



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107393810 B

(45)授权公告日 2019.06.18

(21)申请号 201710570025.9

(22)申请日 2017.07.13

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 107393810 A

(43)申请公布日 2017.11.24

(73)专利权人 华中科技大学  
地址 430074 湖北省武汉市洪山区珞喻路  
1037号

(72)发明人 刘欢 黄永安 黄奕夫 张伟卓  
刘竞尧

(74)专利代理机构 华中科技大学专利中心  
42201  
代理人 王世芳 李智

(51)Int.Cl.  
H01L 21/02(2006.01)

(56)对比文件

CN 105185695 A,2015.12.23,  
CN 104091693 A,2014.10.08,  
US 6670213 B2,2003.12.30,  
US 6849798 B2,2005.02.01,  
CN 105185695 A,2015.12.23,

审查员 谢绍俊

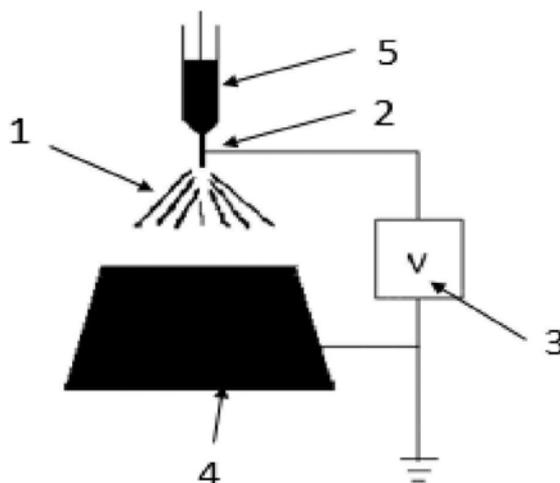
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

一种氧化物半导体薄膜的制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种氧化物半导体薄膜的制备方法,其制备方法包括如下步骤:(1)将半导体胶体量子点溶液放置在静电纺丝平台中,在喷嘴与基板间加电场,使溶液分散雾化,雾化液在绝缘衬底上均匀成膜;(2)用短链配体溶液处理量子点薄膜,以置换掉量子点薄膜表面的长链油酸;(3)去除残余的短链配体及其副产物;(4)在设定温度范围和设定的时间范围内对雾化液所成的膜执行退火处理,获得氧化物半导体薄膜。上述方法中,可以在刚性或柔性衬底上成膜。该制备方法便于调节溶液中各组分质量配比,从而改变薄膜成分,为实验室制备和研究氧化物半导体薄膜提供了新的制备方法和思路,并为大规模生产提供了可能的途径。



1. 一种氧化物半导体薄膜的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1) 将半导体胶体量子点溶液置于静电纺丝平台中,静电纺丝平台包括喷嘴和基板,在喷嘴与基板间施加直流高压以形成电场,电场使溶液分散雾化,雾化液在置于基板的绝缘衬底上均匀成膜,获得量子点薄膜;

(2) 用短链配体溶液处理量子点薄膜,以置换掉量子点薄膜表面的长链油酸,所述短链配体溶液为醋酸铜、硝酸铜或氯化锡溶液;

(3) 去除残余的短链配体及其副产物;

(4) 在设定温度范围和设定的时间范围内对雾化液所成的膜执行退火处理,获得氧化物半导体薄膜,具体的,在200℃-500℃下退火2-8小时,获得具有设定厚度的氧化物胶体量子点薄膜。

2. 权利要求1所述的氧化物半导体薄膜的制备方法,其特征在于,所述氧化物胶体量子点溶液为氧化铟胶体量子点溶液、氧化锡胶体量子点溶液或二者的混合溶液。

3. 权利要求1所述的氧化物半导体薄膜的制备方法,其特征在于,所述绝缘衬底为纸、塑料、陶瓷、硅片或玻璃。

## 一种氧化物半导体薄膜的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于半导体薄膜制备技术领域,更具体地,涉及一种以胶体氧化物量子点溶液为材料的透明氧化物半导体薄膜制备方法。

### 背景技术

[0002] 氧化铟锡(ITO)作为N型宽带隙半导体氧化物,具有高可见光透过率和高电导率,广泛应用于各种平板显示器(FEDs)、有机发光二极管(OLED)、触摸屏面板、太阳能电池、气体传感器等领域。其对微波衰减率高,也可用于电磁干扰。锡与铟的比例和热处理温度对薄膜的导电性具有重要影响,工业上采用氧化铟与氧化锡质量比9:1的配比制备薄膜。

[0003] 目前,应用最广泛的ITO薄膜制备方法是磁控溅射。该工艺适用于在衬底上连续制备ITO薄膜且成膜厚度均匀、重复性好、适用于大规模工业化生产。

[0004] 韩国全北国立大学薄膜技术实验室的Kim等利用射频磁控溅射法将ITO薄膜沉积到PET基底上,得到了电阻率为 $1.9 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ ,光透过率为80%的ITO薄膜【Kim Y, Park Y, Ansari S G, et al. Influence of O<sub>2</sub> admixture and sputtering pressure on the properties of ITO thin films deposited on PET substrate using RF reactive magnetron sputtering [J]. Surface & Coatings Technology, 2003, 173 (2) : 299-308.】。公开号为102324271A、申请人为南昌欧菲光科技有限公司的中国专利申请中叙述了一种以透明聚合物为基材的结晶型ITO透明导电薄膜及其制备方法。基材上透明导电薄膜的上表面有一层或两层光学薄膜,在光学薄膜最外层用低温磁控溅射方法制备了ITO薄膜,其可见光范围内平均透射率88%,最大可达94%。

[0005] 然而,直流磁控溅射对设备的真空度要求较高,因此也制约了连续生产的实现。膜的光电性能对各种溅射参数的变化比较敏感,因此工艺调节比较困难。并且,溅射所用靶材利用率较低,仅有20%左右。若换用射频磁控溅射法,虽可使工艺调节较简单,但陶瓷靶的制作工艺复杂故不便于灵活调节反应物组分,并且设备复杂昂贵,沉积速率低,射频辐射也对人体有不良影响。

[0006] 此外,电子科技大学袁红梅、林祖伦等人报告了采用硝酸铟和乙酰丙酮(分析纯)为原料,五水合氯化锡(分析纯)为掺杂剂在普通玻璃基底上制备ITO透明导电薄膜的溶胶凝胶法,实现 $10 \text{k} \Omega \cdot \text{m}$ 的电阻率和82-87%的透射率【袁红梅, et al. "溶胶-凝胶法制备ITO薄膜及其光电性能的研究." 电子器件 33.1 (2010) : 5-9】。但此法只有在同时具备合适的掺Sn比例、尽量大的金属离子浓度、适当的提拉速度、尽可能高的温度的情况下才能制备出优良的ITO薄膜,工艺控制复杂。

[0007] 因此,需要开发一种新型的制备氧化物半导体薄膜的方法,要求其制备工艺简单,能够大规模生产。

### 发明内容

[0008] 针对现有技术的以上缺陷或改进需求,本发明提供了一种透明氧化物半导体薄膜

的制备方法,该方法采用电纺喷印技术,可以采用刚性或柔性衬底,制作工艺简单,适用于实验室制备研究ITO薄膜和大规模生产,该方法具有良好的应用前景。

[0009] 为实现上述目的,按照本发明的一个方面,提供了一种氧化物半导体薄膜的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

[0010] (1) 将半导体胶体量子点溶液置于静电纺丝平台中,静电纺丝平台包括喷嘴、基板和绝缘衬底,在喷嘴与基板间施加直流高压以形成电场,电场使溶液分散雾化,雾化液在绝缘衬底上均匀成膜,获得量子点薄膜;

[0011] (2) 用短链配体溶液处理量子点薄膜,以置换掉量子点表面的长链油酸;

[0012] (3) 去除残余的短链配体及其副产物;

[0013] (4) 在设定温度范围和设定的时间范围内对雾化液所成的膜执行退火处理,获得氧化物半导体薄膜,具体的,在200℃-500℃下退火2-8小时,获得具有设定厚度的氧化物胶体量子点薄膜。

[0014] 以上发明方法中,采用电纺喷印法制备薄膜,电纺喷印法是指在装有半导体胶体量子点溶液的毛细管与接地接收装置间施加直流高压,使毛细管末端液滴表面破裂形成喷雾,将胶体量子点沉积在基底上制备薄膜的方法。

[0015] 优选地,所述半导体胶体量子点溶液为 $\text{In}_2\text{O}_3$ 胶体量子点溶液、 $\text{SnO}_2$ 胶体量子点溶液或两者的混合溶液。

[0016] 优选地,所述绝缘衬底为纸、塑料、玻璃或陶瓷。

[0017] 优选地,所述短链配体溶液为 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 或 $\text{SnCl}_4$ 溶液。

[0018] 总体而言,通过本发明所构思的以上技术方案与现有技术相比,具有以下有益效果:

[0019] 本发明采用电纺喷印法制备薄膜,可在室温下制备透明氧化物半导体薄膜,仅在最后的热处理阶段需要一定温度的退火处理。制备全程低能耗,节约环保。其在大气压下制备薄膜,不需真空处理,便于产业界实现连续生产。其制备过程速度快、材料利用率高。

[0020] 而且,透明氧化物半导体薄膜不仅可以采用常规的耐热性好的陶瓷、硅片或玻璃等刚性衬底,还可以采用塑料、纸等耐热性相对较差的柔性衬底,制作工艺简单,为柔性显示面板的生产应用提供了可能。

[0021] 本发明通过调配溶液即可方便灵活地调节氧化铟和氧化锡的质量比例且成本较低。可使用本方法得到满足不同场合对导电氧化物薄膜的透射率和方阻的要求,再将所得质量比例应用于磁控溅射靶材的制备上以适应工业化生产的需要。鉴于磁控溅射法所用靶材的原材料和制备费用昂贵,本方法对制备磁控溅射所用靶材有参考意义。

## 附图说明

[0022] 图1是本发明实施例方法中所用的设备示意图,该设备示意图用于说明本发明方法制备过程;

[0023] 图2是图1中注射器喷嘴出喷出胶体量子点溶液的放大示意图;

[0024] 图3为本发明方法实施例中制得样品的扫描电子显微镜(SEM)照片。

[0025] 在所有附图中,相同的附图标记自始至终表示相同的结构或者零部件,其中

[0026] 1-胶态量子点      2-喷嘴      3-直流高压电源

[0027] 4-衬底

5-注射器

### 具体实施方式

[0028] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白,以下结合附图及实施例,对本发明进行进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。此外,下面所描述的本发明各个实施方式中所涉及到的技术特征只要彼此之间未构成冲突就可以相互组合。

[0029] 本发明中,创造性的将电纺喷印法应用至制备透明氧化物半导体薄膜,能克服现有的制备氧化物半导体薄膜方法的多种缺陷。

[0030] 电纺喷印法是一种制备纳米材料的新方法,具有原材料合成在溶液中进行,设备成本低廉,成膜所需条件简单易得和较为均匀的膜厚,且喷涂成膜的剂量、速度与膜厚可控,可以实现大规模生产等优点。它的原理是:在装有薄膜成分的溶液的毛细管与接地的接收装置即基底间加上几千伏的直流高压,使毛细管末端呈半球状的液滴表面破裂形成射流,沉积到基底上成膜。目前已有多种纳米纤维可以用静电纺丝法制备并运用于激光材料、传感器与单分子探测等领域。

[0031] 图1是本发明实施例方法中所用的设备示意图,该设备示意图用于说明本发明方法制备过程,图2是图1中注射器喷嘴出喷出胶体量子点溶液的放大示意图。由图可知,其包括胶态量子点1、喷嘴2、直流高压电源3、衬底4以及注射器5,该装置用于制备本发明的透明氧化物半导体薄膜,具体的,将半导体胶体量子点1(其为溶液)放置在静电纺丝平台中注射器5,在喷嘴2与基板间加电场,该电场通过直流高压电源3加载,使溶液分散雾化,雾化液在绝缘的衬底4上均匀成膜,再经过后续处理,可以得到透明导电氧化物薄膜。

[0032] 本发明的透明氧化物半导体薄膜的制备方法包括如下步骤:

[0033] (1) 将半导体胶体量子点溶液涂覆在印有电极的绝缘衬底上,使其均匀成膜。具体地,胶体量子点在室温下以电纺喷印的方式涂覆在衬底上成膜。

[0034] (2) 用短链配体溶液处理量子点薄膜,以置换掉量子点表面的长链油酸。

[0035] (3) 去除残余的短链配体及其副产物。

[0036] (4) 在200°C-500°C下退火2-8小时,完成氧化物半导体薄膜的制备。

[0037] 本发明的透明氧化物半导体薄膜包括:绝缘衬底和氧化物层。氧化物层为半导体胶体量子点薄膜,具体为 $\text{In}_2\text{O}_3$ 胶体量子点薄膜、 $\text{SnO}_2$ 胶体量子点薄膜或者二者混合胶体量子点薄膜。绝缘衬底可以为纸、玻璃、塑料或陶瓷,也可以是刚性衬底或者柔性衬底。

[0038] 为使本领域技术人员更好地理解本发明,下面结合具体实施例对本发明的胶体量子点薄膜氧化物半导体薄膜的制备方法进行详细说明。

[0039] 实施例1

[0040] (1) 制备 $\text{In}_2\text{O}_3$ 胶体量子点溶液。用醋酸铟作为铟源,采用胶体合成法反应生成。

[0041] 具体地,将0.876g醋酸铟溶解到10mL的油酸(OA)中并搅拌加热至150°C。抽真空至无气泡后,向容器中通氮气,在氮气氛围中升温至240°C,在此温度下反应30分钟。自然冷却至室温可得 $\text{In}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒。用乙醇清洗,后以8000rpm离心10分钟,将所得纳米颗粒溶解于己烷。

[0042] (2) 制备 $\text{SnO}_2$ 胶体量子点溶液。用 $\text{SnCl}_4$ 作为铟源,采用胶体合成法反应生成。

[0043] 具体地,将0.6g  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶解到20mL油酸(OA)和2.5mL油胺(OLA)中形成透明的混合溶液来制备Sn的前驱体。将1mL  $\text{H}_2\text{O}$ 和10mL乙醇在缓慢搅拌下加入该混合液。将溶液转移到50mL聚四氟乙烯衬里的不锈钢高压釜中,在180℃下反应3小时,后冷水浴冷却至室温。加入80mL乙醇以6000rpm离心5分钟以分离产物。将沉淀物分散在甲苯中并加入乙醇后离心,重复两次。

[0044] (3)将氧化铟和氧化锡胶体量子点溶液按照溶质质量比85:15混合,采用电纺喷印法以1500nL/min的推进速度涂敷到玻璃衬底表面;将薄膜浸没到浓度为10mg/mL的氯化锡( $\text{SnCl}_4$ )的甲醇溶液中,浸润60s后用无水甲醇洗去残余的 $\text{SnCl}_4$ 颗粒及其反应副产物,浸润60s;将涂覆薄膜的衬底在300℃下退火2小时,自然冷却到室温,完成氧化物半导体薄膜的制备。

[0045] 实施例2

[0046] 将实施例1制备的 $\text{In}_2\text{O}_3$ 和 $\text{SnO}_2$ 胶体量子点溶液按照溶质质量比90:10混合,采用电纺喷印法以1500nL/min的推进速度涂敷到硅片衬底表面;将薄膜浸没到浓度为10mg/mL的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 的甲醇溶液中,浸润60s后用无水甲醇洗去残余的 $\text{SnCl}_4$ 颗粒及其反应副产物,浸润60s;将涂覆薄膜的衬底在500℃下退火8小时,自然冷却到室温,完成氧化物半导体薄膜的制备。

[0047] 实施例3

[0048] 将实施例1制备的 $\text{In}_2\text{O}_3$ 和 $\text{SnO}_2$ 胶体量子点溶液按照溶质质量比95:5混合,采用电纺喷印法以1500nL/min的推进速度涂敷到陶瓷衬底表面;将薄膜浸没到浓度为10mg/mL的氯化锡( $\text{SnCl}_4$ )的甲醇溶液中,浸润60s后用无水甲醇洗去残余的 $\text{SnCl}_4$ 颗粒及其反应副产物,浸润60s;将涂覆薄膜的衬底在400℃下退火6小时,自然冷却到室温,完成氧化物半导体薄膜的制备。

[0049] 实施例4

[0050] 将实施例1制备的 $\text{In}_2\text{O}_3$ 和 $\text{SnO}_2$ 胶体量子点溶液按照溶质质量比95:5混合,采用电纺喷印法以1500nL/min的推进速度涂敷到纸衬底表面;将薄膜浸没到浓度为10mg/mL的 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 的甲醇溶液中,浸润60s后用无水甲醇洗去残余的 $\text{SnCl}_4$ 颗粒及其反应副产物,浸润60s;将涂覆ITO薄膜的衬底在200℃下退火4小时,自然冷却到室温,完成氧化物半导体薄膜的制备。

[0051] 本发明各实施例制备的氧化物半导体薄膜与现有的磁控溅射法制备的氧化物半导体薄膜相比,基本满足了透射率和方阻的要求。

[0052] 图3为本发明方法实施例3中制得样品的扫描电子显微镜(SEM)照片,由图可知,其制备的氧化物半导体薄膜具有疏松多孔结构,气体分子容易进出,在气敏传感器制备领域有潜在应用前景。

[0053] 本发明的氧化物半导体薄膜制备方法并不局限于上述实施例,具体地,氧化物半导体薄膜中的胶体量子点薄膜并不限于 $\text{In}_2\text{O}_3$ 胶体量子点薄膜或 $\text{SnO}_2$ 胶体量子点薄膜,也可以是其它半导体胶体量子点薄膜。制备方法中的胶体量子点溶液并不限于 $\text{In}_2\text{O}_3$ 胶体量子点溶液或 $\text{SnO}_2$ 胶体量子点溶液,也可以是其它半导体胶体量子点溶液。绝缘衬底并不局限于纸、玻璃、塑料或陶瓷,也可以是其它绝缘衬底。短链配体溶液并不限于 $\text{SnCl}_4$ 溶液,也可以是其它短链无机物或有机物配体溶液,如 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液。

[0054] 本领域的技术人员容易理解,以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

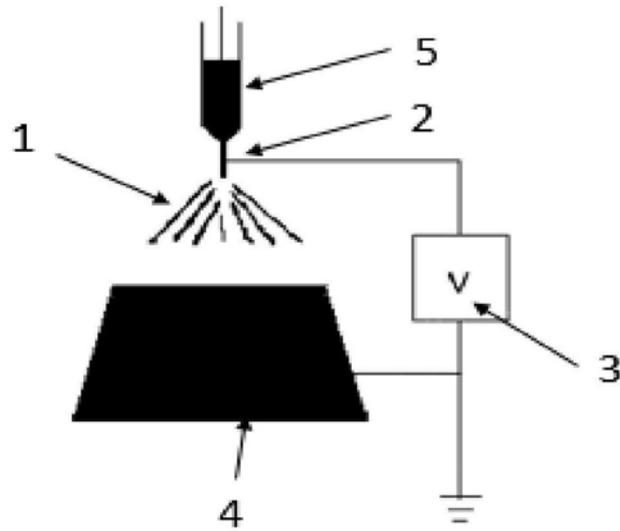


图1



图2

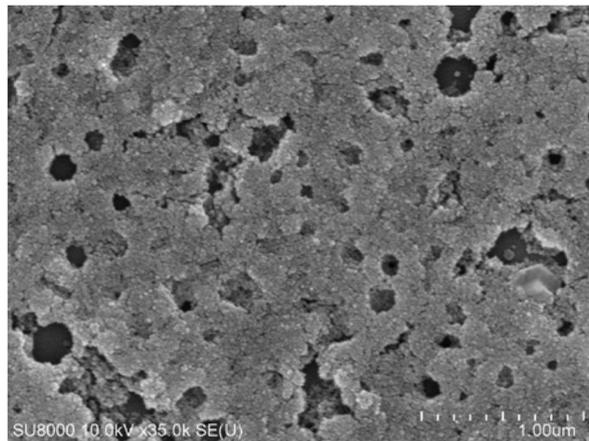


图3