



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107104188 A

(43)申请公布日 2017.08.29

(21)申请号 201710259995.7

(22)申请日 2017.04.20

(71)申请人 上海幂方电子科技有限公司
地址 201612 上海市松江区上海松江区莘
砖公路518号33号楼1006室

(72)发明人 张文显

(74)专利代理机构 北京睿派知识产权代理事务
所(普通合伙) 11597
代理人 刘锋

(51) Int. Cl.
H01L 51/05(2006.01)
H01L 21/84(2006.01)

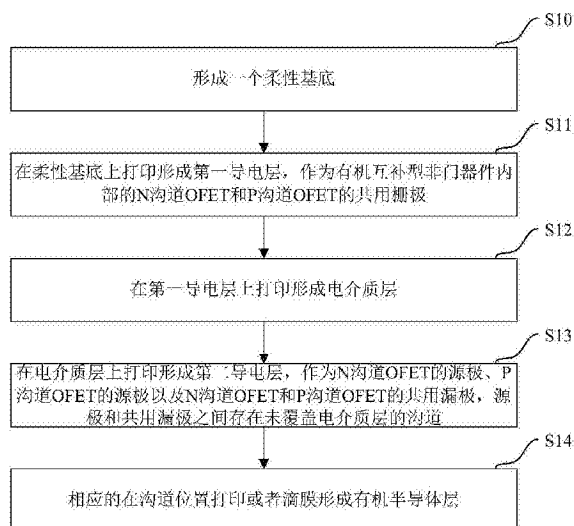
权利要求书2页 说明书6页 附图5页

(54)发明名称

有机互补型非门器件的制备方法

(57)摘要

本申请提供了一种有机互补型非门器件的制备方法,形成一个柔性基底;在柔性基底上打印形成第一导电层,作为有机互补型非门器件内部的N沟道OFET和P沟道OFET的共用栅极;在第一导电层上打印形成电介质层;在电介质层上打印形成第二导电层,作为N沟道OFET的源极、P沟道OFET的源极以及N沟道OFET和P沟道OFET的共用漏极,源极和共用漏极之间存在未覆盖电介质层的沟道;相应的在沟道位置打印或者滴膜形成有机半导体层。使有机互补型非门器件制备过程更简易,成本更低廉。



1. 一种有机互补型非门器件的制备方法,其特征在于,包括:
形成一个柔性基底;
在所述柔性基底上打印形成第一导电层,作为所述有机互补型非门器件内部的N沟道OFET和P沟道OFET的共用栅极;
在所述第一导电层上打印形成电介质层;
在所述电介质层上打印形成第二导电层,作为所述N沟道OFET的源极、P沟道OFET的源极以及N沟道OFET和P沟道OFET的共用漏极,所述源极和共用漏极之间存在未覆盖所述电介质层的沟道;
相应的在所述沟道位置打印或者滴膜形成有机半导体层。
2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述柔性基底的材料是PEN薄膜。
3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,在所述第一导电层上打印形成电介质层包括:
在所述第一导电层上喷墨打印一层含聚合物和交联剂的墨水,经过加热处理形成所述电介质层。
4. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于,所述加热处理是在150℃的条件下持续30分钟,形成的电介质层厚度为2微米。
5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,相应的在所述沟道位置形成有机半导体层包括:
在所述N沟道OFET的沟道位置滴入第一活性层墨水,所述第一活性层墨水包括有机小分子材料和对应的有机溶剂;
在所述P沟道OFET的沟道位置滴入第二活性层墨水,所述第二活性层墨水包括有机聚合物材料和对应的有机溶剂;
经过室温干燥后,进行加热处理并退火。
6. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于,所述第一活性层墨水的有机小分子材料为NDI-DTYM2,浓度为2mg/mL;聚苯乙烯PS,浓度为4mg/mL,分子量为560K;有机溶剂为三甲苯;所述第二活性层墨水的有机聚合物材料为DPPT-TT,浓度为2mg/mL;有机溶剂为二氯苯;
所述加热处理是在120℃条件下加热30分钟。
7. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,在所述柔性基底上形成第一导电层包括:
在所述柔性基底上喷墨打印一层银墨水,在150℃条件下加热10分钟,形成50nm厚的银电极;
在所述电介质层上形成第二导电层包括:
在电介质层上喷墨打印一层银墨水,在150℃条件下加热一小时,形成三个50nm厚的银电极。
8. 根据权利要求7所述的方法,其特征在于,在所述电介质层上形成的银电极之间的距离为50微米。
9. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,在所述沟道位置形成有机半导体层之前,所述方法还包括:
对所述第二导电层形成的电极进行溶液修饰。

10. 根据权利要求9所述的方法, 其特征在于, 对所述第二导电层形成的电极进行溶液修饰包括:

利用含有PFBT的乙醇溶液对P沟道OFET的源极和漏极滴液修饰10分钟, 所述PFBT的浓度为10mmol/mL;

利用含有十八烷基三氯硅烷(OTS)的乙醇溶液对N沟道OFET的源极和漏极滴液修饰10分钟, 所述OTS的浓度为10mmol/L;

室温条件下干燥。

有机互补型非门器件的制备方法

技术领域

[0001] 本申请涉及半导体器件领域,尤其涉及一种有机互补型非门器件的制备方法。

背景技术

[0002] 逻辑门是组成集成电路的基本单元,常见的逻辑门电路类型包括晶体管-晶体管逻辑(Transistor-Transistor-Logic,TTL)电路、P沟道金属氧化物半导体晶体管(PMOS)电路、N沟道金属氧化物半导体晶体管(NMOS)电路、互补金属氧化物半导体晶体管(Complementary Metal Oxide Semiconductor,CMOS)电路等类型,其中CMOS由于其功耗低等特点,在大规模和超大规模集成电路中有着难以替代的优势。目前应用的逻辑门电路一般通过硅基材料经光刻等工艺制备,具有较好的性能和稳定性,但是其制备工艺复杂,价格昂贵,对环境污染较大。

[0003] 在当前实现的一些柔性逻辑门电路的制备方法中,已部分采用了打印技术,但电介质层仍然采用气象化学沉积法制备,使用设备比较昂贵、环境要求苛刻、制备时间较长,限制了该技术的进一步发展。

发明内容

[0004] 有鉴于此,本申请实施例提供了一种有机互补型非门器件的制备方法,用以解决现有技术中逻辑门电路制备过程高能耗、高污染、价格昂贵的技术问题。

[0005] 根据本申请实施例的一个方面,提供了一种有机互补型非门器件的制备方法,包括:形成一个柔性基底;在所述柔性基底上打印形成第一导电层,作为所述有机互补型非门器件内部的N沟道OFET和P沟道OFET的共用栅极;在所述第一导电层上打印形成电介质层;在所述电介质层上打印形成第二导电层,作为所述N沟道OFET的源极、P沟道OFET的源极以及N沟道OFET和P沟道OFET的共用漏极,所述源极和共用漏极之间存在未覆盖所述电介质层的沟道;相应的在所述沟道位置打印或者滴膜形成有机半导体层。

[0006] 优选的,所述柔性基底的材料是PEN薄膜。

[0007] 在一个实施例中,在所述第一导电层上打印形成电介质层包括:在所述第一导电层上喷墨打印一层含表面活性剂PVP和交联剂PMF的墨水,经过加热处理形成所述电介质层。优选的,所述加热处理是在150℃的条件下持续30分钟,形成的电介质层厚度为2微米。

[0008] 在一个实施例中,相应的在所述沟道位置形成有机半导体层包括:在所述N沟道OFET的沟道位置滴入第一活性层墨水,所述第一活性层墨水包括有机小分子材料和对应的有机溶剂;在所述P沟道OFET的沟道位置滴入第二活性层墨水,所述第二活性层墨水包括有机聚合物材料和对应的有机溶剂;经过室温干燥后,进行加热处理并退火。

[0009] 优选的,所述第一活性层墨水的有机小分子材料为NDI-DTYM2,浓度为2mg/mL;聚苯乙烯PS,浓度为4mg/mL,分子量为560K;有机溶剂为三甲苯;所述第二活性层墨水的有机聚合物材料为DPPT-TT,浓度为2mg/mL;有机溶剂为二氯苯;所述加热处理是在120℃条件下加热30分钟。

[0010] 在一个实施例中,在所述柔性基底上形成第一导电层包括:在所述柔性基底上喷墨打印一层银墨水,在150℃条件下加热10分钟,形成50nm厚的银电极;在所述电介质层上形成第二导电层包括:在电介质层上喷墨打印一层银墨水,在150℃条件下加热一小时,形成三个50nm厚的银电极。

[0011] 在所述电介质层上形成的银电极之间的距离为50微米。

[0012] 在一个实施例中,在所述沟道位置形成有机半导体层之前,所述方法还包括:对所述第二导电层形成的电极进行溶液修饰。

[0013] 优选的,对所述第二导电层形成的电极进行溶液修饰包括:利用含有五氟苯硫酚(PFBT)的乙醇溶液对P沟道OFET的源极和漏极滴液修饰10分钟,所述PFBT的浓度为10mmol/L;利用含有十八烷基三氯硅烷(OTS)的乙醇溶液对N沟道OFET的源极和漏极滴液修饰10分钟,所述OTS的浓度为10mmol/L;室温条件下干燥。

[0014] 本申请实施例的有益效果包括:本申请实施例提供的有机互补型非门器件的制备方法,以有机塑料作为柔性基底,导电层和电介质层全部采用打印方法制备,有机半导体层采用打印或者滴膜方法制备,使有机互补型非门器件制备过程更简易,即使少量制造其成本也很低廉;有机半导体层采用有机小分子材料或有机聚合物材料,解决了硅基器件制备过程中高能耗、高污染的问题;制备过程对环境的容忍性强,无需手套箱、无尘间等特殊装置,在室温环境和空气中即可制备;通过该方法制备的有机互补型非门器件相对于硅基器件,其在物联网、柔性显示、智能穿戴、生物医疗等领域有更好的应用前景。

附图说明

[0015] 通过以下参照附图对本申请实施例的描述,本申请的上述以及其它目的、特征和优点将更为清楚,在附图中:

[0016] 图1是本申请实施例提供的有机互补型非门器件的制备方法的流程示意图;

[0017] 图2(a)-(d)是本申请实施例有机互补型非门器件制备过程示意图;

[0018] 图3是本申请实施例制备的有机互补型非门器件的输入和输出关系曲线示意图;

[0019] 图4是本申请实施例提供的有机互补型非门器件的制备方法的流程示意图;

[0020] 图5是本申请实施例提供的有机互补型非门器件的制备方法的流程示意图。

具体实施方式

[0021] 以下基于实施例对本申请进行描述,但是本申请并不仅仅限于这些实施例。在下文对本申请的细节描述中,详尽描述了一些特定的细节部分。对本领域技术人员来说没有这些细节部分的描述也可以完全理解本申请。为了避免混淆本申请的实质,公知的方法、过程、流程、元件和电路并没有详细叙述。

[0022] 此外,本领域普通技术人员应当理解,在此提供的附图都是为了说明的目的,并且附图不一定是按比例绘制的。

[0023] 同时,应当理解,在以下的描述中,“电路”是指由至少一个元件或子电路通过电气连接或电磁连接构成的导电回路。当称元件或电路“连接到”另一元件或称元件/电路“连接在”两个节点之间时,它可以是直接耦接或连接到另一元件或者可以存在中间元件,元件之间的连接可以是物理上的、逻辑上的、或者其结合。相反,当称元件“直接耦接到”或“直接连

接到”另一元件时,意味着两者不存在中间元件。

[0024] 除非上下文明确要求,否则整个说明书和权利要求书中的“包括”、“包含”等类似词语应当解释为包含的含义而不是排他或穷举的含义;也就是说,是“包括但不限于”的含义。

[0025] 在本申请的描述中,需要理解的是,术语“第一”、“第二”等仅用于描述目的,而不能理解为指示或暗示相对重要性。此外,在本申请的描述中,除非另有说明,“多个”的含义是两个或两个以上。

[0026] 本申请实施例利用3D喷墨打印技术制备了有机互补型非门器件,以有机塑料作为柔性基底,导电层和电介质层全部采用打印方法制备,有机半导体层采用打印或者滴膜方法制备,使有机互补型非门器件制备过程更简易,即使少量制造其成本也很低廉;有机半导体层采用有机小分子材料或有机聚合物材料,解决了硅基器件制备过程中高能耗、高污染的问题;通过该方法制备的有机互补型非门器件相对于硅基器件,其在物联网、柔性显示、智能穿戴、生物医疗等领域有更好的应用前景。

[0027] 图1是本申请实施例提供的一种有机互补型非门器件的制备方法,该有机互补型非门器件的等效电路内部包括一个N沟道有机半导体场效应晶体管(Organic Field-Effect Transistor, OFET)和一个P沟道OFET,两者的栅极相连并共同作为有机互补型非门器件的输入端,两者漏极相连并共同作为有机互补型非门器件的输出端,N沟道OFET的源极接地,P沟道OFET的源极接电源。制备该有机互补型非门器件的方法包括以下步骤。

[0028] S10,形成一个柔性基底。

[0029] 采用柔性聚合物作为基底材料,例如有机塑料,包括聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚酰亚胺(PI)等。采用柔性聚合物作为基底材料能使有机互补型非门器件具备良好的柔韧性,可以被应用到可弯曲的柔性有机薄膜晶体管显示阵列中,从而可被集成到可弯曲屏幕的显示阵列来使用。其中,使用聚萘二甲酸乙二醇酯PEN作为柔性基底材料,具有更优异的阻隔性、防紫外线性和耐高温性,并且PEN在韧性、耐折皱性和耐温性等各方面性能相对更加均衡,可耐温121℃,因此更适合作为柔性电子产品阵列的基底材料使用。

[0030] S11,在柔性基底上打印形成第一导电层,作为有机互补型非门器件内部的N沟道OFET和P沟道OFET的共用栅极。

[0031] 在基底上打印形成第一导电层作为N沟道OFET和P沟道OFET的共用栅极,即有机互补型非门器件的输入端。采用具有低电阻的材料,如金(Au)、银(Ag)、镁(Mg)、铝(Al)、铜(Cu)、钙(Ca)、钡(Ba)、镍(Ni)等金属及其合金材料;氧化铟锡(ITO),氧化锌锡(IZO)等金属氧化物材料;金胶、银胶、碳胶等导电薄膜和导电复合材料。制备方法是利用含有上述材料之一的有机溶液进行喷墨打印;再经过加热处理后形成第一导电层。如图2(a)所示,在基底21的表面形成第一导电层22,第一导电层22的一端221作为有机互补型非门器件的输入端,一端222作为N沟道OFET的栅极,另一端223作为P沟道OFET的栅极。

[0032] S12,在第一导电层上打印形成电介质层。

[0033] 电介质层采用具有良好介电性能的材料,包括无机绝缘材料如二氧化硅(SiO_2)、氮化硅(Si_3N_4)、氧化铝(Al_2O_3)、氟化锂(LiF)、二氧化钛(TiO_2)、二氧化铪(HfO_2)、五氧化二钽(Ta_2O_5)等;有机绝缘材料如聚乙烯醇(PVA)、聚氯乙烯(PVC)、聚对乙烯基苯酚(PVP)、聚苯

乙烯(PS)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚乙基丙烯酸酯(PCA)、聚四氟乙烯(PTFE)、聚酰亚胺(PI)或聚乙烯(PE)等。制备方法是利用含有上述材料之一的有机溶液进行喷墨打印,该有机溶液还可以包含表面活性剂和交联剂;再经过加热处理后形成电介质层。如图2(b)所示,在第一导电层22上方形成电介质层23。

[0034] S13,在电介质层上打印形成第二导电层,作为N沟道OFET的源极、P沟道OFET的源极以及N沟道OFET和P沟道OFET的共用漏极,源极和共用漏极之间存在未覆盖电介质层的沟道。

[0035] 第二导电层可采用的材料以及制备方法与第一导电层相同,在此不进行重复说明。如图2(c)所示,在电介质层23上方形成第二导电层。第二导电层被形成为三个电极,第一电极241作为N沟道OFET的源极,中间的第二电极242同时作为N沟道OFET和P沟道OFET的漏极,第三电极243作为P沟道OFET的源极。第一电极241和第二电极242之间未覆盖电介质层23的部分作为N沟道OFET的沟道,第二电极242和第三电极243之间未覆盖电介质层23的部分作为P沟道OFET的沟道。其中第二电极242作为有机互补型非门器件的输出端。

[0036] S14,相应的在沟道位置打印或者滴膜形成有机半导体层。

[0037] 利用有机半导体材料作为活性层,生产工艺相对简单,并且可降解,对环境污染更小,可以解决硅基器件制备过程中高能耗、高污染、价格昂贵等问题。有机半导体材料包括P型、N型和双极型的有机小分子或聚合物材料。制备方法是利用含有上述材料的有机溶液进行喷墨打印或者滴膜;室温条件下干燥后,再经过加热处理形成有机半导体层。如图2(d)所示,有机半导体层形成为两部分;第一部分251形成于第一电极241和第二电极242之间,即N沟道OFET的沟道位置,作为该N沟道OFET的活性层;第二部分252形成于第二电极242和第三电极243之间,即P沟道OFET的沟道位置,作为该P沟道OFET的活性层。

[0038] 对于上述制备过程中形成的基底、电极、电介质层和有机半导体层,还可以经过各种工艺处理,包括:加热、光照(紫外光照、可见光照、红外光照)、光刻、等离子体处理、各种化学物质处理(浸泡、修饰、涂层等)、机械处理等,以达到对应的处理效果。

[0039] 根据上述制备方法制成的有机互补型非门器件,第一电极241接地,第三电极243接电源,第一导电层22作为输入端,第二电极242作为输出端,输入电压与输出电压之间的关系曲线如图3所示,属于正常的非门曲线,可应用或者集成于柔性半导体电路之中。

[0040] 在一个实施例中,在沟道位置形成有机半导体层是采用滴膜的方式形成,在N沟道OFET的沟道位置滴入第一活性层墨水,在P沟道OFET的沟道位置滴入第二活性层墨水。如要获得双极性的有机互补型器件,第一活性层墨水需含有N型有机半导体材料,第二活性层墨水需含有P型有机半导体材料,使该有机互补型非门器件具有功耗低、操作速度快、噪声容限大等优点。本申请实施例中优选的在第一活性层墨水中使用一种N型有机小分子材料:含有2-(1,3-二硫杂环戊烯-2-亚基)-1-丙二氰单元(DTYM)的萘二酰亚胺类衍生物(NDI-DTYM2),具有良好的空气和操作稳定性,其电子迁移率高达 $0.19\text{--}3.5\text{cm}^2/\text{Vs}$ 。在第一活性层墨水中NDI-DTYM2的浓度为 2mg/mL ;此外再加入聚苯乙烯PS,以提高滴入后的可成型性能,浓度为 4mg/mL ,分子量为 560K ;有机溶剂为三甲苯。在第二活性层墨水中使用的P型有机聚合物材料是共轭聚合物diketopyrrolopyrrole-thieno[3,2-b]thiophene(DPPT-TT),能够增强空穴注入,阻碍电子注入,产生更理想的P型单极性传输。第二活性层墨水中,DPPT-TT的浓度为 2mg/mL ,有机溶剂为二氯苯。滴膜后先经过室温干燥,然后进行加热处理使有机半

导体层成型。

[0041] 在一个实施例中,如图4所示,本申请实施例提供的有机互补型非门器件的制备方法在实施步骤S14之前进一步包括以下步骤。

[0042] S15,对第二导电层形成的电极进行溶液修饰。

[0043] 对第二导电层形成的电极进行溶液修饰的目的是为了在电极上生成具有纳米结构的有机电荷转移复合物,从而可以提高电极的表面功函数,改进电极和有机半导体之间的接触,改善载流子的注入,实现与金电极结构器件性能相当的高性能,从而在提高性能的同时还降低了有机互补型非门器件的制备成本。例如,可以通过含有五氟苯硫酚(PFBT)或者十八烷基三氯硅烷(OTS)的乙醇溶液对第二导电层形成的电极进行滴液修饰。

[0044] 图5是本申请实施例提供的一种采用柔性基底材料并且使用NDI-DTYM2和DPPT-TT作为有机半导体层的有机互补型非门器件的制备方法,该方法包括以下步骤。

[0045] S30,以PEN薄膜为柔性基底。

[0046] S31,在柔性基底上喷墨打印一层银墨水,经过加热处理形成一层银电极。这一层银电极作为有机互补型非门器件中N沟道OFET和P沟道OFET共同的栅极,即有机互补型非门器件的输入端。加热处理是在150℃条件下加热约10分钟,形成大约50nm厚的银电极。

[0047] S32,在银电极上喷墨打印一层含聚合物(例如,聚对乙烯基苯酚PVP)和交联剂(例如,甲基化聚(三聚氰胺-CO-甲醛)PMF)的墨水,经过加热处理形成电介质层。加热处理是在150℃的条件下加热约30分钟,形成大约2微米厚的电介质层。

[0048] S33,在电介质层上喷墨打印一层银墨水,经过加热处理形成一层银电极。加热处理是在150℃的条件下加热约一小时,形成大约50nm厚的一层银电极。该银电极被喷墨打印为三部分,分别作为N沟道OFET的源极、P沟道OFET的源极和两者共同的漏极(即有机互补型非门器件的输出端),漏极和源极之间距离即沟道长度约为50微米。

[0049] S34,对P沟道OFET的源极和漏极部分利用含有PFBT的乙醇溶液进行滴液修饰。用来修饰P沟道OFET电极的乙醇溶液中PFBT的浓度为10mmol/L,滴液修饰10分钟。

[0050] S35,对N沟道OFET的源极和漏极部分利用含有OTS的乙醇溶液进行滴液修饰。用来修饰N沟道OFET电极的乙醇溶液中OTS的浓度为10mmol/L,滴液修饰10分钟。

[0051] S36,在室温条件下干燥。

[0052] S37,在N沟道OFET的沟道位置滴入含有NDI-DTYM2以及聚苯乙烯PS的第一活性层墨水。第一活性层墨水中NDI-DTYM2的浓度为2mg/mL;聚苯乙烯PS的浓度为4mg/mL,分子量为560K;有机溶剂为三甲苯。

[0053] S38,在P沟道OFET的沟道位置滴入含有聚合物DPPT-TT的第二活性层墨水。第二活性层墨水中的DPPT-TT浓度为2mg/mL;有机溶剂为二氯苯。

[0054] S39,经过室温干燥后,进行加热处理并退火。加热处理是在120℃条件下加热30分钟。

[0055] 上述制备过程能耗、污染和制备成本都相对更低,且在室温环境和空气条件下即可完成制备,无需手套箱、无尘间等特殊装置,节约制备成本;通过上述方法制备的有机互补型非门器件相对于硅基器件,其在物联网、柔性显示、智能穿戴、生物医疗等领域有更好的应用前景。

[0056] 以上所述仅为本申请的优选实施例,并不用于限制本申请,对于本领域技术人员

而言,本申请可以有各种改动和变化。凡在本申请的精神和原理之内所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本申请的保护范围之内。

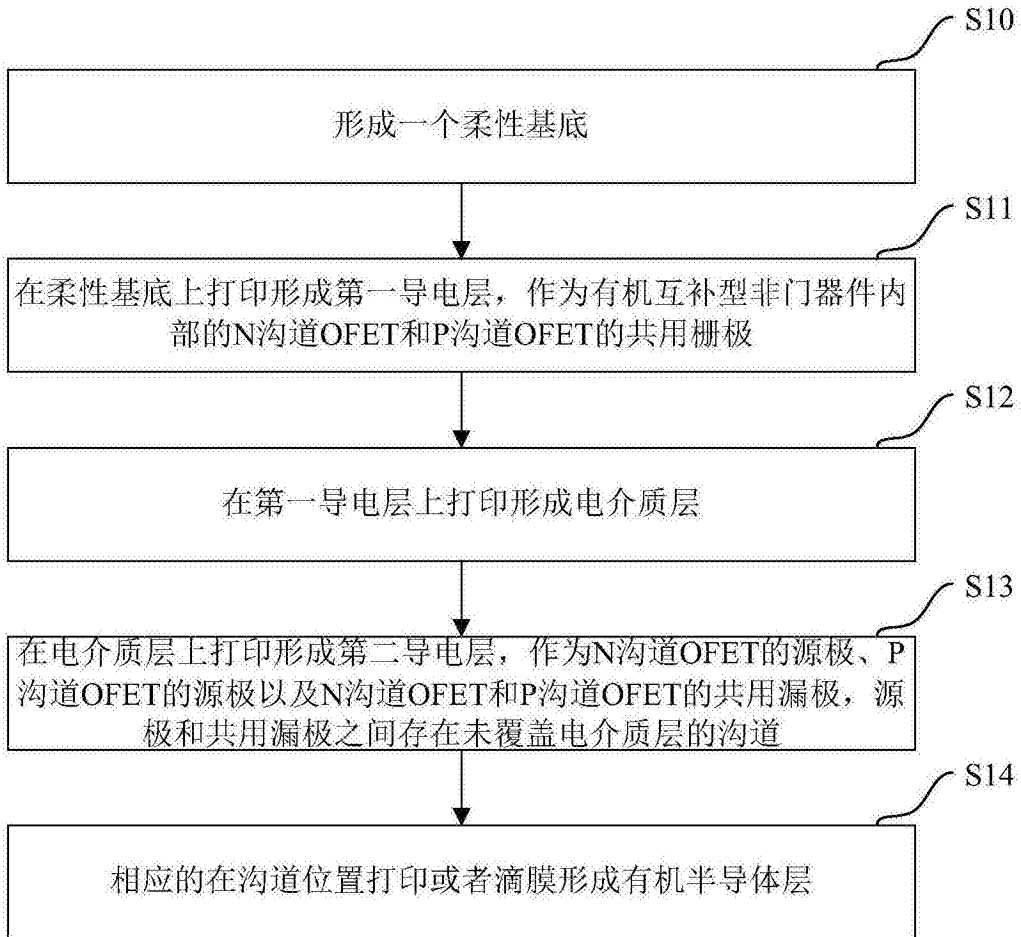


图1

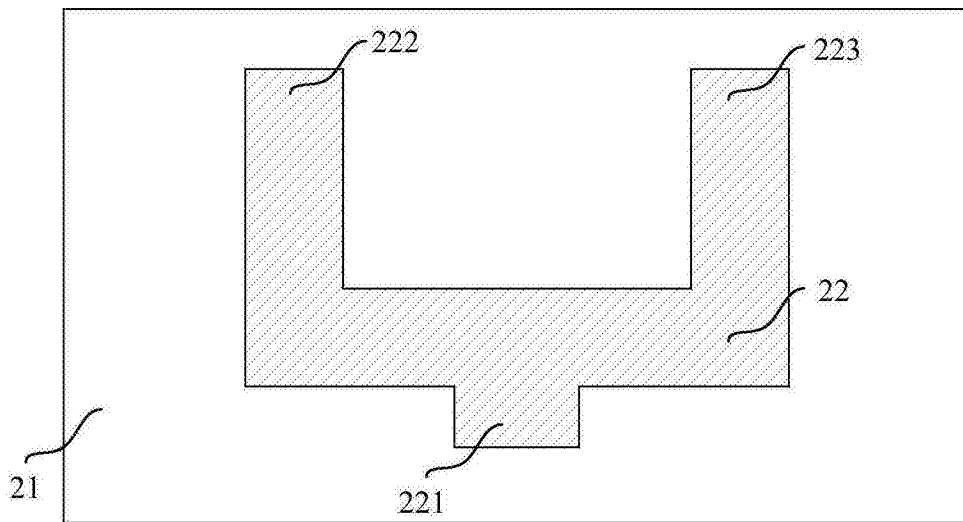


图2(a)

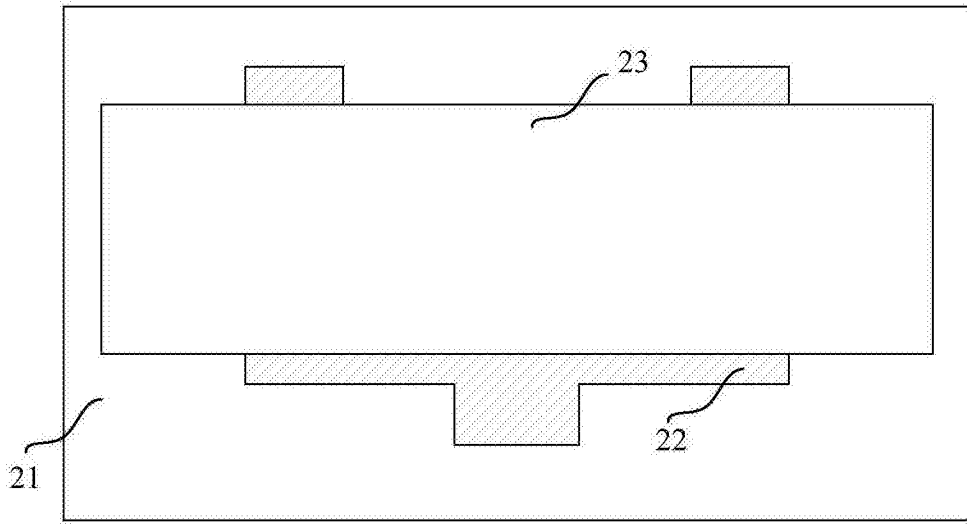


图2(b)

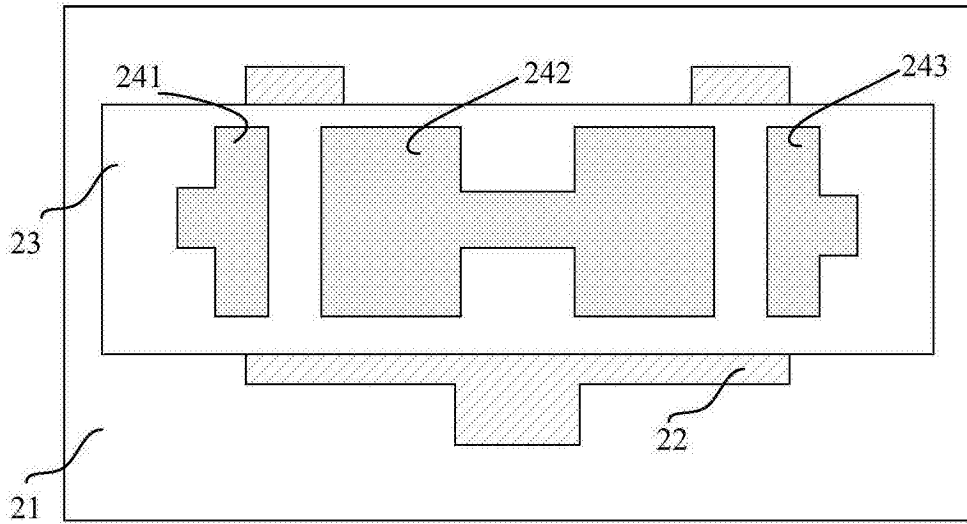


图2(c)

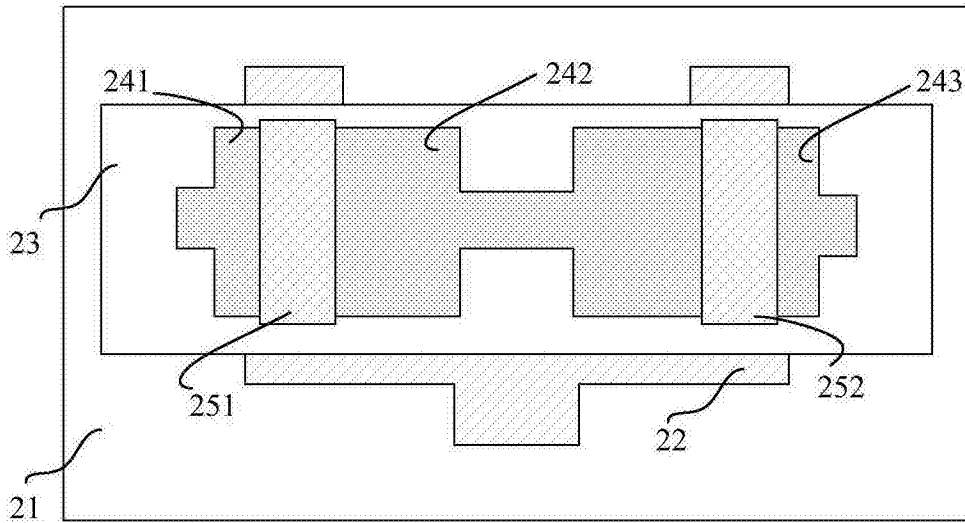


图2(d)

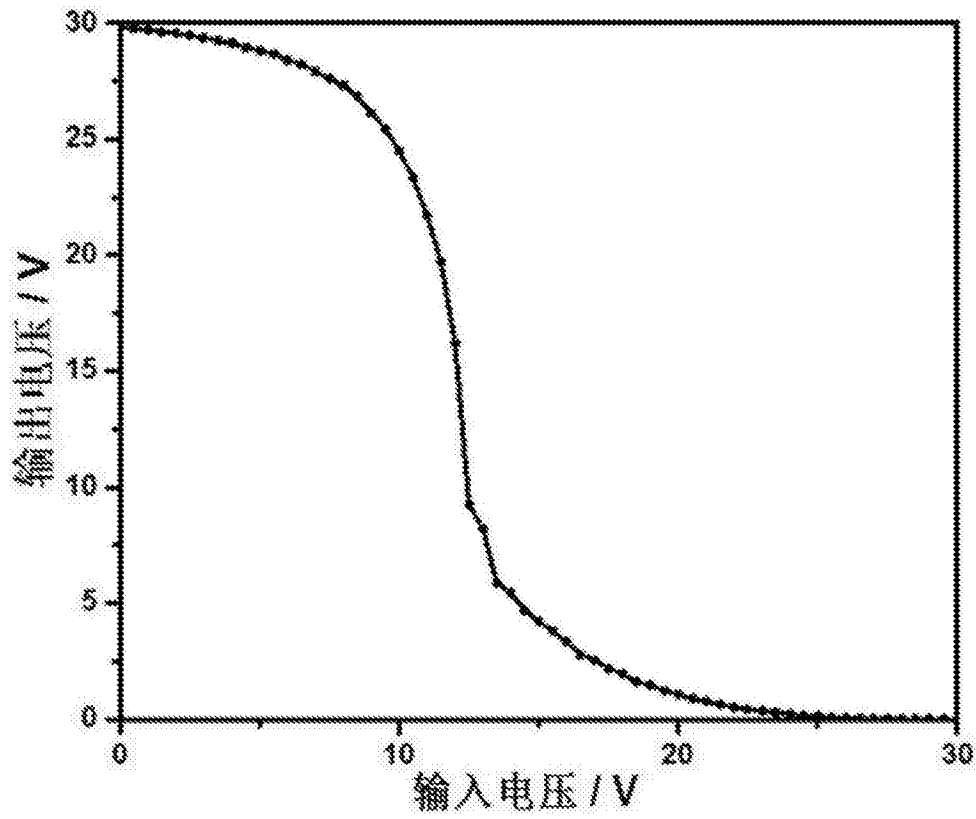


图3

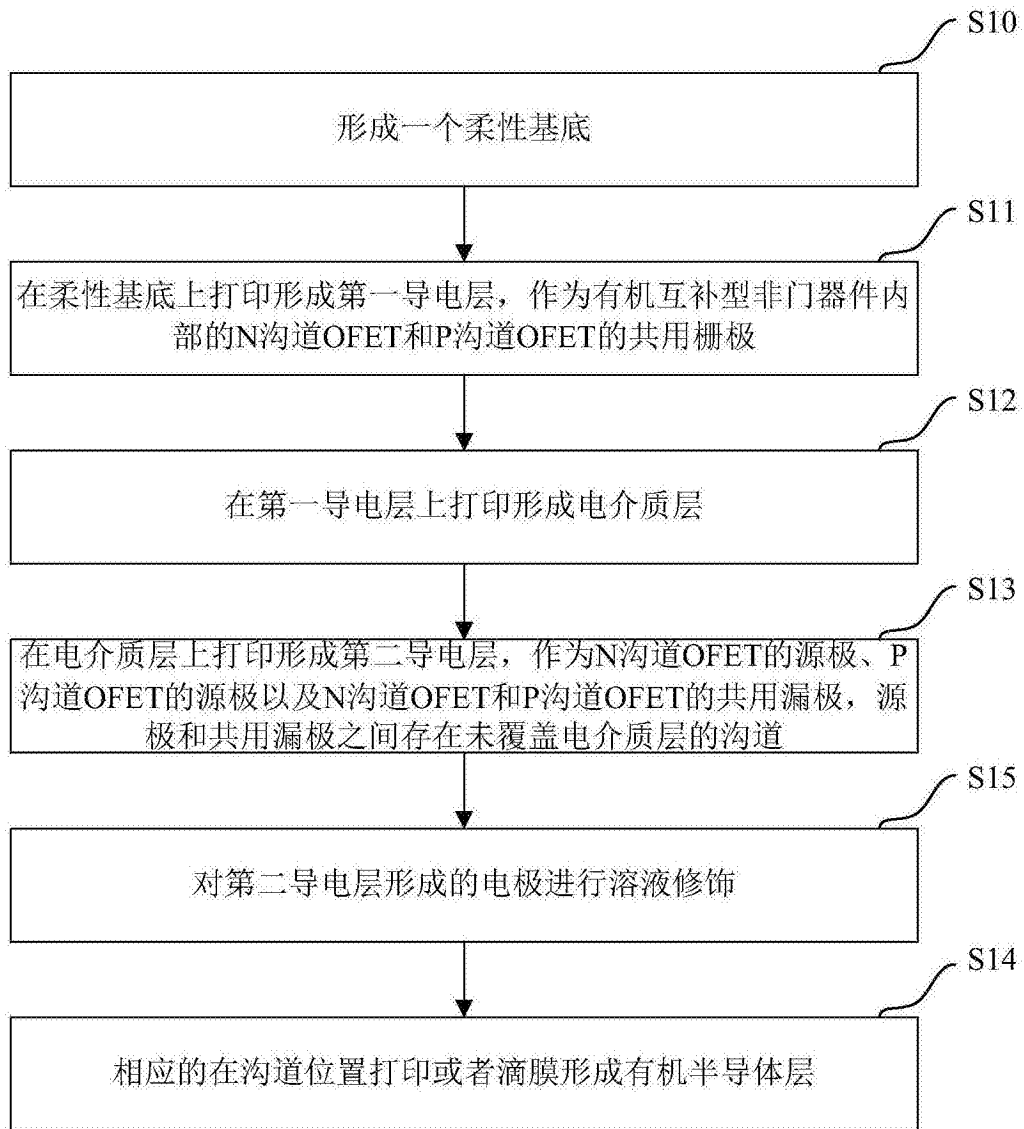


图4

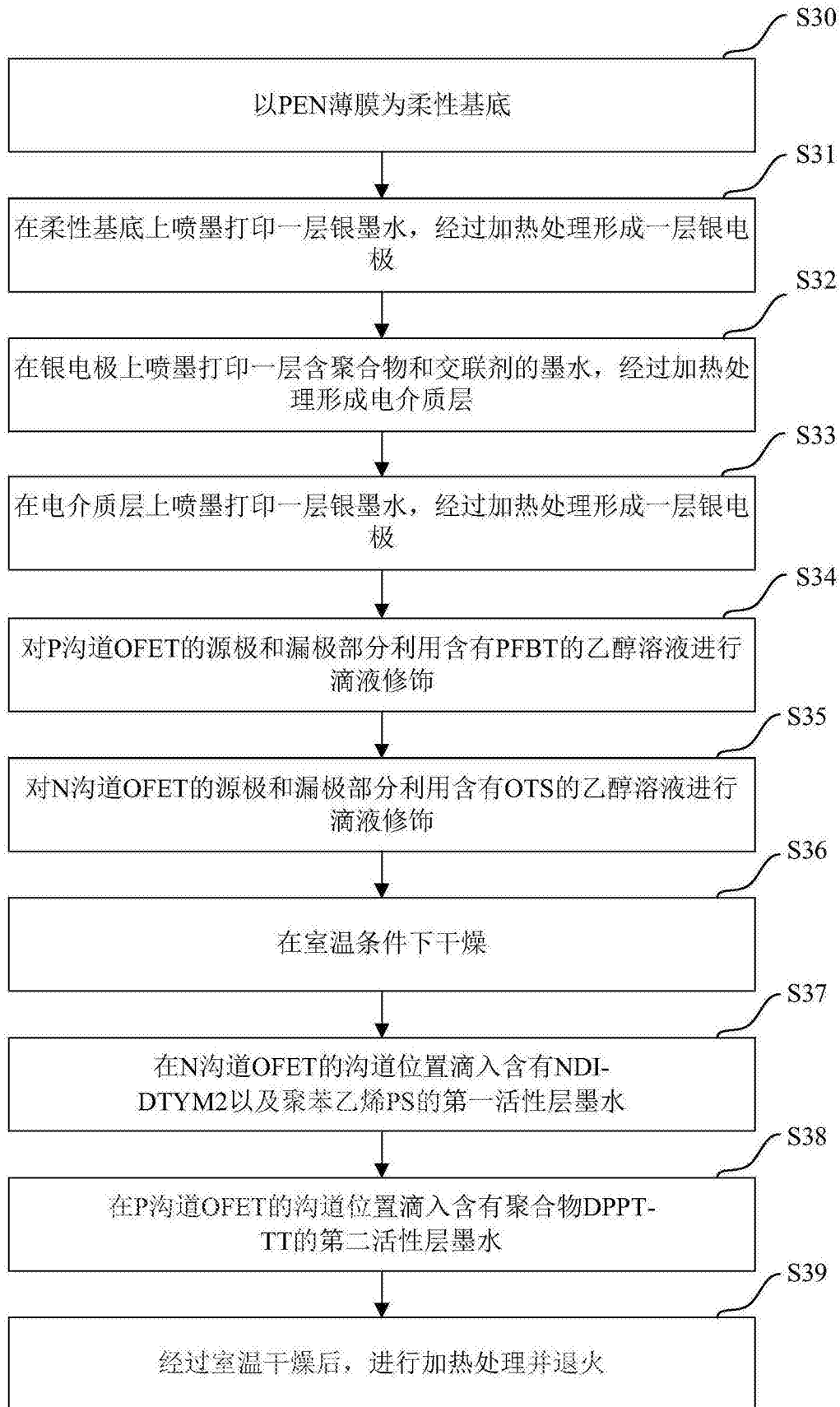


图5