

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 9614 9078

※ 申請日期： 96. 12. 20

※IPC 分類：H01L 21/24(2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

離位摻雜之半導體傳送層

EX-SITU DOPED SEMICONDUCTOR TRANSPORT LAYER

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商柯達公司

EASTMAN KODAK COMPANY

代表人：(中文/英文)

馬克 G 波克伽帝

BOCCHETTI, MARK G.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國紐約州羅徹斯特市史谷特街343號

343 STATE STREET ROCHESTER, N.Y. 14650, U. S. A.

國 籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

三、發明人：(共 1 人)

姓 名：(中文/英文)

凱司 B 卡漢

KAHEN, KEITH B.

國 籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家(地區)申請專利：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2007年02月22日；11/677,794

2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

本發明提供一種製造供電子設備使用之離位摻雜之半導體傳送層之方法，該方法包括：在一膠體溶液中生長一第一組具有表面有機配位子的半導體奈米粒子；在一膠體溶液中生長一第二組具有表面有機配位子的摻雜劑材料奈米粒子；在一表面上沈積該第一組半導體奈米粒子與該第二組摻雜劑材料奈米粒子之混合物，其中半導體奈米粒子多於摻雜劑材料奈米粒子；對奈米粒子之該沈積混合物執行一第一退火，使得該等有機配位子自該第一組及該第二組奈米粒子之表面蒸離；對該沈積之混合物執行一第二退火，使得該等半導體奈米粒子熔合以形成一連續半導體層，且摻雜劑材料原子自該等摻雜劑材料奈米粒子中擴散出來並進入該連續半導體層中。

六、英文發明摘要：

A method of making an ex-situ doped semiconductor transport layer for use in an electronic device includes: growing a first set of semiconductor nanoparticles having surface organic ligands in a colloidal solution; growing a second set of dopant material nanoparticles having surface organic ligands in a colloidal solution; depositing a mixture of the first set of semiconductor nanoparticles and the second set of dopant material nanoparticles on a surface, wherein there are more semiconductor nanoparticles than dopant material nanoparticles; performing a first anneal of the deposited mixture of nanoparticles so that the organic ligands boil off the surfaces of the first and second set of nanoparticles; performing a second anneal of the deposited mixture so that the semiconductor nanoparticles fuse to form a continuous semiconductor layer and the dopant material atoms diffuse out from the dopant material nanoparticles and into the continuous semiconductor layer.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(3)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

300	離位摻雜之半導體傳送層
310	半導體奈米粒子
320	摻雜劑材料奈米粒子
330	半導體傳送層
340	摻雜劑材料原子

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於包括包含無機奈米粒子之電荷傳送層的無機半導體設備。

【先前技術】

含有 n 型或 p 型半導體之電荷傳送層可用於製造多種設備，諸如，場效電晶體、雙極電晶體、p-n 二極體、發光二極體(LED)、雷射器、感測器、太陽能電池等等。現今使用的多數半導體設備(無機與有機)係部分或全部使用昂貴之真空沈積製程而形成。正在努力尋找低成本製造製程，但迄今為止，設備效能仍不足以滿足市場需要。因此，需要一種形成供半導體設備中使用之高品質無機電荷傳送層的低成本技術。

一般而言，n 型材料與 p 型材料皆可稱為電荷傳送材料，且含有此等材料之設備的層可稱為電荷傳送層。n 型材料通常具有過多之導帶電子，且因而亦稱為電子傳送材料。此外，n 型半導體為電傳導主要歸因於電子移動之半導體。p 型材料通常具有過多"電洞"，且因而亦稱為電洞傳送材料。此外，p 型半導體為電傳導主要歸因於正電洞之移動的半導體。電荷傳送層之摻雜度通常經設定使得其在該等層與金屬接觸(以輔助形成歐姆接觸)時為最高。對於該等層與陽極或陰極接觸之情況，通常亦將電荷傳送層稱為接觸層。

自 19 世紀後期以來半導體二極體設備一直被使用。多數

現代二極體技術係基於半導體 p-n 接合，或 p 型半導體與 n 型半導體之間的接觸。然而，許多類型之電子設備將得益於較低成本的電荷傳送層。因此，可使用本發明之電荷傳送層形成多種類型的接合。舉例而言，除 p/n 接合外，接合可為 p/p 接合、n/n 接合、p/i 接合(其中，i 指代純質半導體)、n/i 接合或其類似接合。接合亦可為半導體/半導體接合、半導體/金屬接合(例如肖特基接合)或半導體/絕緣體接合。接合亦可為兩種不同半導體材料之接合(混雜接合)、摻雜之半導體與摻雜或未摻雜之半導體之間的接合或具有不同摻雜劑濃度之區域之間的接合。接合亦可為有缺陷區域與完好單晶體之間的接合、非晶區域與晶體之間的接合、晶體與另一晶體之間的接合、非晶區域與另一非晶區域之間的接合、有缺陷區域與另一有缺陷區域之間的接合、非晶區域與有缺陷區域之間的接合或其類似接合。

在光伏打設備領域中，當前設備採用併有 p-n 接合之半導體材料(例如，結晶矽、砷化鎵或其類似物)之薄層以將太陽能轉換成直流電。雖然此等設備可用於特定應用，但其效率在一定程度上受到限制，產生通常稍好於 10% 至 20% 的轉換效率(例如，太陽能轉換為電能)。儘管已藉由對設備結構之高成本改良而改良了此等設備之效率，但此等設備之相對較低的效率以及其相對較高之成本結合起來已共同抑制太陽能發電(solar electricity)在消費市場的廣泛採用。實情為，此等系統主要用於習知發電不可用之境，或用於與將習知發電帶至一需要其之區域相關聯之成

本較接近地匹配光伏打系統之成本之情境。

儘管當前光伏打技術存在問題，但仍存在擴大太陽能發電之使用的期望及需要。詳言之，通常需要一具有以下特性中之一或多者的改良光伏打電池：增加的能量轉換效率、減少的製造成本、較大的靈活性及/或適當耐久性及/或長壽命。實際上，如美國專利第 7,087,832 號中所揭示，Scher 等人揭示在供光伏打設備使用的聚合物黏合劑中使用可塗佈奈米粒子。然而，未報告此等設備之效能，且預期此混合光敏性層之傳導性歸因於聚合黏合劑之高電阻率而較低。具有此等混合吸收劑層之設備之效能的實例為在 AM 1.5 激勵下約 1.5% 之效率(J. Liu 等人，JACS 126, 6550 (2004 年))。最近，由 CdSe 及 CdTe 量子棒奈米粒子形成全部經無機溶液處理之太陽能電池，但同樣(again)，即使在 400°C 下燒結膜持續 15 分鐘後效率仍非常低(3%)(I. Gur 等人，Science 310,462 (2005 年))。大部分低效率必定係歸因於膜沒有摻雜而為絕緣體(即使在燒結後)。對於 CdTe 與 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_{2-y}\text{S}$ (CIGSS) 太陽能電池，窗層通常為 n-CdS(N. G. Dhere 等人，J. Vac. Sci. Technol. A23, 1208 (2005 年))。CdS 之摻雜與未摻雜形式已用於設備中，且較佳沈積技術為化學浴沈積(chemical bath deposition)(CBD)。即使為溶液處理技術，CBD 亦涉及將整個晶圓浸泡至浸泡劑(其可為酸性或鹼性)中持續高達數小時。另外，關於其起始材料之使用，製程效率較低。

圖 1 展示併有電荷傳送層之典型先前技術發光二極體

(LED)設備105之示意圖。全部設備層均被沈積於基板100上。在基板100上方為p型接觸層110、p型傳送層120、純質發射極層130、n型傳送層140及n型接觸層150。陽極160與p型接觸層110歐姆接觸，而陰極170與n型接觸層150歐姆接觸。如此項技術中所熟知，LED結構通常含有摻雜之n型及p型傳送層，及更重摻雜之n型及p型接觸層。其服務於幾個不同目的。若半導體被摻雜，則形成與半導體之歐姆接觸係較簡單的。由於發射極層通常為純質或輕微摻雜的，所以製造與摻雜之傳送層的歐姆接觸更加簡單。由於表面電漿效應(K. B. Kahen, Appl. Phys. Lett. 78, 1649 (2001年))，具有鄰近於發射極層之金屬層導致損失發射極效率。因此，藉由足夠厚(至少150 nm)之傳送層將發射極層與金屬接觸間隔開係有利的。其次，採用傳送層之優點在於，不僅可易於將電荷注入至發射極層中，而且防止載子自發射極層往回洩漏。結果，傳送層將具有設備層之最大帶隙。如此項技術中所熟知，高摻雜寬帶隙半導體因自補償效應而難以達成。因此，形成與此等層之歐姆接觸可證明為困難的。結果，添加接觸層至帶隙小於傳送層之帶隙的設備係有利的。除此等優點外，摻雜傳送層亦減小歐姆發熱效應(其對於雷射設備可為非常重要)，且導致n費米能階與p費米能階之較大間隔(其亦有助於雷射器、pin二極體及光伏打設備)。上文論述說明具有建立摻雜之傳送層的能力導致產生對於許多半導體電子設備之若干優點。

LED設備自20世紀60年代早期以來一直被製造且當前被

製造用於廣泛的消費及商業應用。包含LED之層習知地基於結晶半導體材料，該等材料需要超高真空技術(諸如，金屬-有機化學氣相沈積(MOCVD))用於其生長。另外，該等層通常需要生長於幾乎為晶格匹配之基板上，以形成無缺陷層。此等基於結晶之無機LED具有高亮度(歸因於具有高傳導性之層)、長壽命、良好之環境穩定性及良好之外部量子效率的優點。傳送層之高傳導性由高遷移率(歸因於膜之晶體性質)及易於以供體及受體摻雜結晶層之能力引起。導致全部此等優點的結晶半導體層之使用亦導致若干缺點。主要缺點為高製造成本、難以組合來自同一晶片之多色輸出及需要高成本及剛性基板。

隨著有機發光二極體(OLED)(Tang等人，Appl. Phys. Lett. 51, 913 (1987年))的引入，形成低成本LED之方法開始於20世紀80年代。與用於結晶LED之彼等傳送層相比，此等設備之傳送層具有高電阻率(10^8 歐姆-厘米)。在摻雜此等層(J. Huang等人，Appl. Phys. Lett. 80, 139 (2002年))方面的最近嘗試已導致產生在 10^4 至 10^6 歐姆-厘米範圍內之層電阻率。然而，此等摻雜劑中之許多者為不穩定的，且電阻率比約0.1歐姆-厘米之結晶LED值高許多個數量級。採用電阻層之結果為其遭受歐姆發熱效應；難以製造歐姆接觸；且由於設備之驅動電流受限，所以設備之總亮度亦受限。

上文實例說明較高效能半導體設備可自結晶半導體材料製造，但具有高製造成本之缺點。藉由採用有機材料來降

低製造成本的嘗試導致產生較低效能設備(例如，基於有機物之光伏打設備)，其規格有時顯著達不到市場需求。降低結晶半導體材料之成本的兩種方法為採用非晶或多晶無機半導體材料；然而，此等方法均具有熟知缺點。就由非晶Si形成之設備來說，薄膜電晶體與光伏打(PV)設備皆歸因於低遷移率(及PV之斯特博勒-朗斯基(Staebler-Wronski)效應)而具有顯著降低之效能。使用由諸如濺鍍及CBD之製程形成的設備可改良基於多晶之設備的效能。然而，濺鍍為一較高成本之基於真空之沈積製程，且CBD儘管係基於化學方法，但具有長沈積時間且如先前所敘述在其起始材料之使用方面效率較低。

製造低成本半導體設備之最新方法為由無機半導體奈米粒子形成層。為獲得用於半導體傳送層之此等結晶粒子之全部優點，奈米粒子應被摻雜(以增加其純質載子濃度)且其表面上缺少有機配位子(其阻礙電荷傳送)。儘管關於摻雜奈米粒子以修改其發射及磁特性(S. C. Erwin等人，Nature 436, 91 (2005年))之報告有很多，但致力於修改奈米粒子之載子濃度(D. Yu等人，Science 300, 1277 (2003年))的研究非常有限。在Yu等人(D. Yu等人，Science 300, 1277 (2003年))之工作中，雖然其摻雜奈米粒子膜，但該摻雜係藉由高真空、後沈積、真空蒸發製程添加鉀而進行。一般而言，在未添加雜質原子以修改供體或受體濃度之情況下，即使奈米粒子藉由退火製程而去除其絕緣有機配位子，所得奈米粒子仍具有有限傳導性(I. Gur等人，

Science 310, 462 (2005年))。

【發明內容】

本發明之一目標為提供一無機半導體設備，其摻雜電荷傳送層係由半導體及摻雜劑材料奈米粒子形成。摻雜劑材料奈米粒子可為金屬奈米粒子或半導體奈米粒子。

此目標係藉由製造供電子設備使用的離位摻雜之半導體傳送層的方法而達成，該方法包含：

(a)在一膠體溶液中生長一第一組具有表面有機配位子之半導體奈米粒子；

(b)在一膠體溶液中生長一第二組具有表面有機配位子之摻雜劑材料奈米粒子；

(c)在一表面上沈積該第一組半導體奈米粒子與該第二組摻雜劑材料奈米粒子之混合物，其中存在比摻雜劑材料奈米粒子多之半導體奈米粒子；

(d)對奈米粒子之沈積混合物執行第一退火，使得有機配位子自第一組及第二組奈米粒子之表面蒸離；及

(e)對沈積混合物執行第二退火，使得半導體奈米粒子熔合以形成一連續半導體層，且摻雜劑材料原子自摻雜劑材料奈米粒子中擴散出來並進入連續半導體層中以提供一離位摻雜之半導體傳送層。

本發明之優點為賦能一種形成摻雜之半導體電荷傳送層的簡單方法。該電荷傳送層係藉由在表面上塗佈半導體與摻雜劑材料奈米粒子之混合物而離位摻雜而成，其中執行退火以熔合半導體奈米粒子且使得摻雜劑材料原子能夠自

摻雜劑材料奈米粒子中擴散出來並進入熔合之半導體奈米粒子網路中。包含無機奈米粒子之無機設備層通常具有高電阻率，此限制此等設備之可用性，儘管其成本較低。藉由在設備之傳送層中實施對經退火無機奈米粒子的離位摻雜，此等設備可以低成本來產生同時仍保持良好設備效能。摻雜之傳送層藉由增加n費米能階與p費米能階之間隔而有助於設備效能，降低歐姆發熱且輔助形成歐姆接觸。藉由由離位摻雜之無機奈米粒子形成傳送層，設備層可藉由低成本製程(諸如，滴液澆鑄(drop casting)、旋塗及噴墨)而沈積。所得基於奈米粒子之設備亦可形成於基板之範圍上。

【實施方式】

需要形成不僅具有良好效能而且成本低且可沈積於任意基板上的設備。只要層可被適當摻雜，使用基於膠體的奈米粒子作為半導體電子設備之建構區塊將導致賦予此等優點之設備。圖2中展示典型膠體無機奈米粒子205。在該圖式中，無機奈米粒子205包含半導體核心200，在半導體核心200之表面上鍵結有機配位子210。該有機配位子210對所得膠體分散液(無機奈米粒子205與適當溶劑)賦予穩定性。儘管圖2中所示之無機奈米粒子205為球形，但奈米粒子可被合成為範圍自顯示量子限制效應的量子棒及量子線至四腳體(tetrapod)及其他多重連接之奈米粒子的形狀。

半導體膜可藉由若干方法來摻雜。有些此等方法為非純質製程，亦即，摻雜發生在已生長或合成包含層之材料之

後。舉例而言，非純質供體及受體可藉由離子植入及擴散過程(P. J. George等人，Appl. Phys. Lett. 66, 3624 (1995年))而引入至一層中。對於擴散過程，用於摻雜劑材料之源可為固體源(層表面上之金屬膜)、液體源(含有適當金屬離子)及蒸氣源(例如，含有昇華金屬源之閉管擴散)。儘管半導體工業具有實施此等非純質摻雜程序之較長歷史，該等程序亦涉及額外處理步驟，諸如，一旦擴散過程完成便移除固體擴散源。用於產生供體及受體之另一方法係藉由形成固有缺陷。在化合物半導體中，其可藉由在適當過壓條件下退火該等層而產生。一般而言，此方法並非為較佳。較佳摻雜方法稱為在將供體或受體在其合成期間引入至半導體材料中時發生的原位摻雜。對於結晶半導體，原位摻雜已相當成功，在使用諸如MOCVD及分子束磊晶(MBE)之超高真空製程的情況下尤其如此。

使原位摻雜適合無機奈米粒子²⁰⁵具有與其相關聯之若干挑戰性問題。首要問題在於，摻雜度通常在 10^4 至 10^5 中1份之範圍內，而4 nm球形奈米粒子僅含有約1000個原子(C. B. Murray等人，JACS 115, 8706 (1993年))。結果，許多奈米粒子將不含有摻雜劑原子。因為若奈米粒子中之大部分未被摻雜，則此等奈米粒子將具有高電阻率(其將導致設備層具有高電阻率)，所以此情形引起問題。解決此問題之唯一方法為將奈米粒子燒結在一起達到移除獨立奈米粒子之個體的程度。另一問題在於，將雜質原子併入奈米粒子中展示為對於諸如鋅摻合物之特定晶體結構係困難

的(S. C. Erwin等人, Nature 436,91 (2005年))。

吾人處理此等問題之策略為開發離位摻雜劑擴散過程之一低成本版本(參看圖3)。形成摻雜劑材料奈米粒子320且將其與半導體奈米粒子310共同分散,使得摻雜劑材料原子340之擴散源在半導體傳送層330之內部,而非自半導體傳送層330之外部的源擴散摻雜劑材料原子。以此方式,在半導體傳送層330內部之每一摻雜劑材料奈米粒子320充當摻雜劑材料原子340之內部源。對含有半導體奈米粒子310及摻雜劑材料奈米粒子320之半導體傳送層330執行兩組退火。較低溫度退火(低於 220°C)用於蒸離絕緣有機配位子210。較高溫度退火(250°C 與 500°C 之間)用於熔合半導體奈米粒子310,從而導致產生一連續半導體層,且同時使摻雜劑材料原子340自摻雜劑材料奈米粒子320中擴散出來並進入連續半導體層中以提供適當摻雜,使得形成離位摻雜之半導體傳送層300。具有摻雜劑材料原子340之內部源具有優於習知方法的幾個優點:1)無需獨立退火步驟以擴散摻雜劑,因為其發生於半導體奈米粒子熔合期間;2)一旦發生退火,則無需額外且成本高之處理步驟以沈積擴散源並將其移除;及3)因為擴散源為奈米粒子,半導體基質最初為多孔的(在熔合過程期間孔隙變少),且擴散源分布於整個半導體基質上(較小行進距離),所以擴散更迅速地且在較低溫度下發生。雖然圖3展示半導體奈米粒子310之形狀為一量子線,但其可為展示量子尺寸效應之任何膠體奈米粒子,諸如,展示量子限制效應的量子點、量子棒、

分枝量子棒、四腳體及任何其他多重連接之奈米粒子。類似地，圖3將摻雜劑材料奈米粒子320展示為量子點，然而，其亦可為展示量子尺寸效應的單獨或多重連接之任何膠體奈米粒子。

一般而言，包含離位摻雜之半導體傳送層300的半導體奈米粒子可自II-VI、III-V、IV-VI或IV型半導體材料中選擇。特定IV型半導體為Si、Ge及Sn。特定III-V型半導體為AlN、AlP、AlAs及AlSb；GaN、GaP、GaAs及GaSb；及InN、InP、InAs及InSb。特定II-VI半導體為ZnS、ZnSe及ZnTe；CdS、CdSe及CdTe；HgS、HgSe及HgTe。特定IV-VI半導體為PbS、PbSe及PbTe。此等半導體可以供體與受體原子之熟知集合來摻雜。對於本發明之低成本離位摻雜製程，摻雜劑材料原子340選擇受到可合成僅包含彼等原子或由此等原子包圍(shelled)的奈米粒子之要求而限制。因此，供體及受體之共同清單稍微地減少以僅包括物態在室溫下為金屬或半導體之彼等元素。給定此限制，II-VI、III-V、IV-VI及IV型半導體材料可使用摻雜劑材料原子340之以下清單來藉由本發明之離位摻雜製程來摻雜。對於IV型半導體，摻雜劑材料原子340可自III或V族材料中選擇。對於III-V型半導體，摻雜劑材料原子340可自IIa、IIb、IV或VI族材料中選擇。對於II-VI型半導體，摻雜劑材料原子340可自Ia、Ib、III或V族材料中選擇。對於IV-VI型半導體，摻雜劑材料原子340可自III或V族材料中選擇。如由此清單可瞭解，未包括VII族摻雜劑，因為其

在室溫下為氣體。

膠體半導體奈米粒子310係藉由此項技術中所熟知之化學方法來製造。典型合成途徑為分子前驅物在配位性溶劑(C. B. Murray等人, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 30, 545 (2000年))中於高溫下之分解、溶劑熱方法(O. Masala及R. Seshadri, *Annu. Rev. Mater. Res.* 34, 41 (2004年))及抑制沈澱(R. Rossetti等人, *J. Chem. Phys.* 80, 4464 (1984年))。舉例而言, 若半導體奈米粒子310為CdSe量子線, 則以下程序產生量子線與預連線(pre-wire)聚集體(N. Pradhan等人, *Nano Letters* 6,720 (2006年))。簡而言之, 鎘前驅物為乙酸鎘且Se前驅物為硒脲, 其中相等莫耳(1.27×10^{-4} 莫耳)量用於合成。用於生長之配位性溶劑為辛胺(OA)。在添加適當量的OA至乙酸鎘及硒脲(在乾燥箱中進行)後, 二者在恆定旋轉條件下在微熱後均溶解。使用標準Schlenk管線程序(Schlenk line procedure), 將乙酸鎘溶液添加至一3頸燒瓶且在Schlenk管線上脫氣。接下來, 將其加熱至120°C。將硒脲溶液下放入注射器中並注入至120°C的3頸燒瓶中。燒瓶中之內容物在注入數秒內轉變成深紅色。在緩慢攪拌下, CdSe量子線之生長在120°C下繼續持續4至6小時, 繼之以在140°C下最終退火20分鐘。

膠體摻雜劑材料奈米粒子320亦藉由此項技術中所熟知之化學方法來製造。如上文所論述, 摻雜劑可為金屬原子(諸如, Mg、Cu、Zn或In)或半導體原子(諸如, Si、Ge或Te)。Masala等人(O. Masala及R. Seshadri, *Annu. Rev.*

Mater. Res. 34, 41 (2004年))回顧了Au、Ag及Cu之金屬奈米粒子與Si及Ge之半導體奈米粒子的膠體合成。Jouet等人(R. J. Jouet等人, Chem. Mater. 17, 2987 (2005年))論述了Al奈米粒子之膠體合成。

在生長半導體奈米粒子310及摻雜劑材料奈米粒子320後，接著必需形成其等之混合分散液且將分散液沈積於表面上以形成離位摻雜之半導體傳送層300。半導體中之典型摻雜劑濃度係在 10^4 至 10^6 中1份之範圍內。然而，已發現通常發生不完全之摻雜劑原子活化。結果，混合分散液中摻雜劑材料原子340對半導體原子之比通常比 10^4 至 10^6 中1份之範圍大得多，有時該範圍高達 10^3 至 10^2 中1份。實務上，用於達成特定摻雜劑(傳送層之傳導性結果)活化之適當比需要由實驗來確定。

如此項技術中所熟知，用於形成奈米粒子膜之三種低成本技術為藉由滴液澆鑄、旋塗及噴墨來沈積半導體奈米粒子310與摻雜劑材料奈米粒子320之膠體混合分散液。用於滴液澆注半導體奈米粒子310與摻雜劑材料奈米粒子320之混合分散液的共同溶劑為己烷:辛烷之9:1混合物(C. B. Murray等人, Annu. Rev. Mater. Sci. 30, 545 (2000年))。需要選擇使奈米粒子之表面鈍化的有機配位子210，使得半導體奈米粒子310與摻雜劑材料奈米粒子320可溶於非極性溶劑中。因而，具有基於烴之尾端的有機配位子係好的選擇，諸如烷基胺。使用此項技術中熟知之程序，來自生長程序的配位子(例如，三辛基氧化膦)可被換成選擇之有

機配位子210(C. B. Murray等人, Annu. Rev. Mater. Sci. 30, 545 (2000年))。當旋塗半導體奈米粒子310與摻雜劑材料奈米粒子320之膠體混合分散液時，對溶劑之要求為其易於散布於沈積表面上且溶劑在旋轉過程期間以適當速率蒸發。發現基於醇之極性溶劑為良好選擇；例如，將低沸點醇(諸如，乙醇)與較高沸點醇(諸如，丁醇-己醇混合物或1-丙醇)組合導致良好之膜形成。因此，配位子交換可用於使其尾端可溶於極性溶劑中的有機配位子210附著(至半導體奈米粒子310及摻雜劑材料奈米粒子320)；吡啶為合適配位子之實例。

在奈米粒子沈積後，半導體傳送層330經受兩組退火。執行第一退火，以自奈米粒子表面移除絕緣有機配位子210。退火可在真空或具有惰性氣體過壓條件下在管式爐或快速熱退火爐中發生。如此項技術中所熟知，其他加熱裝置亦可用於蒸離有機配位子210。在沒有第一退火步驟之情況下，所得離位摻雜之半導體傳送層300將具有高電阻率。藉由選擇具有低沸點(小於200°C)之有機配位子210，可在退火溫度低於220°C之退火過程(C. B. Murray等人, Annu. Rev. Mater. Sci. 30, 545(2000年))期間使其自膜中蒸發。因此，對於藉由使用非極性溶劑之滴液澆注而形成之膜，較短鏈之第一胺(諸如，己胺)為較佳的；對於藉由使用極性溶劑之旋塗而形成之膜，吡啶為較佳配位子。

在蒸離有機配位子210之退火步驟後，執行第二退火步

驟以熔合半導體奈米粒子並形成一連續半導體層；而同時使摻雜劑材料原子340自摻雜劑材料奈米粒子320中擴散出來並進入連續半導體層中以提供適當摻雜，使得形成離位摻雜之半導體傳送層300。在沒有第二退火步驟之情況下，因為半導體奈米粒子310之間存在較差連接性且電子及電洞可因半導體奈米粒子310之表面狀態而被俘獲，所以離位摻雜之半導體傳送層300保持電阻性。熔合製程可在中等溫度下執行，因為與其整體對應物相比，奈米粒子在低得多之溫度下熔合(A. N. Goldstein等人，Science 256,1425 (1992年))。因此，需要半導體奈米粒子310具有小於5 nm之直徑以增強燒結製程，較佳具有1 nm至3 nm之尺寸。典型退火溫度係在250°C與500°C之間。退火可發生於管式爐或快速熱退火爐中，其中可視所要結果而使用多種氣體(諸如，氮氣、氫氣、氧氣、氫氣或形成氣體(forming gas))。如此項技術中所熟知，其他加熱裝置亦可用於退火摻雜之半導體傳送層。因表面狀態而俘獲亦藉由燒結製程而部分地減輕；然而，在典型退火後，許多表面狀態繼續存在。本發明之離位摻雜製程的優點在於，摻雜劑材料原子340之擴散與形成連續半導體層的半導體奈米粒子310之熔合同時發生。

提出以下實例以作為對本發明之進一步瞭解，且不應認為本發明限制於該等實例。

實例 1

摻雜及未摻雜之半導體傳送層形成於玻璃基板上。測試

系統為使用及不使用 Cu 摻雜(陽離子部位上經取代的 ZnTe 之受體)之 ZnTe。未摻雜之 ZnTe 半導體奈米粒子 310 係藉由調適通常用於形成 ZnSe 球形點的程序而合成(M. A. Hines 等人, J. Phys. Chem. B102, 3655 (1998年))。更特定言之, 將 4 g 經乾燥及脫氣之十六烷基胺(HDA)放入三頸燒瓶中並在 Schlenk 管線上在氫氣下加熱至 290°C。對於 Te 前驅物, 藉由在 190°C 下在真空條件下加熱 Te 粉末與 TOP 之混合物同時強烈攪拌持續約 3 至 4 小時而形成 0.25 M 溶於三辛基膦(TOP)中之 Te 溶液(稱為 TOPTe)。所得溶液為澄清的且具有黃綠色外觀。在乾燥箱中, 用 0.4 mmol 二乙基鋅(來自 1 M 二乙基鋅於己烷中之溶液)、1.6 mmol TOPTe 及 2.0 ml 額外 TOP 來填充注射器。將注射器內容物迅速地注入至三頸燒瓶中, 同時強烈攪拌溶液。由於注入室溫 ZnTe 儲備溶液, 所以反應溫度立即下降約 25°C。將其保持在 265°C 持續 10 分鐘, 以形成橙紅色發射 ZnTe 奈米晶體(室內燈下可見)。圖 4 中給出 ZnTe 未淨化溶液之螢光光譜。ZnTe 量子點未淨化溶液之 UV-VIS 吸收光譜展示, 該等點在約 430 nm 下具有不同的室溫第一激子吸收峰值。

遵循 Hambrock 等人(J. Hambrock 等人, Chem. Commun. 69 (2002年))之文獻的程序來形成銅奈米粒子。在該程序中, 銅前驅物種類為烷氧化銅。為形成烷氧化銅, 根據以下程序而修改 Singh 等人(J. V. Singh 等人, Z. Anorg. Allg. Chem. 477, 235 (1981年))之合成製程。將 500 mL 圓底燒瓶配備一磁性攪拌棒及維氏分餾柱(vigierux column)。將 50

ml N,N-二甲胺基-2-丙醇、250 ml 甲苯及 2.0 g (0.016 mol) 甲氧化銅添加至該燒瓶。將混合物加熱至回流。在 65°C 至 100°C 下持續 4 小時，在氮氣過壓條件下蒸餾出溶劑；在真空條件下蒸餾出剩餘溶劑。將剩餘之暗色殘餘物在高真空條件下乾燥且接著將其轉移至乾燥箱，在乾燥箱中，將其放入昇華舟皿中。殘餘物經昇華以獲得 3.0 g 暗紫色晶體 (64% 產率)。

遵循 Hambrock 等人 (J. Hambrock 等人, Chem. Commun. 68 (2002 年))，製備 0.3 M 甲氧化銅溶於脫氣辛胺中溶液 (其為暗褐色)。接著將 7 g HAD (經乾燥且經脫氣) 放入三頸燒瓶中且在 Schlenk 管線上將其加熱至 300°C (在氮氣下)。在 300°C 下強烈攪拌 HDA 的同時，迅速將 4 ml 0.3 M 銅前驅物溶液注入至三頸燒瓶中。在注入銅前驅物溶液後，反應混合物便立即轉變為暗紅色。在注入後，將燒瓶內容物冷卻至 225°C，其中將其持續攪拌 30 分鐘。銅未淨化溶液之 UV-VIS 吸收光譜展示銅奈米粒子電漿峰值處於約 565 nm 處，與 Hambrock 等人 (J. Hambrock 等人, Chem. Commun. 68 (2002 年)) 之結果一致。TEM 指示銅奈米粒子為具有範圍在 6 nm 與 12 nm 之間的直徑之球形。

在形成 ZnTe 及 Cu 奈米粒子後，以醇作為溶劑來產生分散液。對於 ZnTe 奈米粒子，在離心管中將約 1 ml 至 2 ml 未淨化溶液添加至 3 ml 甲苯及 10 ml 甲醇。在離心幾分鐘後，上清液變澄清。將其傾析出，並添加 3 ml 至 4 ml 吡啶。管底物 (plug) 迅速地溶於吡啶中以產生澄清溶液。在連續攪拌下

在 80℃ 下加熱溶液持續 24 小時，以將 TOP 及 HAD 有機配位子 210 換成吡啶有機配位子 210。接著，在添加約 13 ml 己烷至吡啶溶液之前，藉由真空而移除過多吡啶中的一些。接著，離心此溶液，傾析上清液，且將 1-丙醇與乙醇之混合物添加至管底物，以得到澄清分散液。對於 Cu 奈米粒子，遵循類似程序從而以吡啶有機配位子 210 替代胺有機配位子 210。

為了形成離位摻雜之半導體傳送層 300，必須形成混合分散液(含有適當比率之 ZnTe 與 Cu 奈米粒子)。嘗試 ZnTe 與 Cu 奈米粒子之各種比率，以最小化離位摻雜之半導體傳送層 300 的電阻率。獲得對於含有 ZnTe 與 Cu 奈米粒子之比為約 35:1 的混合分散液之最佳結果。與用於形成混合分散液相同的 ZnTe 分散液用於形成未摻雜之膜。

在量測 ZnTe 膜(具有及不具有 Cu 摻雜)之電阻率之前，對 ZnTe 及 Cu 奈米粒子進行額外測試。對於 ZnTe 奈米粒子，相應之基於醇之分散液在空氣中被旋塗於預先清洗之硼矽玻璃上。使用具有流動氫氣之管式爐，將基於奈米粒子之膜在 160℃ 下退火持續 30 分鐘(以蒸離吡啶配位子)，繼之以在 300℃ 下持續 30 分鐘(以燒結 ZnTe 奈米粒子)。對膜之 X 光繞射分析顯示其為立方體 ZnTe。將 Scherrer 公式應用至 (111) 峰值顯示 ZnTe 之平均微晶尺寸為 3.4 nm。對於 Cu 奈米粒子，製造相應膜，以驗證可形成高傳導性金屬膜。由於 Cu 在空氣中氧化非常迅速，所以將 Cu 分散液滴液澆鑄於乾燥箱內部的預先清洗之硼矽玻璃上。使用具有流動氫氣

之管式爐，將Cu膜在160℃下退火持續30分鐘，繼之以在300℃下持續30分鐘。接著採用兩點探針來量測經退火之Cu膜的電阻。在探針為1 cm間隔之情況下，量測之電阻為約10歐姆。儘管未低至整體金屬膜(約2至3歐姆)，但所得膜電阻亦小到足以驗證奈米粒子為金屬性，且膜不含有顯著數量的非所要有機污染物。

接下來，對未摻雜及摻雜Cu之ZnTe膜進行電阻率量測。除將分散液滴液澆鑄於乾燥箱中且將所得膜在450℃而非300℃下退火外，用於形成ZnTe膜之程序如上文所論述。將分散液滴液澆注於乾燥箱中，以使其與混合之ZnTe-Cu分散液受到同樣地處理。類似於未摻雜之ZnTe狀況，亦形成且退火包含混合之ZnTe-Cu分散液的膜。將歐姆接觸(2平方毫米，直角邊緣之間的間隔為2毫米)藉由接觸遮罩而沈積於奈米粒子膜上，以進行4點探針量測。歐姆金屬(按沈積次序)由150 nm之Pd(經濺鍍)及300 nm之Ag(經熱蒸鍍)組成。鈀為用於ZnTe之熟知歐姆接觸，而沈積Ag以輔助探測歐姆接觸。在金屬蒸鍍之前，以丙酮、甲醇及水來清洗膜，且接著用氮氣吹乾。在流動氬氣下在管式爐中在240℃下退火該等接觸持續5分鐘。就全部退火及接觸形成步驟而言，同時處理摻雜之樣本與未摻雜之樣本。

為執行4點探針量測，使用Keithley 6220精密電流源及Keithley 6514靜電計之組合。對於摻雜之樣本及未摻雜之樣本，所量測之薄片電阻分別為1.9 GΩ及15 GΩ。由於膜厚度為約0.2 μm，所以相應膜電阻率分別為 3.8×10^4 及

$3 \times 10^5 \text{ } \Omega\text{-cm}$ 。因而，銅摻雜導致膜電阻率降低8倍。重複幾遍摻雜實驗驗證結果為可再現的。亦驗證Pd與ZnTe之接觸為歐姆接觸。圖5展示對於摻雜之樣本所作的兩點探針量測之IV特徵。證明歐姆接觸形成之證據為IV迹線對於正電流與負電流皆為線性的(符號為資料，而實線為資料之線性擬合)。另外，自IV曲線推斷出之電阻與自4點探針量測所獲得之電阻幾乎相同。總而言之，此等結果展示，基於奈米粒子之ZnTe膜可使用Cu奈米粒子來離位摻雜，與未摻雜之傳送層相比，其導致離位摻雜之半導體傳送層300之電阻率顯著降低。

【圖式簡單說明】

圖1展示先前技術無機發光二極體設備之側視示意圖；
圖2展示膠體無機奈米粒子之示意圖；
圖3展示含有半導體及摻雜劑材料奈米粒子的離位摻雜之半導體電荷傳送層的示意圖；
圖4給出在430 nm激勵下未純化之ZnTe量子點未淨化溶液的發射譜；及
圖5給出摻雜Cu之ZnTe的膜電阻之兩點探針量測的IV回應。

【主要元件符號說明】

- 100 基板
- 105 發光二極體設備
- 110 p型接觸層
- 120 p型傳送層

130	純質發射極層
140	n型傳送層
150	n型接觸層
160	陽極
170	陰極
200	半導體核心
205	無機奈米粒子
210	有機配位子
300	離位摻雜之半導體傳送層
310	半導體奈米粒子
320	摻雜劑材料奈米粒子
330	半導體傳送層
340	摻雜劑材料原子

十、申請專利範圍：

1. 一種製造供電子設備使用的離位摻雜之半導體傳送層之方法，該方法包含：

(a)在一膠體溶液中生長一第一組具有表面有機配位子之半導體奈米粒子；

(b)在一膠體溶液中生長一第二組具有表面有機配位子之摻雜劑材料奈米粒子；

(c)在一表面上沈積該第一組半導體奈米粒子與該第二組摻雜劑材料奈米粒子之一混合物，其中半導體奈米粒子多於摻雜劑材料奈米粒子；

(d)對奈米粒子之該沈積混合物執行一第一退火，使得該等有機配位子自該第一組奈米粒子及該第二組奈米粒子之表面蒸離；及

(e)對該沈積混合物執行一第二退火，使得該等半導體奈米粒子熔合以形成一連續半導體層，且摻雜劑材料原子自該等摻雜劑材料奈米粒子中擴散出來並進入該連續半導體層中以提供一離位摻雜之半導體傳送層。

2. 如請求項1之方法，其中該半導體係選自IV、III-V、II-VI或IV-VI型半導體材料。
3. 如請求項1之方法，其中該半導體為II-VI型化合物，且該摻雜劑材料為Ia、Ib、III或V族元素。
4. 如請求項1之方法，其中該半導體為III-V型化合物，且該摻雜劑材料為IIa、IIb、IV或VI族元素。
5. 如請求項1之方法，其中該半導體為IV型材料，且該摻

雜劑材料為III或V族元素。

6. 如請求項1之方法，其中該半導體為IV-VI型材料，且該摻雜劑材料為III或V族元素。
7. 如請求項1之方法，其中該半導體奈米粒子為一顯示量子限制效應之量子點、棒、線或任何多重連接之奈米粒子。
8. 如請求項1之方法，其中該摻雜劑材料奈米粒子為一量子點、棒、線或任何多重連接之奈米粒子。
9. 如請求項1之方法，其中該第一退火係在低於220°C之溫度下。
10. 如請求項1之方法，其中該第二退火係在250°C與500°C之間的溫度下。
11. 如請求項10之方法，其中該第二退火包括使用一管式爐或一快速熱退火爐。
12. 一種製造供電子設備使用的離位摻雜之半導體傳送層之方法，該方法包含：
 - (a)在一膠體溶液中生長一第一組具有表面有機配位子之半導體奈米粒子；
 - (b)在一膠體溶液中生長一第二組具有表面有機配位子之摻雜劑材料奈米粒子；
 - (c)執行配位子交換以用沸點低於200°C的有機配位子覆蓋該等半導體及摻雜劑材料奈米粒子之表面；
 - (d)製造一含有該等配位子經交換之半導體及摻雜劑材料奈米粒子及一有機溶劑之分散液，其中半導體奈米粒

子多於摻雜劑材料奈米粒子；

(e)將該分散液塗佈於一表面上；

(f)對奈米粒子之該沈積混合物執行一第一退火，使得該等有機配位子自該等半導體及摻雜劑材料奈米粒子之表面蒸離；及

(g)對該沈積混合物執行一第二退火，使得該等半導體奈米粒子熔合以形成一連續半導體層，且摻雜劑材料原子自該等摻雜劑材料奈米粒子中擴散出來並進入該連續半導體層中以提供一離位摻雜之半導體傳送層。

13. 如請求項12之方法，其中該交換之配位子為吡啶。

14. 如請求項12之方法，其中該溶劑為一極性溶劑。

15. 如請求項12之方法，其中該分散液係藉由旋塗、滴液澆鑄(drop casting)或噴墨來塗佈。

16. 如請求項12之方法，其中該第一退火係在低於 220°C 之溫度下。

17. 如請求項12之方法，其中該第二退火係在 250°C 與 500°C 之間的溫度下。

十一、圖式：

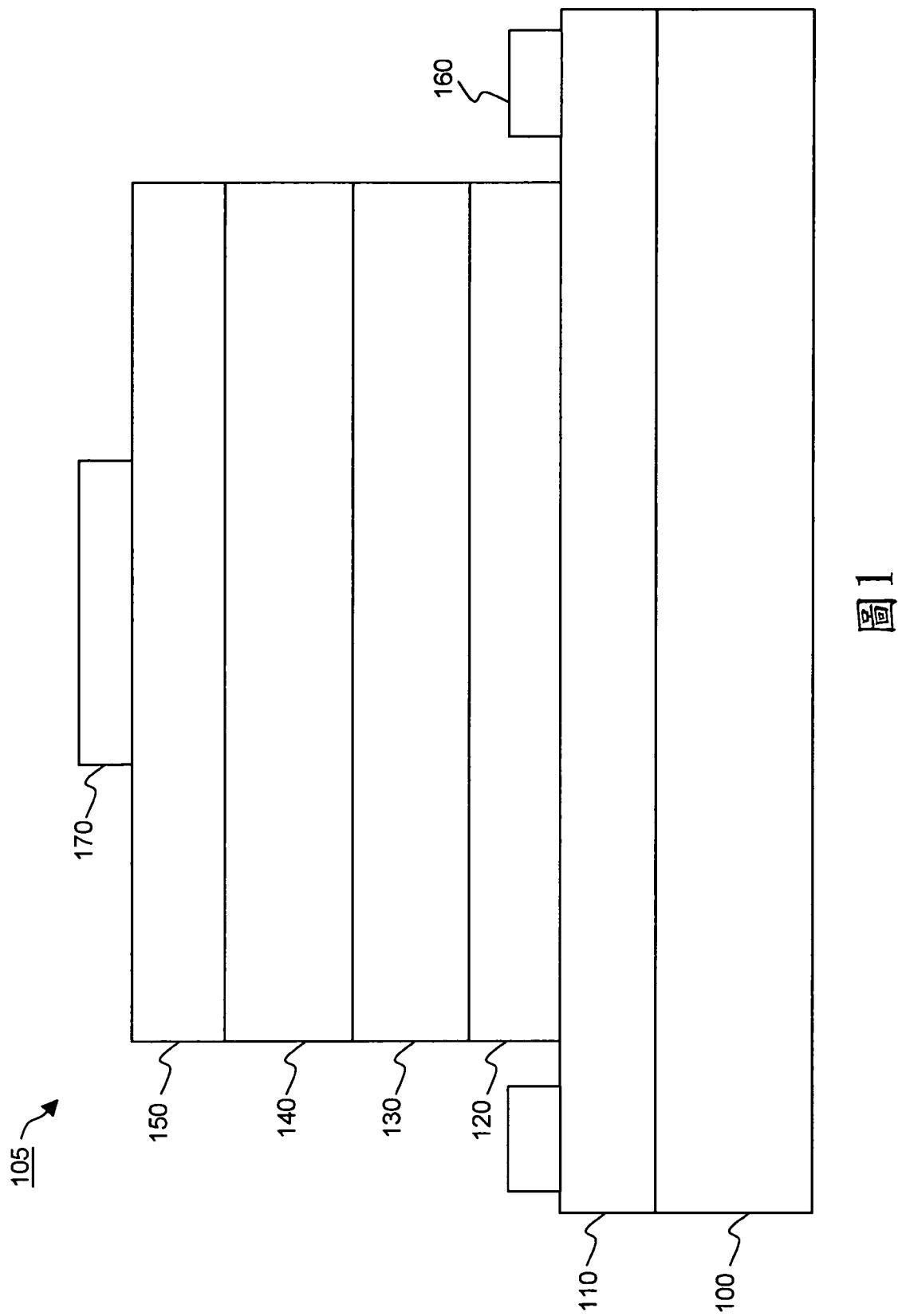


圖 1

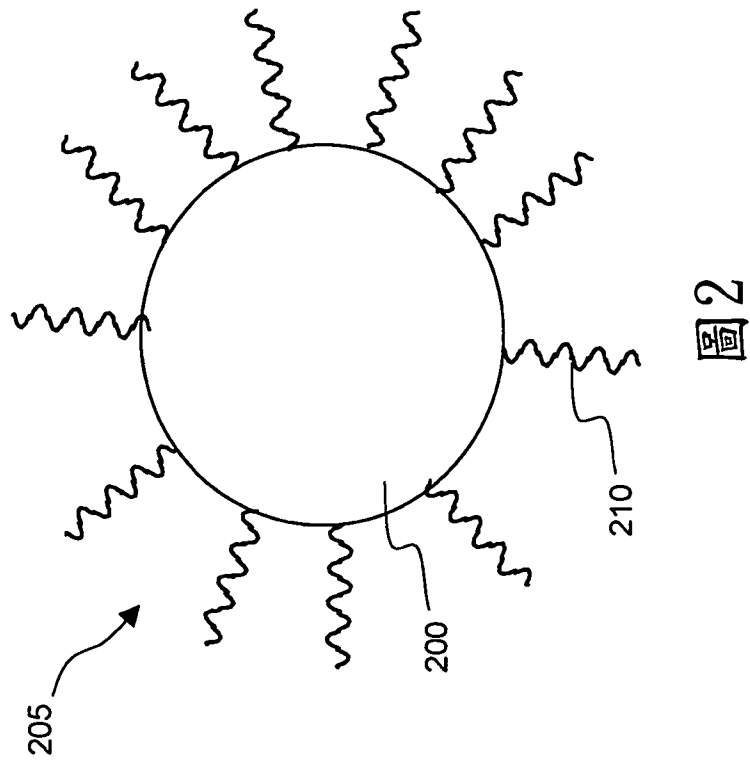
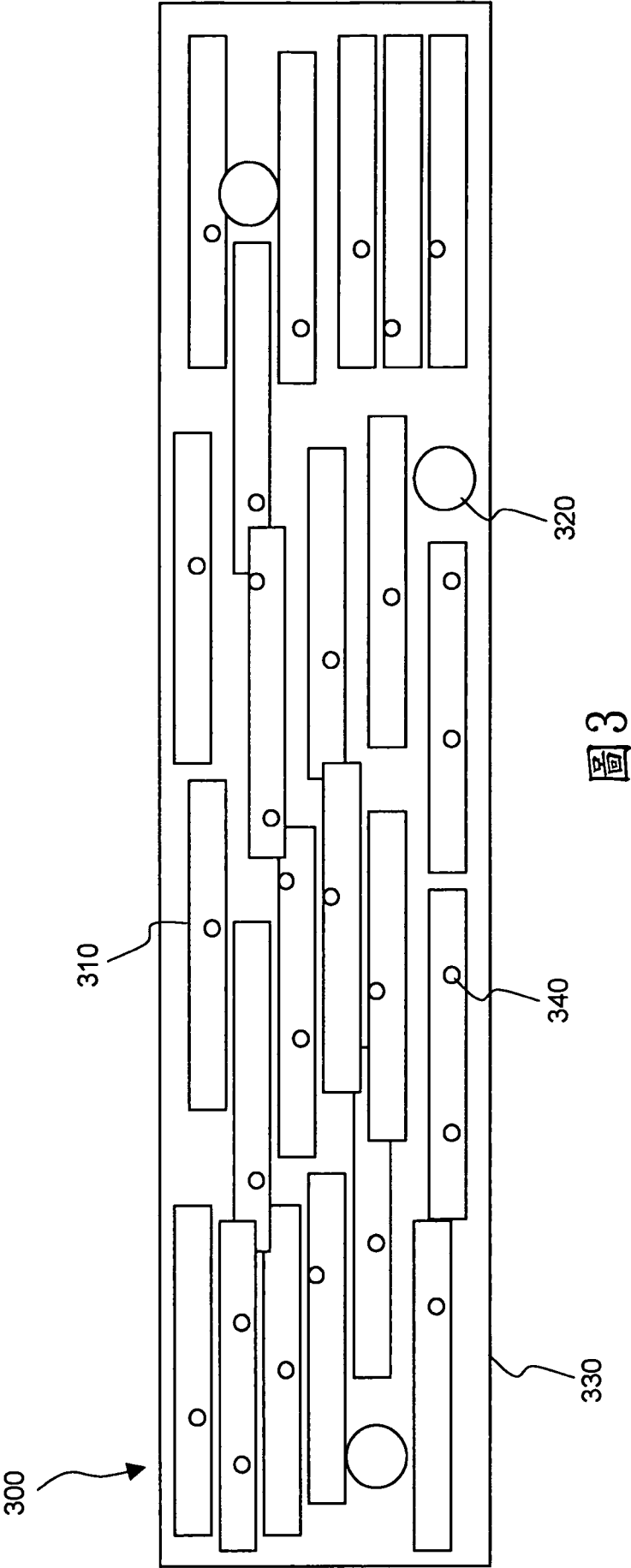


圖2



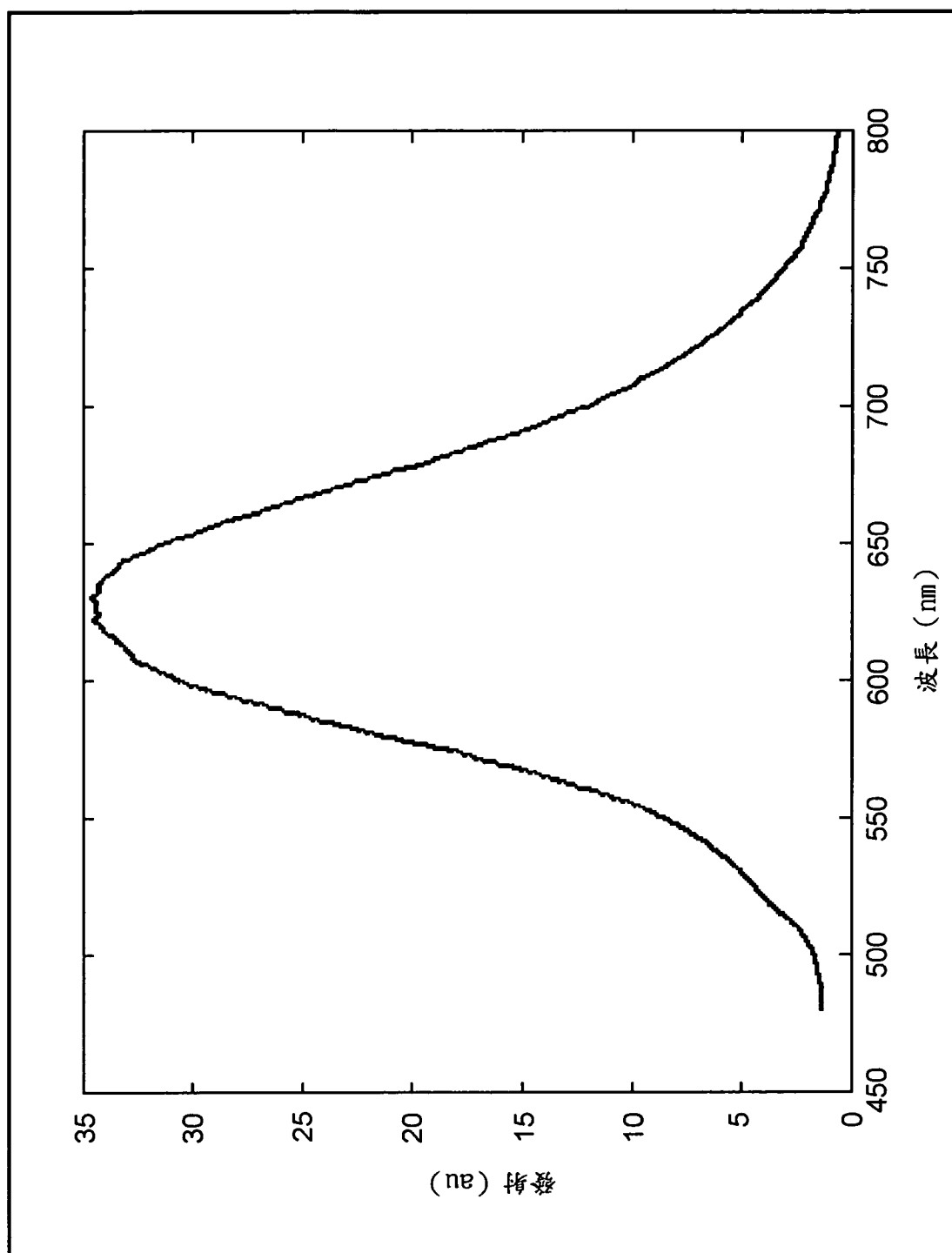


圖4

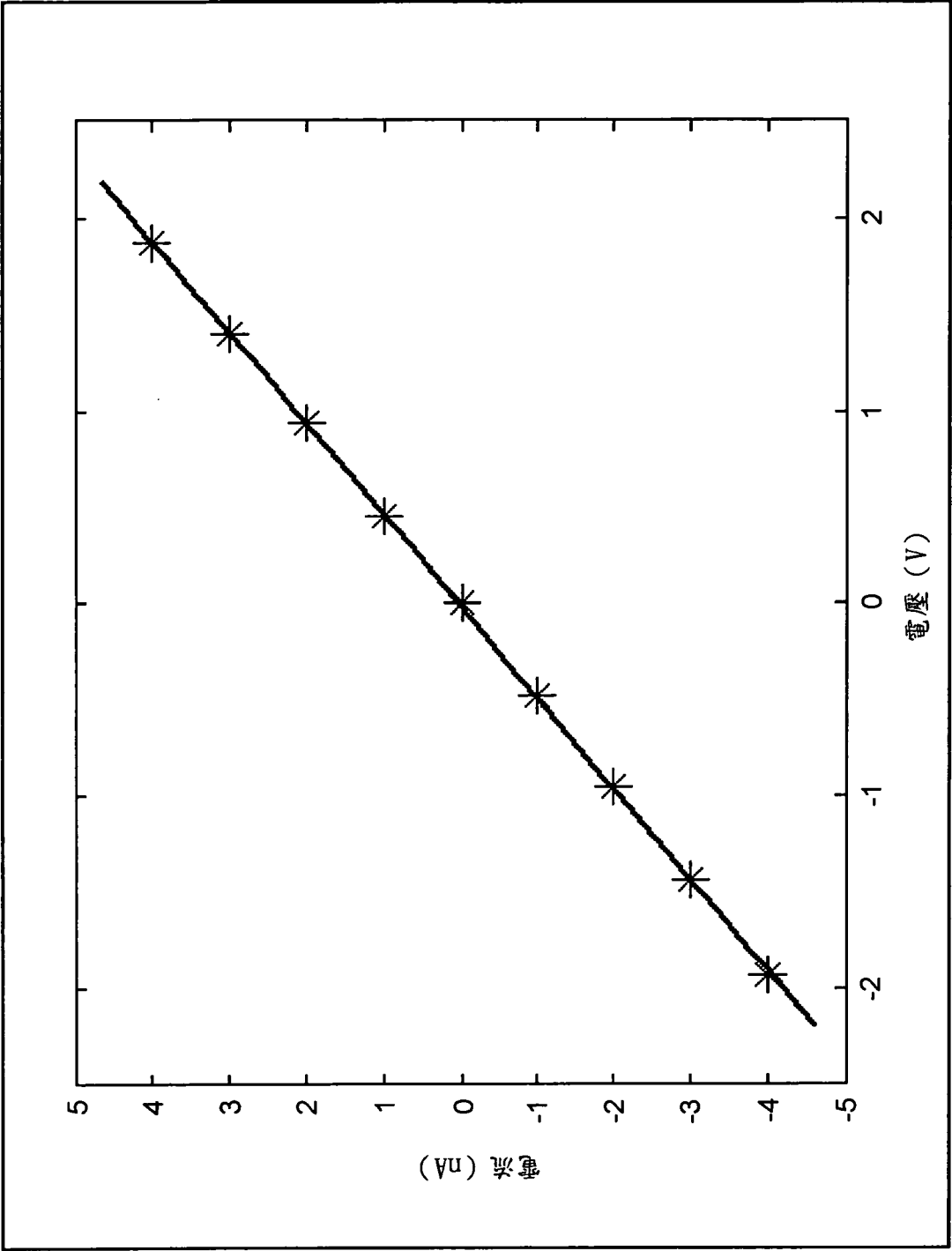


圖5