



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109841737 B

(45) 授权公告日 2022.04.22

(21) 申请号 201910147496.8

(22) 申请日 2019.02.27

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 109841737 A

(43) 申请公布日 2019.06.04

(73) 专利权人 苏州大学
地址 215123 江苏省苏州市工业园区仁爱
路199号苏州大学独墅湖校区909楼
3303

(72) 发明人 揭建胜 张秀娟 赵万芹 邓巍

(74) 专利代理机构 北京智汇东方知识产权代理
事务所(普通合伙) 11391
代理人 薛峰 康正德

(51) Int. Cl.
H01L 51/40 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 108183165 A, 2018.06.19

CN 105137712 A, 2015.12.09

KR 20120063954 A, 2012.06.18

US 2015060800 A1, 2015.03.05

CN 103762314 A, 2014.04.30

CN 103413760 A, 2013.11.27

US 2012083069 A1, 2012.04.05

US 2010155710 A1, 2010.06.24

US 2017012227 A1, 2017.01.12

US 2009032809 A1, 2009.02.05

WO 2010047288 A1, 2010.04.29

Yunze Li等.Quick Fabrication of Large-area Organic Semiconductor Single Crystal Arrays with a Rapid Annealing Self-Solution-Shearing Method.《Scientific RepoRts》.2015,第5卷

审查员 王小峰

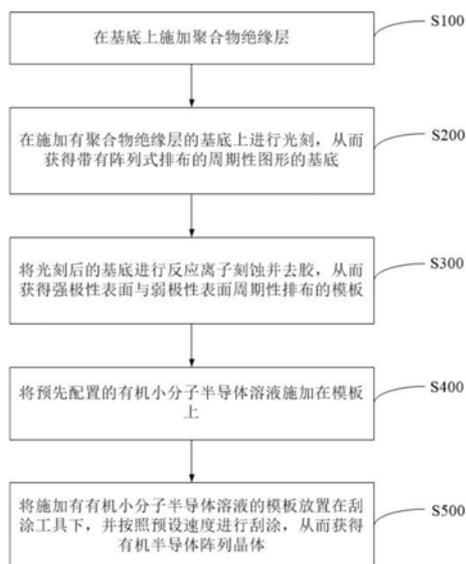
权利要求书1页 说明书5页 附图6页

(54) 发明名称

一种有机半导体阵列晶体的制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种有机半导体阵列晶体的制备方法,包括如下步骤:在基底上施加聚合物绝缘层;在施加有所述聚合物绝缘层的所述基底上进行光刻,从而获得带有阵列式排布的周期性图形的基底;将光刻后的所述基底进行反应离子刻蚀并去胶,从而获得强极性表面与弱极性表面周期性排布的模板;将预先配置的有机小分子半导体溶液施加在所述模板上;将施加有所述有机小分子半导体溶液的所述模板放置在刮涂工具下,并按照预设速度进行刮涂,从而获得有机半导体阵列晶体。本发明采用了一种极性表面限制结晶的方法在交联的聚合物绝缘层上成功制备了单一结晶取向的有机小分子单晶阵列。



1. 一种有机半导体阵列晶体的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:
 - 在基底上施加聚合物绝缘层;
 - 在施加有所述聚合物绝缘层的所述基底上进行光刻,从而获得带有阵列式排布的周期性图形的基底,所述周期性图形为多个周期性排列排布的沟道;
 - 将光刻后的所述基底进行反应离子刻蚀并去胶,从而获得强极性表面与弱极性表面周期性排布的模板,利用所述反应离子刻蚀的方法部分刻蚀掉所述聚合物绝缘层上没有光刻胶保护的部分,所述模板中的所述聚合物绝缘层表面具有强极性/弱极性的表面区域;
 - 将预先配置的有机小分子半导体溶液施加在所述模板上;
 - 将施加有所述有机小分子半导体溶液的所述模板放置在刮涂工具下,并按照预设速度进行刮涂,从而获得有机半导体阵列晶体,由于强极性区与有机小分子半导体材料相比于弱极性区具有更强的相互作用力,使得小分子晶体优先在强极性区成核并结晶生长;
 - 所述在施加有所述聚合物绝缘层的所述基底上进行光刻,从而获得带有阵列式排布的周期性图形的基底,包括如下步骤:
 - 在施加有所述聚合物绝缘层的所述基底上施加光刻胶,并烘胶;
 - 在所述光刻胶上放置掩膜版,所述掩膜版具有阵列式排布的周期性图形;
 - 显影获得带有所述周期性图形的基底。
2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述在所述基底上施加聚合物绝缘层,包括如下步骤:
 - 将聚合物绝缘层的前驱体溶液以预设速度施加在所述基底上;
 - 将施加有所述前驱体溶液的基底在100-200℃下烘烤0.5-3h,从而在所述基底上交联所述聚合物绝缘层。
3. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,所述聚合物绝缘层的材料为聚乙烯苯酚。
4. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,所述聚合物绝缘层的前驱体溶液为聚乙烯苯酚、交联剂和溶剂的混合溶液;
 - 所述交联剂为甲基化聚(三聚氰胺-co-甲醛)或六甲氧基甲基三聚氰胺,所述溶剂为丙二醇甲醚醋酸酯或对甲苯磺酸。
5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述反应离子刻蚀的条件为:在20-80sccm的氧等离子体下刻蚀2-20s。
6. 根据权利要求1-5中任一项所述的制备方法,其特征在于,所述有机小分子半导体溶液为有机半导体小分子材料与挥发性有机溶剂的混合溶液。
7. 根据权利要求6所述的制备方法,其特征在于,所述有机半导体小分子材料为烷基链取代的二苯并二噻吩系列化合物、并五苯系列材料和含蒽并二噻吩的有机半导体小分子材料。
8. 根据权利要求6所述的制备方法,其特征在于,所述挥发性有机溶剂为甲苯、均三甲苯或间二甲苯。
9. 根据权利要求1-5、7和8中任一项所述的制备方法,其特征在于,所述基底为软质基底。

一种有机半导体阵列晶体的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及半导体材料制备领域,尤其涉及一种有机半导体阵列晶体的制备方法。

背景技术

[0002] 近年来,有机小分子半导体材料由于其适用于低成本的器件加工技术,材料来源丰富,可以满足柔性、可穿戴等新器件性能,同时能够与现有的半导体工业相兼容,因此被广泛应用于有机发光二极管、有机太阳能电池、光电探测器和有机场效应晶体管等领域。

[0003] 有机单晶材料通常晶体尺寸较小,载流子传输具有各向异性,晶体内分子排布长程有序,因此具有高的结晶质量,无缺陷的有机单晶材料是进一步提高有机场效应晶体管器件性能的最佳选择。而阵列薄膜更加有利于器件的集成,为有机小分子半导体集成器件的大规模制备奠定了基础。

[0004] 制备有机单晶阵列薄膜的基底有硬质基底和软质基底。其中,在硬质基底上制备获得的器件性能已经保持在较高的水平,然而,在软质基底上制备获得的器件性能较低。虽然已有部分报道在聚合物绝缘层上生长有机晶体并应用于柔性器件中,然而由于缺少在聚合物绝缘层上控制晶体成核、结晶生长过程的方法,从而限制了高性能柔性场效应晶体管的发展。

发明内容

[0005] 本发明的一个目的要解决现有技术中无法在聚合物绝缘层上控制晶体成核、结晶生长过程的技术问题。

[0006] 本发明的另一个目的是要解决现有技术中在软质基底上制备的器件性能较低的技术问题。

[0007] 特别地,本发明提供了一种有机半导体阵列晶体的制备方法,包括如下步骤:

[0008] 在基底上施加聚合物绝缘层;

[0009] 在施加有所述聚合物绝缘层的所述基底上进行光刻,从而获得带有阵列式排布的周期性图形的基底;

[0010] 将光刻后的所述基底进行反应离子刻蚀并去胶,从而获得强极性表面与弱极性表面周期性排布的模板;

[0011] 将预先配置的有机小分子半导体溶液施加在所述模板上;

[0012] 将施加有所述有机小分子半导体溶液的所述模板放置在刮涂工具下,并按照预设速度进行刮涂,从而获得有机半导体阵列晶体。

[0013] 可选地,所述在所述基底上施加聚合物绝缘层,包括如下步骤:

[0014] 将聚合物绝缘层的前驱体溶液以预设速度施加在所述基底上;

[0015] 将施加有所述前驱体溶液的基底在100-200℃下烘烤0.5-3h,从而在所述基底上交联所述聚合物绝缘层。

- [0016] 可选地,所述聚合物绝缘层的材料为聚乙烯苯酚。
- [0017] 可选地,所述聚合物绝缘层的前驱体溶液为聚乙烯苯酚、交联剂和溶剂的混合溶液;
- [0018] 所述交联剂为甲基化聚(三聚氰胺-co-甲醛)或六甲氧基甲基三聚氰胺,所述溶剂为丙二醇甲醚醋酸酯或对甲苯磺酸。
- [0019] 可选地,所述在施加有所述聚合物绝缘层的所述基底上进行光刻,从而获得带有阵列式排布的周期性图形的基底,包括如下步骤:
- [0020] 在施加有所述聚合物绝缘层的所述基底上施加光刻胶,并烘胶;
- [0021] 在所述光刻胶上放置掩模版,所述掩模版具有阵列式排布的周期性图形;
- [0022] 显影获得带有所述周期性图形的基底。
- [0023] 可选地,所述氧等离子体处理的条件为:在20-80sccm的氧等离子体下刻蚀2-20s。
- [0024] 可选地,所述有机小分子半导体溶液为有机半导体小分子材料与挥发性有机溶剂的混合溶液。
- [0025] 可选地,所述有机半导体小分子材料为烷基链取代的二苯并二噻吩系列化合物、并五苯系列材料和含蒽并二噻吩的有机半导体小分子材料。
- [0026] 可选地,所述挥发性有机溶剂为甲苯、均三甲苯或间二甲苯。
- [0027] 可选地,所述基底为软质基底。
- [0028] 根据本发明的方案,通过利用图案化的等离子体处理/未处理聚合物绝缘层表面极性的差异来调控和限制有机小分子晶体的生长,从而由于强极性区与有机小分子半导体材料相比于弱极性区具有更强的相互作用力,使得小分子晶体优先在强极性区成核并结晶生长。此外,具有强极性区的微米尺度范围的界面具有几何限域效应,因而能够阻碍分子的无序堆积的倾向。因而,本发明采用了一种极性表面限制结晶的方法在交联的聚合物绝缘层上成功制备了单一结晶取向的有机小分子单晶阵列。
- [0029] 尤其是,应用处理/未处理聚合物绝缘层表面的极性区的强弱来限制晶体的成核生长,表面极性强的区域显示出几何限域作用,能够调控分子堆积的有序性。与传统的浸润/反浸润做阵列的方法相比,该方法省去了复杂的修饰过程,且聚合物绝缘层既起到绝缘层的作用,也是晶体生长的模板,方法简单、高效。
- [0030] 根据下文结合附图对本发明具体实施例的详细描述,本领域技术人员将会更加明了本发明的上述以及其他目的、优点和特征。

附图说明

- [0031] 后文将参照附图以示例性而非限制性的方式详细描述本发明的一些具体实施例。附图中相同的附图标记标示了相同或类似的部件或部分。本领域技术人员应该理解,这些附图未必是按比例绘制的。附图中:
- [0032] 图1是根据本发明一个实施例的有机半导体阵列晶体的制备方法的示意性流程图;
- [0033] 图2是根据本发明一个实施例的模板的制备方法的示意性流程图;
- [0034] 图3是根据本发明一个实施例的将光刻后的所述基底进行氧等离子体刻蚀前的X

射线光电子能谱分析图；

[0035] 图4是根据本发明一个实施例的将光刻后的所述基底进行氧等离子体刻蚀后的X射线光电子能谱分析图；

[0036] 图5是根据本发明一个实施例的有机半导体阵列晶体的偏光显微镜图；

[0037] 图6是根据本发明一个实施例的基于柔性PET/ITO塑料基底制备出的有机半导体阵列晶体器件的示意性结构图；

[0038] 图7是图6所示器件的转移特性图；

[0039] 图8是图6所示器件在不同门电压下的输出特性图；

[0040] 图9是图6所示器件在不同弯曲曲率下的转移特性图；

[0041] 图10是图6所示器件的迁移率随弯曲曲率变化的变化图。

具体实施方式

[0042] 图1示出了根据本发明一个实施例的有机半导体阵列晶体的制备方法的示意性流程图。图2是根据本发明一个实施例的模板的制备方法的示意性结构图。如图1和图2所示，该有机半导体阵列晶体的制备方法包括：

[0043] 步骤S100，在基底1上施加聚合物绝缘层2；

[0044] 步骤S200，在施加有聚合物绝缘层2的基底1上进行光刻，从而获得带有阵列式排布的周期性图形的基底1；

[0045] 步骤S300，将光刻后的基底1进行反应离子刻蚀并去胶，从而获得强极性表面与弱极性表面周期性排布的模板；

[0046] 步骤S400，将预先配置的有机小分子半导体溶液施加在模板上；

[0047] 步骤S500，将施加有有机小分子半导体溶液的模板放置在刮涂工具下，并按照预设速度进行刮涂，从而获得有机半导体阵列晶体。

[0048] 步骤S100包括如下步骤：将聚合物绝缘层2的前驱体溶液以预设速度施加在基底1上；将施加有前驱体溶液的基底1在100-200℃下烘烤0.5-3h，从而在基底1上交联聚合物绝缘层2。

[0049] 在一个具体的实施例中，该基底1例如可以为硬质材料，如氧化硅基底、硅片等，也可以为柔性基底，如聚对苯二甲酸乙二酯基底（简称PET基底）、柔性PET/ITO塑料基底或聚酰亚胺基底（简称PI基底）等。

[0050] 该聚合物绝缘层2的材料例如可以为聚乙烯苯酚（PVP）。此时，该聚合物绝缘层2的前驱体溶液为聚乙烯苯酚、交联剂和溶剂的混合溶液。其中，交联剂为甲基化聚（三聚氰胺-co-甲醛）或六甲氧基甲基三聚氰胺，溶剂为丙二醇甲醚醋酸酯或对甲苯磺酸。

[0051] 其中，在将聚合物绝缘层2的前驱体溶液以预设速度施加在基底1上的步骤中，可以是，将聚乙烯苯酚、交联剂和溶剂的混合溶液旋涂在上述任一基底上。旋涂的条件例如可以为在500rpm下旋涂8s，或者在1500rpm下旋涂20s，也可以在500-200rpm下旋涂5-30s中选择任一其他条件。

[0052] 在将施加有前驱体溶液的基底1在100-200℃下烘烤0.5-3h的步骤中，其中，烘烤的温度例如可以为100℃、120℃、140℃、160℃、180℃或200℃，也可以为任一其他温度。烘烤的时间例如可以为0.5h、1h、1.5h、2h、2.5h或3h，也可以为0.5-3h中任一其他时间。

[0053] 在该步骤S100中,交联形成的聚合物绝缘层2能够确保后续在其表面悬涂或者打印其他层时介电层不会被溶解掉。

[0054] 步骤S200包括如下步骤:在施加有聚合物绝缘层2的基底1上施加光刻胶3,并烘胶;在光刻胶3上放置掩膜版,掩膜版具有阵列式排布的周期性图形;显影获得带有周期性图形的基底1。

[0055] 在施加有聚合物绝缘层2的基底1上施加光刻胶3,并烘胶的步骤中,光刻胶3可以为正性光刻胶3。施加光刻胶3的方法可以为在匀胶机上旋涂的方法。在匀胶机上旋涂的参数优选为先在500rpm下旋涂8s,再在1500rpm下旋涂20s,当然也可以为其他旋涂参数。烘胶时的前烘温度可以为100℃、120℃或150℃,也可以为100-150℃的其他温度,前烘时间可以为3min、5min或8min,也可以为3-8min中任一时间。后烘的温度和时间可以与前烘保持一致。

[0056] 如图2所示,该光刻后,可以在基底1上形成多个周期性阵列排布的沟道4,沟道4的宽度例如可以为2μm、5μm、10μm、15μm或20μm,也可以为2-20μm中任一其他数值。

[0057] 步骤S300中,用反应离子刻蚀的方法刻蚀掉聚合物绝缘层2上没有光刻胶3保护的部分。反应离子刻蚀时是利用氧等离子体进行刻蚀,氧等离子体的流量例如可以为30sccm。刻蚀条件优选为在功率为150W的条件下刻蚀4s。刻蚀时间也可以为2s、4s、6s、8s、10s、15s或20s,也可以为2-20s中任一其他时间。在该步骤中,氧等离子体不仅可以刻蚀掉聚合物绝缘层2,同时可以改变聚合物绝缘层2材料的表面的极性。

[0058] 用丙酮去胶,氮气吹干,即在聚合物绝缘层2的表面得到浸润/反浸润的区域。即,在聚合物绝缘层2的表面得到强极性/弱极性的表面区域限制的区域。

[0059] 步骤S400中,有机小分子半导体溶液的浓度可以为3mg/ml、4mg/ml或5mg/ml,也可以为3-5mg/ml任一其他浓度。有机小分子半导体溶液为有机半导体小分子材料与挥发性有机溶剂的混合溶液。

[0060] 有机半导体小分子材料例如可以为烷基链取代的二苯并二噻吩系列化合物、并五苯系列材料和含蒽并二噻吩的有机半导体小分子材料。优选为2,7-二辛基[1]苯并噻吩[3,2-b]苯并噻吩,6,13-双(三异丙基硅烷基乙炔基)并五苯,2,8-二氟-5,1-双(三乙基硅烷基乙炔基)噻吩蒽。其中,有机小分子半导体材料为大部分的可溶性有机分子,但并不限于此。挥发性有机溶剂为甲苯、均三甲苯或间二甲苯。

[0061] 步骤S500中,可以具体为,将制备好的模板水平放置在刮涂机的刮刀下,用移液枪注入微量的有机小分子半导体溶液,控制刮涂机步进机的速度进行刮涂,在刮刀的引导下,在模板上制备大面积、连续、周期性变化有机微米线阵列。其中,步进机的预定最佳速度为94μm/s、100μm/s、105μm/s、10μm/s或15μm/s,也可以为94-15μm/s中任一速度值。

[0062] 根据本发明的方案,通过利用图案化的等离子体处理/未处理聚合物绝缘层2表面极性的差异来调控和限制有机小分子晶体的生长,从而由于强极性区与有机小分子半导体材料相比于弱极性区具有更强的相互作用力,使得小分子晶体优先在强极性区成核并结晶生长。此外,具有强极性区的微米尺度范围的界面具有几何限域效应,因而能够阻碍分子的无序堆积的倾向。因而,本发明采用了一种极性表面限制结晶的方法在交联的聚合物绝缘层2上成功制备了单一结晶取向的有机小分子单晶阵列。

[0063] 尤其是,应用处理/未处理聚合物绝缘层2表面的极性区的强弱来限制晶体的成核

生长,表面极性强的区域显示出几何限域作用,能够调控分子堆积的有序性。与传统的浸润/反浸润做阵列的方法相比,该方法省去了复杂的修饰过程,且聚合物绝缘层2既起到绝缘层的作用,也是晶体生长的模板,方法简单、高效。

[0064] 图3示出了根据本发明一个实施例的将光刻后的所述基底进行氧等离子体刻蚀前的X射线光电子能谱分析图。图4示出了根据本发明一个实施例的将光刻后的所述基底进行氧等离子体刻蚀后的X射线光电子能谱分析图。结合图3和图4可知,氧等离子体刻蚀处理后的聚合物绝缘层比反应离子刻蚀处理前的聚合物绝缘层表面多出一个新的峰(C4:C=O),且C3:C-O峰的强度,处理后的比处理前的要高,说明氧等离子体刻蚀处理后的聚合物绝缘层材料的表面形成了新的官能团,导致该区域的极性增大。晶体倾向于优先在高极性的区域成核结晶生长,从而形成高度有序的阵列。强极性的表面会产生强的氢键,主要源自于2,7-二辛基[1]苯并噻吩[3,2-b]苯并噻吩(C8-BTBT)的侧链的氢原子与处理后增加极性官能团(C-O,C=O)中氧原子的相互作用力增加。这对于增强C8-BTBT和PVP绝缘层表面之间的相互作用能尤为重要。

[0065] 图5示出了根据本发明一个实施例的有机半导体阵列晶体的偏光显微镜图。图5进一步证明了通过刮涂的手段在上述模板上成功生长了取向高度均一的单晶阵列,且晶体只生长在氧等离子体处理过的区域,再一次表明晶体选择性地强极性的区域成核、结晶生长。

[0066] 图6示出了根据本发明一个实施例的基于柔性PET/ITO塑料基底制备出的有机半导体阵列晶体器件的示意性结构图。该有机半导体阵列晶体器件包括基底1、聚合物绝缘层2和电极材料层5。电极材料层5的电极材料例如可以为银。图7示出了图6所示器件的转移特性图。图8示出了图6所示器件在不同门电压下的输出特性图。结合图7和图8可知,该实施例中,柔性器件的最高迁移率达到 $2.25\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$,平均迁移率达到 $1.46\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 。

[0067] 图9示出了图6所示器件在不同弯曲曲率下的转移特性图。图10示出了图6所示器件的迁移率随弯曲曲率变化的变化图。结合图9和图10可知,该柔性器件可弯曲半径小至5mm,性能下降26%。这表明能够在柔性基底上有效控制晶体的取向,几何形状和尺寸,以实现高性能柔性场效应晶体管的应用,且器件的弯折稳定性好,且该方法制备的柔性器件在柔性可穿戴等柔性电子产品的应用中具有广泛的应用前景。

[0068] 本发明方法是一种通用、简单和有效的极性表面限域结晶的方法,可以实现在柔性聚合物介质上制备高度定向的有机半导体晶体阵列。特别是,PVP介电体的表面极性差异使得有机分子能够选择性聚集,限制了强极性区域上的成核。微尺度极性区域降低了成核事件的密度,并横向限制了晶体的生长。因此,可以保证聚合物介质上具有单晶性质和纯晶体取向的有机晶体。

[0069] 至此,本领域技术人员应认识到,虽然本文已详尽示出和描述了本发明的多个示例性实施例,但是,在不脱离本发明精神和范围的情况下,仍可根据本发明公开的内容直接确定或推导出符合本发明原理的许多其他变型或修改。因此,本发明的范围应被理解和认定为覆盖了所有这些其他变型或修改。

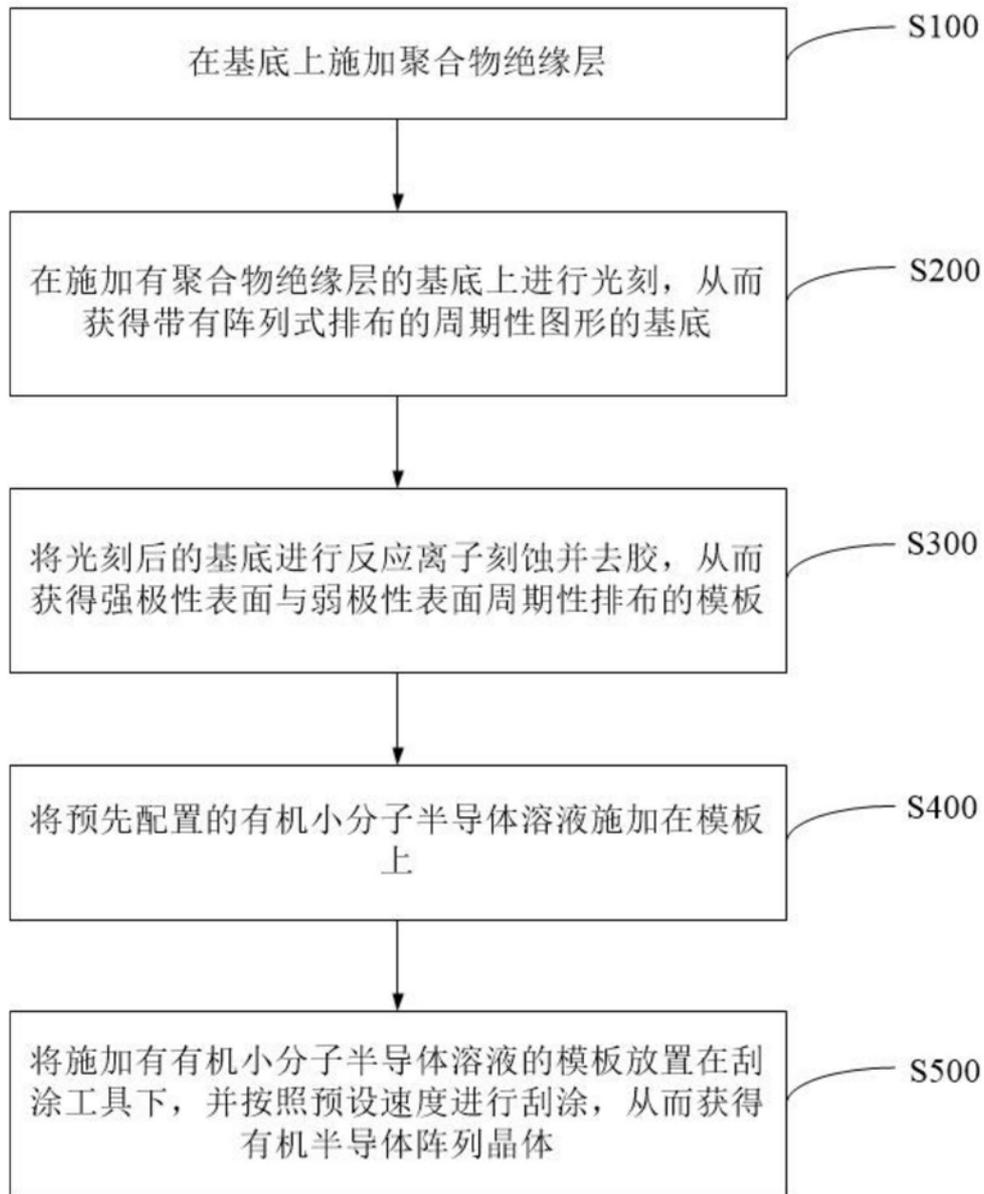


图1

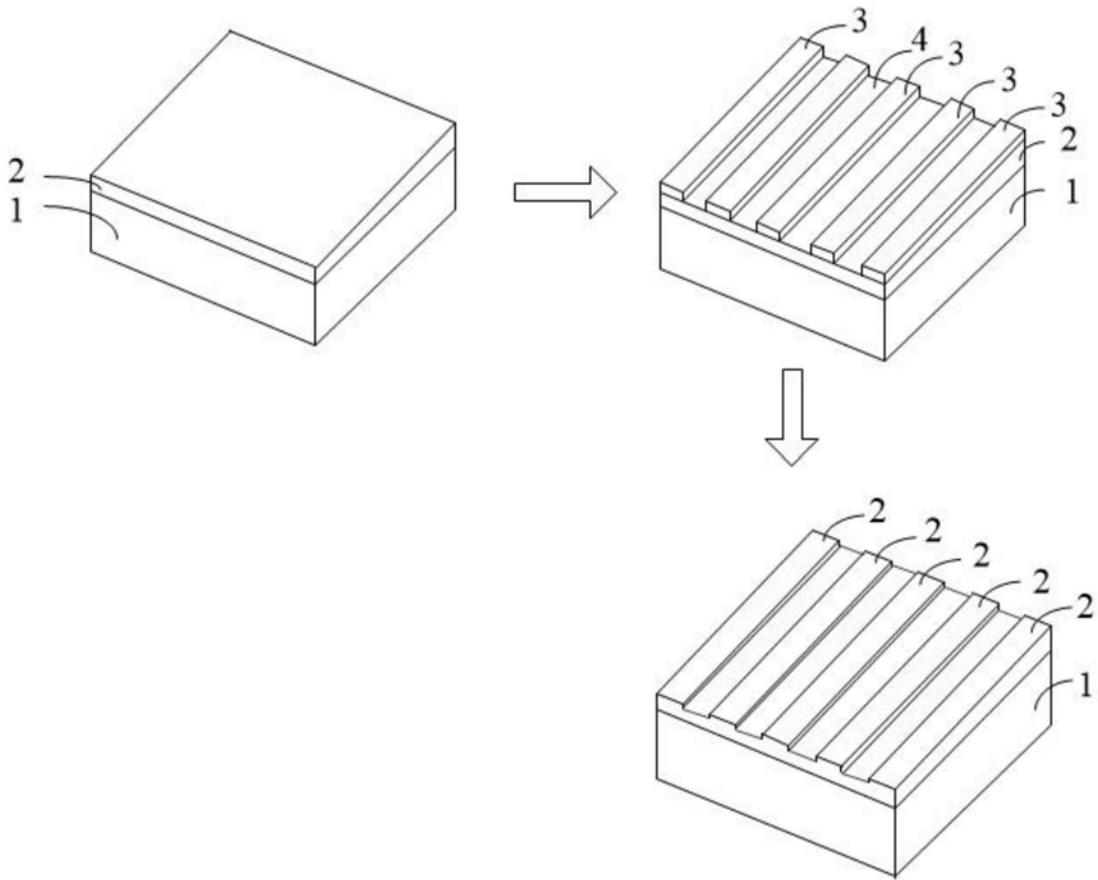


图2

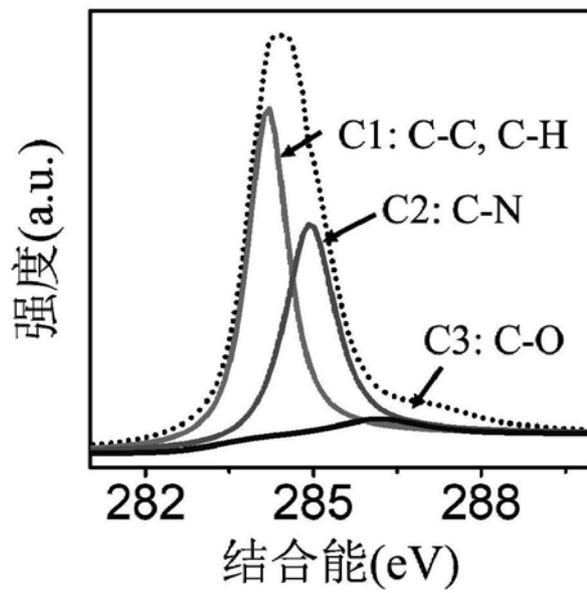


图3

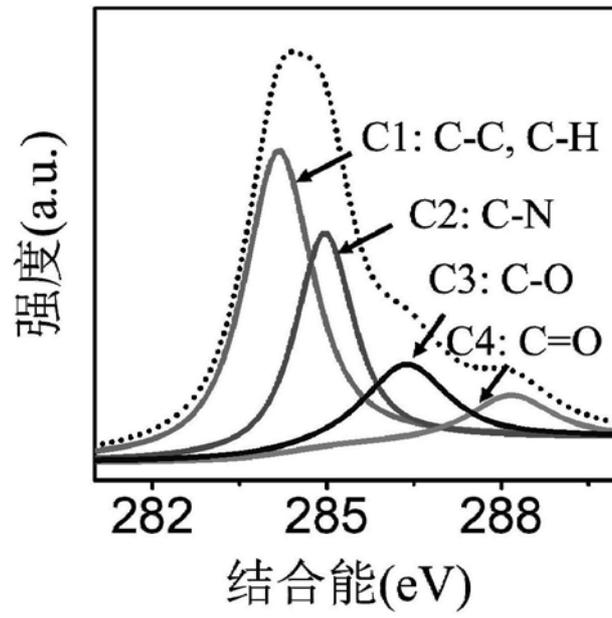


图4

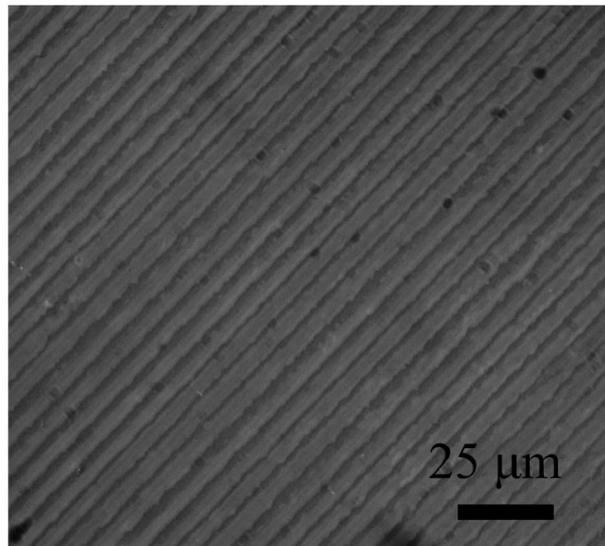


图5

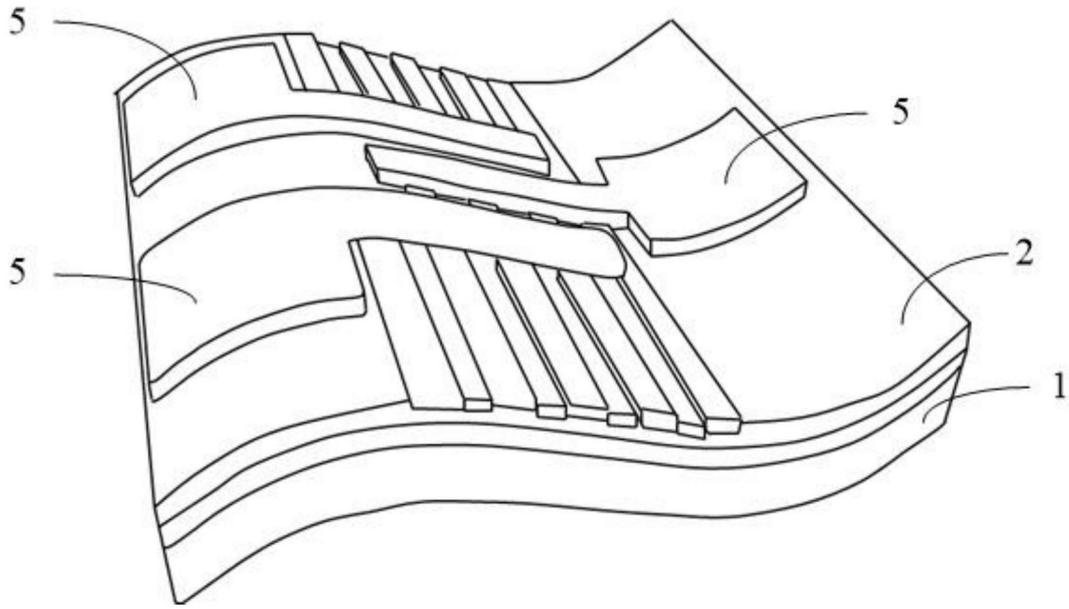


图6

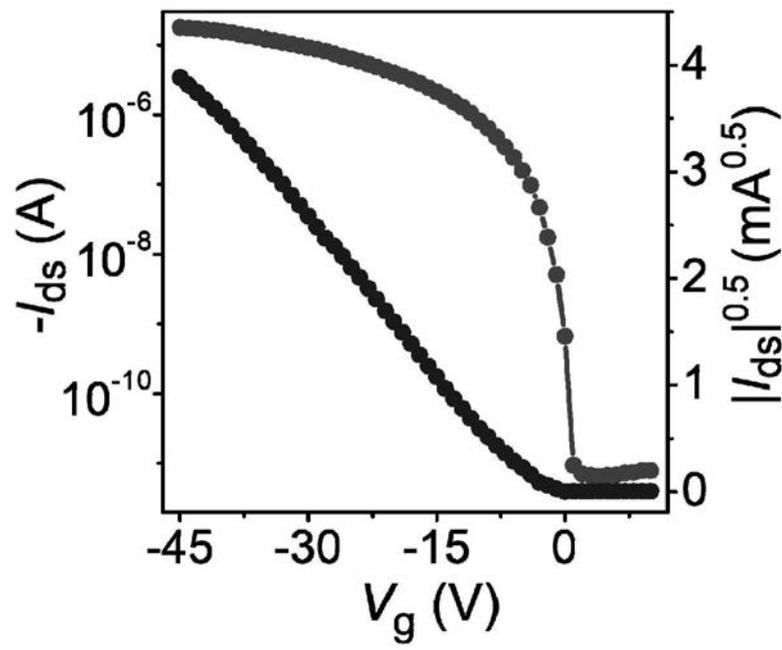


图7

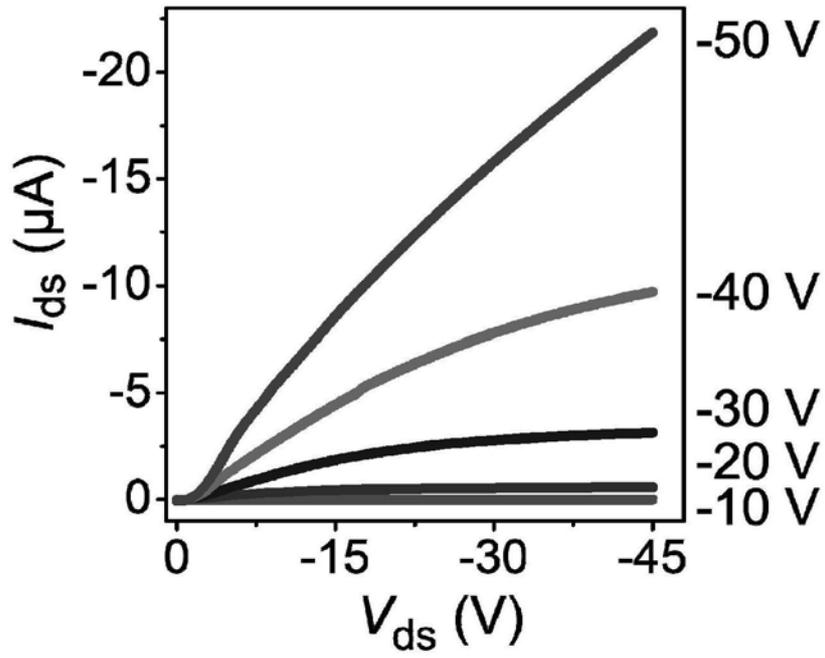


图8

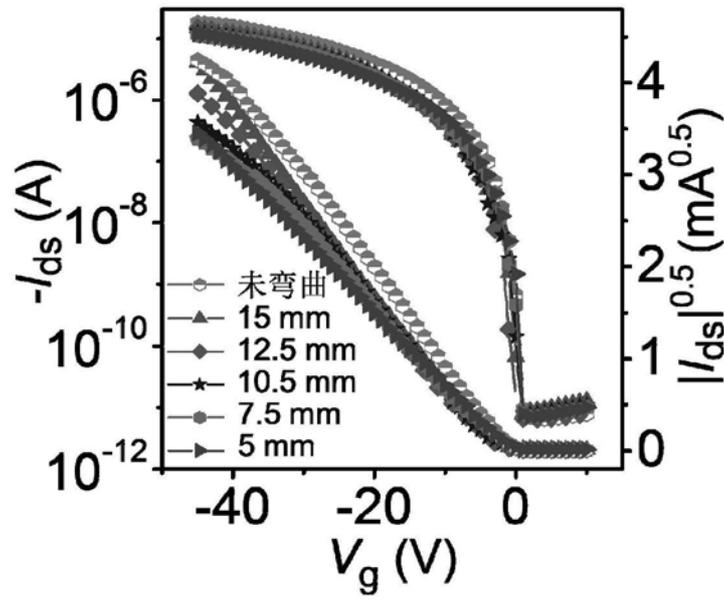


图9

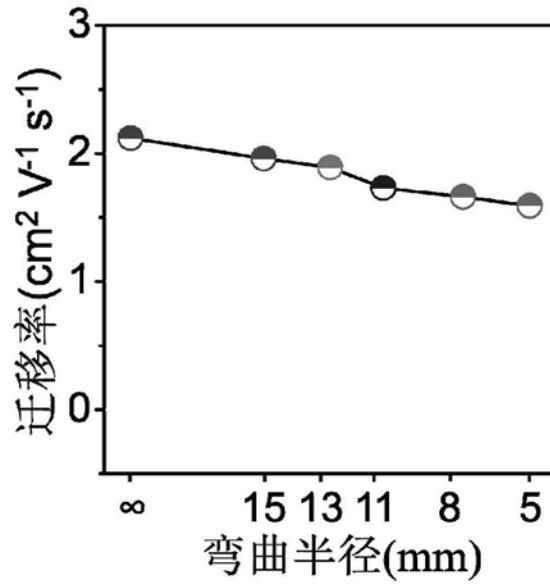


图10