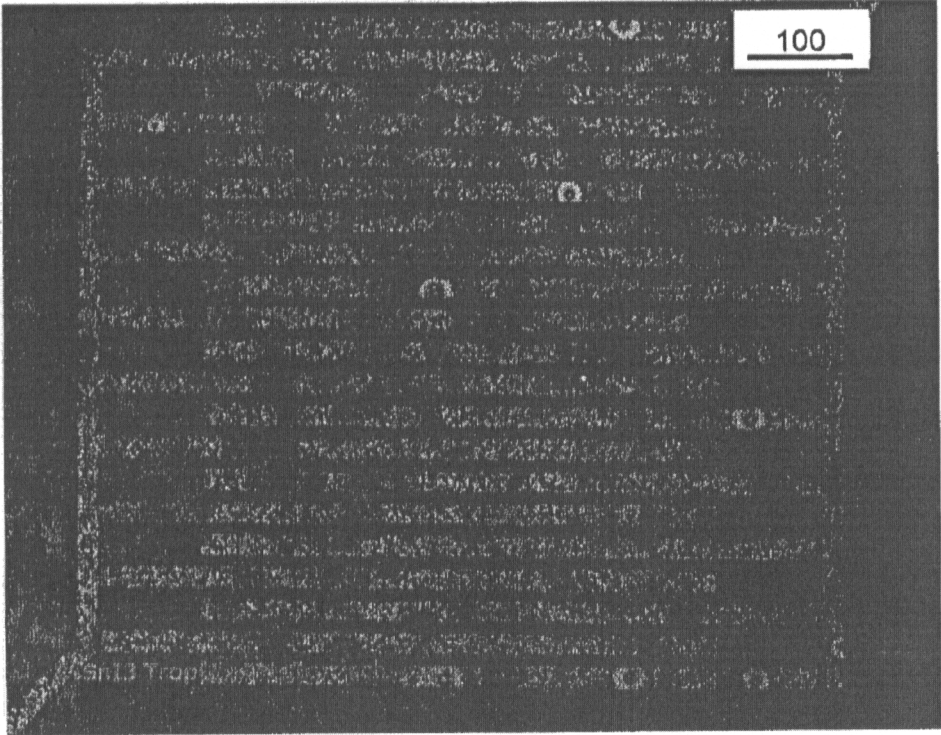


圖7

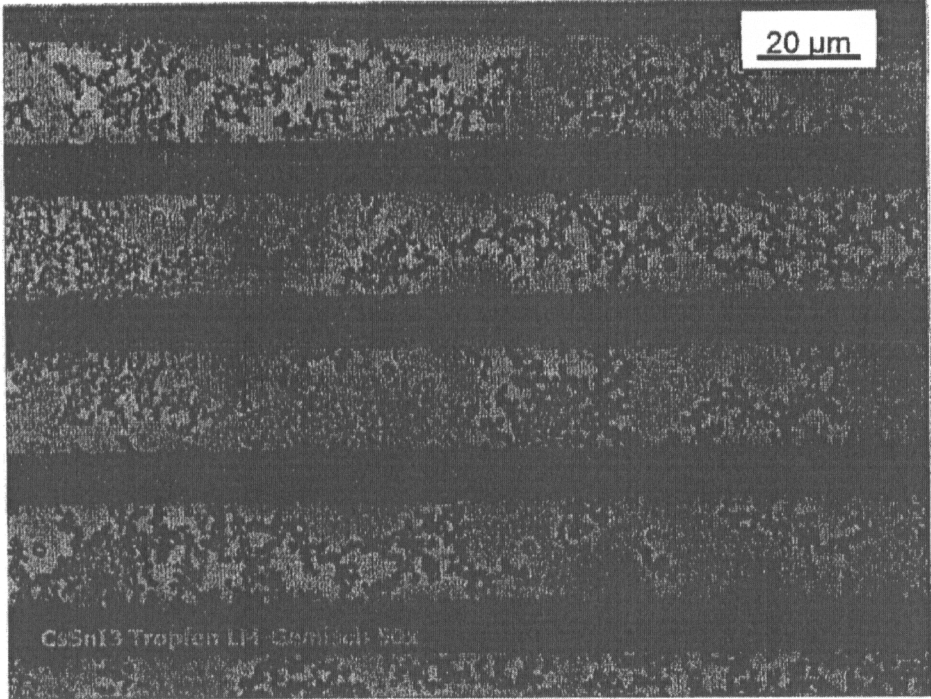


圖6

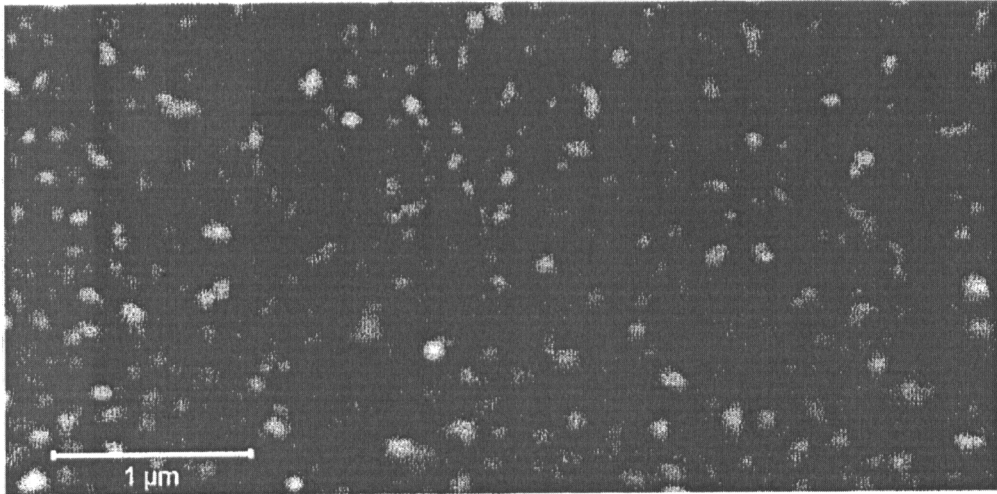


圖7

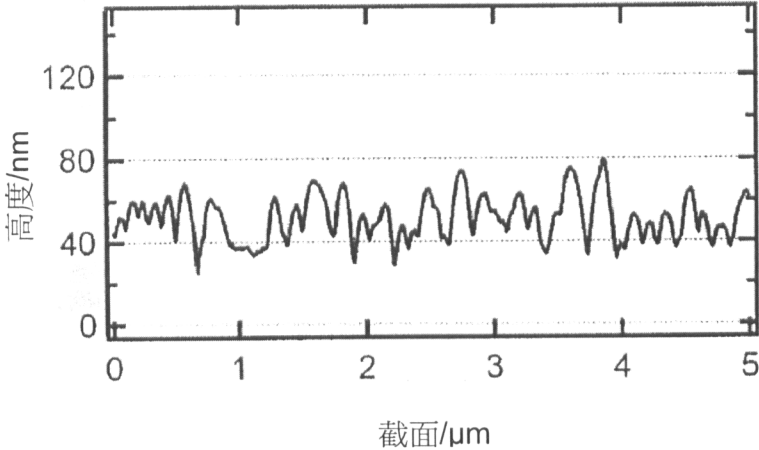


圖8

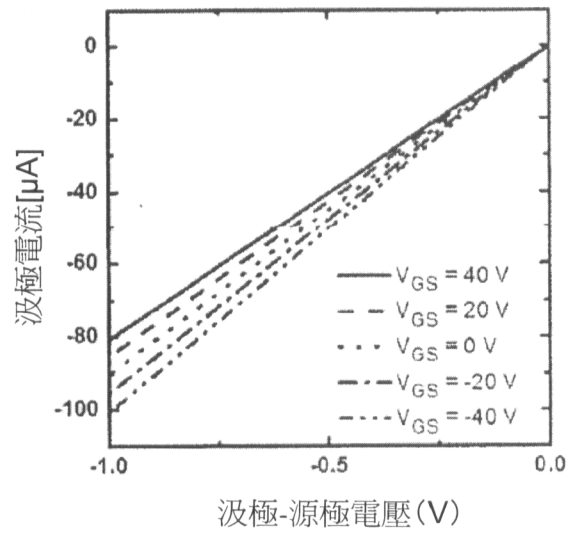
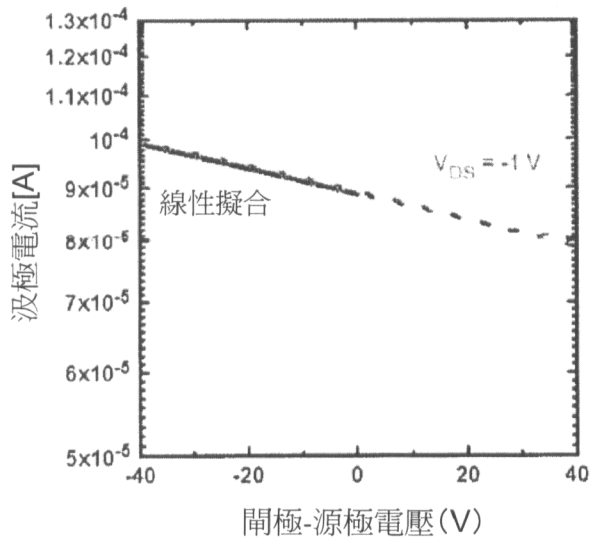


圖9

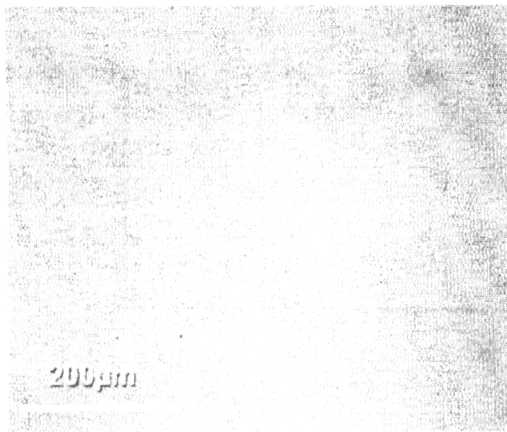


圖10

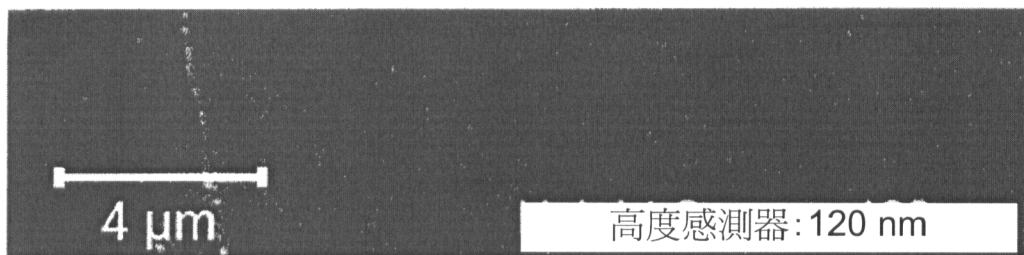


圖11

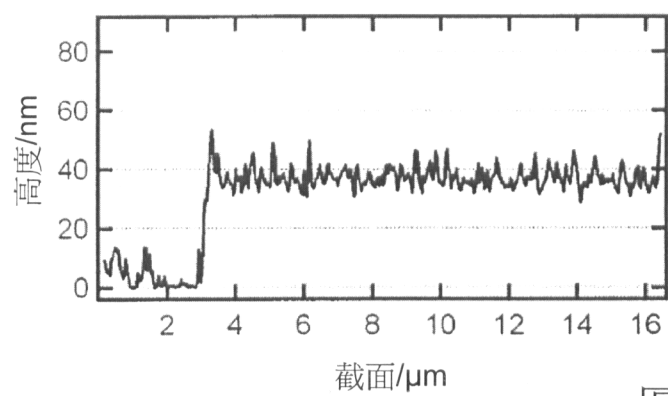


圖12

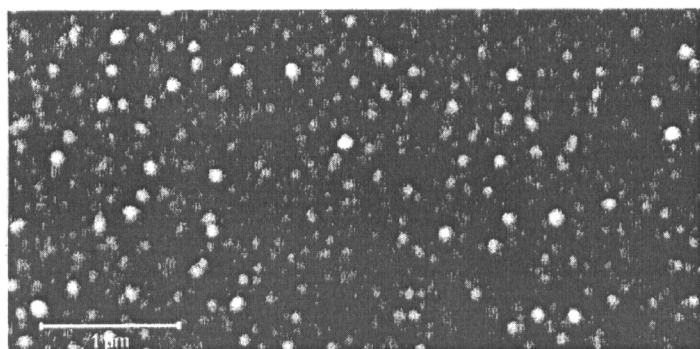


圖13

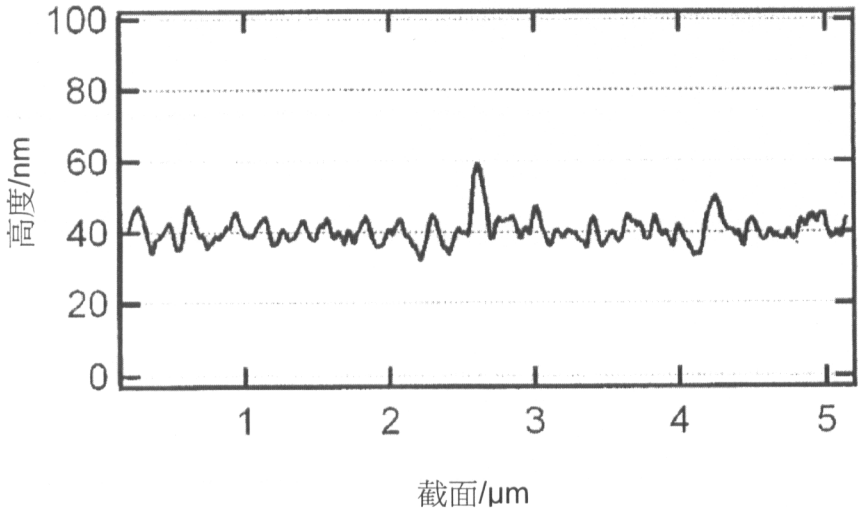


圖14

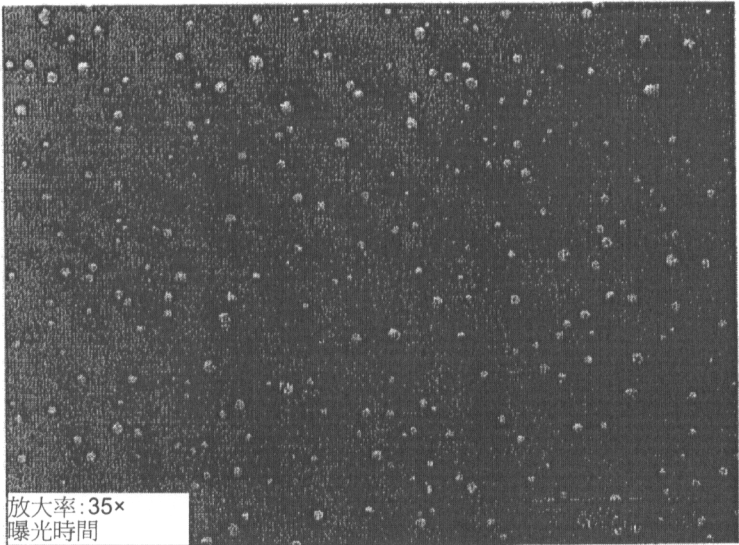


圖15

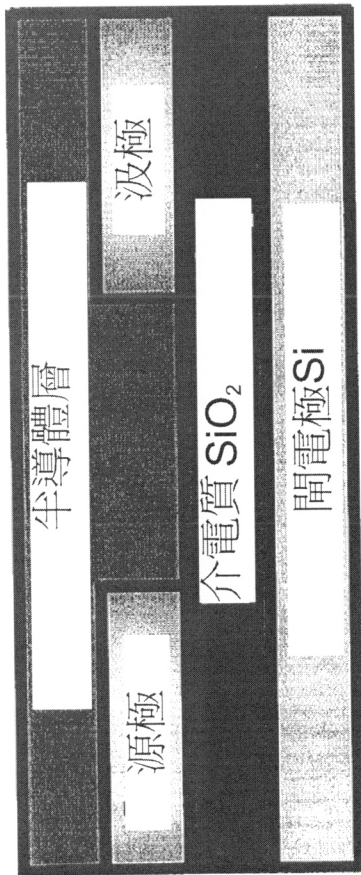


圖3

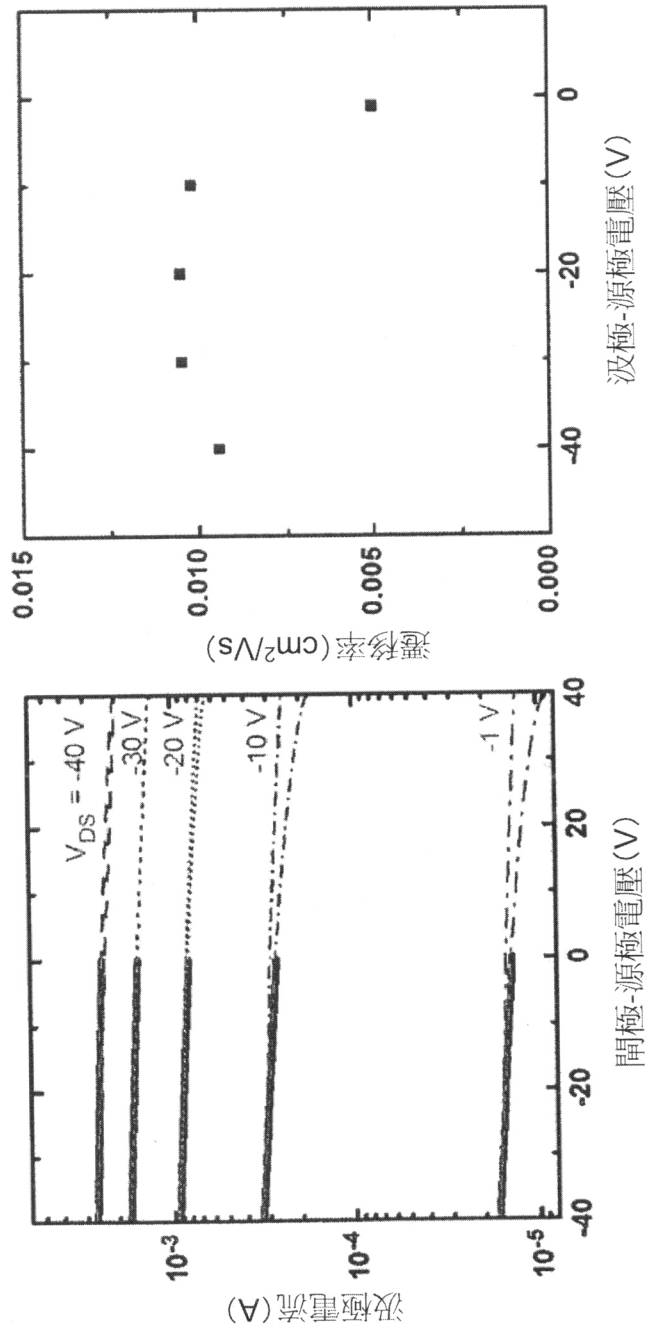


圖4

10年8月7日 修正

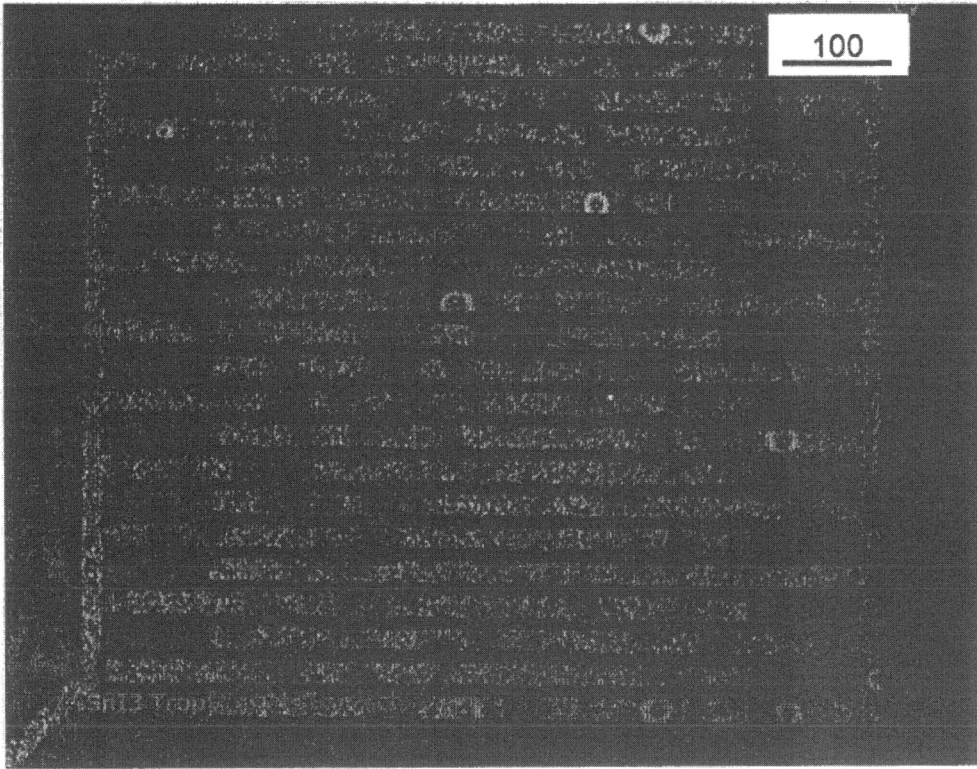


圖5

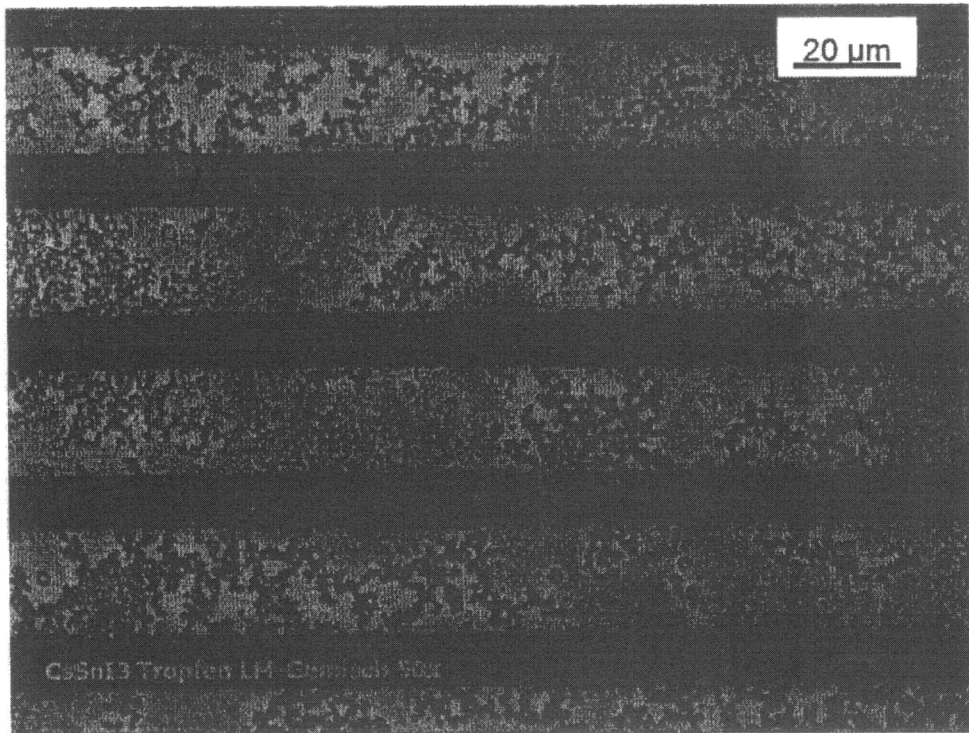


圖6