



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102668086 B

(45) 授权公告日 2016.01.06

(21) 申请号 201080057432.6

(22) 申请日 2010.12.03

(30) 优先权数据

09179923.9 2009.12.18 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012.06.18

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2010/068867 2010.12.03

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/073044 DE 2011.06.23

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 F·弗莱施哈克尔 V·弗洛卡

T·凯泽

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 肖威 刘金辉

(51) Int. Cl.

H01L 29/49(2006.01)

H01L 29/786(2006.01)

(56) 对比文件

WO 2009075233 A1, 2009.06.18,

US 2006094168 A1, 2006.05.04,

WO 2009075233 A1, 2009.06.18,

Stephen T. Meyers et al., Aqueous inorganic inks for low-temperature fabrication of ZnO TFTs. 《Journal of the American Chemical Society》. 2008, 第 130 卷 (第 51 期),

审查员 马珊珊

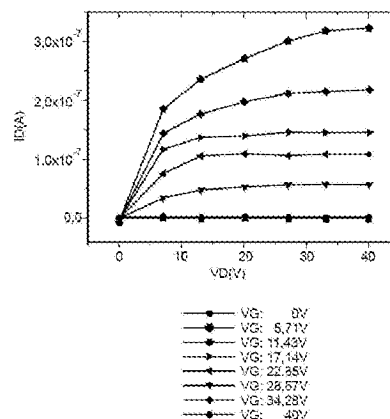
权利要求书6页 说明书18页 附图2页

(54) 发明名称

位于具有可由溶液低温加工的电介质的机械柔性聚合物衬底上的金属氧化物场效应晶体管

(57) 摘要

本发明一种制备包含至少一个衬底、至少一种电介质和至少一种半导体金属氧化物的电子组件,尤其是场效应晶体管(FET)的方法,其中基于有机改性二氧化硅化合物,尤其是基于倍半硅氧烷和/或硅氧烷的电介质或其前体化合物可由溶液加工且在室温至 350° 的低温下热处理,并且所述半导体金属氧化物,尤其是 ZnO,或其前体化合物也可在室温至 350° 的低温下由溶液加工。



1. 一种制备包含至少一个衬底、至少一种电介质和至少一种半导体金属氧化物的电子组件的方法,所述方法包括如下步骤:

(A) 单次或反复施加包含至少一种基于有机改性二氧化硅化合物的电介质或其前体化合物的溶液,

或者

单次或反复施加包含至少一种半导体金属氧化物或其前体化合物的溶液或分散体至衬底上,从而获得涂覆有相应溶液或分散体的衬底,

(B) 在室温至 350℃ 的温度下热处理获自步骤 (A) 的涂覆衬底,从而获得涂覆有电介质或半导体金属氧化物的衬底,

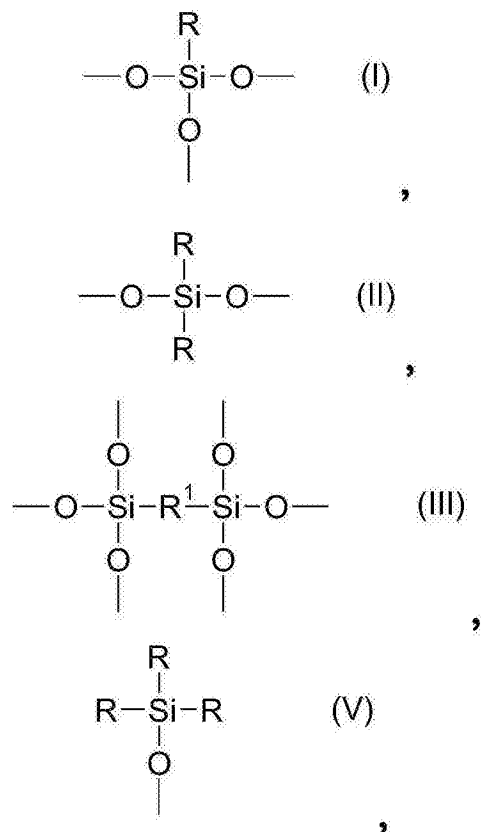
(C) 如果在步骤 (A) 中施加包含至少一种基于有机改性二氧化硅化合物的电介质或其前体化合物的溶液,则单次或反复施加包含至少一种半导体金属氧化物或其前体化合物的溶液或分散体至获自步骤 (B) 的衬底上,

或者

如果在步骤 (A) 中施加包含至少一种半导体金属氧化物或前体化合物的溶液或分散体,则单次或反复施加包含至少一种基于有机改性二氧化硅化合物的电介质或其前体化合物的溶液至获自步骤 (B) 的衬底上,从而获得涂覆有相应溶液或分散体的衬底,和

(D) 在室温至 350℃ 的温度下热处理获自步骤 (C) 的涂覆衬底,从而获得涂覆有所述电介质和半导体金属氧化物的衬底;

其中所述有机改性二氧化硅化合物包含至少一种选自通式 (I)-(III) 和 (V) 单元的单位,其中硅原子间存在单氧桥:



其中 R 和 R¹可各自定义如下:

R 独立地为氢；任选间隔有至少一个杂原子的线性或支化、取代或未取代 C_1-C_{20} 烷基；任选间隔有至少一个杂原子且至少部分卤化的线性或支化、取代或未取代的 C_1-C_{20} 烷基；任选经由线性或支化 C_1-C_{20} 烷基链连接的取代或未取代 C_3-C_{20} 环烷基；任选经由线性或支化 C_1-C_{20} 烷基链连接的取代或未取代 C_5-C_{30} 芳基；

R^1 为线性或支化 C_1-C_{20} 亚烷基或 - 亚炔基，其可任选间隔有官能团或间隔有杂原子，或者为取代或未取代的 C_5-C_{30} 亚芳基。

2. 根据权利要求 1 的方法，其中所述至少一种半导体金属氧化物为 ZnO。

3. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其中所述半导体金属氧化物以处于分散体中的金属氧化物形式或者作为前体化合物用于步骤 (A) 或 (C) 中。

4. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其中所用半导体金属氧化物的所述至少一种前体化合物为无机配合物 $[(OH)_x(NH_3)_yZn]_z$ ，其中 x 、 y 和 z 各自独立地为 0.01-10，其中 x 、 y 和 z 以使得所述配合物不带电荷的方式选择。

5. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其中步骤 (B) 和 / 或 (C) 在 100-170°C 的温度下进行。

6. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其中步骤 (A) 和 / 或 (C) 的涂覆通过旋涂、喷涂、浸涂、液滴流延和 / 或印刷进行。

7. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其中所述衬底为柔性衬底。

8. 根据权利要求 7 的方法，其中所述柔性衬底选自聚酯、聚酰亚胺、聚碳酸酯、聚砜及其混合物。

9. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其中包含至少一种基于有机改性二氧化硅化合物或其前体化合物的电解质的溶液的溶剂选自醇、水、酯、羧酸、胺、酰胺、醚、醛、酮、芳族化合物及其混合物。

10. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其中包含至少一种半导体金属氧化物或其前体化合物的溶液或分散体的溶剂或分散剂选自醇、水、酯、羧酸、胺、酰胺、醚、醛、酮、芳族化合物及其混合物。

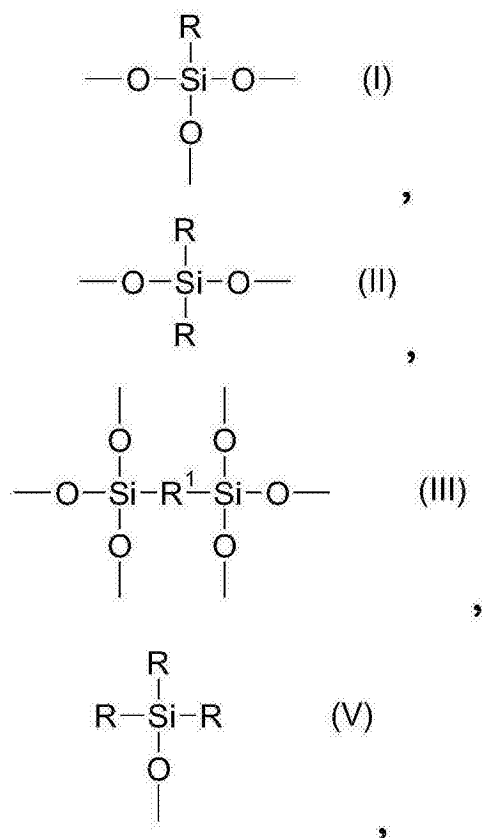
11. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其中所述半导体金属氧化物掺杂有选自 Al^{3+} 、 In^{3+} 、 Sn^{4+} 、 Ga^{3+} 及其混合物的金属阳离子。

12. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其中在步骤 (B) 和 / 或 (D) 之后，进行等离子体处理。

13. 可通过根据权利要求 1 的方法制备的电子组件。

14. 电子组件，其包含至少一个选自聚酯、聚酰亚胺、聚碳酸酯、聚砜及其混合物的柔性衬底，至少一种基于有机改性二氧化硅化合物的电介质和至少一种半导体金属氧化物，

其中所述有机改性二氧化硅化合物包含至少一种选自通式 (I)-(III) 和 (V) 单元的单元，其中硅原子间存在单氧桥：



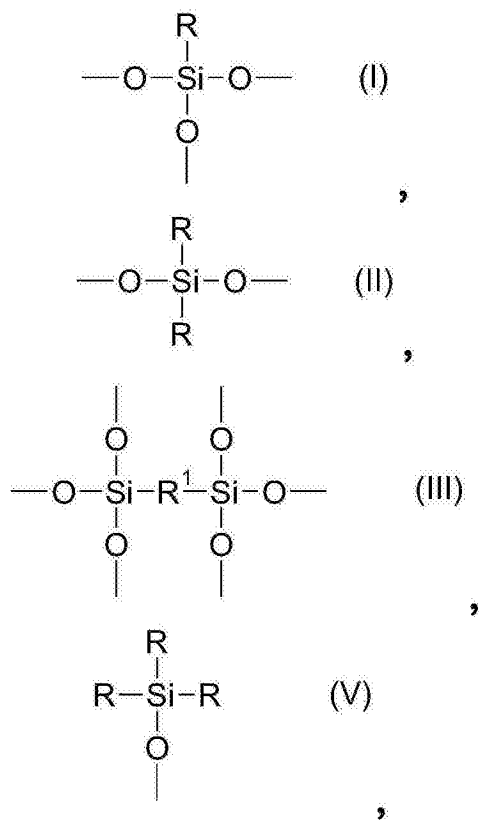
其中 R 和 R¹可各自定义如下：

R 独立地为氢；任选间隔有至少一个杂原子的线性或支化、取代或未取代 C₁-C₂₀烷基；任选间隔有至少一个杂原子且至少部分卤化的线性或支化、取代或未取代的 C₁-C₂₀烷基；任选经由线性或支化 C₁-C₂₀烷基链连接的取代或未取代 C₃-C₂₀环烷基；任选经由线性或支化 C₁-C₂₀烷基链连接的取代或未取代 C₅-C₃₀芳基；

R¹为线性或支化 C₁-C₂₀亚烷基或-亚炔基，其可任选间隔有官能团或间隔有杂原子，或者为取代或未取代的 C₅-C₃₀亚芳基。

15. 电子组件，其包含至少一个衬底，至少一种基于有机改性二氧化硅化合物且由溶液加工的电介质和至少一种由溶液加工的半导体金属氧化物，

其中所述有机改性二氧化硅化合物包含至少一种选自通式 (I)-(III) 和 (V) 单元的单元，其中硅原子间存在单氧桥：



其中 R 和 R¹可各自定义如下：

R 独立地为氢；任选间隔有至少一个杂原子的线性或支化、取代或未取代 C₁-C₂₀烷基；任选间隔有至少一个杂原子且至少部分卤化的线性或支化、取代或未取代的 C₁-C₂₀烷基；任选经由线性或支化 C₁-C₂₀烷基链连接的取代或未取代 C₃-C₂₀环烷基；任选经由线性或支化 C₁-C₂₀烷基链连接的取代或未取代 C₅-C₃₀芳基；

R¹为线性或支化 C₁-C₂₀亚烷基或-亚炔基，其可任选间隔有官能团或间隔有杂原子，或者为取代或未取代的 C₅-C₃₀亚芳基。

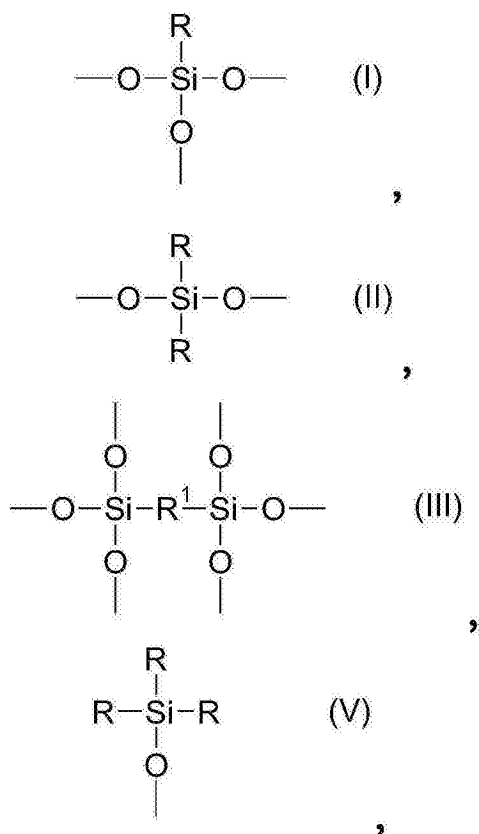
16. 根据权利要求 13 或 14 的电子组件，其中所述半导体金属氧化物为由无机配合物 [(OH)_x(NH₃)_yZn]_z制备的 ZnO，其中 x、y 和 z 彼此独立地为 0.01-10，其中 x、y 和 z 以使得所述配合物不带电荷的方式选择。

17. 根据权利要求 13 或 14 的电子组件，其为 FET。

18. 根据权利要求 13 或 14 的电子组件，其包含聚羧二甲酸乙二醇酯衬底或聚对苯二甲酸乙二醇酯衬底，其具有栅极触点；由 [(OH)_x(NH₃)_yZn]_z溶液加工的 ZnO 半导体材料，其中 x、y 和 z 各自独立地为 0.01-10，其中 x、y 和 z 以使得配合物 [(OH)_x(NH₃)_yZn]_z不带电荷的方式选择；由包含甲基-和苯基倍半硅氧烷单元的玻璃树脂的乳酸乙酯溶液加工的倍半硅氧烷电介质；以及源极-漏极触点。

19. 有机改性二氧化硅化合物在制备电子组件中的用途，所述电子组件包含至少一个选自聚酯、聚酰亚胺、聚碳酸酯、聚砜及其混合物的柔性衬底，至少一种基于这些有机改性二氧化硅化合物的电介质和至少一种半导体金属氧化物，

其中所述有机改性二氧化硅化合物包含至少一种选自通式 (I)-(III) 和 (V) 单元的单元，其中硅原子间存在单氧桥：



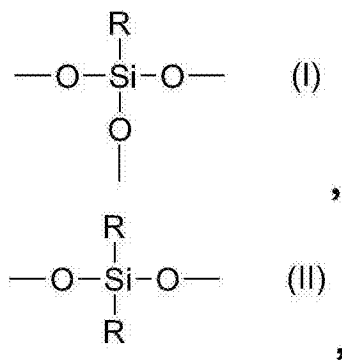
其中 R 和 R¹可各自定义如下：

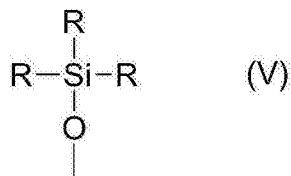
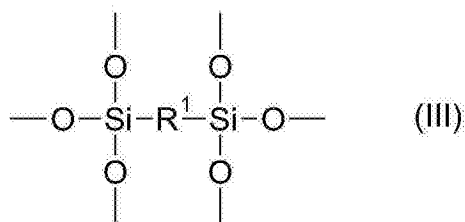
R 独立地为氢；任选间隔有至少一个杂原子的线性或支化、取代或未取代 C₁-C₂₀烷基；任选间隔有至少一个杂原子且至少部分卤化的线性或支化、取代或未取代的 C₁-C₂₀烷基；任选经由线性或支化 C₁-C₂₀烷基链连接的取代或未取代 C₃-C₂₀环烷基；任选经由线性或支化 C₁-C₂₀烷基链连接的取代或未取代 C₅-C₃₀芳基；

R¹为线性或支化 C₁-C₂₀亚烷基或-亚炔基，其可任选间隔有官能团或间隔有杂原子，或者为取代或未取代的 C₅-C₃₀亚芳基。

20. 有机改性二氧化硅化合物在制备电子组件中的用途，所述电子组件包含至少一个衬底、基于这些有机改性二氧化硅化合物且由溶液加工的电介质和至少一种由溶液加工的半导体金属氧化物，

其中所述有机改性二氧化硅化合物包含至少一种选自通式 (I)-(III) 和 (V) 单元的单元，其中硅原子间存在单氧桥：





其中 R 和 R¹可各自定义如下：

R 独立地为氢；任选间隔有至少一个杂原子的线性或支化、取代或未取代 C₁-C₂₀烷基；任选间隔有至少一个杂原子且至少部分卤化的线性或支化、取代或未取代的 C₁-C₂₀烷基；任选经由线性或支化 C₁-C₂₀烷基链连接的取代或未取代 C₃-C₂₀环烷基；任选经由线性或支化 C₁-C₂₀烷基链连接的取代或未取代 C₅-C₃₀芳基；

R¹为线性或支化 C₁-C₂₀亚烷基或 - 亚炔基，其可任选间隔有官能团或间隔有杂原子，或者为取代或未取代的 C₅-C₃₀亚芳基。

21. 根据权利要求 19 或 20 的用途，其中所述半导体金属氧化物为由无机配合物 [(OH)_x(NH₃)_yZn]_z制备的 ZnO，其中 x、y 和 z 各自独立地为 0.01-10，其中 x、y 和 z 以使得所述配合物不带电荷的方式选择。

22. 根据权利要求 19 或 20 的用途，其中所述电子组件为 FET。

位于具有可由溶液低温加工的电介质的机械柔性聚合物衬底上的金属氧化物场效应晶体管

[0001] 本发明涉及一种制备包含至少一个衬底、至少一种电介质和至少一种半导体金属氧化物的电子组件,尤其是场效应晶体管(FET)的方法,其中基于有机改性二氧化硅化合物,尤其是基于倍半硅氧烷和/或硅氧烷的电介质或其前体化合物可由溶液加工且在室温至 350° 的低温下热处理,并且所述半导体金属氧化物,尤其是 ZnO,或其前体化合物同样可在室温至 350° 的低温下由溶液加工。此外,本发明涉及一种相应的电子组件,以及有机改性二氧化硅化合物在制备电子组件中的用途。

[0002] 制备电子组件,尤其是场效应晶体管(FET)的方法已由现有技术已知。

[0003] US2005/0148129A1 公开了一种制备具有包含倍半硅氧烷的活性介电层的有机半导体组件的方法。为此,通过将倍半硅氧烷前体化合物溶液施加至合适衬底上而获得介电膜。然而,所述引用文献没有公开由溶液施加的作为电介质的倍半硅氧烷与无机半导体材料,尤其是金属氧化物的组合,因为该引用文献仅公开了有机半导体材料。

[0004] US6,891,237B1 公开了具有源自倍半硅氧烷的活性介电层的有机半导体组件。然而,该文献仅公开了由任选硅烷处理的倍半硅氧烷构成的介电层与有机半导体材料如十六氟铜酞菁、 α -六噻吩、二己基- α -五噻吩和并五苯的组合,但没有公开这些电介质与无机半导体材料的组合。

[0005] Kwon 等, J. Phys. D :Appl. Phys. ,42(2009),065105 公开了一种薄膜晶体管,其包含通过 RF 溅射施加的氧化锌作为半导体材料,以及通过旋涂且随后在 450° C 下热处理而获得的甲基硅氧烷基电介质。

[0006] Salim 等, Thin solid films, 518(2009), 第 362-365 页公开了 ZnO 作为电介质用于光学透明非挥发性储存材料。主要储存元件为由包封于两层甲基倍半硅氧烷之间的 ZnO 薄膜构成的三层结构。所述 ZnO 膜同样通过溅射技术施加,所述甲基倍半硅氧烷在 400° C 的温度下热处理。

[0007] 因此,就所引用的现有技术而言,本发明的目的是提供一种制备电子组件,尤其是 FET(场效应晶体管)的方法,其特征在于特别简单、廉价且应用广泛的加工方案。更特别地,这包括选择电介质和半导体材料的溶液加工性,其例如能使用印刷技术,以及使用合成极其简单且廉价且光学透明的大多无毒且对氧化不敏感的金属氧化物,尤其是 ZnO 代替有机材料作为半导体材料,尤其是作为 n 型半导体材料。此外,本发明的特征在于特别适于电子组件,尤其是 FET 操作性的电介质和半导体材料的选择和组合。此外,低加工温度应确保即使是热敏衬底,例如聚合物膜,也可相应地涂覆。这应提供基于柔性衬底的电子组件。

[0008] 根据本发明,这些目的通过一种制备电子组件的方法实现,所述电子组件包含至少一个衬底、至少一种电介质和至少一种半导体金属氧化物,所述方法包括如下步骤:

[0009] (A) 单次或反复施加包含至少一种基于有机改性二氧化硅化合物的电介质或其前体化合物的溶液,或者

[0010] 单次或反复施加包含至少一种半导体金属氧化物或其前体化合物的溶液或分散体至衬底上,从而获得涂覆有相应溶液或分散体的衬底,

[0011] (B) 在室温至 350° C 的温度下热处理获自步骤 (A) 的涂覆衬底,从而获得涂覆有电介质或半导体金属氧化物的衬底,

[0012] (C) 如果在步骤 (A) 中施加包含至少一种基于有机改性二氧化硅化合物的电介质或其前体化合物的溶液,则单次或反复施加包含至少一种半导体金属氧化物或其前体化合物的溶液或分散体至获自步骤 (B) 的衬底上,或者

[0013] 如果在步骤 (A) 中施加包含至少一种半导体金属氧化物或前体化合物的溶液或分散体,则单次或反复施加包含至少一种基于有机改性二氧化硅化合物的电介质或其前体化合物的溶液至获自步骤 (B) 的衬底上,从而获得涂覆有相应溶液或分散体的衬底,和

[0014] (D) 在室温至 350° C 的温度下热处理获自步骤 (C) 的涂覆衬底,从而获得涂覆有所述电介质和半导体金属氧化物的衬底。

[0015] 下文详细描述本发明方法的各步骤:

[0016] 步骤 (A):

[0017] 本发明方法的步骤 (A) 包括单次或反复施加包含至少一种基于有机改性二氧化硅化合物的电介质或其前体化合物的溶液,或者

[0018] 单次或反复施加包含至少一种半导体金属氧化物或其前体化合物的溶液或分散体至衬底上,从而获得涂覆有相应溶液或分散体的衬底。

[0019] 在一个实施方案(第一实施方案)中,在本发明方法的步骤 (A) 中可首先施加包含至少一种基于有机改性二氧化硅化合物的电介质或其前体化合物的溶液,或者在另一实施方案(第二实施方案)中,施加包含至少一种半导体金属氧化物或其前体化合物的溶液或分散体至衬底上,从而获得涂覆有相应溶液或分散体的衬底。

[0020] 所述两个实施方案可由本领域技术人员根据待制备的电子组件所具有的几何结构选择。在步骤 (A) 中涂覆的衬底可额外已具有一个或多个层,例如栅极、源极和 / 或漏极。本发明方法可获得所有可能的几何结构,尤其是如下那些:

[0021] 1:衬底、电介质、半导体;优选衬底、栅极、电介质、半导体、源极和漏极,本领域技术人员称之为底栅顶接触结构;

[0022] 2:衬底、电介质、半导体;优选衬底、栅极、电介质、源极和漏极、半导体,本领域技术人员称之为底栅底接触结构;

[0023] 3:衬底、半导体、电介质;优选衬底、源极和漏极、半导体、电介质、栅极,本领域技术人员称之为顶栅底接触结构;

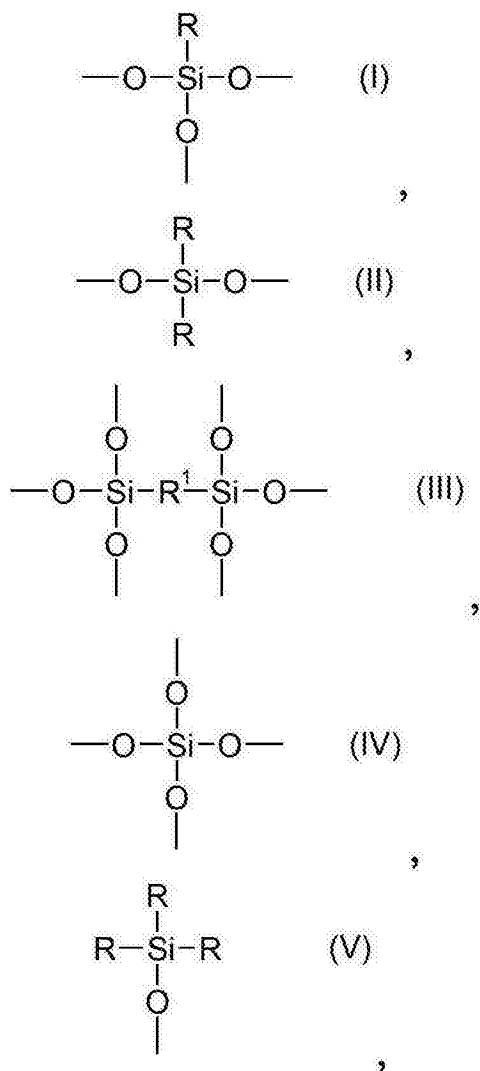
[0024] 4:衬底、半导体、电介质;优选衬底、半导体、源极和漏极、电介质、栅极,本领域技术人员称之为顶栅顶接触结构。

[0025] 所述衬底优选总是在该衬底的同一侧涂覆有单层,即该单层连续沉积且彼此叠加地位于该衬底上。该单层可任选结构化。

[0026] 本发明方法的必要特征为以溶液形式施加基于有机改性二氧化硅化合物,尤其是基于倍半硅氧烷和 / 或硅氧烷的电介质或其前体化合物。此处,倍半硅氧烷和硅氧烷以本身为本领域技术人员所已知的低聚 - 或聚倍半硅氧烷或者低聚 - 或聚硅氧烷形式使用。

[0027] 在本发明方法的优选实施方案中,所述有机改性二氧化硅化合物包含至少一种选自通式 (I)-(V) 单元的单元,其中硅原子之间存在单氧桥:

[0028]



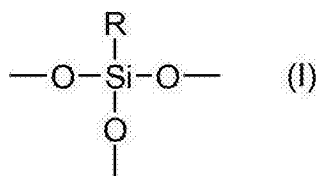
[0029] 其中 R 和 R¹可各自定义如下：

[0030] R 独立地为氢；任选间隔有至少一个杂原子的线性或支化、取代或未取代 C₁-C₂₀烷基；任选间隔有至少一个杂原子且至少部分卤化的线性或支化、取代或未取代的 C₁-C₂₀烷基；任选经由线性或支化 C₁-C₂₀烷基链连接的取代或未取代 C₃-C₂₀环烷基；任选间隔有至少一个杂原子的线性或支化、取代或未取代、至少单不饱和的 C₂-C₂₀链烯基；任选间隔有至少一个杂原子的线性或支化、取代或未取代、至少单不饱和的 C₂-C₂₀炔基；任选经由线性或支化 C₁-C₂₀烷基链连接的取代或未取代 C₅-C₃₀芳基；

[0031] R¹为线性或支化 C₁-C₂₀亚烷基、-亚链烯基或-亚炔基，例如 C₁、C₂或 C₃烷基链，其可任选间隔有官能团如芳族或杂芳族基团或间隔有杂原子如 O、S、P 或 N，或者为取代或未取代的 C₅-C₃₀亚芳基。

[0032] 根据本发明特别优选的电介质包括低聚-或聚倍半硅氧烷，即包含通式 (I) 单元的化合物：

[0033]



[0034] 其中在硅原子间存在单氧桥,且其中 R 可如下定义:

[0035] R 独立地为氢;任选间隔有至少一个杂原子的线性或支化、取代或未取代 C_1-C_{20} 烷基;任选间隔有至少一个杂原子且至少部分卤化的线性或支化、取代或未取代 C_1-C_{20} 烷基;任选经由线性或支化 C_1-C_{20} 烷基链连接的取代或未取代 C_3-C_{20} 环烷基;任选间隔有至少一个杂原子的线性或支化、取代或未取代、至少单不饱和的 C_2-C_{20} 链烯基;任选间隔有至少一个杂原子的线性或支化、取代或未取代、至少单不饱和的 C_2-C_{20} 炔基;直接连接或经由线性或支化 C_1-C_{20} 烷基链连接的取代或未取代 C_5-C_{30} 芳基。

[0036] 根据本发明可使用的杂原子选自 N、O、P 和 S。

[0037] 根据本发明,优选 R 为线性或支化、取代或未取代的 C_1-C_{20} 烷基,更优选 C_1-C_{12} 烷基,最优选 C_1-C_6 烷基,例如甲基,乙基,丙基如正丙基、异丙基,丁基如正丁基、异丁基、叔丁基,戊基如正戊基、异戊基、叔戊基或己基;直接连接或经由线性或支化 C_1-C_{20} 烷基链连接的取代或未取代 C_5-C_{30} 芳基,最优选为苯基。根据本发明,R 更优选为甲基或苯基。

[0038] 在另一优选实施方案中,R 为至少部分卤化的线性或支化、取代或未取代 C_1-C_{20} 烷基,更优选 C_1-C_{12} 烷基,最优选 C_1-C_6 烷基。对烷基所述的基团作为该实施方案的基础结构。该基础结构至少部分卤化,例如氟化、氯化、溴化和 / 或碘化,优选氟化。非常特别优选该实施方案中的 R 基团为 $-CH_2-CH_2-CF_3$ 和 $-CF_3$ 。

[0039] 在另一实施方案中,R 为任选经由线性或支化 C_1-C_{20} 烷基链,优选 C_1-C_{12} 烷基链,例如 C_1 、 C_2 或 C_3 烷基链连接的取代或未取代的 C_3-C_{20} 环烷基,优选 C_3-C_{10} 环烷基,更优选 C_3-C_6 环烷基,例如环戊基、环己基。

[0040] 在优选实施方案中,R 直接连接或者经由线性或支化 C_1-C_{20} 烷基链,例如 C_1 、 C_2 或 C_3 烷基链连接的取代或未取代 C_5-C_{30} 芳基,更优选为 C_5-C_{10} 芳基,最优选为 C_6 芳基,例如苯基。

[0041] 经由烷基链连接的本发明芳基例如为苄基。

[0042] 根据本发明可使用的芳基可任选被取代,例如被上述烷基、链烯基或炔基链、卤素如氟、氯、溴、碘和 / 或官能团(例如上述官能团)取代。芳基优选不具有任何取代基。

[0043] 根据本发明,R 更优选为苯基。

[0044] 在本发明的另一优选实施方案中,本发明所用的电介质除通式 (I) 单元外,还包含通式 (II)-(V) 的单元,其中硅原子间存在单氧桥。

[0045] 在另一优选实施方案中,所述电介质包含单元 (I)、(II)、(III)、(IV) 和 (V) 的所有可能的组合,但并非必须存在全部单元,且硅原子间同样存在单氧桥。

[0046] 根据本发明,单元 (I)、(II)、(III)、(IV) 和 / 或 (V) 彼此连接,从而形成线性或支化低聚物或聚合物。根据本发明,单元 (I)、(II)、(III)、(IV) 和 / 或 (V) 也可连接以形成环状化合物。根据本发明,合适的环状化合物实例为十甲基环五硅氧烷或六甲基环三硅氧烷。

[0047] 在通式 (II)、(V) 单元中,R 可独立地如通式 (I) 中所定义。通式 (II)、(V) 中的 R 更优选为甲基或苯基。

[0048] 通式 (III) 的单元通常称为双(甲硅烷基链烷烃)。在这些通式 (III) 双(甲硅烷基链烷烃)单元中, R^1 通常独立地为线性或支化 C_1-C_{20} 亚烷基、-亚链烯基或-亚炔基,例如 C_1 、 C_2 或 C_3 亚烷基,其可任选间隔有官能团如芳族或杂芳族官能团,或者间隔有杂原子如 O、

S、P 或 N, 或者为取代或未取代 C_5-C_{30} 亚芳基。通式 (III) 中的 R^1 优选为 $-CH_2-CH_2-$ 或 $-CH_2-$ 。

[0049] 式 (IV) 单元例如可由 SiX_4 制备, 其中 X 独立地为卤素, 例如氯或溴, 或者 OR^2 , 其中 R^2 为 C_1-C_6 烷基, 例如甲基、乙基、丙基。

[0050] 也可使用包含通式 (I)、(II)、(III)、(IV)、(V) 单元的聚合物或低聚物的混合物, 但是并非必须存在全部单元, 且在硅原子间存在单氧桥。

[0051] 在本发明方法的优选实施方案中, 所用电介质为仅包含通式 (I) 单元的均聚物或低聚物或嵌段共聚物或嵌段低聚物, 其中硅原子间存在单氧桥且 R 如所述定义。

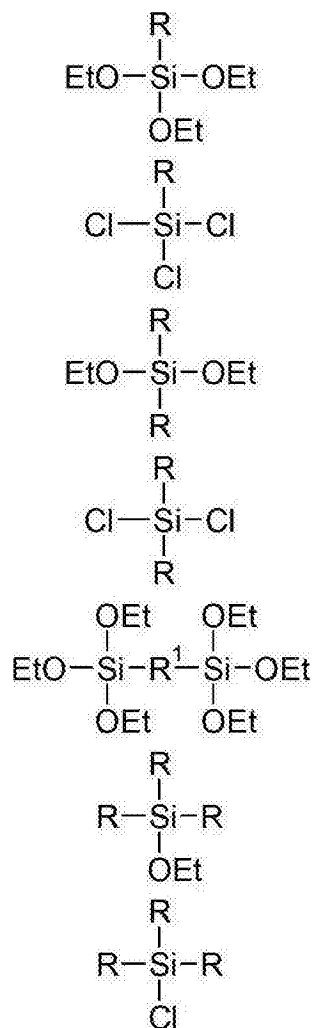
[0052] 在本发明方法的另一优选实施方案中, 所用电介质为包含式 (II) 和 (III) 单元的低聚物或聚合物, 其中硅原子间存在单氧桥且 R 如所述定义。在本发明方法的另一优选实施方案中, 所用电介质为包含式 (I)、(II) 和 (III) 单元的低聚物或聚合物, 且硅原子间存在单氧桥且 R 如所述定义。

[0053] 根据本发明, 低聚物的链长优选为 10-30 个单元。

[0054] 根据本发明, 聚合物的链长优选为 >30 个单元。

[0055] 所述单元 (I)、(II)、(III)、(V) 的合适前体化合物为可例如通过消去小分子物质如水、乙醇、氢卤酸如 HCl 或 HBr 而缩聚转化成用于所述单元的前体化合物的相应低聚物和聚合物的化合物。合适前体化合物的实例为:

[0056]



[0057] 在一个实施方案中, 本发明方法步骤 (A) 包括单次或反复施加包含至少一种基于

有机改性二氧化硅化合物的电介质或其前体化合物至衬底上以获得涂覆有该溶液的衬底。

[0058] 根据本发明,“单次或反复”意指所述步骤可实施一次或多于一次,其不进行随后的热处理或进行随后的热处理。优选在步骤(A)和/或(C)中施加溶液或分散体一次。

[0059] 根据本发明,步骤(A)的该实施方案中的合适溶剂为所有能极其充分溶解所述有机改性二氧化硅化合物,尤其是基于倍半硅氧烷和/或硅氧烷的化合物的那些。

[0060] 在本发明方法的优选实施方案中,步骤(A)中的溶剂选自水;醇,例如甲醇,乙醇,丙醇如正丙醇、异丙醇,正丁醇,甲氧基丙醇;酯,例如乙酸乙酯、乳酸乙酯;羧酸,例如甲酸、乙酸;酰胺;胺;醚,例如二乙醚、甲基叔丁基醚、丙二醇单甲醚;醛;酮,例如丙酮、甲基戊基酮、环己酮;芳族化合物,例如甲苯;及其混合物。

[0061] 根据本发明,该溶液的浓度以使得可有效根据本发明进行加工的方式选择,例如1-60重量%有机改性二氧化硅化合物,优选10-40重量%,更优选20-30重量%,在每种情况下基于总溶液。所述溶液通常通过本领域技术人员已知的方法制备,例如将所述电介质或其前体引入溶剂中。

[0062] 在本发明方法步骤(A)的该实施方案中,将包含基于有机改性二氧化硅化合物,尤其是基于倍半硅氧烷和/或硅氧烷的电介质或其前体化合物以足以在步骤(B)之后获得足够厚的介电层的量施加至衬底上。相应介电层的厚度通常为100nm至2 μ m,优选200-800nm。

[0063] 在第二实施方案中,本发明方法的步骤(A)包括单次或反复施加包含至少一种半导体金属氧化物或其前体化合物的溶液或分散体至衬底上,以获得涂覆有相应溶液或分散体的衬底。

[0064] 可用于本发明方法中的半导体金属氧化物通常为本领域技术人员已知为合适的所有金属氧化物,优选选自氧化锌(ZnO)、氧化镧、氧化镓、氧化锡、氧化铝、氧化镉和混合氧化物、以及掺杂的金属氧化物或其混合氧化物,非常特别优选ZnO和掺杂ZnO,例如用Al、Ga、In和/或Sn掺杂。

[0065] 因此,本发明还涉及其中所述至少一种半导体金属氧化物为ZnO的本

[0066] 发明方法。

[0067] 在本发明的一个实施方案中,所述半导体金属氧化物,尤其是ZnO以处于分散体中的金属氧化物形式或作为前体化合物使用。

[0068] 因此,本发明优选涉及其中所述半导体金属氧化物以处于分散体中的金属氧化物形式或作为前体化合物用于步骤(A)或(C)中的本发明方法。

[0069] 可分散形式的ZnO实例为球、棒,其任选具有配体如烷基胺、羟基烷基胺、3-氧代戊二酸单乙酯、硫醇、甲氧基乙醇等。将该ZnO借助本领域技术人员已知的方法分散于合适分散剂中。处于分散体中的分散ZnO的量通常为0.01-30重量%,优选0.1-10重量%,更优选1-5重量%,在每种情况下基于该分散体。

[0070] 在步骤(A)的该第二实施方案中,优选使用处于溶液中的半导体金属氧化物的合适前体化合物。

[0071] 半导体金属氧化物的合适前体化合物例如选自相应金属的单一、二-或多羧酸或单一、二-或多羧酸的衍生物的羧酸盐、醇盐、氢氧化物、氨基脲、氨基甲酸盐、异羟肟酸盐、异氰酸盐、脘、氨基脲、脲衍生物、羟胺、肟、尿烷、氨配合物、胺、膦、铵化合物、叠氮化物及其

混合物。

[0072] 因此,本发明更特别地涉及其中所述半导体金属氧化物的前体化合物选自相应金属的单-、二-或多羧酸或单-、二-或多羧酸的衍生物的羧酸盐、醇盐、氢氧化物、氨基脲、氨基甲酸盐、异羟肟酸盐、异氰酸盐、脞、氨基脞、脞衍生物、羟胺、肟、尿烷、氨配合物、胺、膦、铵化合物、叠氮化物及其混合物的本发明方法。

[0073] 根据本发明,ZnO 的其他合适前体化合物尤其优选为锌盐与络合剂的组合,例如以硝酸锌、氯化锌、硫酸锌、乙酸锌作为锌盐,且以有机胺、醇和 / 或羧酸作为络合剂。尤其优选如下组合:

[0074] - 乙酸锌与处于甲氧基乙醇或乙醇中的 2- 乙醇胺组合;

[0075] - 硝酸锌与乙二胺组合;

[0076] - 硝酸锌与六亚甲基二胺组合;

[0077] - (2- 烷氧基亚氨基) 链烷酸的锌配合物。

[0078] 用于所用半导体金属氧化物的前体化合物溶液中的溶剂通常可为使所用前体化合物溶解至少 0.01 重量%(基于总溶液)的任何溶剂。

[0079] 合适的溶剂例如选自水;醇,例如甲醇、乙醇、异丙醇、正丙醇、正丁醇、异丁醇、叔丁醇、甲氧基乙醇;酮,例如丙酮;醚,例如二乙醚、甲基叔丁基醚、四氢呋喃、二噁烷、二甲氧基乙烷;酯;芳族化合物,例如甲苯、二甲苯;及其混合物。在本发明方法步骤(A)的该实施方案中,优选使用水溶液、醇溶液或醚溶液,特别优选使用水作为溶剂。

[0080] 当在步骤(A)的该实施方案中使用分散体时,作为溶剂提及的物质可用作分散剂。

[0081] 因此,本发明更特别地涉及其中所述包含至少一种半导体金属氧化物或其前体化合物的溶液或分散体的溶剂或分散剂选自醇、水、酯、羧酸、胺、酰胺、醚、醛、酮、芳族化合物及其混合物的本发明方法。

[0082] 优选用于步骤(A)的该实施方案中的溶液以通常为 0.01-20 重量%,优选 0.1-10 重量%,更优选 0.5-5 重量%的浓度(在每种情况下基于总溶液)包含所述至少一种半导体金属氧化物的至少一种前体化合物。

[0083] 在本发明方法步骤(A)的该第二实施方案中,优选使用可在通常为室温至 350°C,优选 100-350°C,更优选 100-250°C,甚至更优选 100-170°C,尤其是 140-160°C,例如 150°C 的温度下转化成所述半导体金属氧化物的前体化合物。

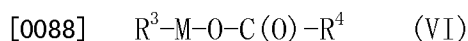
[0084] 优选用作所述半导体金属氧化物的前体化合物的相应金属的羧酸盐例如为相应金属与单-、二-或多羧酸或单-、二-或多羧酸衍生物的化合物。根据本发明,单-、二-或多羧酸的衍生物应理解为意指相应的单-、二-或多酯,酸酐或酰胺。根据本发明,作为中心原子存在于所述羧酸盐配合物中的金属原子通常可具有 3-6 配位数。

[0085] 当根据本发明特别优选将氧化锌作为半导体金属氧化物施加至衬底上时,优选用于步骤(A)的该实施方案中的羧酸盐为锌的相应化合物。在优选实施方案中,根据本发明,使用配位数为 3-6 的羧酸锌配合物,其中锌上的至少一种配体选自单-、二-或多羧酸或单-、二-或多羧酸的衍生物。

[0086] 在步骤(A)的该实施方案中,进一步优选使用在通常低于 170°C 的温度下分解成氧化锌和挥发性产物(例如二氧化碳、丙酮等)的羧酸锌或其衍生物作为前体化合物。这

些前体化合物的最低分解温度例如为 50° C,且在催化活化下例如为 20° C。

[0087] 尤其优选在本发明方法步骤 (A) 的该实施方案中用作前体化合物的羧酸盐对应于通式 (VI) :



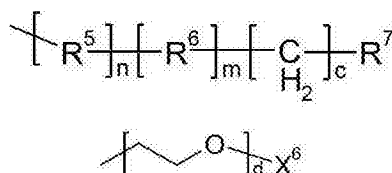
[0089] 其中

[0090] M 为 Zn,

[0091] R^3 为氢、线性或支化 C_1-C_{12} 烷基、线性或支化 C_1-C_{12} 杂烷基、取代或未取代的 C_5-C_{16} 芳基、线性或支化的取代或未取代 C_5-C_{16} 芳烷基、线性或支化的取代或未取代 C_5-C_{16} 烷芳基, NR^6R^7 , 其中 R^6 和 R^7 各自独立地为 $Si-(C_1-C_6 \text{ 烷基})_3$, 或式 $-O-C(O)-R^4$ 基团, 其中 R^4 定义如下文所述; 在每种情况下, 其任选被具有给电子特性的官能团取代, 例如羟基、氨基、烷基氨基、酰胺基、醚基和 / 或氧代,

[0092] R^4 为线性或支化 C_1-C_{12} 烷基, 优选 C_2-C_{12} 烷基; 线性或支化 C_1-C_{12} 杂烷基, 优选 C_2-C_{12} 杂烷基; 取代或未取代的 C_5-C_{16} 芳基; 线性或支化的取代或未取代 C_5-C_{16} 芳烷基; 线性或支化的取代或未取代 C_5-C_{16} 烷芳基, 在每种情况下其任选被具有给电子特性的官能团取代, 例如羟基、氨基、烷基氨基、酰胺基、醚基和 / 或氧代; 或者下式基团:

[0093]



[0094] R^5 选自 O 和 CH_2 ,

[0095] n 、 m 、 c 各自独立地为 0、1、2 或 3, 优选 0、1、2, 更优选 0 或 1,

[0096] R^6 选自 O 、 $C=O$ 、 $-X^4C=CH-$ 、 OCH_2 ,

[0097] R^7 选自 H 、 OH 、 OCH_3 、 OC_2H_5 、 $OSi(X^1)_{(3-a-b)}(X^2)_a(X^3)_b$ 、 CO_2X^5 、 $OCOC_2X^5$, 优选 CO_2X^5 ,

[0098] X^6 选自 C_1-C_4 烷基, 优选选自甲基、乙基和叔丁基, 最优选选自乙基和叔丁基,

[0099] a 、 b 各自独立地为 0、1、2 或 3, 且 a 与 b 之和不大于 3,

[0100] X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 各自独立地选自 H 、 C_1-C_{10} 烷基, 优选 H 和 C_1-C_4 烷基, 更优选 H 、甲基和乙基,

[0101] d 为 1-100 的整数,

[0102] X^6 选自 H 、 C_1-C_{10} 烷基, 优选选自 H 和 C_1-C_4 烷基, 更优选选自甲基和乙基。

[0103] 通式 (VI) 的化合物可以以附聚体形式或者两分子或更多分子通式 (VI) 的多环加合物形式 (其同样为本发明所涵盖) 存在于溶液中, 优选存在于水溶液中。

[0104] 存在于非常特别优选的羧酸盐, 尤其是羧酸锌中的配体选自 3- 氧代戊二酸单烷基酯, 例如 3- 氧代戊二酸单甲酯, 3- 氧代戊二酸单乙酯, 丙二酸单烷基酯, 例如丙二酸单甲酯、丙二酸单乙酯, 及其混合物。

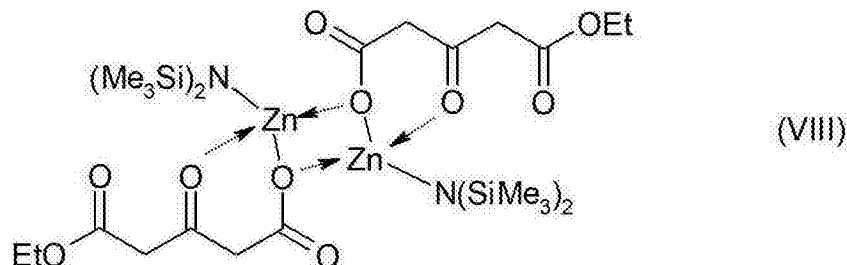
[0105] 在本发明方法步骤 (C) 中用作前体化合物的羧酸锌优选实例为式 (VII) $Zn[(EtOC(O)CH_2C(O)CH_2COO)_2]$ 化合物。

[0106] 在本发明中, 在以经验式和 / 或结构式表示的化合物中, 该化合物中可存在溶剂分子, 例如水等。

[0107] 制备式 (VI) 化合物的方法本身是本领域技术人员所已知的, 例如使化学计量量的 3- 氧代戊二酸单乙酯与二乙基锌在己烷中于 0°C 下反应。

[0108] 在本发明方法步骤 (A) 的该实施方案中用作前体化合物且呈两分子通式 (VI) 的加合物形式的羧酸锌的另一特别优选实例为式 (VIII) 化合物:

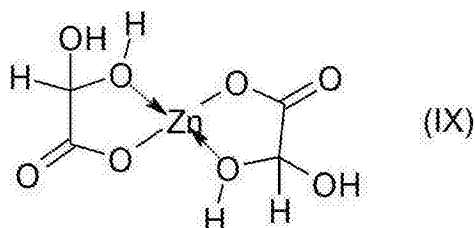
[0109]



[0110] 式 (VIII) 化合物同样可通过本领域技术人员已知的方法制备, 例如通过使等摩尔量的 3- 氧代戊二酸单乙酯与双 [双 (三甲基甲硅烷基) 酰胺] 锌在苯或甲苯中于室温下反应而制备。

[0111] 在本发明方法步骤 (A) 的该实施方案中用作前体化合物的羧酸锌的另一特别优选实例为式 (IX) 化合物:

[0112]

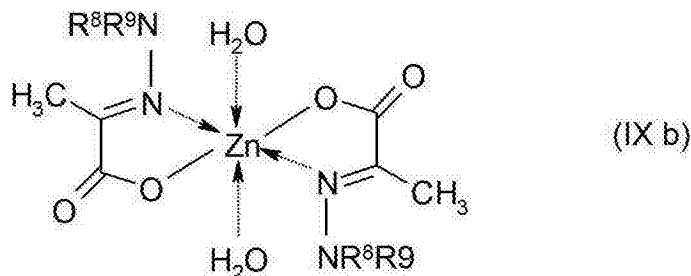


[0113] 式 (IX) 化合物同样可通过本领域技术人员已知的方法制备。

[0114] 羧酸锌的另一优选实例为具有给电子官能团的式 (IXa) $\text{Zn}[(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})]$ 化合物。

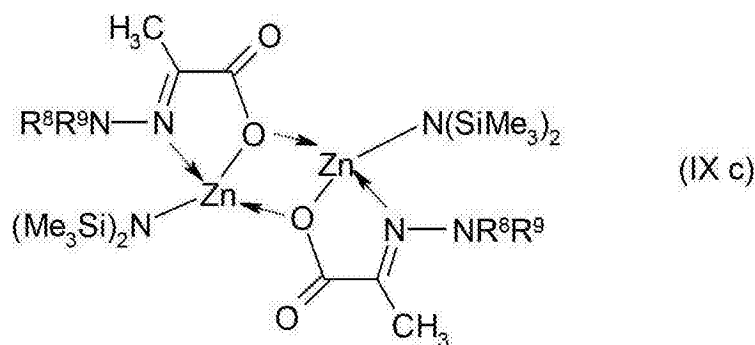
[0115] 在本发明方法步骤 (A) 的该实施方案中用作前体化合物的羧酸锌的另一特别优选实例为式 (IXb) $\text{Zn}[\{\text{R}^8\text{R}^9\text{N}=\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ 化合物, 其在羧基的 α 位同样具有给电子官能团:

[0116]



[0117] 羧酸锌的另一优选实例为式 (IXc) 化合物:

[0118]



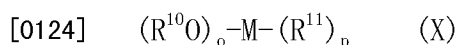
[0119] 其中 $R^8=R^9$ = 甲基, 或者 $R^8=H$ 且 $R^9=C(O)Me$ 。

[0120] 在本发明方法步骤 (A) 的该实施方案中, 进一步优选使用相应金属的醇盐作为所述至少一种金属氧化物的前体化合物。

[0121] 优选使用金属醇盐作为前体化合物, 其中金属原子具有 3-6 的配位数。在使用氧化锌作为半导体金属氧化物的特别优选的情况下, 尤其使用具有 3-6 配位数的锌醇盐, 其中至少一个配体为醇盐。根据本发明存在的这些配位数通过将相同或不同分子彼此加成而在根据本发明使用的配体化合物中获得。

[0122] 在特别优选的实施方案中, 所用前体化合物为在通常低于 $170^\circ C$ 的温度下分解的锌醇盐。这些前体化合物的最低分解温度例如为 $50^\circ C$, 或者在催化活性下例如为 $20^\circ C$ 。

[0123] 在特别优选的实施方案中, 在本发明方法步骤 (A) 中用作前体化合物的金属醇盐对应于下述通式 (X) :



[0125] 其中

[0126] M 为 Zn,

[0127] R^{10} 为线性或支化 C_1-C_{12} 烷基、线性或支化 C_1-C_{12} 杂烷基、取代或未取代的 C_5-C_{16} 芳基、线性或支化的取代或未取代 C_5-C_{16} 芳烷基、线性或支化的取代或未取代 C_5-C_{16} 烷芳基; 优选线性或支化 C_1-C_6 烷基, 尤其为甲基或乙基; 在每种情况下任选被具有给电子特性的官能团如羟基、氨基、烷基氨基、酰胺基、醚基和 / 或氧代取代,

[0128] R^{11} 为氢、线性或支化 C_1-C_{12} 烷基、线性或支化 C_1-C_{12} 杂烷基、取代或未取代的 C_5-C_{16} 芳基、线性或支化的取代或未取代的 C_5-C_{16} 芳烷基、线性或支化的取代或未取代 C_5-C_{16} 烷芳基, $NR^{12}R^{13}$, 其中 R^{12} 和 R^{13} 各自独立地为 $Si-(C_1-C_6\text{烷基})_3$, 或者式 $-O-C(O)-R^{10}$ 基团, 其中 R^{10} 如上所定义; 在每种情况下任选被具有给电子特性的官能团如羟基、氨基、烷基氨基、酰胺基、醚基和 / 或氧代取代; R^{10} 和 R^{11} 更优选彼此独立地为线性或支化 C_1-C_6 烷基, 尤其是甲基或乙基,

[0129] o 为 1 或 2, 且

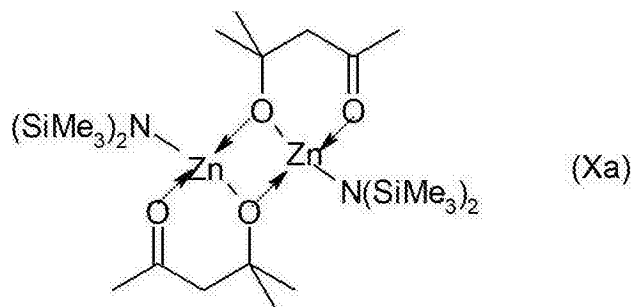
[0130] p 为 0 或 1, 其中选择指数以使得 $o+p=2$, 从而使得存在不带电荷的通式 (X) 化合物,

[0131] 或者杂立方烷, 例如 $(Et-Zn-OEt)_4$ 或 $Zn_7O_8Me_{14}$ (式 (Xb))。

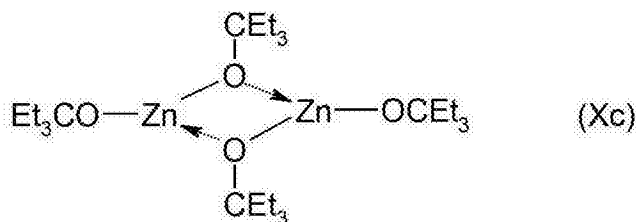
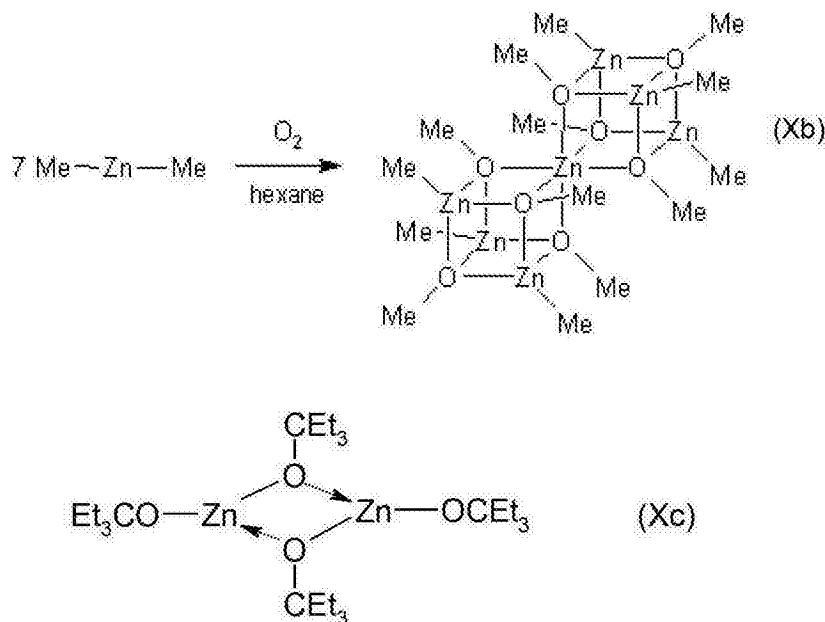
[0132] 特别优选的通式 (X) 化合物为甲氧基甲基锌或乙氧基乙基锌。

[0133] 在本发明方法步骤 (A) 的该实施方案中用作前体化合物的锌醇盐的另一优选实例为通式 (Xa)、(Xb) 和 (Xc) 化合物:

[0134]



[0135]



[0136] 在本发明方法的另一优选实施方案中,所用的至少一种半导体金属氧化物的至少一种前体化合物为相应金属的氢氧化物、氨基脒、氨基甲酸盐、异羟肟酸盐、异氰酸盐、脒、氨基脒、脒衍生物、羟胺、肟、尿烷、氨配合物、胺、酰胺、膦、铵化合物、叠氮化物及其混合物,更优选为相应金属的羟配合物。

[0137] 优选使用羟-金属配合物或者水合配合物作为前体化合物,其中所述金属原子具有 4-6 的配位数。在使用氧化锌作为所述半导体金属氧化物的特别优选情况下,尤其使用具有 4-6 的配位数的锌配合物。

[0138] 在特别优选的实施方案中,所用前体化合物为在通常低于 150° C 的温度下分解为所述半导体金属氧化物和挥发性产物如氨的羟-金属配合物。这些前体化合物的最低分解温度例如为 50° C,或者在催化活化下例如为 20° C。

[0139] 在特别优选的实施方案中,这些化合物对应于通式 (XI) :

[0140] $[(A)_q(B)_r(C)_s(OH)_tZn]_u$ (XI)

[0141] 其中

[0142] A、B、C 各自独立地为 R^{13}_3N , 其中各 R^{13} 独立地为氢、 C_1 - C_6 烷基、 C_5 - C_{12} 芳基、 C_5 - C_{12} 芳烷基、 C_5 - C_{12} 烷芳基; $N_2R^{13}_4$, 其中 R^{13} 如上所定义; NR^{13}_2OH , 其中 R^{13} 如上所定义; $(NR^{13}_2)_2C=O$, 其中 R^{13} 如上所定义; $R^{13}N-CO_2$, 其中 R^{13} 如上所定义; N_3 、 NCO 、乙酰肼、氨基脒、氨基脒; R^{14}_3P , 其中各 R^{14} 独立地为氢、甲基或乙基; R^{14}_3As , 其中 R^{14} 如上所定义; 肟、尿烷、四氢呋喃 (THF)、二甲酰胺、二甲基甲酰胺 (DMF)、丙酮、水、 C_1 - C_{12} 醇; 具有 2-12 个碳原子的醚, 如

1, 2-二甲氧基乙烷 (DME); 具有 4-12 个碳原子的环醚, 如二噁烷; 尤其是 NH_3 和 / 或 OH ,

[0143] q 、 r 、 s 、 t 各自独立地为 0-10, 优选 0-6, 更优选 0-4, 优选 $t=2$,

[0144] u 为 1-10, 优选 $u=1$,

[0145] 其中 q 、 r 、 s 、 t 、 u 以使得存在不带电荷的通式 (XI) 化合物的方式选择。

[0146] 在本发明方法步骤 (A) 的该实施方案中, 特别优选使用无机配合物 $[(\text{OH})_x(\text{NH}_3)_y\text{Zn}]_z$ 作为所述至少一种前体化合物, 其中 x 、 y 和 z 各自独立地为 0.01-10, 最优选使用 $[(\text{OH})_x(\text{NH}_3)_y\text{Zn}]_z$, 其中 $x=2$, $y=2$ 或 4 且 $z=1$, 其中 x 、 y 和 z 以使得所述配合物不带电荷的方式选择。

[0147] 因此, 本发明优选涉及其中所用的所述半导体金属氧化物的所述至少一种前体化合物为无机配合物 $[(\text{OH})_x(\text{NH}_3)_y\text{Zn}]_z$, 其中 x 、 y 和 z 各自独立地为 0.01-10, 其中 x 、 y 和 z 以使得所述配合物不带电荷的方式选择的本发明方法。

[0148] 该优选前体化合物通常可通过本领域技术人员已知的所有方法制备, 例如通过使硝酸锌与氢氧化钠溶液反应且随后用氨处理而制备, 例如如 S. Meiers 等, J. Am. Soc., 130 (51), 2008, 17603-17609 所述。

[0149] 在特别优选的实施方案中, 该配合物通过使氧化锌或氢氧化锌与氨反应而制备。

[0150] 因此, 本发明尤其还涉及如下本发明方法, 其中在步骤 (A) 的该优选实施方案中, 用于所述至少一种半导体金属氧化物的所述至少一种前体化合物为 $[(\text{OH})_x(\text{NH}_3)_y\text{Zn}]_z$, 其中 x 、 y 和 z 各自独立地为 0.01-10, 从而使得所述配合物不带电荷, 其通过使氧化锌或氢氧化锌与氨反应而获得。在特别优选的实施方案中, $x=2$ 且 $y=2$ 或者 $y=4$ 且 $z=1$, 因此, 根据本发明特别优选使用 $[(\text{OH})_2(\text{NH}_3)_2\text{Zn}]$ 或 $[(\text{OH})_2(\text{NH}_3)_4\text{Zn}]$ 。

[0151] 在步骤 (A) 的该实施方案中优选用作前体化合物的所述不带电荷 $[(\text{OH})_x(\text{NH}_3)_y\text{Zn}]_z$ (其中 x 、 y 和 z 各自独立地为 0.01-10) 的特征在于, 其不含来源于制备所用反应物的任何杂质, 例如外来离子如 Na^+ 、 K^+ 、 NO_3 等。例如, 这些化合物的纯度 >99%, 优选 >99.5%, 更优选 >99.9%。根据本发明, 可由该特别纯的起始化合物获得同样具有特别高纯度的半导体氧化锌层。该高纯度例如对所述层的半导体性能具有正面作用。

[0152] 该优选前体化合物优选通过在第一步中首先将固体氧化锌或氢氧化锌或其混合物装入合适的反应器中而获得。然后, 优选处于合适溶剂中的氨 (NH_3) 溶液处理该固体氧化锌和 / 或氢氧化锌。

[0153] 所述溶剂优选为含水溶剂, 例如醇-水溶液或水, 更优选为水。氨以 1-18mol/l, 优选 2-15mol/l, 更优选 3-12mol/l 的浓度 (在每种情况下基于总溶液) 存在于该优选水溶液中。将足量的氨溶液添加至所述固体氧化锌中以获得其中氧化锌通常以 0.01-2mol/l, 优选 0.1-1mol/l, 更优选 0.1-0.5mol/l 的浓度存在的反应混合物。任选也可直接在液氨中进行。

[0154] 然后将如此获得的反应混合物在通常为 10-120°C, 优选 10-60°C, 更优选 20-30°C 的温度下搅拌。通常搅拌该悬浮液直至获得完全转化, 例如搅拌 2-72 小时, 优选 2-24 小时。在反应完全后, 所需产物以溶于溶剂, 优选水中的形式存在。为了除去存在的悬浮物质, 任选可将所得溶液提纯, 例如通过过滤。如此, 以特别高的纯度优选在水溶液中获得所需产物。

[0155] 制备包含半导体金属氧化物或其前体化合物的相应溶液或分散体的方法本身是

本领域技术人员所已知的。

[0156] 在本发明方法步骤 (A) 的该实施方案中,使用包含浓度为 0.01-20 重量%,优选 0.1-10 重量%,更优选 0.5-5 重量%(在每种情况下基于总溶液)的所述至少一种半导体金属氧化物的至少一种前体化合物。在步骤 (A) 中,将足量溶液或分散体施加至衬底上,从而在热处理之后获得足够厚的半导体层。

[0157] 相应半导体金属氧化物层通常具有 5-250nm,优选 5-50nm 的厚度。

[0158] 在本发明方法步骤 (A) 的该实施方案中所用的溶液或分散体可额外包含用于掺杂所述半导体金属氧化物的其他金属阳离子。在特别优选的实施方案中,这些金属阳离子选自 Al^{3+} 、 In^{3+} 、 Sn^{4+} 、 Ga^{3+} 及其混合物。这些金属阳离子可分开引入所述溶液中,或者可已存在于本发明前体化合物中。

[0159] 为了制备步骤 (A) 的该实施方案中的溶液,可将所述掺杂剂金属阳离子以金属氧化物、金属氢氧化物、金属醇盐形式,或者以可溶性配合物形式添加。所述掺杂剂可以以基于 Zn 为 0.02-10mol% 的量,优选基于 Zn 为 0.1-5mol% 的量加入本发明方法步骤 (A) 中的溶液中。

[0160] 因此,本发明还涉及其中所述半导体金属氧化物已用选自 Al^{3+} 、 In^{3+} 、 Sn^{4+} 、 Ga^{3+} 的金属阳离子掺杂的本发明方法。

[0161] 所述溶液或分散体可通过本领域技术人员所已知的且适于将溶液或分散体施加至衬底上的所有液体加工方法在本发明方法步骤 (A) 中施加,例如旋涂、喷涂、浸涂、液滴流延或印刷如喷墨印刷、胶版印刷或凹版印刷。

[0162] 因此,在优选实施方案中,本发明涉及其中所述溶液或分散体在步骤 (A) 中通过旋涂、喷涂、浸涂、液滴流延和 / 或印刷施加的本发明方法。

[0163] 更优选所述溶液或分散体在步骤 (A) 中通过旋涂或喷墨印刷施加。这些方法本身是本领域技术人员所已知的。

[0164] 因此,本发明更特别地涉及其中所述溶液或分散体在步骤 (A) 通过旋涂施加的本发明方法。

[0165] 通常可借助本发明方法涂覆本领域技术人员已知的所有衬底,例如 Si 晶片、玻璃、陶瓷、金属、金属氧化物、半金属氧化物、聚合物如聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯 (PEN)、聚酰亚胺、聚碳酸酯、聚丙烯酸酯、聚苯乙烯、聚砒等。

[0166] 在本发明方法的优选实施方案中,所述衬底选自柔性聚合物,例如选自聚酯如聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯 (PEN),聚酰亚胺及其混合物。

[0167] 因此,本发明还涉及其中所述衬底为柔性衬底的本发明方法。更特别地,本发明涉及其中所述柔性衬底选自聚酯如聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯 (PEN),聚酰亚胺及其混合物的本发明方法。

[0168] 在本发明方法的步骤 (A) 中,所述衬底可用所述溶液或分散体原样涂覆,即将所述溶液或分散体在步骤 (A) 直接施加至衬底上。

[0169] 取决于所需几何结构,步骤 (A) 中所用衬底也可已具有其他任选结构化的层,例如源极、漏极和栅极。这些可通过本领域技术人员已知的方法施加,例如通过热气相沉积、溅射法或印刷施加,例如如 W02005/093848 所述。

[0170] 本发明方法的步骤 (A) 通常在室温下进行。

[0171] 根据该第一实施方案,步骤(A)提供了已涂覆有包含基于有机改性二氧化硅化合物,尤其是基于倍半硅氧烷和/或硅氧烷的电介质或其前体化合物的溶液的衬底,或者根据该第二实施方案,提供了已涂覆有包含至少一种半导体金属氧化物或其前体化合物的溶液或分散体的衬底。

[0172] 步骤(B):

[0173] 本发明方法的步骤(B)包括在室温至 350° C 的温度下对获自步骤(A)的涂覆衬底进行热处理以获得涂覆有电介质或半导体金属氧化物的衬底。

[0174] 步骤(B)通常可用本领域技术人员已知用于加热衬底的所有装置进行,例如热板、烘箱、干燥箱、热空气枪、带式煅烧炉或气候调节箱。

[0175] 在第一实施方案中,在步骤(B)中将存在于衬底上的包含基于有机改性二氧化硅化合物,尤其是基于倍半硅氧烷和/或硅氧烷的电介质或其前体化合物的溶液转化成固体介电层。在步骤(B)的第二实施方案中,将包含至少一种半导体金属氧化物或其前体化合物的溶液或分散体转化成半导体金属氧化物层。

[0176] 根据本发明,在步骤(B)的第一实施方案中,可仅通过蒸发除去溶剂从而获得基于有机改性二氧化硅化合物,尤其是基于倍半硅氧烷和/或硅氧烷的固体电介质。根据本发明,由于步骤(B)中的热处理而存在的倍半硅氧烷单元也可与可存在的上述其他单元彼此(共)聚合和/或交联。在步骤(B)中也可发生这两种操作的组合。

[0177] 本发明方法步骤(B)的第一实施方案在室温至 350° C,优选 100–350° C,更优选 100–250° C,甚至更优选 100–170° C,尤其是 140–160° C,例如 150° C 的温度下进行。

[0178] 由于这些低温,尤其可使用在介电层制备过程中不发生变形且不热降解的柔性聚合物衬底。

[0179] 本发明方法步骤(B)的第一实施方案可在惰性或氧化气氛下或者在减压下,例如在氮气、氩气等下,或者在空气下,优选在空气下进行。

[0180] 在加热后,可对涂覆衬底进行本领域技术人员已知的其他处理工艺,例如等离子体处理。

[0181] 因此,本发明优选涉及其中在步骤(B)之后和/或在步骤(D)之后,优选在步骤(B)之后,特别优选如果在步骤(A)中已施加包含至少一种基于有机改性二氧化硅化合物的电介质或其前体的溶液,进行等离子体处理的本发明方法。

[0182] 根据本发明为优选的等离子体处理,优选氧等离子体处理本身是本领域技术人员所已知的。

[0183] 根据本发明方法的第一实施方案,在步骤(B)获得涂覆有基于有机改性二氧化硅化合物,尤其是基于倍半硅氧烷和/或硅氧烷的电介质的衬底,其还可任选具有其他层,例如源极、漏极和/或栅极。

[0184] 在本发明方法步骤(B)的第二实施方案中,将存在于衬底上的包含半导体金属氧化物或其前体化合物的溶液或分散体转化成固体半导体金属氧化物层。

[0185] 根据本发明,在步骤(B)的该实施方案中,可仅通过蒸发除去溶剂或分散剂,从而获得处于所述电介质上的固体半导体金属氧化物层。根据本发明,步骤(B)的热处理也可除去配体或者将存在的前体化合物转化成半导体金属氧化物。

[0186] 在该实施方案中,本发明方法的步骤(B)在室温至 350° C,优选 100–350° C,更

优选 100–250° C, 甚至更优选 100–170° C, 尤其是 140–160° C, 例如 150° C 的温度下进行。

[0187] 在该实施方案中, 本发明方法的步骤 (B) 同样可在惰性或氧化气氛下或者在减压下, 例如在氮气、氩气等下, 或者在空气下, 优选在空气下进行。

[0188] 根据该第二实施方案, 步骤 (B) 提供了已具有固体半导体金属氧化物层和任选其他层, 例如源极、漏极和 / 或栅极的衬底。

[0189] 在本发明方法的步骤 (B) 之后, 可在这两个实施方案中实施本领域技术人员已知的其他处理工艺从而获得电子组件, 所述工艺例如为热气相沉积铝以产生电触点, 尤其是源极和 / 或漏极触点 (如果在步骤 (A) 之前没有进行该工艺)。这些其他处理工艺也可在随后的工艺步骤之中或之后进行。

[0190] 步骤 (C) :

[0191] 在第一实施方案中, 本发明方法的步骤 (C) 包括如果在步骤 (A) 中施加包含至少一种基于有机改性二氧化硅化合物的电介质或其前体化合物的溶液, 则单次或反复施加包含至少一种半导体金属氧化物或其前体化合物的溶液或分散体至获自步骤 (B) 的衬底上,

[0192] 或者

[0193] 在第二实施方案中, 如果在步骤 (A) 中施加包含至少一种半导体金属氧化物或其前体化合物的溶液或分散体, 则单次或反复施加包含至少一种基于有机改性二氧化硅化合物的电介质或其前体混合物的溶液至获自步骤 (B) 的衬底上, 从而获得涂覆有相应溶液或分散体的衬底。

[0194] 根据待制备电子组件中所需的几何结构, 在本发明方法的步骤 (A) 中施加介电层 (第一实施方案) 或者半导体金属氧化物层 (第二实施方案)。

[0195] 在本发明方法的步骤 (C) 中, 现在施加在每种情况下的另一层, 即, 在第一实施方案中, 在步骤 (C) 中施加包含至少一种半导体金属氧化物或其前体化合物的溶液或分散体, 或者在第二实施方案中, 在步骤 (C) 中施加至少一种基于有机改性二氧化硅化合物的电介质或其前体化合物的溶液。

[0196] 关于相应的至少一种基于有机改性二氧化硅化合物的电介质或其前体化合物以及半导体金属氧化物或其前体化合物, 参见步骤 (A) 的描述。

[0197] 本发明方法步骤 (C) 中的涂覆通常可通过本领域技术人员已知且适于将溶液施加至衬底上的所有液体加工方法进行, 例如旋涂、喷涂、浸涂、液滴流延或印刷, 例如喷墨印刷、胶版印刷或凹版印刷。

[0198] 因此, 在优选实施方案中, 本发明涉及其中步骤 (C) 的涂覆通过旋涂、喷涂、浸涂、液滴流延和 / 或印刷进行的本发明方法。

[0199] 更特别地, 本发明涉及其中步骤 (A) / (C) 中的涂覆通过旋涂、喷涂、浸涂、液滴流延和 / 或印刷进行的本发明方法。

[0200] 特别优选在步骤 (C) 中通过旋涂或喷墨印刷而施加。这些方法本身是本领域技术人员所已知的。

[0201] 本发明方法的步骤 (C) 通常在室温下进行。

[0202] 在第一实施方案中, 本发明方法的步骤 (C) 提供了已涂覆有至少一种半导体金属氧化物或其前体化合物的溶液或分散体且具有介电层的衬底。第二实施方案提供了已涂覆

有包含基于有机改性二氧化硅化合物的电介质或其前体化合物的溶液且具有半导体金属氧化物层的衬底。在这两个实施方案中,可存在其他层。

[0203] 步骤 (D) :

[0204] 本发明方法的步骤 (D) 包括在室温至 350° C 的温度下对获自步骤 (C) 的涂覆衬底进行热处理以获得涂覆有所述电介质或所述半导体金属氧化物的衬底。

[0205] 步骤 (D) 通常可用本领域技术人员已知用于加热衬底的所有装置进行,例如热板、烘箱、干燥箱、热空气枪、带式煅烧炉或气候调节箱。

[0206] 本发明方法的步骤 (D) 通常在室温至 350° C, 优选 100-350° C, 更优选 100-250° C, 甚至更优选 100-170° C, 尤其为 140-160° C, 例如 150° C 的温度下进行。

[0207] 在特别优选的实施方案中,本发明涉及其中步骤 (B) 和 / 或 (D) 在 100-170° C, 尤其为 140-160° C, 例如 150° C 的温度下进行的本发明方法。

[0208] 步骤 (D) 通常类似于步骤 (B) 进行。

[0209] 可根据本发明制备的电子组件例如为 FET(场效应晶体管) 或者包含 FET 的组件如 RFID 标签、显示器或 CMOS 架构。

[0210] 本发明方法的特征在于,根据本发明,可在室温至 350° C, 优选 100-170° C 的温度下制备介电层和半导体金属氧化物层,从而使得可涂覆聚合物衬底而不导致其热变形或热降解。因此,提供了一种制备基于柔性衬底的电子组件的途径。本发明的另一优点在于,其加工方案具有特别简单、廉价且应用广泛的特点。更特别地,这包括选择电介质和半导体材料的溶液加工性,其例如能使用印刷技术,以及使用合成极其简单且廉价且光学透明的大多无毒且对氧化不敏感的金属氧化物,尤其是 ZnO 代替有机材料作为半导体材料,尤其是作为 n 型半导体材料。此外,本发明的特征在于与电子组件,尤其是 FET 操作性有关的电介质和半导体材料的特别合适的选择和组合。

[0211] 因此,本发明还涉及一种可通过本发明方法制备的电子组件。

[0212] 此外,本发明还涉及一种电子组件,其包含至少一个选自聚酯如聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯 (PEN), 聚酰亚胺、聚碳酸酯、聚砒及其混合物的衬底,至少一种基于有机改性二氧化硅化合物的电介质和至少一种半导体金属氧化物。

[0213] 在本发明的优选实施方案中,本发明的电子组件为 FET。

[0214] 因此,本发明优选涉及本发明的电子组件,其为 FET。

[0215] 就单一的一般实施方案和优选实施方案的本发明电子组件而言,也同样适用与本申请方法有关的描述。特别地,上述内容适用于所述至少一种衬底、所述至少一种基于有机改性二氧化硅化合物的电介质和所述至少一种半导体金属氧化物。

[0216] 该本发明电子组件通常可根据本领域技术人员已知的所有方法制备。优选本发明电子组件根据上述本发明方法制备。

[0217] 在本发明的电子组件中,可获得所有可能的几何结构,尤其是如下那些 :

[0218] 1 : 衬底、电介质、半导体 ; 优选衬底、栅极、电介质、半导体、源极和漏极,本领域技术人员称之为底栅顶接触结构 ;

[0219] 2 : 衬底、电介质、半导体 ; 优选衬底、栅极、电介质、源极和漏极、半导体,本领域技术人员称之为底栅底接触结构 ;

[0220] 3 : 衬底、半导体、电介质 ; 优选衬底、源极和漏极、半导体、电介质、栅极,本领域技

术人员称之为顶栅底接触结构；

[0221] 4:衬底、半导体、电介质；优选衬底、半导体、源极和漏极、电介质、栅极，本领域技术人员称之为顶栅顶接触结构。

[0222] 本发明电子组件的电介质所基于的有机改性二氧化硅化合物优选为倍半硅氧烷和/或硅氧烷，其以溶液施加，即由溶液加工。就倍半硅氧烷和硅氧烷而言，适用上述内容。

[0223] 在本发明电子组件中，通常可使用本领域技术人员已知为合适的所有金属氧化物作为至少一种半导体金属氧化物，优选选自氧化锌 (ZnO)、氧化镧、氧化镓、氧化锡、氧化铝、氧化镉和混合氧化物、以及掺杂的金属氧化物或其混合氧化物，非常特别优选 ZnO 和掺杂 ZnO，例如用 Al、Ga、In 和/或 Sn 掺杂。就其他实施方案而言，适用上述内容。

[0224] 因此，本发明还优选涉及其中所述至少一种半导体金属氧化物为 ZnO 的本发明电子组件。

[0225] 在本发明电子组件的优选实施方案中，所述半导体金属氧化物为由无机配合物 $[(OH)_x(NH_3)_yZn]_z$ 制备的 ZnO，其中 x、y 和 z 彼此独立地为 0.01-10，其中 x、y 和 z 以使得所述配合物不带电荷的方式选择。

[0226] 因此，本发明尤其涉及所述半导体金属氧化物为由无机配合物 $[(OH)_x(NH_3)_yZn]_z$ 制备的 ZnO，其中 x、y 和 z 彼此独立地为 0.01-10，其中 x、y 和 z 以使得所述配合物不带电荷的方式选择的本发明电子组件。

[0227] 此外，本发明还涉及一种电子组件，其包含至少一个衬底，至少一种基于由溶液加工的有机改性二氧化硅化合物的电介质，和至少一种由溶液加工的半导体金属氧化物。

[0228] 在本发明电子组件的该实施方案中，作为由溶液加工的优选电介质，使用上述电介质，尤其优选上述有机改性二氧化硅化合物，以及上述电介质的前体。此外，作为由溶液加工的半导体金属氧化物，使用上述半导体金属氧化物，优选 ZnO，以及上述半导体金属氧化物前体。

[0229] 在该实施方案中，所述衬底通常选自 Si 晶片、玻璃、陶瓷、金属、金属氧化物、半金属氧化物，聚合物如聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯 (PEN)，聚酰亚胺、聚碳酸酯、聚丙烯酸酯、聚苯乙烯、聚砜及其混合物。

[0230] 在特别优选的实施方案中，根据本发明，本发明涉及一种电子组件，优选为 FET，其中其包含聚萘二甲酸乙二醇酯衬底或聚对苯二甲酸乙二醇酯衬底，优选聚萘二甲酸乙二醇酯膜衬底或聚对苯二甲酸乙二醇酯膜衬底，其具有栅极触点，优选铝栅极触点；由 $[(OH)_x(NH_3)_yZn]_z$ 溶液加工的 ZnO 半导体材料，其中 x、y 和 z 各自独立地为 0.01-10，其中 x、y 和 z 以使得所述配合物不带电荷的方式选择，优选由 $[(OH)_2(NH_3)_4Zn]$ 溶液加工；由包含甲基-和苯基倍半硅氧烷单元的玻璃树脂的乳酸乙酯溶液加工的倍半硅氧烷电介质；以及源极-漏极触点，其优选由铝制成。

[0231] 本发明进一步涉及有机改性二氧化硅化合物在制备电子组件中的用途，所述电子组件包含至少一个选自聚酯如聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯 (PEN)，聚酰亚胺、聚碳酸酯、聚砜及其混合物的柔性衬底，至少一种基于这些有机改性二氧化硅化合物的电介质和至少一种半导体金属氧化物。

[0232] 本发明进一步涉及有机改性二氧化硅化合物在制备电子组件中的用途，所述电子组件包含至少一个衬底、基于这些有机改性二氧化硅化合物且由溶液加工的电介质和至少

一种由溶液加工的半导体金属氧化物。

[0233] 本发明优选涉及本发明的用途,其中所述半导体金属氧化物为由无机配合物 $[(OH)_x(NH_3)_yZn]_z$ 制备的 ZnO,其中 x、y 和 z 各自独立地为 0.01-10,其中 x、y 和 z 以使得所述配合物不带电荷的方式选择。

[0234] 本发明进一步优选涉及本发明的用途,其中所述电子组件为 FET。

[0235] 就有机改性二氧化硅化合物,电子组件的制备,尤其是本发明方法以及电子组件自身而言,适用上述内容。

[0236] 附图

[0237] 图 1 显示了本发明晶体管的典型输出曲线。在该图中:

[0238] VD 源极与漏极之间的电压

[0239] ID 源极与漏极之间的电流

[0240] 图 2 显示了本发明晶体管的典型传输曲线。在该图中:

[0241] VG 源极与栅极之间的电压

[0242] ID 源极与漏极之间的电流

实施例

[0243] 实施例 1 : $Zn(OH)_2(NH_3)_4$ 的制备

[0244] 首先在 500ml 四颈烧瓶中装入 6.10g ZnO(药品级,Umicore)。添加 500ml 6.6mol/L NH_3/H_2O 溶液。将该悬浮液在室温下以 300rpm 搅拌过夜。这得到具有低水平悬浮物质的澄清溶液,借助玻璃料除去所述悬浮物质从而获得所述配合物的澄清溶液。该溶液的元素分析给出 Zn 含量为 1.0g/100g 溶液。实施例 2 :在聚萘二甲酸乙二醇酯 (PEN) 膜衬底上制备具有由溶液加工的 ZnO 半导体材料和由溶液加工的倍半硅氧烷电介质的 ZnO 的 FET

[0245] 将 25 重量 % 由甲基 - 和苯基倍半硅氧烷单元构成的 GR 150 玻璃树脂 (Techneglass, Inc.) 的乳酸乙酯溶液旋涂 (60 秒,3000rpm) 至具有 75nm 铝栅极 (通过热气相沉积施加) 的清洁 PEN 膜衬底 (Teonex, DuPont Teijin Films) 上,然后在 80° C 下加热 1 分钟,在 150° C 下加热 1 小时。在氧等离子体处理 (30 秒) 之后,旋涂源自实施例 1 的 $Zn(OH)_2(NH_3)_4$ 溶液 (30 秒,3000rpm) 并在 150° C 下加热 1 小时。源极 / 漏极触点 (沟道宽度 / 长度比 :20) 通过热气相沉积铝获得。

[0246] 测得如下平均参数:

[0247] 迁移率 μ : $2 \times 10^{-2} \text{cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$

[0248] 开 / 关比 : 10^3

[0249] 阈值电压 V_T : 5V

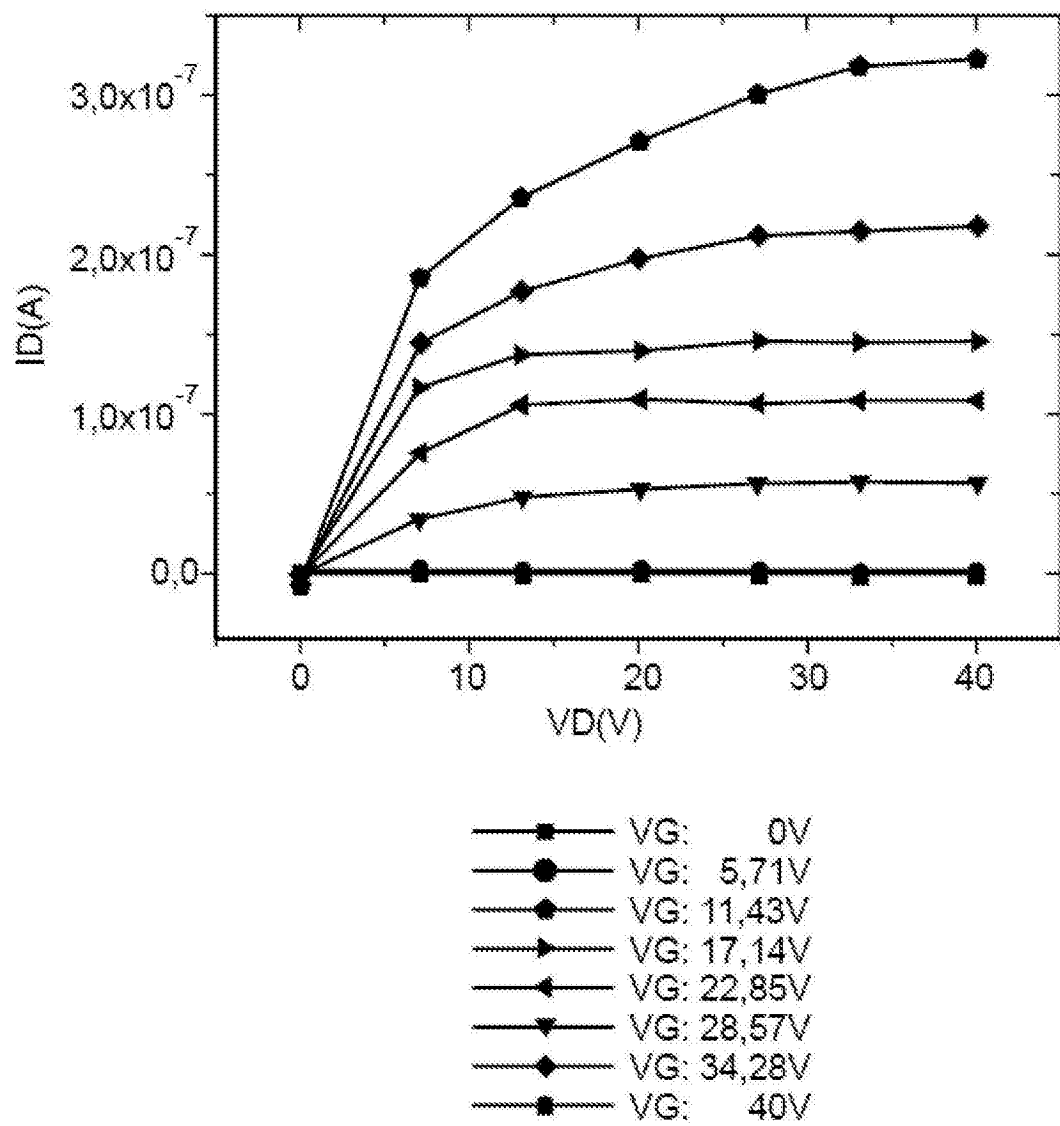


图 1

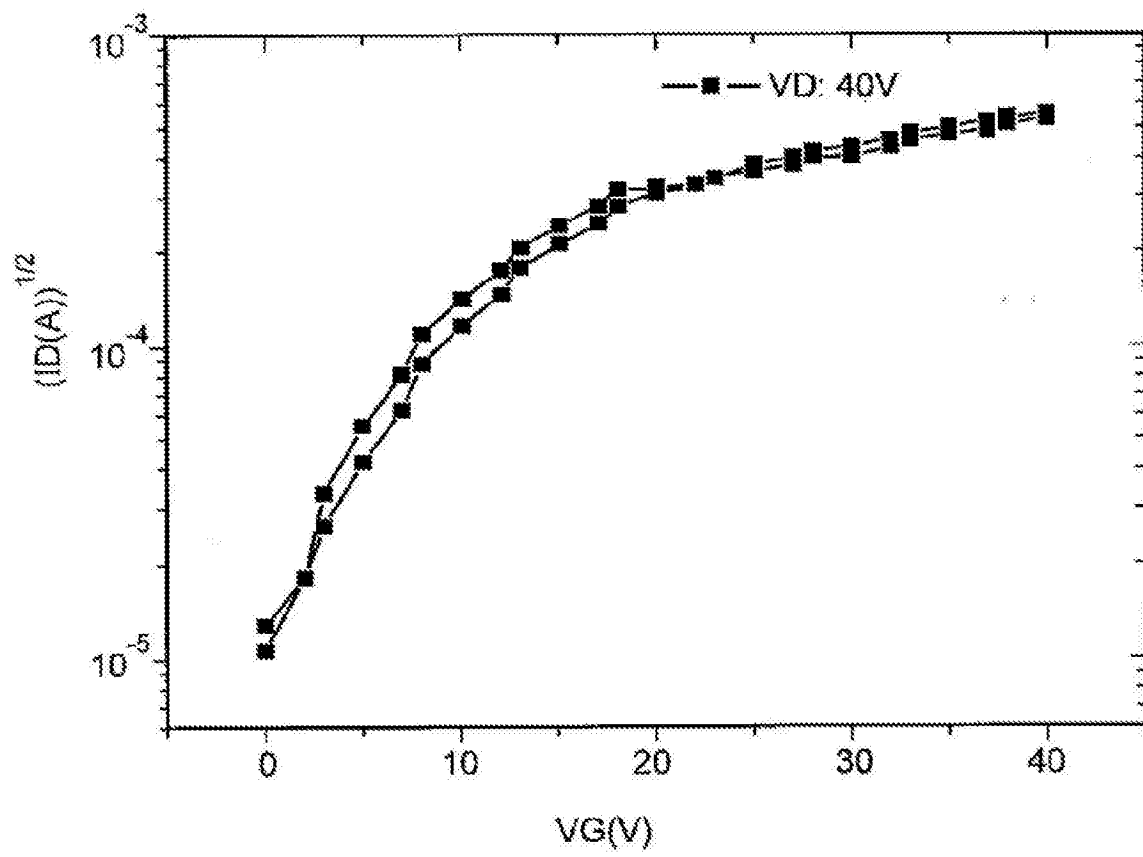


图 2