



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 201406466 A

(43) 公開日：中華民國 103 (2014) 年 02 月 16 日

(21) 申請案號：101128412

(22) 申請日：中華民國 101 (2012) 年 08 月 07 日

(51) Int. Cl. :

B05C19/00 (2006.01)

B05C21/00 (2006.01)

(71) 申請人：國立交通大學 (中華民國) NATIONAL CHIAO TUNG UNIVERSITY (TW)

新竹市大學路 1001 號

(72) 發明人：孟心飛 MENG, HSIN FEI (TW)；冉曉雯 ZAN, HSIAO WEN (TW)；趙寅初 CHAO,

YEN CHU (TW)；王凱瑞 WANG, KAI RUEI (TW)；徐永軒 HSU, YUNG HSUAN

(TW)

(74) 代理人：林火泉

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：19 項 圖式數：13 共 22 頁

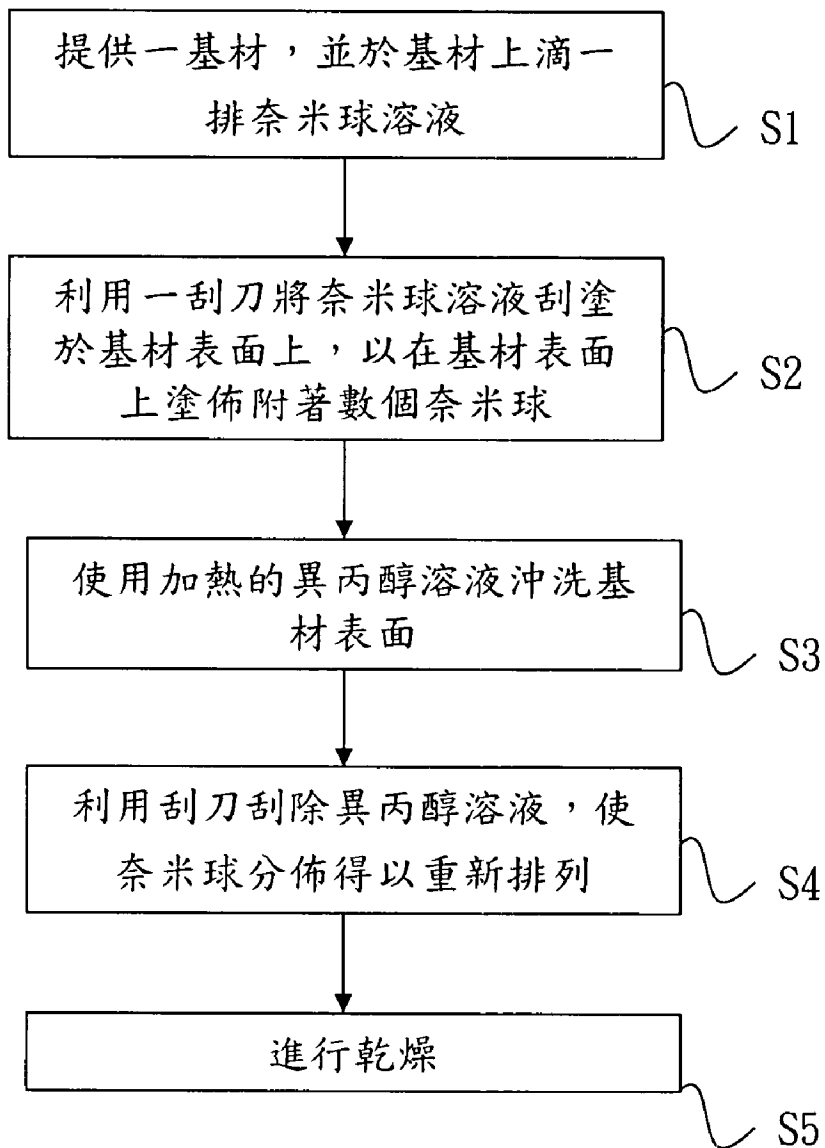
(54) 名稱

奈米球溶液塗佈方法與其應用

NANO-BALL SOLUTION APPLICATION METHOD AND APPLICATION THEREOF

(57) 摘要

本發明提供一種奈米球溶液塗佈方法與其應用。本發明之奈米球溶液塗佈方法是利用一刮刀將奈米球溶液刮塗於基材表面上，以在基材表面上塗佈附著數個奈米球，並使用一加熱的揮發性溶液(如醇類溶液)沖洗基材表面，使未附著於基材表面之奈米球懸浮於揮發性溶液上，最後利用刮刀刮除揮發性溶液及其中懸浮的奈米球，以簡化奈米球塗佈的製程步驟。本發明之方法也可應用於製作具有奈米孔洞之薄膜或垂直式有機電晶體，以利於量產並可用於大面積元件。



第1圖

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：101128412

※申請日：2012.08.27

※IPC 分類：

B05C 19/00 (2006.01)

B05C 21/00 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

奈米球溶液塗佈方法與其應用 / NANO-BALL SOLUTION
APPLICATION METHOD AND APPLICATION THEREOF

二、中文發明摘要：

本發明提供一種奈米球溶液塗佈方法與其應用。本發明之奈米球溶液塗佈方法是利用一刮刀將奈米球溶液刮塗於基材表面上，以在基材表面上塗佈附著數個奈米球，並使用一加熱的揮發性溶液（如醇類溶液）沖洗基材表面，使未附著於基材表面之奈米球懸浮於揮發性溶液上，最後利用刮刀刮除揮發性溶液及其中懸浮的奈米球，以簡化奈米球塗佈的製程步驟。本發明之方法也可應用於製作具有奈米孔洞之薄膜或垂直式有機電晶體，以利於量產並可用於大面積元件。

三、英文發明摘要：

A nano-ball solution application method and application thereof. Wherein, a scraper is used to apply the nano-ball solution on a surface of a substrate, so that a plurality of nano balls are applied and attached to the surface of the substrate. Then, use a heated volatile solution (for example, alcohol solution) to wash the surface of the substrate, so the that nano-balls not attached to surface of the substrate are suspended in the isopropyl alcohol solution. Finally, a scraper is used to scrap off the volatile solution from the surface of the substrate, to simplify the process of nano-ball deposition process. The method mentioned above can also be used to produce thin film having nano-holes or vertical type organic transistor, thus it is advantageous for use in mass production and elements of large area.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無。

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關一種奈米球溶液塗佈方法與其應用，特別是指一種適用於量產需求且製程簡化的奈米球溶液塗佈方法與其應用。

【先前技術】

Kiyoshi Fujimoto 等人在 2005 所發表的文獻「organic static induction transistors with nano-hole arrays fabricated by colloidal lithography」與 2007 年所發表的文獻「high-performance, vertical-type organic transistors with built-in nanotriode arrays」記載將玻璃基材浸於純水與丙酮之中，並置於超音波震盪器做清理，清理完畢後烘乾，再曝於紫外光/臭氧中 20 分鐘，隨後利用靜電方法將聚苯乙烯奈米球吸附於基材上，也就是將基材浸泡於 0.01wt% 之奈米球溶液中 30 分鐘，以使奈米球飽和吸附於基材上，然後再浸泡攝氏 98 度的加熱超純水，利用沸滾熱流將殘留於基材上的多餘奈米球沖走，隨後再用冷水沖洗一次，並將吸附奈米球之基材吹乾，以完成於基材上吸附奈米球的製程步驟。但此種吸附奈米球的方法，奈米球溶液的均勻度對於基材上所吸附奈米球的均勻度影響較大，且整體製程時間過於冗長，因此不利於量產。Yu-Chiang Chiang Chao 等人在 2006 年所發表的文獻「polymer space-charge-limited transistor」與 2008 所發表的文獻「light-emitting polymer space-charge-limited transistor」記載將基材浸泡於 0.4wt% 的奈米球溶液中數十秒，在浸泡加熱的異丙醇溶液十秒鐘，目的在於利用加熱異丙醇之熱流沖走殘留於基材之多層奈米球，只留下單層奈米球於基材表面，最後用氮氣槍將基材上的異丙醇快速吹乾。但是這種塗佈奈米球的方式，僅能使用

於小面積元件，無法利用於大面積元件且成品穩定性欠缺。Kun-Yang Wu 等人在 2011 所發表之文獻「high-performance space-charge-limited transistor with well-ordered nanoporous aluminum base electrode」與 Chi-Chih Ho 在 2011 年所發表之文獻「fabrication of monolayer of polymer/nanospheres hybrid at a water-air interface」記載讓聚苯乙烯球懸浮於水面中，再加入 1 至 3ppm 的聚氧化乙烯 (polyethylene oxide)，可增加奈米球的凝聚力，使之沈積於基材上，在利用氧電漿蝕刻，將奈米球縮小，得到規則孔洞結構。但是這樣的製程方式時間過於冗長且製程所需步驟過於繁瑣，不利於實際產業上應用。中華民國專利申請號為 097146142 之專利揭示用自旋塗佈方式將奈米球溶液沈積於玻璃基材上，在利用氧電漿蝕刻調控奈米球尺寸。此製程使用到自旋塗佈機，但使用自旋塗佈機來塗佈是相當耗費奈米球材料的，不利於量產。公開號為 US2011/0048947 的美國專利記載用靜電吸附奈米球，首先需使欲沈積之基材帶正電，然後將帶正電的基材浸泡於帶負電之 PS 奈米球溶液 (1%於水中，並摻雜硫酸鹽，奈米球的直徑為 110 奈米) 兩分鐘，再用水沖洗一分鐘，再用自旋方式或是用氮氣槍將基材弄乾，由於表面張力的因素，在乾燥基材過程中會造成奈米球位移或分離，為了減少表面張力的影響，水常常被低張力的溶液所取代。此外，此製程方式步驟過多，不利於量產。

有鑑於此，本發明遂針對上述習知技術之缺失，提出一種嶄新的奈米球溶液塗佈方法與其應用，以有效克服上述之該等問題。

【發明內容】

本發明之主要目的在提供一種奈米球溶液塗佈方法與其應用，其利

用刮刀塗佈奈米球並利用加熱揮發性溶液沖洗的方法來使奈米球重新排列，大幅度簡化了奈米球塗佈的製程，以利於量產，且使用刮刀塗佈的方式不僅可穩定運用於大面積半導體元件，更可得到較高密度的奈米球分佈。

為達上述之目的，本發明提供一種奈米球溶液塗佈方法，其係用以將一奈米球溶液之奈米球沈積吸附於一基材表面上。此奈米球溶液塗佈方法之特徵在於將奈米球溶液滴於基材表面上後利用一刮刀將奈米球溶液刮塗於基材表面上，以在基材表面上塗佈附著數個奈米球。隨後，使用一加熱的揮發性溶液沖洗基材表面，使未附著於基材表面之奈米球懸浮於揮發性溶液上。最後，利用刮刀刮除揮發性溶液，以帶走未附著於基材表面之奈米球。

本發明尚提供一種具有奈米孔洞之薄膜的製作方法，其包含有：步驟 a.提供一基材，並於基材上滴一排奈米球溶液；步驟 b.利用一刮刀將奈米球溶液刮塗於基材表面上，以在基材表面上塗佈附著數個奈米球；步驟 c.形成一覆蓋於基材與奈米球之薄膜層；步驟 d.於薄膜層上貼覆一具黏著力之材料；以及步驟 e.剝離具黏著力之材料，以物理性移除覆蓋有薄膜層之該奈米球，形成一具有奈米孔洞之薄膜層。

本發明更利用上述之方法來製作垂直式有機電晶體的製作方法，其包含有首先，供一表面形成有一透明導電層之基材；於透明導電層上形成一射極層或一集極層；於射極層或集極層上塗佈一絕緣層；利用一刮刀將一奈米球溶液刮塗於絕緣層表面上，以在絕緣層表面上塗佈附著數個奈米球；形成一覆蓋於基材與奈米球之基層；步驟 k.於基層上貼覆一具黏著力之材料；剝離具黏著力之材料，以物理性移除被覆蓋有基層之奈米球，而

形成一具有穿孔之基層；以基層為罩幕對絕緣層進行蝕刻，以形成數個顯露出射極層或集極層之孔洞結構；形成一主動層，其係覆蓋射極層或集極層與孔洞結構；以及於主動層上形成一集極層或射極層。

底下藉由具體實施例詳加說明，當更容易瞭解本發明之目的、技術內容、特點及其所達成之功效。

【實施方式】

本發明主要是關於一種將奈米球沈積吸附於基材表面上的方法。請參閱第 1 圖，其係本發明之一種奈米球溶液塗佈方法的步驟流程圖。如圖所示，此奈米球溶液塗佈方法如步驟 S1 所述，提供一基材 10，並於基材 10 上滴一排奈米球溶液 12，如第 2 圖所示。如步驟 S2 所述，利用一刮刀 14 將奈米球溶液 12 刮塗於基材 10 表面上，以在基材 10 表面上塗佈附著數個奈米球，在圖中係以元件 16 來表示此些奈米球，如第 3 圖所示。如步驟 S3 所述，使用一加熱的揮發性溶液沖洗基材表面，此揮發性溶液係為與奈米球溶液可相溶之液體，例如水或室溫下為液態之醇類，在此揮發性溶液係以異丙醇溶液作為範例詳加說明，使未附著於基材表面之奈米球懸浮於異丙醇溶液中。如步驟 S4 所述，利用刮刀刮除異丙醇溶液，以帶走未附著於基材表面之奈米球，使奈米球分佈得以重新排列。最後，如步驟 S5 所述進行乾燥，利用冷風將異丙醇溶液吹乾，或是加熱基材使異丙醇溶液快速乾燥，但不限定於此仍包括其他乾燥方法，這樣即可於基材表面上吸附形成一層密度高且均勻分佈的奈米球。

此外，為使得奈米球分佈狀況更為均勻，可在步驟 S5 之前重複進行步驟 S3 與步驟 S4。

本發明利用刮刀來塗佈奈米球的方式，可以得到高密度且分佈均勻的奈米球，不僅簡化奈米球塗佈的製程步驟且有利於量產，並且可用於大面積元件。刮刀與基材間間隙可採 2 微米 (μm) 到 300 微米 (μm)，刮刀形狀可為圓形、方形、多角型或刃型。

本發明更應用上述的刮刀塗佈奈米球方法來製作具有奈米孔洞之薄膜，其步驟流程如第 4 圖所示。首先，如步驟 S10 所示，在基材表面上塗佈附著數個奈米球，此步驟是利用上述的步驟 S1 至 S5 來完成。刮刀與基材間間隙可採 2 微米 (μm) 到 300 微米 (μm)，刮刀形狀可為圓形、方形、多角型或刃型。

再如步驟 S11 所述，形成一覆蓋基材 10 與奈米球 18 表面之薄膜層 20，如第 5 圖所示。接續，如步驟 S12 所述，於薄膜層 20 上貼覆一具黏著力之材料，例如膠帶。然後，如步驟 S13 所述，剝離此具黏著力之材料，以物理性移除覆蓋有薄膜層 20 之奈米球 18，如此即於基板 10 上形成一具有奈米孔洞 19 之薄膜層 20，如第 6 圖所示。另外，在移除覆蓋有該薄膜層 20 之奈米球 18 的步驟中，除了使用物理性方式移除之外，更可使用一溶劑溶解基材 10 上的奈米球 18，使此奈米球 18 溶解同時移除奈米球 18 上方之薄膜 20，剩餘的即形成具有奈米孔洞 19 之薄膜層 20。

本發明尚應用上述之刮刀塗佈奈米球的方法來製作垂直式有機電晶體，其製程步驟如第 7 圖至第 13 圖所示。

首先，提供一表面形成有一透明導電層（圖中未示）之基材 10，且透明導電層上形成一射極層 24，。在此實施例中是形成射極層 24，但並不因此僅能是射極層，也可以是集極層。再於射極層 24 上塗佈一絕緣層 26，此

絕緣層之材質為聚乙烯吡咯烷酮 (PVP)，厚度為 200 奈米且經過 200°C 退火一小時，形成如第 7 圖所示之結構。接續，採先前所述之步驟 S1 至 S5，以在絕緣層 26 上塗佈吸附奈米球 18，形成如第 8 圖所示之結構。

隨後，如第 9 圖所示，形成一覆蓋於絕緣層 26 與奈米球 18 之基層 28，此基層 28 之材質為鋁。於基層 28 上貼覆一具黏著力之材料，例如膠帶，隨後剝離此具黏著力之材料，以物理性移除被覆蓋有基層 28 之奈米球 18，而形成一具有穿孔 22 之基層 28，形成如第 10 圖所示之結構。接續，以此具有穿孔 22 之基層 28 為單幕利用氧電漿蝕刻對絕緣層 26 進行蝕刻，以形成數個顯露出射極層 24，如第 11 圖所示。

再利用自旋塗佈或刮刀塗佈方法來形成一主動層 30，主動區 30 覆蓋基層 28 並且填滿穿孔 22，隨後經過 200°C 退火十分鐘，形成如第 12 圖所示之結構，而主動層之材質可以為 3-己基噻吩 (P3HT) 聚合物。最後，於主動層上電鍍一氧化鉬 (MoO₃) 層與一鋁層來作為集極層 32，或者是射極層，如此即形成如第 13 圖所示之垂直式電晶體元件 34。

此外，在絕緣層 26 上塗佈奈米球前可先於絕緣層 26 上塗佈一 3-己基噻吩 (P3HT) 聚合物層，以增加絕緣層表面附著奈米球的能力。若有塗佈 3-己基噻吩 (P3HT) 聚合物層，可用二甲苯 (xylene) 沖掉多餘 P3HT 後在進行奈米球刮刀塗佈。

綜上所述，本發明提供一種嶄新的奈米球溶液塗佈方法及其相關應用，其教示利用刮刀塗佈來獲得密度高且均勻分佈的奈米球，以及利用加熱異丙醇溶液沖洗的方法來使奈米球重新排列。本發明大幅度的簡化了奈米球塗佈的製程，以利於量產，且使用刮刀塗佈的方式不僅可穩定運用於

大面積半導體元件，更可得到較高密度的奈米球分佈。因此，本發明不但可以應用於前述具有奈米孔洞之薄膜以及垂直式有機電晶體的製作，更可適用於其他半導體元件的製作或製程，應用相當廣泛。

唯以上所述者，僅為本發明之較佳實施例而已，並非用來限定本發明實施之範圍。故即凡依本發明申請範圍所述之特徵及精神所為之均等變化或修飾，均應包括於本發明之申請專利範圍內。

【圖式簡單說明】

第 1 圖是本發明之一種奈米球溶液塗佈方法的步驟流程圖。

第 2 圖是實施本發明之奈米球溶液塗佈方法的機台架構示意圖。

第 3 圖是使用第 2 圖之機台於基材表面塗佈奈米球後的意圖。

第 4 圖是應用本發明之刮刀塗佈奈米球方法來製作具有奈米孔洞之薄膜的流程圖。

第 5 圖至第 13 圖是應用本發明之刮刀塗佈奈米球方法來製作垂直式有機電晶體的各步驟剖面示意圖。

【主要元件符號說明】

10 基材

12 奈米球溶液

14 刮刀

16 元件

18 奈米球

19 奈米孔洞

20 薄膜層

22 穿孔

24 射極層

26 絕緣層

28 基層

30 主動層

32 集極層

34 垂直式電晶體元件

七、申請專利範圍：

1. 一種奈米球溶液塗佈方法，其係用以將一奈米球溶液之奈米球沈積吸附於至少一基材表面上，該奈米球溶液塗佈方法包括下列步驟：
步驟 a. 該奈米球溶液滴於該基材表面上後利用一刮刀將該奈米球溶液刮塗於該基材表面，使該基材表面上塗佈附著複數個奈米球；
步驟 b. 使用一加熱的揮發性溶液沖洗該基材表面，使未附著於該基材表面之該奈米球懸浮於該揮發性溶液中；以及
步驟 c. 利用該刮刀刮除該揮發性溶液，以帶走未附著於該基材表面之該奈米球。
2. 如請求項 1 所述之奈米球溶液塗佈方法，其中該刮刀與該基材間的間隙可採 2 微米 (μm) 到 300 微米 (μm)，該刮刀形狀可為圓形、方形、多角型或刀型。
3. 如請求項 1 所述之奈米球溶液塗佈方法，其中該揮發性溶液係為與該奈米球溶液可相溶之液體。
4. 如請求項 3 所述之奈米球溶液塗佈方法，其中與該奈米球溶液可相溶之該液體係為水或室溫下為液態之醇類。
5. 如請求項 1 所述之奈米球溶液塗佈方法，其中更可重複進行該步驟 b 和步驟 c，使該奈米球更為均勻分布於該基材上。
6. 如請求項 1 或 5 所述之奈米球溶液塗佈方法，更包括步驟 d. 乾燥該基材上之該揮發性溶液。
7. 如請求項 6 所述之奈米球溶液塗佈方法，其中乾燥該基材之步驟係使用冷風吹乾該揮發性溶液或加熱基材使揮發性溶液快速乾燥。

8. 一種具有奈米孔洞之薄膜的製作方法，其包含有下列步驟：

步驟 a. 提供一基材，並於該基材上滴一排奈米球溶液；

步驟 b. 利用一刮刀將該奈米球溶液刮塗於該基材表面上，以在該基材表面上塗佈附著數個奈米球；

步驟 c. 形成一覆蓋於該基材與該奈米球之薄膜層；以及

步驟 d. 移除覆蓋有該薄膜層之該奈米球，即形成一具有奈米孔洞之薄膜層。

9. 如請求項 8 所述之具有奈米孔洞之薄膜的製作方法，其中進行該步驟 c 前更包含有下列步驟：

使用一加熱的揮發性溶液沖洗該基材表面，使未附著於該基材表面之該奈米球懸浮於該揮發性溶液中；以及

利用該刮刀刮除該揮發性溶液，以帶走未附著於該基材表面之該奈米球。

10. 如請求項 8 所述之具有奈米孔洞之薄膜的製作方法，其中該步驟 d 更包括：

於該薄膜層上貼覆一具黏著力之材料；以及

剝離該具黏著力之材料，以物理性移除覆蓋有該薄膜層之該奈米球，形成該具有奈米孔洞之薄膜層。

11. 如請求項 8 所述之具有奈米孔洞之薄膜的製作方法，其中該步驟 d 更包括：

使用一溶劑溶解該奈米球，使該奈米球溶解同時移除該奈米球上方之薄膜，進而形成該具有奈米孔洞之薄膜層。

12. 如請求項 8 所述之具有奈米孔洞之薄膜的製作方法，其中該揮發性溶液

係為異丙醇溶液。

13.如請求項 8 所述之具有奈米孔洞之薄膜的製作方法，其中進行該步驟 b 前更包含有於該基材上塗佈一 3-己基噻吩 (P3HT) 聚合物層，以增加該基材表面上附著該奈米球的能力。

14.一種垂直式有機電晶體的製作方法，其包含有下列步驟：

步驟 f.提供一表面形成有一透明導電層之基材；

步驟 g.該透明導電層上形成一射極層或一集極層；

步驟 h.於該射極層或集極層上塗佈一絕緣層；

步驟 i.利用一刮刀將一奈米球溶液刮塗於該絕緣層表面上，以在該絕緣層表面上塗佈附著數個奈米球；

步驟 j.形成一覆蓋於該基材與該奈米球之基層；

步驟 k.於該基層上貼覆一具黏著力之材料；

步驟 l.剝離該具黏著力之材料，以物理性移除被覆蓋有該基層之該奈米球，而形成一具有穿孔之基層；

步驟 m.以該基層為罩幕對該絕緣層進行蝕刻，以形成數個顯露出該射極層或該集極層之孔洞結構；

步驟 n.形成一主動層，其係覆蓋該射極層或該集極層與該孔洞結構；以及

步驟 o.於該主動層上形成一集極層或射極層。

15.如請求項 14 所述之垂直式有機電晶體的製作方法，其中在該步驟 j 前更包含有下列步驟：

步驟 p.使用一加熱的異丙醇溶液沖洗該基材表面，使未附著於該基材表

面之該奈米球懸浮於該異丙醇上；

步驟 q. 利用該刮刀刮除該異丙醇溶液，以帶走未附著於該基材表面之該奈米球；以及

步驟 r. 乾燥該異丙醇溶液。

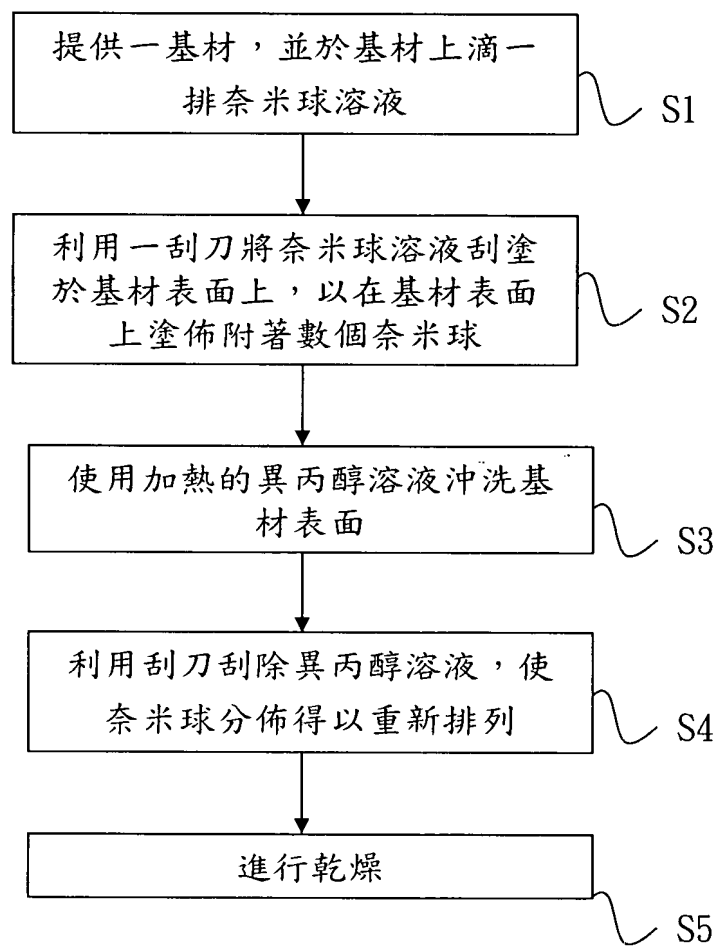
16. 如請求項 14 所述之垂直式有機電晶體的製作方法，其中更可重複進行該步驟 i~q，以重新排列該奈米球。

17. 如請求項 14 所述之垂直式有機電晶體的製作方法，其中於該步驟 i 前更包含有於該絕緣層上塗佈一 3-己基噻吩 (P3HT) 聚合物層，以增加該絕緣層表面附著該奈米球的能力。

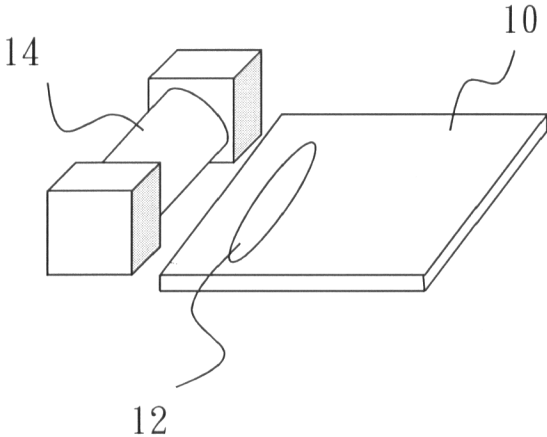
18. 如請求項 14 所述之垂直式有機電晶體的製作方法，其中該主動層之材質為 3-己基噻吩 (P3HT) 聚合物且經過退火。

19. 如請求項 14 所述之垂直式有機電晶體的製作方法，其中該絕緣層之材質為聚乙炔吡咯烷酮 (PVP) 且經過退火。

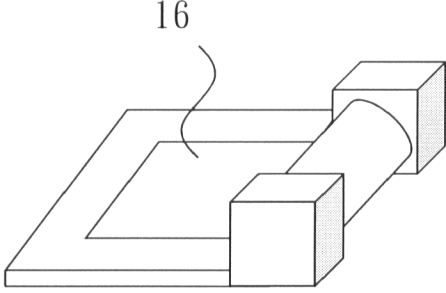
八、圖式：



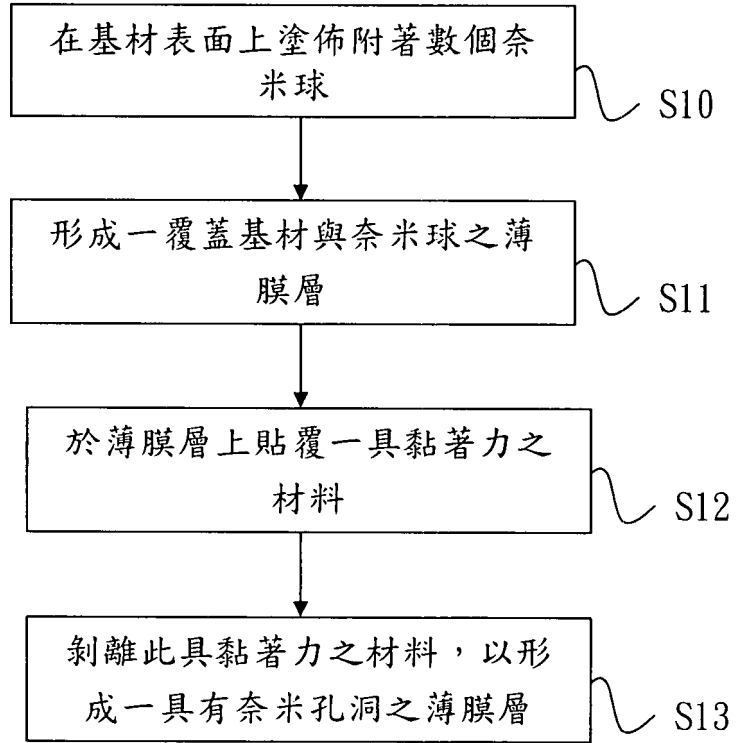
第1圖



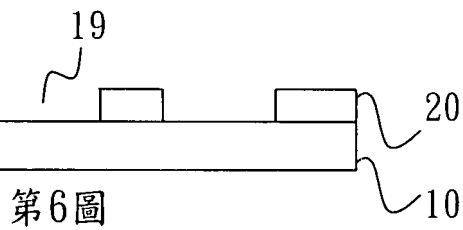
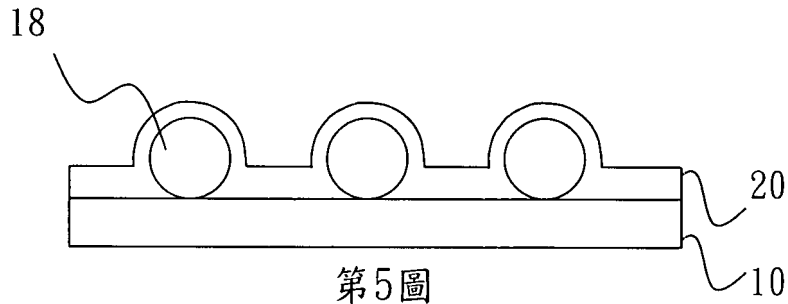
第2圖

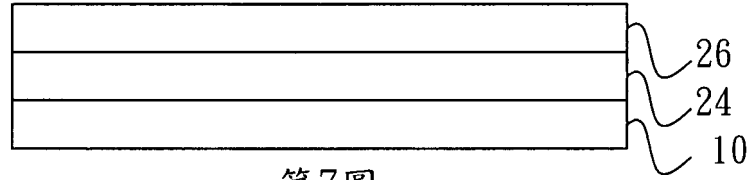


第3圖

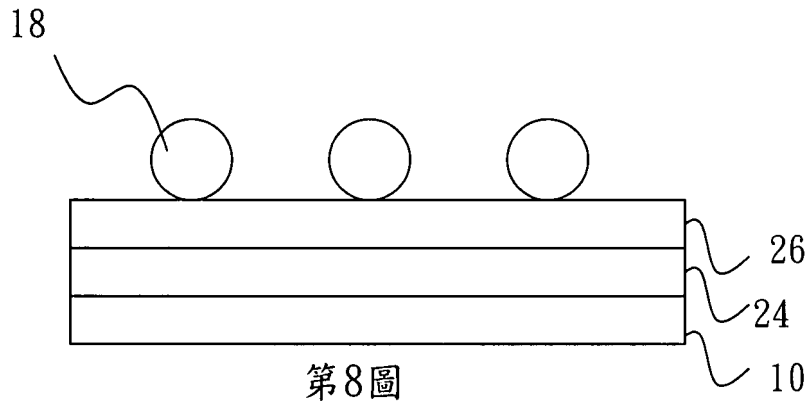


第4圖

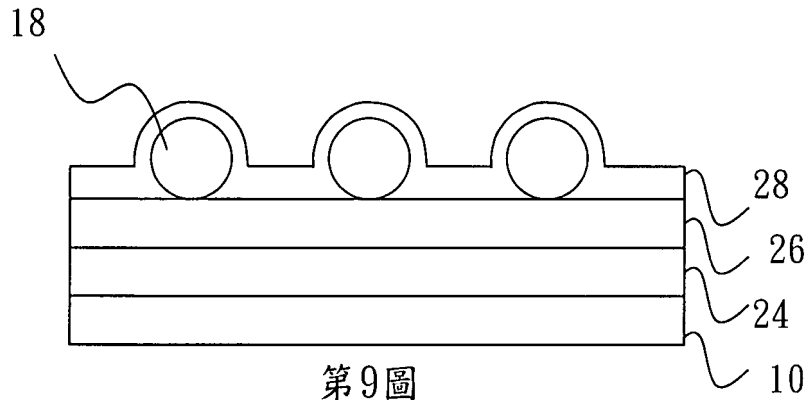




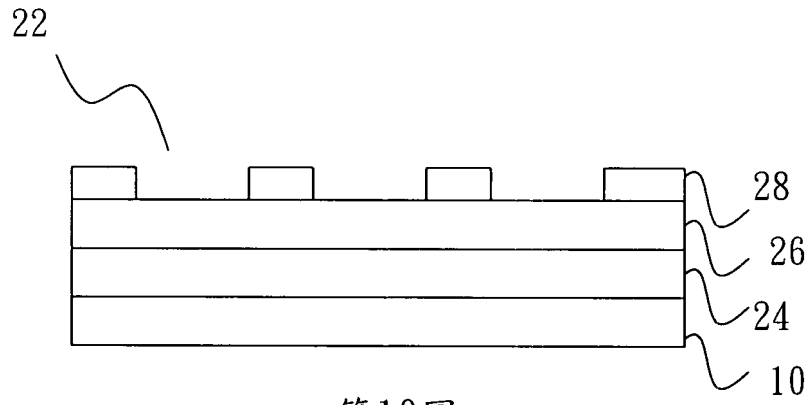
第7圖



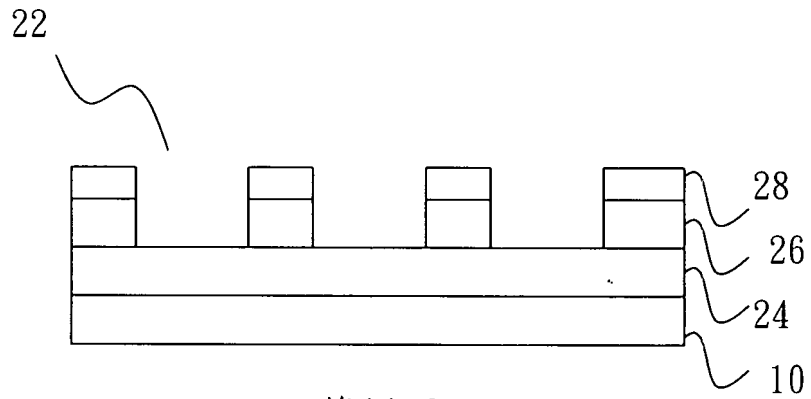
第8圖



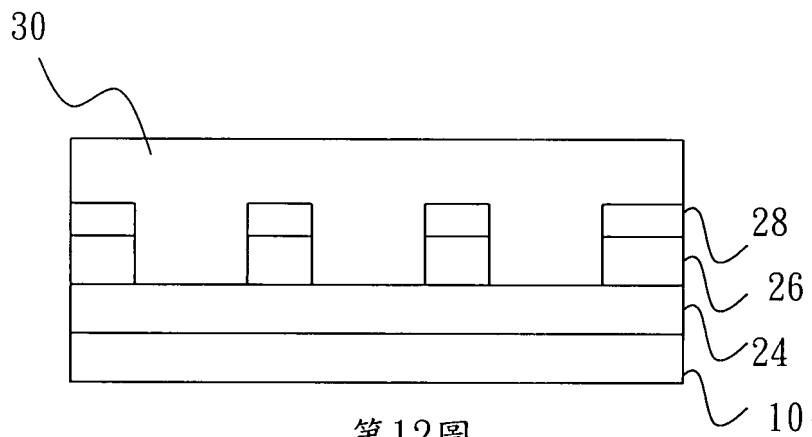
第9圖



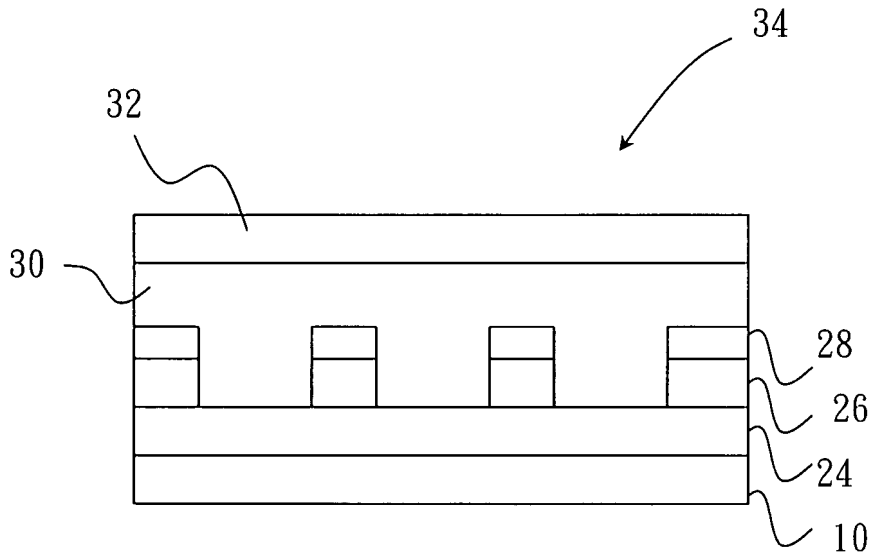
第10圖



第11圖



第12圖



第13圖