



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104047050 A

(43) 申请公布日 2014. 09. 17

(21) 申请号 201410094184. 2

(22) 申请日 2014. 03. 14

(30) 优先权数据

13/836, 646 2013. 03. 15 US

(71) 申请人 波音公司

地址 美国伊利诺伊州

(72) 发明人 A·N·兰阿德 M·A·玛图斯

G·M·纽布鲁姆

(74) 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限

公司 11245

代理人 赵蓉民 张全信

(51) Int. Cl.

C30B 23/02 (2006. 01)

C30B 29/16 (2006. 01)

C30B 29/38 (2006. 01)

C30B 29/60 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书9页 附图1页

(54) 发明名称

低温薄膜结晶方法以及由其制备的产品

(57) 摘要

本发明的名称是低温薄膜结晶方法以及由其制备的产品。公开了具有多孔的互穿网络的有机材料以及至少部分地分布在有机材料孔隙内的一定量的无机材料。由其生产有机-无机薄膜和装置的方法包括利用纳米颗粒引晶并且将非晶形材料沉积在纳米颗粒上。

1. 制造至少部分结晶的薄膜的方法,所述方法包括:
引导多个结晶纳米颗粒至衬底;
将非晶形材料的薄膜沉积在所述多个结晶纳米颗粒的至少一部分上;并且
诱导所述薄膜非晶形材料的至少一部分结晶。
2. 权利要求 1 所述的方法,其中所述衬底是导电聚合物。
3. 权利要求 1 所述的方法,其中所述诱导结晶提供所述非晶形材料的横向外延生长。
4. 权利要求 1 所述的方法,其中所述诱导结晶是所述非晶形材料的异相成核。
5. 权利要求 1 所述的方法,其中所述多个结晶纳米颗粒的一个或多个是 Janus 颗粒。
6. 权利要求 1 所述的方法,其中所述非晶形材料的薄膜包括金属氧化物、金属氮化物、氮化硼、氮化硅或金刚石的一种或多种。
7. 权利要求 1 所述的方法,其中所述非晶形材料的薄膜包括一种或多种半导体材料。
8. 权利要求 1 所述的方法,其中所述沉积步骤包括等离子体增强沉积技术。
9. 权利要求 1 所述的方法,其中所述沉积步骤包括物理气相沉积技术。
10. 权利要求 1 所述的方法,其中所述沉积步骤包括常压等离子体沉积技术。
11. 权利要求 1 所述的方法,其中所述诱导结晶包括以少于能够引起所述衬底的化学、熔化或结构变化的量施加热。
12. 权利要求 1 所述的方法,其中所述引导多个结晶纳米颗粒提供在所述衬底的至少一部分上,并且提供所述多个结晶纳米颗粒的至少一部分的有序排列。
13. 权利要求 1 所述的方法,其中所述多个结晶纳米颗粒的至少一部分的有序排列在所述多个结晶纳米颗粒和所述衬底之间的界面处提供引晶形式。
14. 根据权利要求 1-13 中任一项所述的方法制成的部分结晶薄膜。

低温薄膜结晶方法以及由其制备的产品

技术领域

[0001] 本公开涉及至少部分结晶的薄膜以及形成所述薄膜的方法。具体而言,所述方法包括将多个结晶纳米颗粒引导至衬底;将非晶形材料的薄膜沉积在多个结晶纳米颗粒的至少一部分上并且诱导至少一部分薄膜非晶形材料的结晶,以及由其得到的膜和装置。

背景技术

[0002] 可用于能量收集装置的某些金属氧化物(即,氧化锌、铟锡氧化物(ITO))的结晶具有大量能量障碍,一般需要高温(425-1200摄氏度)来引发。因此,如果不能随后结晶的非晶形膜直接涂布低温衬底(例如,电子器件、聚合物膜等),则其是困难的。低温沉积方法一般导致无序的(非晶形)结构,这限制需要或期望其它形式的结晶结构的先进装置的性能和效力。

发明内容

[0003] 根据本发明的方面提供了制造至少部分结晶的薄膜的方法。所述方法包括将多个结晶纳米颗粒引导至衬底;将非晶形材料的薄膜沉积在多个结晶纳米颗粒的至少一部分上;并且诱导至少一部分薄膜非晶形材料的结晶。

[0004] 在一个方面中,衬底是导电聚合物。

[0005] 单独地或与前述方面结合地,诱导结晶提供非晶形材料的横向外延生长。诱导结晶可以是非晶形材料的异相成核。

[0006] 单独地或与前述方面结合地,多个结晶纳米颗粒的一个或多个是 Janus 颗粒。

[0007] 单独地或与前述方面结合地,非晶形材料的薄膜包括金属氧化物、金属氮化物、氮化硼、氮化硅或金刚石的一种或多种。非晶形材料的薄膜可包括一种或多种半导体材料。

[0008] 单独地或与前述方面结合地,沉积步骤包括等离子体增强沉积技术。沉积步骤可包括物理气相沉积技术和/或常压等离子体沉积技术。

[0009] 单独地或与前述方面结合地,诱导结晶包括以少于能够引起衬底的化学或结构变化的量施加热。

[0010] 单独地或与前述方面结合地,多个结晶纳米颗粒的引入提供在至少一部分衬底上,并且提供多个结晶纳米颗粒的至少一部分的有序排列。多个结晶纳米颗粒的至少一部分的有序排列在多个结晶纳米颗粒和衬底之间的界面处可提供引晶(seeding)形式。

[0011] 在本公开的另一方面中提供了有机材料,其包括多孔的互穿网络以及存在于多孔的互穿网络的至少一部分中的无机材料,所述无机材料至少部分结晶。

[0012] 在一方面中,单独地或与前述方面结合地,有机材料进一步包括多个结晶纳米颗粒,其中存在的所述多个结晶纳米颗粒可以以图案的方式排列。在一方面中,单独地或与前述方面结合地,无机材料包括(i)与所述多个结晶纳米颗粒相同且除了所述多个结晶纳米颗粒之外的一定数量的结晶材料;或(ii)不同于所述多个结晶纳米颗粒的结晶材料的一定数量的结晶材料。在一方面中,单独地或与前述方面结合地,有机材料是柔性聚合物膜。

[0013] 在一方面中,单独地或与前述方面结合地,有机材料沉积在包括金属——铟锡氧化物——的导电膜或者是透明导电膜的衬底上。衬底可以是共轭聚合物膜。

[0014] 在一方面中,单独地或与前述方面结合地,多个结晶纳米颗粒是半导电性的。

[0015] 在本公开的另一方面中提供了由所述方法制成的有机材料,所述方法为:将非晶形材料的薄膜沉积在布置在衬底上的多个结晶纳米颗粒的至少一部分上;并且诱导所述薄膜非晶形材料的至少一部分的结晶。

[0016] 在一方面中,单独地或与前述方面结合地,衬底是柔性聚合物膜。衬底是导电共轭聚合物膜。

[0017] 单独地或与前述方面结合地,非晶形材料是半导电金属氧化物。诱导可通过异相或均相外延生长进行。

[0018] 单独地或与前述方面结合地,多个结晶纳米颗粒包括半导电金属氧化物。

附图说明

[0019] 附图描绘了本文公开的本方法的示例性实施方式。

具体实施方式

[0020] 本公开提供了在薄膜衬底上在低温下形成具有可调晶粒大小的结晶畴的方法。所述方法可适用于制造薄膜晶体管和其它电子器件,包括但不限于,发光二极管、光伏器件或电阻式触摸显示器或传感器。

[0021] 定义

[0022] 将理解,虽然术语第一、第二等可在本文中被用于描述各种组分,但这些组分不应被这些术语限制。这些术语仅用于将一个要素与其它的分开。例如,在不偏离本发明范围的情况下,可将第一要素称做第二要素,并且类似地,可将第二要素成为第一要素。如本文所用的,术语“和/或”包括一个或多个相关列举项目的任意及所有组合。

[0023] 将理解,当要素诸如层、区域或衬底被称为“沉积在另一要素上”或“沉积到另一要素上”时,其可直接沉积在或沉积到另一个要素上,或者也可存在介于中间的要素。相较而言,当要素被称为“直接沉积在另一要素上”或“直接沉积到另一要素上”时,不存在介于中间的要素。

[0024] 关系性术语如“之下”或“之上”或“上部”或“下部”或“水平的”或“垂直的”或“顶部”或“底部”可在本文中被用于描述如附图中所示的一个要素、层或区域与另一个要素、层或区域的关系。将理解,这些术语意欲涵盖附图中所示定向之外的装置的不同定向。

[0025] 本文所用的术语仅用于描述具体实施方式的目的,并且并非意欲限制本公开。如本文所用的,单数形式“一个(a)”、“一个(an)”和“所述(the)”意欲也包括复数形式,除非上下文另作清楚地指示。将进一步理解,当在本文中使用术语“包括(comprises)”、“包含(comprising)”、“含有(includes)”和/或“含(including)”时,规定存在阐明的特征、步骤、操作、要素和/或部件,但不排除存在或加入一个或多个其它特征、步骤、操作、要素、部件和/或其组合。

[0026] 除非另作定义,否则本文中使用的的所有术语(包括技术和科学术语)都具有与本公开所属领域普通技术人员的一般理解相同的含义。将进一步理解,本文中使用的术语应

该解读为具有与其在本说明书的上下文和相关领域中的含义相一致的含义，并且除非是在本文中有明确定义，否则不应被解读为理想化或过于形式的意义。

[0027] 除非另作明确说明，否则比较性的定量术语如“小于”和“大于”意欲涵盖相等的概念。作为实例，“小于”不仅可以表示严格数学意义上的“小于”，而且还可以表示“小于或等于”。

[0028] 术语“有机凝胶”包括固体或半固体材料、部分或充分结晶和 / 或非晶形材料，其具有包括三维网络的有机相，所述网络包含结构化分子或聚合物的自组装的单层或多层。有机凝胶的三维网络可以是交联的。交联可以是物理或化学的。

[0029] 本文使用的短语“引晶形式因数”包括具有合适的三维形状的纳米颗粒，其能够充当结晶的晶种。形式因数包括，但不限于：球体、棒状体、椭圆体、立方体、板材等。引晶形式因数的实例将是结晶的球形 ZnO 纳米颗粒。

[0030] 本文使用的术语“纳米颗粒”涉及平均尺寸（直径或最长纵轴）在 0.1 纳米 (nm) 和 100nm 之间的颗粒。

[0031] 本文使用的术语“非晶形”包括单位体积总结晶度小于 10% 的材料，并且包括基本上没有可通过常规方法测定的可检测的结晶度。

[0032] 本文使用的术语“基本上”包括大于 80%、大于 85%、大于 90%、大于 95%、上至 100% 的量。例如，基本上结晶包括结晶度在 80% 和 100% 之间的量。

[0033] 本文使用的术语“大约”独立地包括 $\pm 10\%$ 的陈述值，除非另作说明。

[0034] 本发明方法提供用于在薄膜内或薄膜上形成一个或多个结晶畴。在一个实施方式中，所述方法包括下列步骤：(1) 任选地，纳米颗粒合成和成核，(2) 溶液加工和排序和 (3) 沉积以及任选地 (4) 在沉积期间或沉积后的温热处理。在一个方面中，溶液相由悬浮的结晶纳米颗粒组成，所述悬浮的结晶纳米颗粒通过胶体反应、成核以及由纳米颗粒前体的生长而形成。

[0035] 控制前体浓度和生长条件提供许多具有可调晶粒间界、形状和大小的材料组合物。可通过根据本文公开方法的合成和成核生成单组分或多组分颗粒，包括 Janus 颗粒。在用单个或多个化学部分沉积之前可在溶液中功能化纳米颗粒。在合成之后，通过使用溶液处理方法诸如喷涂、旋涂、浸涂、蒸发、丝网印刷、刮涂或任何其它适合于用流体材料涂布衬底的方法，可由大量流体处理纳米颗粒溶液。

[0036] 对于表面图案化，可采用任选的步骤，其包括通过使用技术——例如但不限于，电动、电磁、磁或蒸发介导的沉积——布置纳米颗粒，例如，功能化的纳米颗粒。表面图案化包括可以是高度有序或低度有序的纳米颗粒阵列。其它自组装技术可用于将纳米颗粒组织在图案化的阵列中。自组装技术可通过 (1) 纳米颗粒的单或多化学组成或功能化、(2) 提供颗粒电荷、(3) 提供表面电势、(4) 提供电动电势、(5) 提供极性、(6) 控制溶液 pH 和 / 或离子条件、(7) 控制粒度、(8) 控制颗粒形状（即，椭圆体的、球体的、圆柱体的）以及其它工艺参数介导，以便在堆积密度小于或等于一个单层的衬底上提供分散的或均匀排列的结晶纳米颗粒，其保持其传导、光学和结构性质。这些结晶纳米颗粒可充当晶种层，用于从随后沉积的非晶形无机半导体材料横向外延附晶生长结晶膜。

[0037] 因此，在一个实施方式中，本方法包括沉积相同或不同非晶形材料至结晶的纳米颗粒的材料。因此，例如，提供给表面并且任选地在其上图案化的金属氧化物的纳米颗粒

可随后通过沉积技术由沉积的金属氧化物（例如，在 c-ZnO 上的 a-ZnO 或者在 c-ZnO 上的 a-TiO₂）覆盖。在一个方面中，沉积在围绕结晶纳米颗粒的衬底上产生非晶形金属氧化物相的共形涂层。在一方面中，等离子体的高动能与来自温热处理的能量结合，超过结晶形成的能量障碍并且允许来自引晶结晶纳米颗粒的横向外延附晶生长。

[0038] 可选地，一个人可使用低温物理气相沉积技术比如磁控溅射来沉积共形的氧化物材料。在该情况中，用结晶后的技术诸如温热处理（例如，在衬底的分解或热转化点之下，其对于大多数聚合物为低于 250℃）以便进一步控制用等离子体沉积产生的薄膜的结晶度，可潜在地增强膜的最终质量、结晶畴大小以及所得的结构性质。这种热处理可在等离子体沉积期间或之后施加至衬底。在某些方面中，一种或多种温热处理，例如，在聚合物衬底的分解或热转化点之下的温度，被用于某些具有非常高的能量障碍的金属氧化物的结晶和 / 或用于调节最终膜形态。

[0039] 纳米颗粒溶液

[0040] 例如，通过使用许多溶液 - 分散体、蚀刻和 / 或提取 / 分离技术可获得可用于晶种（或引晶结晶）的纳米颗粒，以便提供可分配在表面上的纳米颗粒的来源。在将金属纳米颗粒分散到合适的溶剂介质中以便引入到衬底之前，可用许多表面活性剂和 / 或表面改性剂化学改性和 / 或处理和 / 或组合纳米颗粒。可选地，溶剂介质包括表面改性剂和 / 或润湿剂，并且纳米颗粒被直接分配到溶剂介质中。

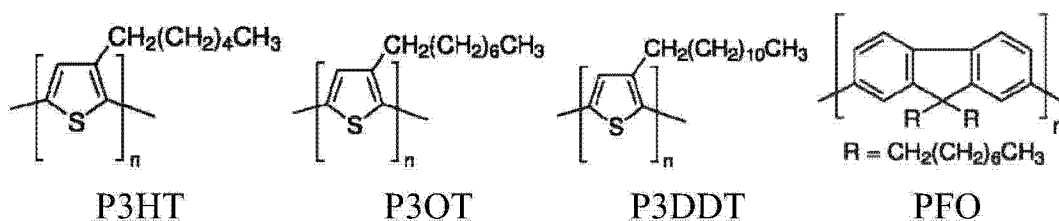
[0041] 在本公开的备选实施方式中，在将纳米颗粒分散到溶剂介质之前，可化学处理和 / 或纯化和 / 或洗涤纳米颗粒许多次。一旦金属纳米颗粒被配制，则其可被沉积到合适的衬底结构上，所述衬底结构可包含衬底材料，例如但不限于，硅、金属、石英、玻璃、聚合物衬底材料及其组合。配制的纳米颗粒溶液用任何合适的沉积或涂布技术沉积，包括但不限于喷墨打印、滑杆 (slide-bar) 涂布、丝网印刷、旋涂、挤压涂布、半月板涂布、浸涂、刮涂和喷涂。配制的纳米颗粒溶液的沉积层可以是有图案或无图案的。

[0042] 有机材料和聚合物衬底

[0043] 可使用任何适合于形成膜的聚合物衬底。在其它实施方式中，将可以是聚合物的柔性衬底用作衬底，用于接收材料或层。在某些方面中，具有导电层的柔性衬底构成衬底。因此，在一方面中，使用具有导电层的柔性衬底，其上具有沉积的附加层，比如有机凝胶。有机凝胶包括但不限于共轭的分子、聚合物或小分子染料，通过在用基于溶液的涂布方法沉积之后控制的自组装形成。本发明一般适用于具有涂布有有机凝胶的导电层的柔性衬底。这种随后根据本方法加工的构造提供可调带隙和任意的吸收光谱的衬底。在一个方面中，采用共轭聚合物作为有机凝胶。可用各种方法如丝网印刷或者喷涂、刮涂或旋涂将有机材料、聚合物或有机凝胶沉积在衬底上。

[0044] 示例性共轭聚合物包括：

[0045]



[0046] 其中 P3HT 是聚(3-己基噻吩-2,5-二基);P3OT 是聚(3-辛基噻吩-2,5-二基);P3DDT 是聚(3-十二基噻吩-2,5-二基);并且 PFO 是聚(9,9-二辛基芴)。在本公开的精神和范围内可使用其它共轭的聚合物和材料。其它材料包括能够特别是在有机/无机界面处调节系统的 HOMO 和 LUMO 水平的受体和/或给体。

[0047] 多孔的 p 型薄膜涂层

[0048] 在一个方面中,衬底是一种或多种制备的共轭聚合物,以便提供包含互穿纤维网络的多孔薄膜结构。在一个实例中,共轭的有机聚合物在溶剂中溶解、迅速冷却并允许凝胶化。在一个方面中,溶解在溶剂中并且迅速冷却的共轭的有机聚合物提供有机凝胶。在一个方面中,有机凝胶包括共轭的聚合物纤维的互穿网络。共轭的聚合物纤维的互穿网络可提供限定的纤维结构(有机相有机畴)。在一个方面中,纤维结构是“ $\pi-\pi$ ”堆叠的纤维结构。共轭的聚合物纤维的互穿网络可包括共价或非共价偶联的纤维。共价或非共价偶联的纤维可以是支链的、直链的或其组合,共价或离子交联的或者基本上不交联的。

[0049] 非晶形和/或结晶的无机材料

[0050] 可用作纳米颗粒晶种或非晶形涂层材料的示例性无机材料可包括无机氧化物、无机碳化物或无机氮化物,例如,硼、钛、锌、铁、钨、钒、铝、铌的氧化物/氮化物/碳化物,银的氧化物,铜的氧化物,锡的氧化物及其混合物和/或多晶型物。在某些方面中,无机材料是半导体。上面列举的氧化物包括低氧化物、化学计量的氧化物和过氧化物,并且包括但不限于 TiO_2 、 ZnO 、 Fe_2O_3 、 WO_3 、 SnO_2 、 Al_2O_3 、 V_2O_3 、 MoO_3 、 NiO 、 SrTiO_3 以及碳酸铯 $\text{Cs}(\text{CO}_3)$ 、氮化铝 (AlN) 和氮化硼 (BN) 中的一个或多个。无机氧化物、无机碳化物、无机硫化物或无机氮化物中的一个或多个可以以适合于沉积的形式使用。无机氧化物、无机碳化物或无机氮化物的一个或多个可具有适合于沉积在衬底上的大小或形式,包括粉末、微米颗粒、亚微米颗粒、纳米颗粒以及其物理混合物和/或配给物。有机金属前体化合物可单独使用或与其它反应物/前体结合使用,以便原位地引入无机材料和/或形成无机材料。有机金属前体的非限制性实例包括烷基金属、金属氢化物、金属羧化物、金属环戊二烯基化合物、金属羰基化合物以及组合。

[0051] 纳米颗粒沉积和图案化

[0052] 在一个实施方式中,纳米颗粒沉积物通过电泳沉积 (EPD) 提供。EPD 是低成本的,使用容易可得的材料并且是高度可再生的。EPD 的典型设备包括工件电极和反电极。EPD 可使用由溶剂和悬浮的纳米颗粒组成的胶体溶液。EPD 的机制可被驱动电压、工作温度和沉积时间影响。EPD 提供可沉积到连续的薄膜中的纳米颗粒。EPD 是适合的制造衬底的方法,包括如本文公开的柔性衬底。EPD 方法一般在低工作温度下进行,并且提供可控的沉积区域。通过用 EPD 可制备各种纳米结构。

[0053] 在一个方面中,排列包括纳米颗粒的阵列或图案。当适用时,排列的纳米颗粒可以是一批在以图案的形式排列的基本上定向的纳米颗粒,或者可选地,是一批以图案的形式排列的基本上不定向的纳米颗粒。定向的纳米颗粒包括但不限于纳米棒和纳米管,以及其它几何形状。在一个方面中,水相路径可用于生产纳米颗粒晶种材料。在另一方面中,多阶晶种生长的方法用于将纳米颗粒随机或以图案的方式呈现至表面,其中纳米颗粒可以是不定向的或定向的纳米线、纳米管和纳米针,以及呈现为层压的膜、柱以及多层异质结构。例如,在水相合成中,通过在溶液中的均相沉淀上进行异相成核以及其随后的生长,以及通

过控制前体过饱和水平以及衬底和要形成的纳米颗粒之间的界面能,可将定向的纳米结晶膜沉积在水性介质中的薄膜柔性衬底上。该过程包括直接沉积或者用有机自组装的单层(SAM)在化学改性的界面上沉积。利用这些方法,可在薄膜柔性衬底上提供连续的膜结构或纳米颗粒的阵列(例如,以纳米棒或纳米管的形状)。可使用和/或添加额外的组分以促进和/或控制纳米颗粒在衬底上的排列和/或沉积,比如,例如有机生长改性剂、表面活性剂、磷脂、脂质体和/或胶束。在其它实施方式中,沉积技术用于提供纳米颗粒晶种材料。

[0054] 沉积技术

[0055] 除了用于提供纳米颗粒引晶的沉积技术之外,在本公开的方法的各方面中,用一种或多种沉积方法可将非晶形无机相沉积在包含纳米颗粒的衬底上或周围。在一个方面中,选择沉积方法以便将对衬底例如柔性聚合物衬底或其它热敏性衬底的不期望的热效应最小化。在本文公开的实施方式的各方面中,利用沉积技术将无机材料沉积在共轭的聚合物上。

[0056] 可用于执行本文公开方法的无机材料的沉积方法的示例性实例包括:低温化学气相沉积(CVD);原子层沉积(ALD);电晕放电;介质阻挡放电;常压等离子体射流;等离子体增强的化学气相沉积;常压等离子体辉光放电;常压等离子体液相沉积;以及磁控溅射。在一个方面中,利用蒸发性沉积、等离子体或等离子体辅助的沉积、化学气相沉积(CVD)、金属有机化学沉积(MOCVD)、溅射沉积诸如磁控中的一个或多个以便将共形的无机材料引入到有机材料的多孔区域中,例如通过将共形的无机材料沉积在有机材料的多孔区域上或中,或者通过将共形的无机材料直接沉积在有机材料的多孔区域上或中。

[0057] 在一个方面中,与上述的将纳米颗粒晶种引入在网络有机相的多孔畴内的一种或多种纳米颗粒晶种沉积方法结合,使用可以是聚合物的、导电聚合物的、共轭聚合物的和/或掺杂的聚合物的网络有机相作为衬底,所述网络有机相包括经由基于溶液或溶剂的方法产生的合适大小的多孔畴。随后,非晶形无机材料的沉积与纳米颗粒晶种结合形成孔隙填充的无机相。无机相可至少部分地置于有机相内。使用本文所述的方法,与纳米颗粒结合的非晶形无机相可经历诱导的结晶,以便提供适合于施用在电子设备和其它能量收集装置中的薄膜和/或柔性薄膜衬底。

[0058] 诱导结晶

[0059] 在一个实施方式中,将纳米颗粒晶种引至具有期望材料的衬底。纳米颗粒晶种可用水溶液和/或SAM技术在如上所述的衬底上生长,以便控制纳米颗粒的大小、粒子数密度(population density)和空间分布(图案)。在该实施方式中,呈现于衬底表面的纳米颗粒是基本上结晶或完全结晶的。可使用数种材料诸如ZnO、TiO₂、CdS和上面列举的那些材料,以及其它无机和/或半导体材料。这些纳米颗粒是商业可得的或者可容易用文献中报道的技术制备。在一个方面中,用浸涂、旋涂、刮涂、溶胶-凝胶涂布和/或电泳沉积技术将纳米颗粒晶种沉积在衬底上。在所述方法的其它方面中,纳米颗粒在单独的过程中产生并且随后物理沉积在衬底上。在本方法的又一个方面中,原子层沉积、射频(RF)磁控溅射、溶液涂布、常压等离子体沉积和/或电化学沉积可用于产生纳米颗粒晶种层,然后是非晶形无机材料涂层。一旦将纳米颗粒晶种层呈现于衬底并且非晶形无机材料在沉积在其上,则晶体生长在第二步骤中通过例如横向外延(均相外延和异相外延)结晶诱导,其在一个方面中可通过先前的纳米颗粒引晶和/或温加热、冷却等诱导。额外的(之前、同时、之后)

方法可用于促进所述方法的各方面,包括但不限于,异相成核的衬底表面制备、在分解温度或与衬底相关的其它热转化点以下的加热、低温暴露等。本方法一般适用于制备一种或多种金属、金属氧化物、导电性-非导电性组合的材料的混合材料系统。本文公开的方法能够提供高质量结晶、高表面/体积比薄膜,其适用于电子光子传输应用,包括但不限于光伏器件、激光器、LED、固态发射器以及其它能量收集装置。

[0060] 现将参照示出了本公开的实施方式的附图描述本公开的示例性实施方式,其体现在许多不同的形式中,并且不应被理解为限制于本文提及的实施方式。反之,提供该实施方式使得本公开将是彻底和完整的,并且将权利要求的范围充分传达给本领域技术人员。同样的编号自始至终指同样的组分。

[0061] 参考附图,分配装置 18 用于将包含纳米颗粒 22 的溶液 20 引导至衬底 10 的表面 11。在一个示例性实施方式中,步骤 100,如箭头所示,纳米颗粒溶液溶剂被蒸发,在表面 13 上留下纳米颗粒 22,其如放大视图 3 中所示,可通过在表面 13 上显示为物理分离的纳米颗粒 22 的排列图案化。纳米颗粒的排列可用物理或化学掩蔽技术或计算机控制的分配方法图案化,纳米颗粒 22 具有约 5 至大约 100nm 的平均直径。步骤 200 描绘了用于实例常压等离子体沉积装置 30 的沉积方法,其提供含等离子体的无机材料 32,其被引导至表面 13,形成衬底 14 的新表面 15。如放大视图 5 中所示,纳米颗粒 22 至少部分地被非晶形无机材料 34a 覆盖。步骤 300 提供非晶形无机材料 34a 的至少部分低温结晶,其在放大视图 7 中示出,以便在衬底 16 的表面 17 上提供一定量的结晶无机材料 34b,在一个方面中,一定量的结晶无机材料 34b 通过纳米颗粒 22 成核。X 射线衍射数据可用于确定和监测非晶形材料 34a 的结晶度,例如,从来自随后沉积的纳米颗粒 22 的横向外延结晶而得。

[0062] 在本文公开的各方面中,本方法提供组合溶液-沉积技术以便将非晶形无机材料沉积在共轭的聚合物上从而提供薄膜衬底。这种薄膜衬底可用于制造有机-无机(掺杂)能量收集装置。提供可用于执行本文公开方法的非晶形无机材料的沉积方法的示例性实例包括:低温化学气相沉积(CVD);原子层沉积(ALD);电晕放电;介质阻挡放电;常压等离子体射流;等离子体增强的化学气相沉积;常压等离子体辉光放电;常压等离子体液相沉积;以及磁控溅射。在一个方面中,利用蒸发性沉积、等离子体或等离子体辅助的沉积、化学气相沉积(CVD)、金属有机化学沉积(MOCVD)、溅射沉积诸如磁控中的一个或多个以便将共形的无机材料引入到有机材料的多孔区域中,例如通过将共形的无机材料沉积在有机材料的多孔区域上或中,或者通过将共形的无机材料直接沉积在有机材料的多孔区域上或中。

[0063] 分批/半分批/连接加工

[0064] 目前描述的方法可配置为和设计为以分批方法操作,例如,纳米颗粒溶液以及其对衬底表面的沉积可以是自动化的和/或计算机控制的。纳米颗粒溶液可被制备、合成、商业获得,随后沉积到合适的衬底上,比如聚合物膜、共轭聚合物膜、导电性衬底或其组合。沉积的纳米颗粒可以在单独的过程或连续的过程中如上述被图案化和/或定向,其可与沉积技术在线进行(in line),特别是常压等离子体沉积方法。可选地,目前描述的方法可以是连续或半连续的,包括一个或多个上述步骤。

[0065] 通过前面的描述,在不偏离如下面权利要求中限定的范围的情况下,本领域技术人员将想到组合物和方法中的各种改型和变化。

[0066] 条款 1. 制造至少部分结晶的薄膜的方法,所述方法包括:引导多个结晶纳米颗粒

至衬底；

[0067] 将非晶形材料的薄膜沉积在所述多个结晶纳米颗粒的至少一部分上；并且诱导所述薄膜非晶形材料的至少一部分结晶。

[0068] 条款 2. 条款 1 所述的方法，其中所述衬底是导电聚合物。

[0069] 条款 3. 条款 1 所述的方法，其中所述诱导结晶提供所述非晶形材料的横向外延生长。

[0070] 条款 4. 条款 1 所述的方法，其中所述诱导结晶是所述非晶形材料的异相成核。

[0071] 条款 5. 条款 1 所述的方法，其中所述多个结晶纳米颗粒的一个或多个是 Janus 颗粒。

[0072] 条款 6. 条款 1 所述的方法，其中所述非晶形材料的薄膜包括金属氧化物、金属氮化物、氮化硼、氮化硅或金刚石的一种或多种。

[0073] 条款 7. 条款 1 所述的方法，其中所述非晶形材料的薄膜包括一种或多种半导体材料。

[0074] 条款 8. 条款 1 所述的方法，其中所述沉积步骤包括等离子体增强沉积技术。

[0075] 条款 9. 条款 1 所述的方法，其中所述沉积步骤包括物理气相沉积技术。

[0076] 条款 10. 条款 1 所述的方法，其中所述沉积步骤包括常压等离子体沉积技术。

[0077] 条款 11. 条款 1 所述的方法，其中所述诱导结晶包括以少于能够引起所述衬底的化学、熔化或结构变化的量施加热。

[0078] 条款 12. 条款 1 所述的方法，其中所述引导多个结晶纳米颗粒提供在所述衬底的至少一部分上，并且提供所述多个结晶纳米颗粒的至少一部分的有序排列。

[0079] 条款 13. 条款 1 所述的方法，其中所述多个结晶纳米颗粒的至少一部分的有序排列在所述多个结晶纳米颗粒和所述衬底之间的界面处提供引晶形式。

[0080] 条款 14. 根据条款 1-13 中任一项所述的方法制成的至少部分结晶的薄膜。

[0081] 条款 15. 有机材料，其包括：多孔的互穿网络；以及存在于所述多孔的互穿网络的至少一部分中的无机材料，所述无机材料至少部分结晶。

[0082] 条款 16. 条款 15 的有机材料，进一步包括多个结晶纳米颗粒。

[0083] 条款 17. 条款 16 的有机材料，其中存在的所述多个结晶纳米颗粒以图案的方式排列。

[0084] 条款 18. 条款 16 的有机材料，其中所述无机材料包括：(i) 与所述多个结晶纳米颗粒相同且除了所述多个结晶纳米颗粒以外的一定数量的结晶材料；或 (ii) 不同于所述多个结晶纳米颗粒的结晶材料的一定数量的结晶材料。

[0085] 条款 19. 条款 15 或 16 的薄膜，其中所述有机材料是柔性聚合物膜。

[0086] 条款 20. 条款 15 的有机材料，其中有机材料沉积在包括金属铟锡氧化物的导电膜或者是透明导电膜的衬底上。

[0087] 条款 21. 条款 20 的有机材料，其中所述衬底是共轭聚合物膜。

[0088] 条款 22. 条款 16 的有机材料，其中所述多个结晶纳米颗粒是半导电性的。

[0089] 条款 23. 由以下方法制成的有机材料：将非晶形材料的薄膜沉积在布置在衬底上的多个结晶纳米颗粒的至少一部分上；并且诱导所述薄膜非晶形材料的至少一部分结晶。

[0090] 条款 24. 条款 23 的有机材料，其中所述衬底是柔性聚合物膜。

- [0091] 条款 25. 条款 23 的有机材料,其中所述衬底是导电共轭聚合物膜。
- [0092] 条款 26. 条款 23 的有机材料,其中所述非晶形材料是半导体金属氧化物。
- [0093] 条款 27. 条款 23 的有机材料,其中所述诱导通过异相或均相外延生长进行。
- [0094] 条款 28. 条款 23 的有机材料,其中所述多个结晶纳米颗粒包括半导体金属氧化物。

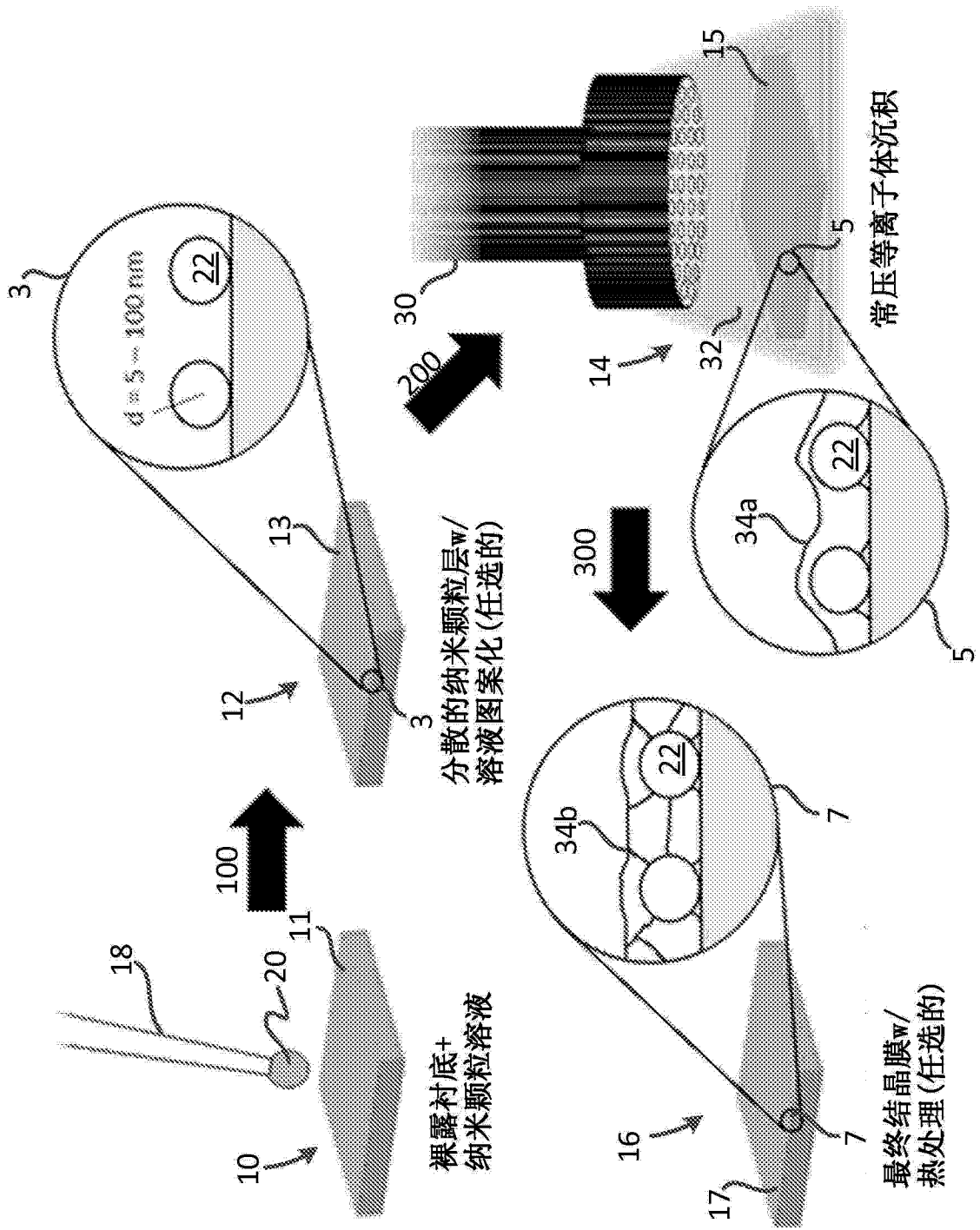


图 1