

文章编号: 1000-7032(2013)02-0208-05

溶胶凝胶法制备透明 IZO 薄膜晶体管

信恩龙, 李喜峰*, 张建华

(上海大学 新型显示技术及应用集成教育部重点实验室, 上海 200072)

摘要: 采用溶胶凝胶法制备了非晶铟锌氧化物 (a-IZO) 薄膜, 并作为薄膜晶体管 (TFT) 的有源层制备了 a-IZO TFT。研究了 IZO 薄膜中铟锌比对薄膜性质及 a-IZO TFT 器件性能的影响。结果表明: 溶胶凝胶法制备的 IZO 薄膜经低温 (300 °C) 退火后为非晶结构, 薄膜表面均匀平整、致密, 颗粒大小为 20 nm 左右, 并具有高透过率 (>85%)。IZO 薄膜中的铟锌比对薄膜的电学性能和 TFT 器件特性影响显著, 增加 In 含量有利于提高薄膜和器件的迁移率。当铟锌比为 3:2 时, 所获得的薄膜适合于作为薄膜晶体管的有源层, 制备的 IZO-TFT 经过相对低温 (300 °C) 退火处理具有较好的器件性能, 阈值电压为 1.3 V, 载流子饱和迁移率为 $0.24 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 开关比 ($I_{\text{on}}:I_{\text{off}}$) 为 10^5 。

关键词: 溶胶凝胶法; 铟锌氧化物薄膜; 薄膜晶体管; 低温

中图分类号: TN321+.5

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fgb20133402.0208

Fabrication of Transparent Indium Zinc Oxide Thin Film Transistors by Sol-gel Technology

XIN En-long, LI Xi-feng*, ZHANG Jian-hua

(Key Laboratory of Advanced Display and System Applications of Ministry of Education, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

* Corresponding Author, E-mail: lixfeng@shu.edu.cn

Abstract: The amorphous InZnO (a-IZO) thin films were prepared by sol-gel technology, and thin film transistors (TFTs) were further fabricated by employing the IZO films as the active channel layer after low temperature (300 °C) annealing treatment. The influence of indium concentration on the electrical properties of IZO thin films and the IZO-TFTs was investigated in this paper. The results revealed that the IZO film was amorphous, surface was uniform and smooth, grain about 20 nm, and the visible average optical transmittance was more than 85%. IZO-TFT with a threshold voltage of 1.3 V, a mobility of $0.24 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, and a $I_{\text{on}}:I_{\text{off}}$ current ratio of 10^5 was obtained when $n(\text{In}):n(\text{Zn}) = 3:2$.

Key words: sol-gel technology; indium zinc oxide; thin film transistor; low temperature

1 引 言

以透明氧化物半导体 (TOSs) 作为有源沟道

层的薄膜晶体管具有高光学透过率、高电子迁移率、均匀以及能够兼容低温柔性基板等优点, 被视为非晶硅 (a-Si) 及多晶硅 (LTPS) 薄膜晶体管的

收稿日期: 2012-12-02; 修订日期: 2012-12-12

基金项目: 国家自然科学基金 (61006005); 上海市科学技术委员会项目 (10dz1100102) 资助项目

作者简介: 信恩龙 (1988 -), 男, 黑龙江肇东人, 主要从事氧化物薄膜晶体管的研究。

E-mail: xinenlong@shu.edu.cn, Tel: (021) 56334778

替代产品^[1-2],尤其适用于需要高迁移率的有源有机发光二极管显示(AOLED)的驱动。目前,大多数氧化物 TFT 制备采用真空方法,特别是磁控溅射技术,并获得了良好的电学性能^[3-6]。最近,溶胶凝胶法也用于氧化物 TFT 的制备^[7-12]。溶胶凝胶法不需要高真空环境,工艺简单,化合物成分易于控制,能够满足新技术研发的需求。国内邱勇课题组^[13-14]报道了溶液法制备 ZnO 薄膜晶体管,迁移率为 $5.2 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。目前国内外报道的采用溶胶凝胶法制备的氧化物半导体有源层的温度均高于 500 °C,而低温(<300 °C)制备的 IZO 器件存在关态电流高、开关比低以及性能不稳定等问题。高温制备限制了传统玻璃基板的使用,因此,降低制备温度成为溶胶凝胶法制备氧化物 TFT 的关键^[15-16]。

本文采用溶胶凝胶法制备了 IZO 半导体有源层,研究了不同钢锌含量的氧化物薄膜的特性及其对器件电学性能的影响,并在较低温度(300 °C)下成功制备了钢锌氧化物薄膜晶体管(IZO-TFT),所制备的器件具有关态电流低、开关比高的优点。

2 实验

2.1 IZO 溶胶的配制

IZO 溶胶的制备:将硝酸钢(Sigma-Aldrich)溶于乙二醇甲醚(国药集团化学试剂有限公司)中,采用磁力搅拌器室温搅拌,待硝酸钢完全溶解于乙二醇甲醚形成无色透明溶液后,再加入硝酸锌(Sigma-Aldrich),继续搅拌,最后也形成无色透明溶液,再逐滴加入一定量的单乙醇胺稳定剂(国药集团化学试剂有限公司),水浴 60 °C 搅拌 2 h,室温时效 24 h,形成淡黄色透明 IZO 溶胶。

2.2 IZO 薄膜和 IZO-TFT 的制备

IZO 薄膜和 TFT 器件制备:在清洗干净的玻璃上采用甩胶法旋涂 IZO 溶胶,前期转速为 500 r/min,时间为 15 s;后期转速为 2 000 r/min,时间为 1 min。然后,在 150 °C 温度下加热 15 min,使溶剂蒸发,由最初的溶胶变为凝胶。最后,放入加热炉中 300 °C 退火 30 min,即可形成 IZO 薄膜。如果要得到理想厚度的薄膜,提高转速可以降低薄膜厚度,重复上述操作可以增加薄膜厚度。TFT 器件采用底栅结构,先在 Corning EXG 玻璃基板上直流溅射厚度约为 100 nm 的 ITO 并光刻出栅电极,然后在等离子增强型化学气相沉积

(PECVD)系统中沉积 300 nm 的 SiO₂ 薄膜作为栅绝缘层,接着溅射 100 nm 的 ITO 并光刻定义出源漏电极,沟道的宽度和长度分别为 100 μm 和 20 μm。最后采用旋涂法制备 IZO 薄膜,光刻出沟道区域,在 300 °C 下对器件退火处理 3 h。

2.3 IZO 薄膜的光电性能测试及 IZO-TFT 电学性能的测量

采用 U-3900 H 紫外-可见分光光度计测量 IZO 薄膜在 200 ~ 900 nm 波长范围内的透光率,采用 D/MAX-2550 掠角 X 射线衍射仪(GIXRD)表征 IZO 薄膜的晶体结构,日立 S-4800 扫描电子显微镜(SEM)观察 IZO 薄膜的表面及横截面形貌。使用 ACCEAT OPTICAL 公司的 HL5500 Hall System 测量 IZO 薄膜的电学特性,Agilent HP4155C 半导体参数分析仪测试 TFT 器件的输出和转移特性曲线。

3 结果与讨论

采用紫外-可见光分光光度计测量不同钢锌比($n(\text{In}):n(\text{Zn})$)的 IZO 薄膜的透过率,图 1 所示为薄膜经过 300 °C 空气退火处理后的紫外-可见光透射光谱。从图 1 计算可知,所制备的 IZO 薄膜具有良好的透射率,200 nm 厚度的 IZO 薄膜的平均可见光(400 ~ 700 nm)透过率大于 85%。图 1 插图为典型的 IZO 薄膜的掠入射小角 X 射线衍射(GIXRD)谱,采用的掠射角为 1°,没有发现明显的衍射峰,表明薄膜为非晶态结构。从图 2 的 SEM 照片可以看出,溶胶法制备的 IZO 薄膜的表面平整、致密且厚度均匀,颗粒大小为 20 nm 左右。

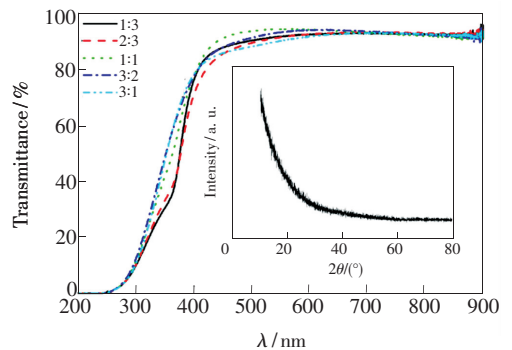


图 1 不同钢锌比的 IZO 薄膜经过 300 °C 空气退火处理后的紫外-可见光透射光谱,插图为典型的 IZO 薄膜的 XRD 谱。

Fig. 1 Transmission spectra of IZO films with different $n(\text{In}):n(\text{Zn})$ after annealing at 300 °C in air, inset is XRD pattern of typical IZO film.

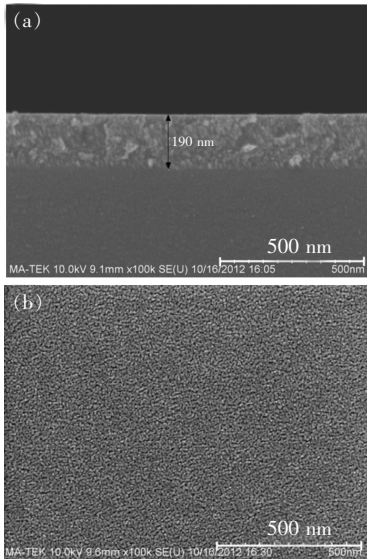


图 2 典型的 IZO 薄膜的 SEM。(a) 截面;(b) 平面。

Fig. 2 SEM of typical IZO films prepared by solution technique. (a) Section view. (b) Top view.

为了获得良好的电学特性,我们研究了不同钢锌比对 IZO 薄膜电学性能的影响。图 3 给出了 IZO 薄膜的电阻率、迁移率和载流子浓度与钢锌比的关系曲线。从图 3 可以看出,随着钢锌比从 1:3 增加到 3:1, IZO 薄膜的电阻率先从 $1.3 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 增加到 $1.1 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$, 随后降低到 $4.1 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$, $n(\text{In}):n(\text{Zn}) = 3:2$ 时电阻率达到最大值。电阻率的增加主要是由载流子浓度的减少来决定,随着 In 含量的增加, IZO 薄膜的载流子浓度从 $4.2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 降低到 $1.1 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$, 当 $n(\text{In}):n(\text{Zn})$ 增加到 3:2 时,载流子浓度基本不变。而随着 In 含量的增加, IZO 薄膜的载流子迁移率从 $1.1 \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 增加到 13.2

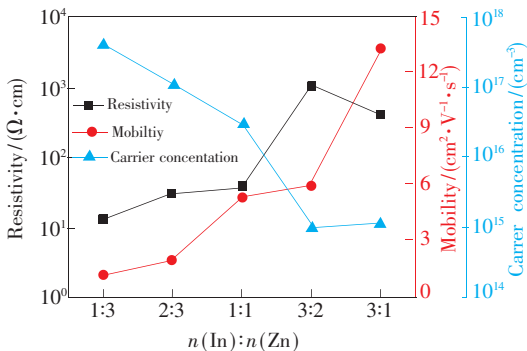


图 3 IZO 薄膜的电阻率、霍尔迁移率及载流子浓度与薄膜钢锌比的关系。

Fig. 3 Resisitivity, Hall mobility and carrier concentration of IZO films vs. different $n(\text{In}):n(\text{Zn})$.

$\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 表明 In 含量的增加有利于提高薄膜的迁移率。载流子迁移率主要由薄膜中的散射机制决定,这表明随着 In 浓度的增加,载流子受到的散射减少。对于非晶氧化物 TFT,氧化物的载流子浓度一般为 $10^{12} \sim 10^{15} \text{cm}^{-3}$, 假定载流子迁移率为 $10 \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 那么对应的薄膜电阻率为 $10^3 \sim 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 的薄膜较适合作为 TFT 的有源层^[2,17-18]。从图 3 可以看出, $n(\text{In}):n(\text{Zn}) = 3:2$ 的 IZO 薄膜的电阻率大于 $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$, 有利于获得良好的 TFT 性能。

为了验证前面的结论,我们采用 IZO 薄膜作为有源层,制作了 IZO-TFT 器件,器件结构如图 4 所示。图 5 给出了不同钢锌比的 IZO 薄膜作为有源层的 IZO-TFT 器件的转移特性曲线。从图中可以看出,所制作的器件表现出典型的 TFT 转移特性,表明在相对低的退火温度 ($300 \text{ }^\circ\text{C}$) 下能够制造 IZO-TFT。

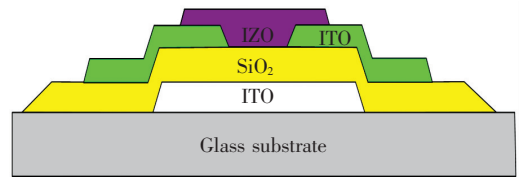


图 4 IZO-TFT 的截面示意图

Fig. 4 Cross section diagram of IZO-TFT

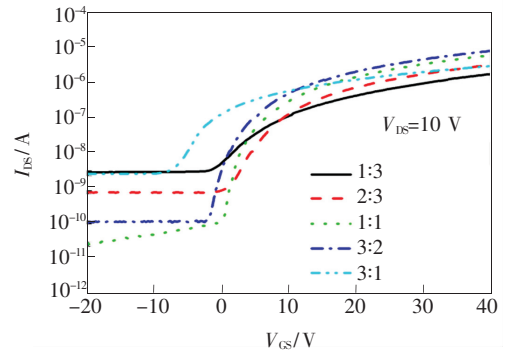


图 5 不同钢锌比的 IZO-TFT 转移特性曲线

Fig. 5 Transfer curves of IZO-TFT device with the different ratio of In and Zn

根据饱和区电流方程与转移特性曲线中 $I_{\text{DS}}^{1/2}$ 与 V_{GS} 、 I_{DS} 与 V_{GS} 的关系可以获得器件的阈值电压和饱和迁移率^[3,19], 其具体数值如表 1 所示。从表 1 可以看出,随着钢锌比从 1:3 增加到 3:2, 器件的迁移率从 $0.01 \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 增加到 $0.24 \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 开关电流比从 10^2 增加到 10^5 , 亚阈值斜率从 $6.0 \text{V}/\text{dec}$ 下降到 $1.5 \text{V}/\text{dec}$, 阈值电

压从 4.9 V 减小到 1.3 V。随着钢含量的增加, 器件的迁移率增大, 这与文献[20] 的报道相似。在非晶氧化物半导体材料中, 导带底主要是由未占用 s 轨道的金属阳离子占据, 通过引入具有电子轨道 $(n-1)10ns0$ 的重金属阳离子, 由于氧离子的 2p 轨道小, 金属阳离子的 ns (n 为主量子数) 轨道半径大, 该 s 轨道的空间传播速度很大, 以致于相邻阳离子 ns 轨道重叠的几率很高。这表明, 掺入较大主量子数的 ns 轨道是有利于形成更宽的导带, 从而形成更高的电子迁移率。In³⁺

是带有多的主量子数 ($n=5$) 的重后过渡期金属阳离子, 电子结构为 [Kr](4d)10(5s)0, Zn²⁺ 的电子结构为 [Ar](3d)10(4s)0, 加入的 In³⁺ 的 s 轨道大于 Zn²⁺, 相邻的 s 轨道更容易广泛地重叠, 导致电子迁移率增大, 导电性增强。因此, 随着 In 含量的增加, 开态电流和迁移率增加。当 In 含量更高时, 器件的关态电流及漏电流增大, 不符合显示单元中开关器件的要求。而随着钢锌比进一步提高到 3:1, 器件性能明显劣化, 综合分析所得数据, 获得最佳的 IZO-TFT 器件性能的钢锌比例为

表 1 IZO-TFT 器件的电学参数及对比

Table 1 Summary and comparison of characteristics of IZO-TFT device

$n(\text{In}) : n(\text{Zn})$	Annealing temperature/°C	$\mu / (\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	$S / (\text{V} \cdot \text{dec}^{-1})$	V_{th} / V	$I_{\text{on}} : I_{\text{off}}$	Ref.
1:3	300	0.01	6.0	4.9	2×10^2	
2:3	300	0.07	3.3	4.3	2×10^3	
1:1	300	0.15	1.6	2.8	1.1×10^5	
3:2	300	0.24	1.5	1.3	10^5	
3:1	300	0.05	4.0	-4.7	5×10^2	
67:33	600	1.02	—	5.69	10^7	[21]
3:1	300	0.55	0.64	-4.5	10^6	[22]
1:1	500	2.13	—	1.72	10^3	[23]
3:1	450	6.57	0.15	-0.3	10^9	[24]

3:2, 这与 IZO 薄膜电阻率分析结果一致。此外, 表 1 还给出了相关溶液法制备 IZO TFT 器件性能的比较。从表中的对比数据可以看出, 本文制备器件的温度相对较低, 器件的整体性能相对较好。

图 6 给出了不同栅电压 V_{GS} (0 ~ 20 V) 下的 IZO-TFT 的输出特性曲线。漏电压 V_{DS} 从 0 ~ 20 V 扫描, V_{GS} 对 I_{DS} 有很好的控制作用, I_{DS} 随 V_{GS} 增大而明显增加。当 $V_{\text{GS}} > 0$ 时, I_{DS} 具有正向电流, 表

明 IZO-TFT 是 n 型器件, 且工作在增强模式。当 V_{DS} 继续增大时, 器件出现较好的饱和特性, 说明器件在源漏电压的作用下出现明显的夹断, 使电流达到饱和。此外, 在低 V_{DS} 电压下, 输出特性呈线性, 没有观察到电流阻塞现象, 表明 IZO 薄膜与 ITO 电极形成了良好的欧姆接触。

4 结 论

采用溶胶凝胶法制备了非晶钢锌氧化物 (a-IZO) 薄膜, 并在较低的退火温度 (300 °C) 下作为有源层成功制备了 a-IZO TFT。IZO 薄膜中钢锌含量比对薄膜的电学性能和器件性能有着显著的影响。当钢锌比为 60% 时, IZO 薄膜的电阻率为 $1.1 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$, 载流子浓度为 $1.1 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$, 适合作为 TFT 的有源层。IZO-TFT 的测试结果证实当 $n(\text{In}) : n(\text{Zn}) = 3:2$ 时, 器件具有较好的 TFT 特性, 工作模式为 n 沟道增强模式, 阈值电压为 1.3 V, 载流子饱和迁移率为 $0.24 \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 亚阈值摆幅为 1.5 V/dec, 电流开关比为 10^5 。

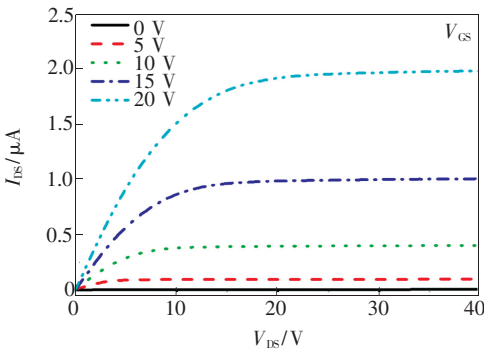


图 6 IZO-TFT ($n(\text{In}) : n(\text{Zn}) = 3:2$) 的输出特性曲线
Fig.6 Output curves of IZO-TFT ($n(\text{In}) : n(\text{Zn}) = 3:2$)

参 考 文 献:

[1] Bae C D, Kim D J, Moon S, et al. Aging dynamics of solution-processed amorphous oxide semiconductor field effect

- transistors [J]. *Appl. Mater. Inter.*, 2010, 2(3):626-632.
- [2] Kim Y H, Han M K, Han J I, *et al.* Effect of metallic composition on electrical properties of solution-processed indium-gallium-zinc-oxide thin-film transistors [J]. *IEEE Trans. Electron Device*, 2010, 57(5):1009-1014.
- [3] Nomura K, Ohta H, Takagi A, *et al.* Room-temperature fabrication of transparent flexible thin-film transistors using amorphous oxide semiconductors [J]. *Nature*, 2004, 432:488-492.
- [4] Chen T C, Chang T C, Hsieh T Y, *et al.* Investigating the degradation behavior caused by charge trapping effect under DC and AC gate-bias stress for InGaZnO thin film transistor [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2011, 99(2):022104-1-3.
- [5] Kumar B, Gong H, Akkipedi R. High mobility undoped amorphous indium zinc oxide transparent thin films [J]. *J. Appl. Phys.*, 2005, 98(7):073703-1-6.
- [6] Xin E L, Li X F, Chen L L, *et al.* Fabrication of amorphous indium gallium zinc oxide thin film transistor at low temperature by RF magnetron sputtering [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2012, 33(10):1149-1152 (in Chinese).
- [7] Park S K, Kim Y H, Han J I. All solution-processed high-resolution bottom-contact transparent metal-oxide thin film transistors [J]. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2009, 42:125102-1-6.
- [8] Yang Y H, Yang S S, Kao C Y, *et al.* Chemical and electrical properties of low-temperature solution-processed In-Ga-Zn-O thin-film transistors [J]. *IEEE Electron Device Lett.*, 2010, 31(4):329-331.
- [9] Kim C E, Cho E N, Moon P, *et al.* Density-of-states modeling of solution-processed InGaZnO thin-film transistors [J]. *IEEE Electron Device Lett.*, 2010, 31(10):1131-1133.
- [10] Kim G H, Ahn B D, Shin H S, *et al.* Effect of indium composition ratio on solution-processed nanocrystalline InGaZnO thin film transistors [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, 94(23):233501-1-3.
- [11] Kim D, Koo C Y, Song K K, *et al.* Compositional influence on sol-gel-derived amorphous oxide semiconductor thin film transistors [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, 95(10):103501-1-3.
- [12] Lim J H, Shim J H, Choi J H, *et al.* Solution-processed InGaZnO-based thin film transistors for printed electronics applications [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, 95(1):012108-1-3.
- [13] Wang X Y, Dong G F, Qiao J, *et al.* Preparation and field-effect property of solution-processed multilayer zinc oxide [J]. *Acta Phys.-Chim. Sinica* (物理化学学报), 2010, 26(1):249-252 (in Chinese).
- [14] Wang X Y, Dong G F, Qiao J, *et al.* Solution-processed zinc oxide thin films and top-gate thin film transistors [J]. *Chin. J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), 2009, 25(12):2071-2076 (in Chinese).
- [15] Kim M G, Kanatzidis M G, Facchetti A, *et al.* Low-temperature fabrication of high-performance metal oxide thin-film electronics via combustion processing [J]. *Nat. Mater.*, 2011, 10(5):382-388.
- [16] Jeong Y M, Bae C D, Kim D J, *et al.* Bias-stress-stable solution-processed oxide thin film transistors [J]. *Appl. Mater. Inter.*, 2010, 2(3):611-615.
- [17] Kamiya T, Nomura K, Hosono H. Present status of amorphous In-Ga-Zn-O thin-film transistors [J]. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 2010, 11(4):044305-1-5.
- [18] Ide K, Kikuchi Y, Nomura K, *et al.* Effects of excess oxygen on operation characteristics of amorphous In-Ga-Zn-O thin-film transistors [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2011, 99(9):093507-1-3.
- [19] Jeong S, Ha Y G, Moon J, *et al.* Role of gallium doping in dramatically lowering amorphous oxide-processing temperatures for solution-derived indium zinc oxide thin-film transistors [J]. *Adv. Mater.*, 2010, 22(12):1346-1350.
- [20] Pasquarelli R M, Ginley D S, Hayre R O. Solution processing of transparent conductors: From flask to film [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2011, 40(11):5406-5441.
- [21] Song K, Kim D, Li X S, *et al.* Solution processed invisible all-oxide thin film transistors [J]. *J. Mater. Chem.*, 2009, 19(46):8881-8886.
- [22] Jeong W H, Bae J H, Kim H J. High-performance oxide thin-film transistors using a volatile nitrate precursor for low-temperature solution process [J]. *IEEE Electron Device Lett.*, 2012, 33(1):68-70.
- [23] Chen C K, Hsieh H H, Shyue J J, *et al.* The influence of channel compositions on the electrical properties of solution-processed indium-zinc oxide thin-film transistors [J]. *J. Display Technol.*, 2009, 5(12): 509-514.
- [24] Park K B, Seon J B, Kim G H, *et al.* High electrical performance of wet-processed indium zinc oxide thin-film transistors [J]. *IEEE Electron Device Lett.*, 2010, 31(4):311-313.