

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01L 21/368 (2006.01)

H01L 21/208 (2006.01)

H01L 51/40 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510083398.0

[43] 公开日 2006年1月25日

[11] 公开号 CN 1725455A

[22] 申请日 2005.7.18

[21] 申请号 200510083398.0

[30] 优先权

[32] 2004.7.19 [33] GB [31] 0416124.6

[71] 申请人 精工爱普生株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 托马斯·库格勒

克里斯托弗·约瑟姆 戴维·鲁塞尔
李顺普

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司
代理人 宋合成

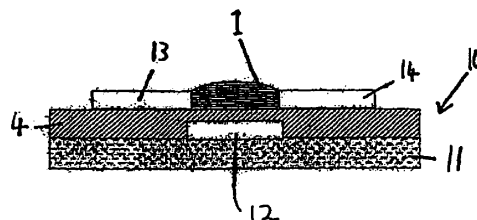
权利要求书 3 页 说明书 13 页 附图 1 页

[54] 发明名称

用半导体微粒的分散体制造半导体器件的方法

[57] 摘要

一种用于形成例如薄膜的半导体器件的方法。该方法包括以下步骤：在基底的表面上沉积第一半导体颗粒的悬浮液和第二半导体或其前体溶液，使得在其上产生包含悬浮在含有第二半导体或其前体的液相中的第一半导体颗粒的混合物；和使该混合物凝固，以形成第二半导体基质中包含第一半导体颗粒的半导体器件，其中该基质与相邻的第一半导体颗粒电连接，第一和第二半导体为相同导电型并由相同或不同材料制成。本方法不需要任何真空沉积或烧结步骤。同时还提供一种半导体器件本身。该部件包括在半导体粘合剂的基质中的半导体颗粒，基质具有和半导体颗粒相同的导电型并是和形成颗粒相同或不同的材料，该半导体粘合剂和相邻的半导体颗粒电连接。



- 1、一种用于形成半导体器件的方法，包含以下步骤：
- 5 (i) 在基底的表面上沉积第一半导体颗粒的悬浮液和第二半导体或其前体的溶液，使得在基底上产生包含悬浮在含有第二半导体或其前体的液相中的第一半导体颗粒的混合物；和
- (ii) 使该混合物凝固，以形成第二半导体的基质中包含第一半导体颗粒的半导体器件，其中该基质与相邻的第一半导体颗粒电连接，
- 10 第一和第二半导体为相同的导电类型、并由相同或不同材料制成。
- 2、如权利要求 1 的方法，其中第一和第二半导体是不同的材料，第二半导体具有比第一半导体低的本征电荷载流子迁移率。
- 3、如权利要求 1 或 2 所述的方法，其中第二半导体的溶液包含用于第二半导体的溶剂。
- 15 4、如在前任一权利要求所述的方法，其中将第二半导体作为其前体进行沉积，并且该方法还包括将所沉积的混合物加热的步骤，以将该前体转换为第二半导体。
- 5、如权利要求 4 所述的方法，其中第二半导体的前体是并五苯前体或 SnS_2 前体。
- 20 6、如在前任一权利要求所述的方法，包括在基底上沉积作为胶状悬浮液的第二半导体颗粒的步骤。
- 7、如权利要求 6 所述的方法，包括随后在先前沉积的胶状悬浮液上沉积第二半导体或其前体的溶液的步骤。
- 8、如在前任一权利要求所述的方法，包括通过以液滴形式进行喷射来沉积
- 25 第二半导体或其前体的溶液。
- 9、如权利要求 7 或权利要求 8 所述的方法，还包括在沉积第二半导体或其前体的溶液之前，在 $100-150^\circ\text{C}$ 的温度下将胶状半导体退火的步骤。
- 10、如权利要求 1-6 中任一项所述的方法，包括将第一半导体的颗粒分散到第二半导体或其前体的溶液中、并随后将产生的分散体沉积在基底表面上。
- 30 11、如权利要求 1-6 中任一项所述的方法，包括将第二半导体或其前体的

溶液沉积到基底表面、并随后将第一半导体的悬浮液沉积其上、以形成所述混合物的步骤。

12、一种半导体器件，包括和相邻的半导体颗粒电连接的半导体粘合剂的基质中的半导体颗粒，其中粘合剂和颗粒是相同导电类型的，并且用与形成颗粒相同或不同的材料形成粘合剂。

13、如权利要求 12 所述的半导体器件，其中半导体颗粒和半导体粘合剂的体积比在 50: 50—95: 5 的范围内。

14、如权利要求 12 或权利要求 13 所述的半导体器件，其中半导体颗粒的平均最长尺寸是 0.01—5 μm 。

15、如权利要求 12—14 中任一权利要求所述的半导体器件，其中颗粒和粘合剂的导电型都是 n 型。

16、如权利要求 15 所述的半导体器件，其中半导体颗粒由硒化镉、二硫化锡、二硫化钼或二碲化钨形成。

17、如权利要求 15 或权利要求 16 所述的半导体器件，其中半导体粘合剂分子是聚(苯甲酰胺苯并菲咯啉)，亚甲基富勒烯[6,6]—苯基 C₆₁ 丁酸甲酯或聚[2,3—二(对-甲苯基)—噻喔啉—5, 8—二某基]。

18、如权利要求 12—14 中任一权利要求所述的半导体器件，其中颗粒和粘合剂的导电型都是 p 型。

19、如权利要求 18 所述的半导体器件，其中半导体颗粒是由有机半导体形成的。

20、如权利要求 19 所述的半导体器件，其中有机半导体是并五苯或六苯并晕苯。

21、如权利要求 18—20 中的任一权利要求所述的半导体器件，其中半导体粘合剂分子包括共轭键结构。

22、如权利要求 21 所述的半导体器件，其中半导体基质由聚噻吩形成。

23、如权利要求 22 所述的半导体器件，其中聚噻吩是 3-己基噻吩。

24、如权利要求 12—23 中的任一权利要求所述的半导体器件，其中第二半导体分子通过结合团或半部分连接到相邻的第一半导体颗粒。

25、一种薄膜晶体管，其包括由权利要求 12—24 中任一项所限定的半导体器件。

26、如权利要求 25 所述的薄膜晶体管，其中半导体器件是电连接源极和漏极的晶体管沟道。

27、一种有机发光二极管，其包括由权利要求 12—24 中任一个项所限定的半导体器件。

5 28 一种电气设备，包括如权利要求 25 或权利要求 26 所述的薄膜晶体管或如权利要求 27 的有机发光部件。

29、一种形成半导体器件的方法，基本上如在此参考说明书和/或附图 3 和 4 中的描述。

30 一种半导体器件，基本上如在此参考说明书和/或附图 4 中的描述。

用半导体微粒的分散体制造半导体器件的方法

5

技术领域

本发明涉及用半导体微粒的分散体 (**dispersion**) 制造例如薄膜的半导体器件, 特别涉及这样一种部件的制造方法, 其中电荷载流子具有比较高的迁移率。

10

背景技术

通过在基底上真空沉积半导体材料来制造包含半导体薄膜的薄膜晶体管是本领域公知的。以这种方法形成的无机半导体薄膜中电荷载流子的本征迁移率高达 $1000\text{cm}^2/\text{Vs}$ 。但是由于真空沉积需要特别的装置和超净处理条件, 所以是一种昂贵的制造技术。因此寻找一种需要较简单装置的制造技术。

15

最近主要的进步出现在可溶解处理的有机半导体的发展上。通过溶液沉积这样的半导体而制造的薄膜已经获得了高达 $0.1\text{cm}^2/\text{Vs}$ 的电荷载流子迁移率。通过真空沉积并五苯而形成的有机薄膜晶体管已经获得了高达 $1-2\text{cm}^2/\text{Vs}$ 的较高本征电荷载流子迁移率。遗憾的是, 由于并五苯实际上在所有普通溶剂中都不溶解, 所以它不容易进行溶解处理。因此至今为止不得不一直通过真空沉积来沉积并五

20 苯。但是, 由于结合所得到的并五苯薄膜无法获得可以与用相同方法沉积的无机半导体中形成的薄膜相比较的电荷载流子迁移率这一事实的固有费用, 通过这种技术沉积并五苯没有一点商业利益。

25

目前正在发展可以从溶液中进行沉积的并五苯的衍生物。这些衍生物具有以下优点, 它们能够作为液体通过旋涂或通过例如以液滴的形式发射的印刷技术, 即喷墨印刷被沉积。这些沉积技术实施起来要比真空沉积要便宜得多。因此可以认为这种能从溶液中沉积的半导体可以为更便宜的半导体器件制造方法提供一个途径。

30

喷墨印刷技术正在得到发展, 其中通过一种改进的喷墨印刷头将液滴形式的薄膜晶体管投射到基底上。B.A. Ridley, B.Nivi 和 J.M. Jacobson 在《科学(Science)》第 286 卷, 746 页 (1999) 上介绍了一种操作工艺, 其中将一种硒化镉纳米晶体

的悬浮液印刷在基底上，以形成薄膜晶体管的半导体器件。例如硒化镉的无机半导体无法在不改变其化学状态进而损害其半导体特性的情况下溶解在任何常规溶剂中。但是，作为纳米晶体的悬浮液，有时称为“胶状半导体”，可以印刷它们。报道称通过对沉积的胶状硒化镉薄膜进行热处理所生产的硒化镉的多晶薄膜的本征电荷载流子迁移率为 $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 。尽管该迁移率是比从溶液中沉积的有机半导体薄膜的更高的数量级，但是它比通过真空沉积形成的硒化镉中的载流子迁移率低大约 3 个数量级。

通过沉积胶状半导体悬浮液生产的半导体薄膜的电荷载流子的通常本征迁移率本身不能满足微处理器和其它高性能电子设备的制造，其中半导体薄膜的颗粒具有大约 2nm 的平均尺寸。这些设备需要更高的迁移率。将该纳米晶体薄膜在 250—350℃ 下烧结大约 30 分钟将其转化为多晶薄膜。烧结步骤将胶状半导体接合成尺寸大得多的颗粒，通常直径在 15nm。

穿过半导体薄膜的电荷载流子迁移率受到颗粒边界数目的阻碍，其中电荷载流子必须穿过颗粒边界。由于电荷载流子需要穿过比以前少得多的颗粒边界，所以穿过烧结的多晶薄膜的电荷载流子的迁移率要比穿过由半导体纳米晶体形成的最初沉积薄膜的迁移率要大。但是，由于烧结胶状半导体薄膜的步骤会对通常在柔性电子设备制备中使用的可塑性基板和电子设备中的任何预先制备的部件造成破坏，所以尽管烧结增大了电荷载流子的迁移率，但是在大多数情况下仍然是不利的。

在本说明书中，“整体电导”的说法表示和由单个半导体颗粒所拥有的本征电导相对的、包含半导体颗粒的部件的电导，其中在颗粒间带有或不带有粘合剂材料；“整体电荷载流子迁移率”的说法表示和在单个半导体颗粒中的电荷载流子的本征迁移率相对的、包含半导体颗粒的部件的电荷载流子的迁移率，其中在颗粒间带有或不带有粘合剂材料；术语“基质”表示任何颗粒比较精细或不定形材料，其中将较粗糙的颗粒埋置。

发明内容

因此本发明的一个目的是提供一种用半导体颗粒的分散体制造半导体器件的方法，该部件具有的整体电荷载流子迁移率，使其足以适用于微处理或其它高性能电子器件，而不需使部件经过沉积后的烧结。

根据第一个方面,本发明提供一种形成半导体器件的方法,其包括以下步骤:

(i) 在基底的表面上沉积第一半导体颗粒的悬浮液和第二半导体或其前体 (precursor) 溶液,使得在基底上产生包含悬浮在含有第二半导体或其前体的液相中的第一半导体颗粒的混合物; 和

5 (ii) 使该混合物凝固,以形成第二半导体基质中包含第一半导体颗粒的半导体器件,其中该基质与相邻的第一半导体颗粒电连接,

第一和第二半导体为相同导电型并由相同或不同材料制成。

根据本发明的这种方面,可以在不需要真空沉积步骤或烧结步骤的情况下制造具有较高整体电荷载流子迁移率的半导体器件,在前面已经说明了真空沉积步骤或烧结步骤相应的缺点。通过在第二半导体的基质中埋置
10 第一半导体的颗粒,获得了很高的整体电荷载流子迁移率,这种方法在相邻的第一半导体颗粒间建立电连接,并由此增加了在部件中电荷载流子的迁移率。

第一和第二半导体最好由不同材料制成,第一半导体具有比第二半导体高的本征电荷载流子迁移率。这样确保在该部件主要由拥有比第二
15 半导体高的整体电荷载流子迁移率的第一半导体颗粒形成的情况下,部件的整体电荷载流子迁移率作为整体是高的。

因此如果是液体,可以完全用半导体或其前体形成第二半导体或其前体的溶液。在某些情况下这可以通过熔化例如液晶半导体 6-(4'-辛基苯基)-2-十二烷氧基萘 (经常简写为 8-PNP-012) 的液晶半导体来实现。但是最好还是提供溶解在适当溶剂中作为溶质的第二半导体。
20

如果将第二半导体作为前体沉积,那么处理工艺将包括将前体转化为第二半导体的步骤。这样一般可以通过加热包含该前体的沉积混合物来进行。这样的加热步骤通常由在 100-150°C 下进行 1-30 分钟。该温度低于第一半导体的烧结温
25 度。第二半导体可能的前体是并五苯前体或 SnS₂ 前体。

可以在适当液体分散剂中、以胶状悬浮液的形式提供第一半导体颗粒的悬浮液。可以在第一步骤中将该悬浮液沉积在基底的表面上。随后将第二半导体或其前体的溶液沉积在第一半导体的沉积的悬浮液上,以在基底表面上形成混合物。该步骤可以通过以液滴形式发射包含第二半导体或其前体的液相来实现。在
30 这种情况下,最好在沉积包含第二半导体或其前体的液相之前,在 100-150°C 的

温度下对沉积的第一半导体颗粒的胶状悬浮液进行退火。

作为上述方法的一种替换,可以将第一半导体颗粒扩散在第二半导体或其前体的溶液中,并随后将产生的混合物沉积在基底表面上。在两种半导体的沉积之前形成它们的混合物是本发明的一个优选特征,因此这样就只需要一次沉积步骤。但是这还依赖于能够足以使第一半导体颗粒扩散在第二半导体(或其前体)的溶液中。在这种情况下,可以通过旋涂、刮涂(doctor-blading)或喷墨印刷中的任何一种方法沉积该混合物。

在又一替换中,可以通过旋涂、刀片刮平或喷墨印刷中的任何一种方式,继之以第一半导体悬浮液在其上的沉积来沉积第二半导体或其前体。后来的沉积最好是通过喷墨印刷来实现。

可以看到,可以以任何次序或甚至以预先形成的混合物一同在基底表面上沉积第一半导体和第二半导体或其前体。更具体地,可以首先沉积第一半导体,继之以第二半导体或其前体;也可以首先沉积第二半导体或其前体,继之以第一半导体;或者可以将第一半导体和第二半导体或其前体预先混合、以在第二半导体溶液中形成第一半导体颗粒的扩散体,并作为混合物一起沉积。

在上文中,“基底的表面”并不限于在半导体器件生产中使用的例如塑料或玻璃基底的实际表面。相反地,在本文中的“基底”希望包含作为例如晶体管之类的电子装置制造的一部分,在上面形成半导体器件的任何材料,其包括已经用导通或半导体进行涂覆和/或形成图案的表面。

根据第二个方面,本发明提供一种半导体部分,包含在与相邻半导体颗粒电连接的半导体粘合剂基质中的半导体颗粒,其中粘合剂和颗粒是相同导电类型的,并且用与形成颗粒相同或不同的材料来形成粘合剂。

如上所述,在第二半导体基质中安排第一半导体颗粒导致与单独由颗粒形成的部件的相比,半导体器件具有增加的整体导电性。这是因为由第二半导体形成的基质和相邻的半导体颗粒电连接,这便于在相邻颗粒间电荷载流子的通过,由此增加了它们在部件中的整体迁移率。

优选地,半导体颗粒和半导体粘合剂的体积比在 50:50—95:5 的范围内。这样的体积比导致该部件的大部分是由半导体颗粒形成的。由于颗粒通常具有比半导体粘合剂所拥有的本征电荷载流子迁移率更高的迁移率,所以能确保作为整体部件的整体电荷载流子迁移率比较高。

在半导体器件中的半导体颗粒具有规则的和不规则的可变形状。不管什么形状，每一颗粒将具有对应于最长尺寸的轴。最好半导体颗粒的这些最长尺寸的平均值在 0.01—5 μm 的范围内。

颗粒和粘合剂具有相同的导电类型。如果是 n 型的，半导体颗粒可以由硒化镉 (CdSe)，二硫化锡 (SnS_2)，二硫化钼 (MoS_2) 或二碲化钨 (WTe_2) 形成。5 半导体粘合剂分子可以由聚(苯甲酰胺苯并菲咯啉 (benzamidazobenzophenanthroline))，亚甲基富勒烯[6,6]-苯基 C_{61} 丁酸甲酯或聚[2,3-二(对-甲基)-喹喔啉-5,8-二基] (methanofullerene [2,3-di(p-tolyl)-quinoxaline-5,8-diyl]) 形成。

10 可选地，颗粒和粘合剂可以都是 p 型的。在这种情况下，可以用例如并五苯或六苯并晕苯 (hexabenzocoronene) 的有机半导体形成半导体颗粒，而粘合剂可以是聚噻吩。

不管是 p 型或是 n 型，粘合剂分子最好具有共轭键结构，例如由 p 型半导体聚噻吩和 n 型半导体聚(苯甲酰胺苯并菲咯啉) 具有的共轭键结构，聚噻吩的一个具体的实例是 3-己基噻吩 (P3HT)。

15 在该半导体器件中，第二半导体分子可以通过结合团或结合部分 (moieties) 连接到第一半导体颗粒。这样的团可以通过共价键的方式或例如通过 $\pi-\pi^*$ 相互作用或通过范德瓦尔斯相互作用将第二半导体固定到颗粒上。这样的对颗粒的粘合剂连接具有以下优点，其便于颗粒间电荷载流子的迁移，这反过来增加了半导体器件的整体电导率。

20 根据本发明第二方面的半导体器件可以用作薄膜晶体管的成分。例如，该半导体器件可以是与源极和漏极电连接的晶体管沟道。作为选择，该半导体器件可以是有机发光二极管的组分。这样的薄膜晶体管或者有机发光二极管最好结合在一种电子设备中。

25

附图说明

下面将参考附图对本发明进行更详细的介绍，其中全文使用相同的标号，在附图中：

图 1 图示说明了在聚(3-己基噻吩) 和并五苯之间界面的能带图；

30 图 2 图示说明穿过局部制造的缺少搭接源极和漏极的半导体层的薄膜晶体

管的截面图；

图 3 对应于图 2，其中第一半导体颗粒的悬浮液已经沉积搭接源极和漏极；
和

图 4 对应于图 2，其中搭接源极和漏极的半导体器件已经形成。

5

具体实施方式

根据其第一个方面，本发明提供一种制造例如一种薄膜的半导体器件的方法，该薄膜具有比现有技术中由溶液沉积形成的薄膜更高的整体电导率。该方法包括在基底表面上沉积第一半导体颗粒的悬浮液和第二半导体或其前体的溶液
10 的第一步。这导致在该表面上存在混合物，该混合物包括在包含第二半导体或其前体的液相中悬浮的第一半导体的颗粒。在第二步中，将混合物凝固以形成半导体器件，其包含在和相邻的第一半导体颗粒电连接的第二半导体基质中的第一半导体颗粒。

由本发明提供的半导体器件包括和相邻的半导体颗粒电连接的半导体粘合
15 剂基质中的半导体颗粒。该粘合剂和颗粒是相同的导电类型。于是这些材料或者都是 n 型的，或者都是 p 型的。粘合剂是由与形成颗粒的相同或不同的材料形成的。同在颗粒间存在空隙的没有基质的情况相比，半导体粘合剂和相邻的第一半导体颗粒电连接增加了颗粒之间电荷载流子的迁移率。

在两个半导体颗粒相互非常接近并通过一些半导体基质分子电连接的情况
20 下，可以期望系统的整体电荷载流子迁移率达到单个半导体颗粒的本征电荷载流子迁移率。

第一和第二半导体最好是不同材料形成的。在这种情况下，第一半导体应当具有比第二半导体材料更高的本征电荷载流子迁移率。这是因为第一半导体颗粒更多地对该半导体器件的整体电荷载流子迁移率负责。

25 第一半导体和第二半导体也可以由相同材料形成。在这种情况下，当第二半导体沉积在基底表面上时，最好以它的前体的形式提供第二半导体。沉积之后，通过适当的处理该前体转变为和形成第一半导体相同材料的第二半导体。这样的转变可以通过在 100—200℃ 下将沉积的前体加热 1—30 分钟来实现。可以使用的前体包括并五苯前体或 SnS_2 前体。

30 通过将第二半导体加热到熔点以上或者通过首先将其溶解在适当的溶剂中，

把第二半导体作为溶液沉积。典型的可用溶剂包括甲苯、氯仿和氯苯。第二半导体以液体形式沉积。当该液体和第一半导体颗粒的悬浮液都已经沉积在基底表面上之后将它们混合，并且如果已经把第二半导体加热到其熔点之上时通过冷却，或者更典型地通过将促进两种半导体沉积的溶液和分散剂蒸发来将合成的混合物凝固。

在本发明中，第二半导体混合物可以是不定形的，或者由和第一半导体颗粒的尺寸相比较小的颗粒形成。如果第二半导体是颗粒，那么其颗粒的平均尺寸是1—100nm，更好地是1—10nm。

第一半导体的颗粒可以在基底表面上沉积为在液相（分散剂）中的胶状悬浮液。该分散剂可以是例如水或者有机液体如1,3,5-三甲基苯。

可以通过例如旋涂、压印、刀片刮平、丝网印刷、苯胺印刷、胶版印刷或液滴形式的喷射（往往称为“喷墨印刷”）的涂覆技术来沉积第一半导体颗粒的悬浮液。刀片刮平或喷墨印刷的使用允许胶状半导体可以快速地、在希望的面积中准确地和较便宜地沉积。

如果第一半导体颗粒的悬浮液是在第二半导体溶液之前沉积的，也可以用旋涂来沉积。如果半导体颗粒具有伸长的形状，那么在沉积过程中旋涂使颗粒对准流动（flow-aligned）。这反过来可以增加颗粒的排列密度，这是有益的，因为较高的排列密度导致具有较高整体电导率的半导体器件。更具体地，这样的在分散剂中半导体颗粒的流动对准导致在平行于基底表面的平面中平均颗粒长度的有效增加、并由此也导致整体本征电荷载流子迁移率的增加。

当第一半导体颗粒的悬浮液已经沉积之后，最好在沉积第二半导体或其前体的溶液之前将该悬浮液在100—150°C的温度下退火。这样的退火步骤具有去除任何包围颗粒的覆盖层的好处。

在第一半导体颗粒的悬浮液沉积之后可以在其上沉积第二半导体或其前体。这可以例如通过将第二半导体溶解在溶剂中、并将合成的溶液喷射在先前以液滴形式沉积的悬浮液上来完成。使用将第二半导体的溶液沉积在先前沉积的半导体颗粒的悬浮液上的喷墨印刷允许第二半导体可以快速地、准确地和较便宜地沉积。喷墨印刷在沉积装置不直接接触先前沉积的第一半导体的悬浮液的限度内也是有好处的，并因此不会不利地干扰它。

还可以在沉积第一半导体的悬浮液之前，在基底上沉积第二半导体或其前体

的溶液。可以例如通过刀片刮平、压印、旋涂或喷墨印刷来实现这样的沉积。随后，通过例如喷墨印刷将第一半导体颗粒的悬浮液印刷到第二半导体上。喷墨印刷第一半导体颗粒的悬浮液有以下优点，它可以相对快速和准确地执行，而且不需要任何直接接触的沉积装置以及由此造成对先前沉积的第二半导体或其前体

5 溶液的不利干扰。

可选地，在第二半导体或其前体的溶液和胶体半导体的共同沉积之前，可以将它们作为悬浮液或固体颗粒混合。这允许的在一个单独步骤中进行第一和第二半导体的沉积，这样提高了操作效率。在这种情况下，典型地溶解第二半导体的溶剂还可以担当用于第一半导体颗粒的分散剂。可以通过例如刀片刮平、压印、

10 旋涂或喷墨印刷将该混合物沉积。

在半导体器件中第一半导体颗粒和第二半导体基质的体积比最好处于 50:50—95:5 的范围内。希望是高于 50:50 的比率，因为第一半导体颗粒易于具有比由第二半导体形成的基质更高的本征导电率。同时也希望半导体颗粒接近 95% 的较高体积比，获得这些取决于颗粒的形状。例如，薄片形状的颗粒可以比一

15 般来说球形的颗粒排列得更紧，并且在颗粒间需要较少的基质材料来填充空间。优选地，第一半导体颗粒和第二半导体基质的体积比是 70:30—95:5，最好是 80:20—95:5。

第一半导体颗粒通常可以是球形的，尽管因为其不允许获得高的排列密度而不是那么优选。更优选的颗粒是薄片、薄层或纳米管状的，因为这样的形状可以

20 获得较高的排列密度，导致半导体器件具有比包含一般球形颗粒的半导体器件更高的整体电导率。并五苯和 SnS_2 可以形成为片状晶体，这是第一半导体优选的颗粒形状。

第一半导体颗粒的平均最长尺寸优选地是 0.01—5 μm ，更优选地是 0.03—2 μm ，并且最优选地是 0.05—0.5 μm 。第一半导体颗粒的平均最短尺寸优选地是

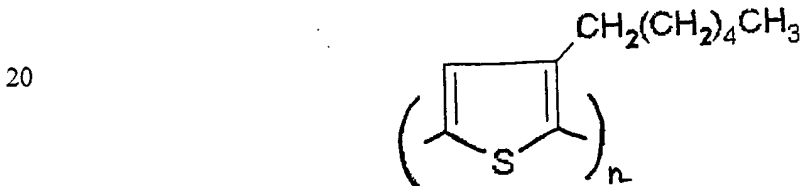
25 不大于 0.1 μm ，更优选地是不大于 0.01 μm 。第一半导体颗粒的理想尺寸多少有点折衷。较小的颗粒更容易处理并且有助于器件的再现性。另一方面，因为对应给定的距离电荷载流子穿过更小的晶界，所以较大的颗粒比较小的颗粒具有更大的整体电导率。如果通过喷墨印刷将第一半导体颗粒的悬浮液沉积，那么最大的颗粒尺寸不会超过 5 μm ，否则颗粒容易堵塞喷墨印刷喷头。要说明的的是在要沉积

30 的悬浮液中的第一半导体颗粒的尺寸和形状在最终的半导体器件中不会改变。

商业可得的半导体颗粒通常由覆盖层包围。这样的层用于在它们的生长过程中控制颗粒的尺寸范围。例如，硒化镉颗粒通常由典型的吡啶覆盖层包围而合成。在一些阶段需要将这些覆盖层去除。这可以通过在沉积之前或之后在 100—150 °C 的范围中使半导体颗粒经过低温退火步骤来完成。

5 导电型半导体颗粒和半导体基质都是一样的。如果它们是 n 型的，那么可以由例如硒化镉或硫化锡 (IV) (SnS_2) 形成半导体颗粒，并且由聚(苯甲酰胺苯并菲咯啉)、亚甲基富勒烯[6,6]-一苯基 C_{61} 丁酸酯或聚[2,3-二(对-甲基)-喹啉-5,8-二基]形成半导体基质。例如，将硒化镉半导体颗粒可以埋置在聚(苯甲酰胺苯并菲咯啉)的基质中。后者包括含氮杂环，其中如果是由硒化镉形成半
10 导体颗粒，氮原子的孤电子对可以和硒化镉形成配价键。聚(苯甲酰胺苯并菲咯啉)的共轭键结构可以电跨接硒化镉的半导体颗粒，这样和只是由硒化镉颗粒形成的半导体器件即没有埋置在任何半导体基质中相比，可以有效地增加半导体器件的整体电导率。

可选地，半导体颗粒和半导体基质的导电类型可以是 p 型的。在这种情况下，
15 半导体颗粒可以是一种有机半导体，例如并五苯或六苯并晕苯。形成基质的 p 型半导体最好包括共轭键结构。这样的共轭键结构的存在允许电子很容易沿着分子的长度方向迁移，并因此依次在第一半导体的相邻颗粒之间迁移。这样的共轭粘合剂的例子是聚噻吩，例如聚(3-己基噻吩) (P3HT)，其分子式是：



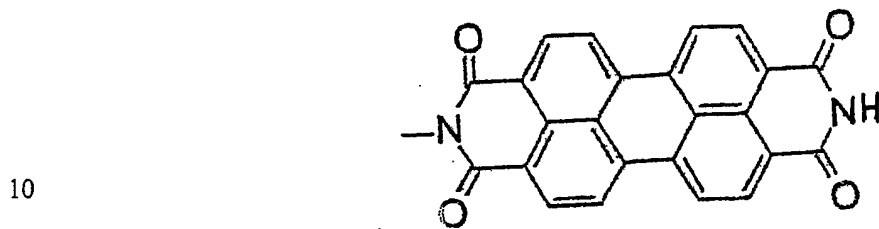
其中 n 是 100—1000 的整数。

可选地，这样的共轭键结构甚至可以通过如下来提供：例如用于在光电池中
25 纳米晶体 TiO_2 电极的染料敏化的金属有机钌-联吡啶络合物或者完全的无机金属络合物之类的带有金属 d 轨道衍生键的原子团。

第二半导体最好通过结合团或结合部分形成与半导体颗粒的联结，该结合团
或结合部分使粘合剂分子的端部与相邻的半导体颗粒相互作用或者甚至共价结合。这样的基团例如包括羧基、磷酸酯基、胺基、羟肟酸基(hydroxamate groups)、
30 硫醇基和带有吸电子取代基的芳环。例如如果由硒化镉形成半导体颗粒，那么形

成基质的半导体在其聚合物链的端部上最好包括氮杂环以能够和镉阳离子形成配位键。P3HT 可以通过范德华相互作用而与并五苯颗粒相互作用，以将该共轭粘合剂联结到并五苯颗粒。

5 另一方面，如果是由并五苯或六苯并晕苯形成该半导体颗粒，那么例如 P3HT 的聚噻吩可以用具有一个或多个吸电子取代基或茈二酰亚胺部分的苯基环进行封端，其结构是：



这样的晶体结构能够通过 $\pi-\pi^*$ 相互作用方式和 p 型有机半导体颗粒结合。

15 作为第二半导体的具有结合团的分子的使用可以有效地使双极子层形成在半导体颗粒和半导体基质分子之间的界面上。根据该双极子层的取向，可以减少在各个导带之间或者各个价带之间的偏差。减少的偏差产生在半导体颗粒和半导体基质分子之间的表现出更大欧姆量的电接触。

20 如果选择第一和第二半导体使得它们之间存在一些例如键的连接形式，那么可能它们将需要分别沉积在基底上。否则如果在沉积之前把它们混合，那么第一和第二半导体将会在颗粒/基质半导体器件形成之前过早地相互作用，这很可能是

25 现在转到附图，图 1 表明了聚(3-己基噻吩)半导体粘合剂和并五苯半导体颗粒的能带。该图说明一个选择第一和第二半导体材料的重要标准，即分别形成颗粒和基质。更具体地，在 p 型半导体颗粒和基质的情况下，半导体粘合剂价带的最高能级应当精密地对准半导体颗粒价带的最高能级。为了合成例如并五苯半导体颗粒和例如 P3HT 半导体粘合剂分子而实现该要求。这些材料都具有通过紫外光电子能谱学 (UPS) 所确定的大约 5.0eV 的电离电势。因此没有阻碍空穴穿过颗粒和基质之间界面运动的能量势垒。

相反的，在 n 型半导体粘合剂基质和颗粒的情况下，则希望形成基质的第二半导体导带的最低能级会精密地对准形成颗粒的第一半导体导带的最低能级。

30 图 2 表示在基底 11 上提供的通常表示为 10 的薄膜晶体管的许多部分。覆盖

在基底 11 上的是电介质层 4 和栅极 12。覆盖在电介质层 4 上的是源极 13 和漏极 14。在本说明书中使用的这种术语的含义内，大量的部分对应于“基底”。

图 3 示出了在图 2 中示出的薄膜晶体管 10 的相同部分，其中已经通过例如旋涂或喷墨印刷，在源极 13 和漏极 14 之间沉积了第一半导体颗粒的悬浮液 3。

5 如果在该半导体颗粒上存在覆盖层，那么将在大约 125°C 下进行退火步骤以脱附该覆盖材料。

参考图 4，溶解在适当溶剂中的用于形成基质的半导体分子已经被喷墨印刷在半导体颗粒的悬浮液上。接着将悬浮在包含第一半导体的液相中的包含第一半导体颗粒的基质进行凝固，以形成半导体器件 1。优选地通过用 1—30 分钟在 40—150°C 下加热该混合物来进行凝固，更优选地是在 80—130°C 下加热 2—20 分钟。在该步骤中，将溶解第二半导体的溶剂和/或分散第一半导体颗粒的分散剂蒸发掉。如果第二半导体是以前体的形式提供的，那么为了将该前体转换为第二半导体并且同时使混合物凝固，需要在超过 200°C 的更高温度下进行该凝固步骤。第二半导体分子在与其电连接的半导体颗粒周围形成基质以增加该部件作为整体的整体电导率。

在其上形成本发明半导体器件的基底可以包括薄膜晶体管的许多部分，包括栅极、电介质层，源极和漏极。根据本发明形成的例如薄膜的部件特别适合形成薄膜晶体管的一个或多个部分。特别是，可以形成该半导体器件，使得和薄膜晶体管的源极和漏极电接触。

20 电气设备可以包括薄膜晶体管，其具有包含在其中的根据本发明形成的薄膜形式的部分。包含根据本发明的半导体薄膜的薄膜晶体管特别适合用于显示器和其它电气设备。根据本发明第二个方面的半导体器件也可以是例如一种晶体管沟道。

25 可选择的，本发明的半导体器件可以包含在有机发光二极管中。反过来该二极管可以包含在一种电气设备中。

现在将介绍根据本发明的薄膜制造方法的四个例子。但是，可以理解其它制造方法也可能落在本发明的范围内。

例子 1——作为基质沉积的 p 型半导体

(1) 1,3,5- 三甲基苯中的并五苯颗粒悬浮液

30 将 2.0 克并五苯分散在 50ml 的 1,3,5- 三甲基苯中。然后在手套箱中在惰性

气体气氛下将该分散体在行星式球磨机中碾磨 4 小时。

(2) 氯仿中的并五苯溶液

将 0.5 克的并五苯, 0.6 克的 N-亚磺酰基乙酰胺和 0.005 克的甲基三氧化铼 (methyltrioxorhenium) 加到 30ml 的氯仿中并分馏两天。将由此产生的并五苯前体
5 产物通过快速层析净化。

将等量的并五苯悬浮液 (1) 和并五苯前体溶液 (2) 在惰性气体气氛下混合以形成墨剂。所产生的墨剂每 ml 包含大约 25mg 的并五苯颗粒和 6.3mg 前体形式的并五苯, 对应于 80: 20 的并五苯颗粒/源自前体的并五苯的体积比。

在手套箱中把组合的颗粒-前体墨以 2000rpm 用 60 秒旋涂在经过预先准备的基底上, 部分地制造缺少桥接源极和漏极 (13、14) 的半导体层的薄膜晶体管
10 (10)。这样产生一种在并五苯前体基质中包含并五苯颗粒的薄膜。

然后通过惰性气体气氛中在 160°C 下用大约 2 分钟的加热将该并五苯前体基质转换为并五苯。这种退火处理产生具有 (最初的) 埋置在更小的基质中的更大的并五苯颗粒的多晶并五苯薄膜的形式。

15 例子 2—作为基质沉积的 p 型半导体

(3) 氯仿中的 P3HT

在手套箱中在惰性气体气氛下通过搅拌将 0.5 克的 P3HT 分散在 50ml 的氯仿中。

在惰性气体气氛下将等量的在例子 1 中形成的并五苯悬浮液 (1) 和在氯仿
20 中的 P3HT 溶液 (3) 进行混合。所产生的墨剂每毫升包括 20mg 并五苯颗粒和 5mg P3HT, 对应于并五苯颗粒/P3HT 的大约为 75: 25 的体积比 (并五苯的比重为 1.2g/cm³, P3HT 的比重为 1.1g/cm³)。接着把这样的墨以 2000rpm 用 60 秒旋涂在经过预先准备的基底上, 部分制造如图 2 所示的缺少桥接源极和漏极 (13、
14) 的半导体层的薄膜晶体管 (10)。通过在惰性气体气氛下在 100°C 中退火 2
25 分钟将残余的溶剂去除。这产生了包含埋置在 P3HT 基质中的并五苯颗粒的半导体薄膜结构。

例子 3—作为基质沉积的 n 型半导体

(4) 水中的 SnS₂ 颗粒悬浮液

从商业途径获得的 SnS₂ 粉末 (Strem) 经过在氮气中同丁基锂 (1.6M 的无水
30 己烷, Aldrich) 插层反应, 其中将丁基锂缓慢加入到几百毫克的 SnS₂ 粉末中, 超

过 3 摩尔的 BuLi 加到每摩尔 SnS₂ 中。然后将该混合物用无水己烷加满并在氮下留置 4 天,以允许锂扩散到 SnS₂ 的范德瓦尔斯间隙中。

然后将 20mg 的插入锂的 SnS₂ 在 20ml 水中 (微孔, 18MΩ/cm)、在 1 小时的超声波浴中分层。该超声波浴用于彻底搅动该悬浮液并确保良好的扩散。接着将该悬浮液离心并用水洗浴 3 次至到 PH 为 7 (为了除去 LiOH 和己烷) 并最终分散到 2ml 水中。

(5) 联氨中的 SnS₂ 前体溶液

把从商业途径获得的 20mg 的 SnS₂ 粉末 (Strem) 和 4mg 硫磺加到 2ml 新蒸馏的联氨中。在室温下、在充满氮的管瓶中搅拌 6 小时, 之后充分溶解该固体反应物。

将等量的在水中的 SnS₂ 颗粒悬浮液 (4) 和在联氨中的 SnS₂ 前体溶液 (5) 在惰性气体气氛下混合。所产生的墨剂包括每 ml 大约 10mg 的 SnS₂ 颗粒和 10mg 前体形式的 SnS₂, 对应于 SnS₂ 颗粒/前体衍生的 SnS₂ 为 50: 50 的体积比。

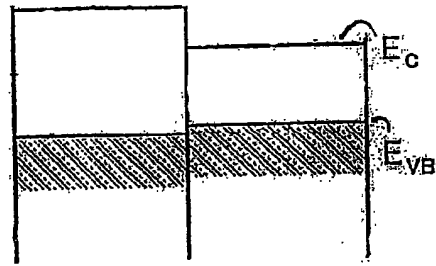
把合成的颗粒—前体墨以 2000rpm 用 60 秒旋涂在经过预先准备的基底上, 部分地制造如图 2 所示的缺少桥接源极和漏极 (13、14) 的半导体层的薄膜晶体管 (10)。这样产生一种在源极和漏极之间沉积的包含由 SnS₂ 前体包围的 SnS₂ 颗粒的混合物。

接着在惰性气体气氛中通过 5 分钟的 120°C 的第一次加热将 SnS₂ 前体转换为 SnS₂。然后, 用 20 分钟在 295°C 下将该薄膜退火。该退火处理产生了具有 (原有的) 在更小的基质中埋置了更大颗粒的多晶 SnS₂ 薄膜结构, 前体衍生的 SnS₂ 微晶。

例子 4—分别沉积的 n 型半导体

将亚甲基富勒烯[6,6]—苯基 C₆₁ 丁酸甲酯以 20g/l 的浓度分散在氯苯中。将该溶液以 2000rpm 用 60 秒旋涂在经过预先准备的基底上, 部分地制造如图 2 所示的缺少桥接源极和漏极 (13、14) 的半导体层的薄膜晶体管 (10)。产生的旋涂溶液具有 50nm 的厚度。

然后将如例子 3 那样形成的 SnS₂ 颗粒悬浮液 (4) 喷墨印刷到预先沉积的薄膜上。接着将所产生的薄膜在 120°C 下烘干 20 分钟以将溶剂蒸发掉, 产生由埋置在球壳状碳分子基质中的 SnS₂ 颗粒形成的半导体薄膜结构。



P3HT 并五苯

图 1

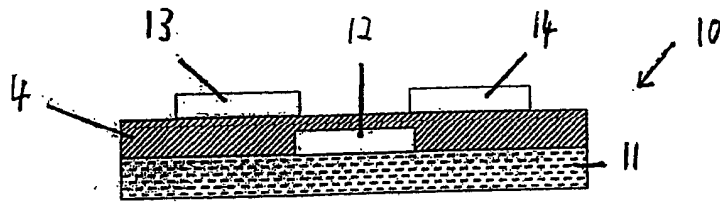


图 2

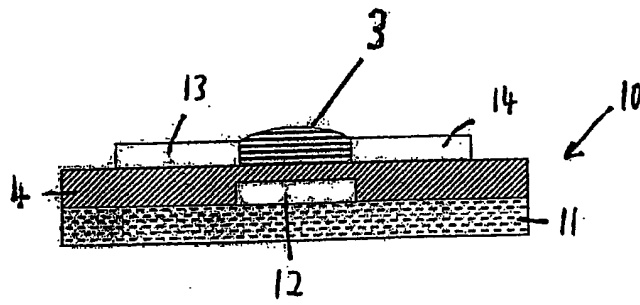


图 3

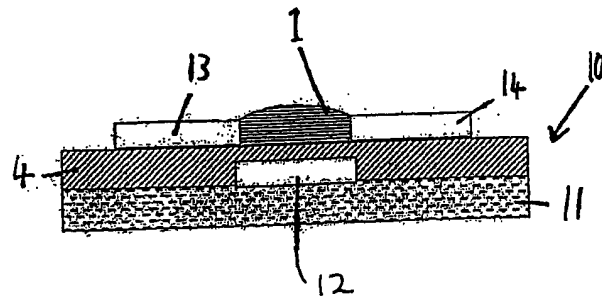


图 4