

退火温度和 Ga 含量对溶液法制备 InGaZnO 薄膜晶体管性能的影响

张世玉 喻志农 程锦 吴德龙 栗旭阳 薛唯

Effects of annealing temperature and Ga content on properties of solution-processed InGaZnO thin film

Zhang Shi-Yu Yu Zhi-Nong Cheng Jin Wu De-Long Li Xu-Yang Xue Wei

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 128502 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.128502

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.128502>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I12>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[AlGaIn/GaN 双异质结 F 注入增强型高电子迁移率晶体管](#)

[Enhancement mode AlGaIn/GaN double heterostructure high electron mobility transistor with F plasma treatment](#)

物理学报.2016, 65(3): 038501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.038501>

[内嵌 CuO 薄膜对并五苯薄膜晶体管性能的改善](#)

[Analysis of improved characteristics of pentacene thin-film transistor with an embedded copper oxide layer](#)

物理学报.2015, 64(22): 228502 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.228502>

[溶胶凝胶法制备以 HfO₂ 为绝缘层和 ZITO 为有源层的高迁移率薄膜晶体管](#)

[High mobility thin-film transistor with solution-processed hafnium-oxide dielectric and zinc-indium-tin-oxide semiconductor](#)

物理学报.2015, 64(16): 168501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.168501>

[部分耗尽结构绝缘体上硅器件的低频噪声特性](#)

[Low frequency noise behaviors in the partially depleted silicon-on-insulator device](#)

物理学报.2015, 64(10): 108501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.108501>

[电离辐射对部分耗尽绝缘体上硅器件低频噪声特性的影响](#)

[Radiation effects on the low frequency noise in partially depleted silicon on insulator transistors](#)

物理学报.2015, 64(7): 078501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.078501>

退火温度和Ga含量对溶液法制备InGaZnO薄膜晶体管性能的影响*

张世玉 喻志农[†] 程锦 吴德龙 栗旭阳 薛唯

(北京理工大学光电学院, 薄膜与显示实验室, 北京 100081)

(2016年1月20日收到; 2016年3月22日收到修改稿)

采用溶液法在玻璃衬底上制备InGaZnO薄膜, 并以InGaZnO为沟道层制备底栅顶接触型薄膜晶体管, 研究了退火温度和Ga含量对InGaZnO薄膜和晶体管电学性能的影响. 研究表明, 退火可以明显改善溶液法制备InGaZnO薄膜晶体管的电学性能. 退火温度的升高会导致薄膜晶体管阈值电压的负向漂移, 并且饱和迁移率和电流开关比增大. X射线光电子能谱测量表明, 随退火温度的增加, InGaZnO薄膜表面吸附氧减少, 沟道层中氧空位增多导致电子浓度增大. 退火温度为380 °C时, 晶体管获得最佳性能. 饱和迁移率随Ga含量的增加而减小. In : Ga : Zn 摩尔比为5 : 1.3 : 2时, 晶体管达到最佳性能: 饱和迁移率为0.43 cm²/(V·s), 阈值电压为1.22 V, 开关电流比为4.7 × 10⁴, 亚阈值摆幅为0.78 V/decade.

关键词: InGaZnO, 薄膜晶体管, 溶液法, 热退火

PACS: 85.30.Tv, 81.05.Bx, 81.10.Dn

DOI: 10.7498/aps.65.128502

1 引言

2003年, Hoffman等^[1]报道了以ZnO为有源层的全透明薄膜晶体管(thin film transistor, TFT), 并提出了透明电子学^[2]的概念. 此后, 以氧化物半导体为有源层的TFT技术迅速引起了人们的广泛关注. 多元金属氧化物的重金属阳离子离域的s轨道可形成很大程度上分散的导带和较小的电子有效质量^[3], 这导致氧化物半导体具有高迁移率, 尤其是符合外层电子轨道排布为 $(n-1)d^{10}ns^0$ 的重金属离子所形成的非晶金属氧化物也能保持较高的载流子迁移率. 近年来, 氧化物TFT技术得到了突飞猛进的发展, 氧化物半导体的种类也越来越多, 从最初的ZnO到InZnO (IZO)^[4], ZnSnO (ZTO)^[5], HfInZnO (HIZO)^[6], InGaZnO (IGZO)^[7]等, 其中IGZO是在透明电子

和柔性显示方面最有前景的非晶氧化物半导体.

IGZO有源层典型的制备方法是真空沉积, 如射频磁控溅射^[8,9]和脉冲激光沉积^[10]. 溶液法制备薄膜具有工艺简单、生产成本低和易于组分调节等优点, 已有研究报道采用溶液法制备TFT有源层^[11]. 不同工艺条件都会影响溶液法制备IGZO-TFT的电学特性. 其中, 退火温度是溶液法制备氧化物TFT的重要因素. 另外, 在IGZO薄膜中, Ga—O键是很强的离子键, Ga—O键要远强于In—O键和Zn—O键(Ga—O, In—O, Zn—O键所对应的化学键能分别为2.04, 1.70, 1.52 eV^[12]). O²⁻会引起电子的注入, 而Ga³⁺会牢牢牵引O²⁻, 通过控制Ga³⁺的含量就可以控制氧空位缺陷的多少, 从而实现IGZO薄膜材料电学性质中载流子浓度的调控. 因此, 本文研究了退火温度和Ga含量对IGZO薄膜和TFT性能的影响.

* 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2014CB643600)资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: znyu@bit.edu.cn

2 实验

2.1 IGZO 溶液的制备

采用乙二醇甲醚 (2-MOE, Alfa Aesar) 作为溶剂, 二水合乙酸锌 ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Alfa Aesar) 作为锌源, 水合硝酸镓 ($\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Alfa Aesar) 作为镓源, 水合硝酸铟 ($\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Alfa Aesar) 作为铟源, 单乙醇胺 (MEA, Alfa Aesar) 作为稳定剂制备 IGZO 溶液. 其中, In : Ga : Zn 的摩尔比为 5 : (0.7/1.0/1.3/1.6) : 2, 总金属离子浓度保持在 0.3 mol/L, 稳定剂与金属离子的摩尔比为 1 : 1. 将配制好的溶液在加热台上 70 °C 搅拌 2 h, 室温静置 24 h, 即可获得透明淡黄色的 IGZO 溶液.

2.2 IGZO-TFT 的制备

实验制备了底栅顶接触结构的 TFT 器件, 如图 1 所示. 实验选用的衬底为 Corning 公司的 EAGLE-2000 玻璃, 衬底依次经过丙酮、异丙酮和去离子水超声清洗, 氮气吹干, 然后用等离子体清洗机处理后备用. 采用金属掩膜板直流溅射 Mo 电极 (180 nm) 作为栅极, 其上用 PECVD 沉积 SiN_x (200 nm)/ SiO_2 (50 nm) 作为栅绝缘层. IGZO 有源层采用旋涂法制备, 旋涂过程中, 匀胶机的转速为 3000 r/min, 时间为 30 s, 旋涂后的基片在加热台上 150 °C 烘烤 10 min, 旋涂 3 次可得到 30 nm 厚的 IGZO 薄膜. 薄膜在不同退火温度 (250, 300, 350, 380 和 400 °C) 空气退火 2 h. 源/漏电极通过金属掩膜板采用热蒸发系统蒸镀 100 nm 厚的 Al 电极, TFT 器件沟道的宽度和长度分别为 1000 和 100 nm.

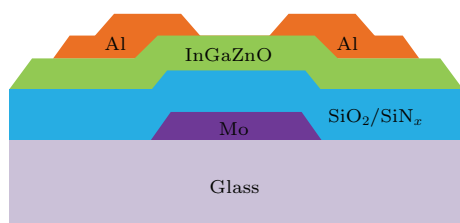


图 1 IGZO-TFT 的结构示意图

Fig. 1. Schematic diagram of IGZO-TFT.

薄膜的光学特性利用紫外-可见分光光度计 (Shimadzu, UV-2550) 进行测试. 薄膜厚度利用椭

偏仪 (J. A. Woollam, VASE) 测量. 采用日立 S-4800 型场发射扫描电镜 (FE-SEM) 观察样品的表面和截面形貌. 薄膜表面元素组成和化学价态结构采用 PHI Quantera II 扫描 XPS 微探针测量. 器件的电学特性由半导体参数分析仪 (Keithley 2612) 在室温和黑暗环境下进行测试.

3 结果与讨论

3.1 InGaZnO 薄膜的特性

图 2 是采用溶液法在玻璃基板上旋涂 IGZO 薄膜 (In : Ga : Zn = 5 : 1 : 2) 的透射光谱. 从图中可以看出所有 IGZO 薄膜样品在可见光区域 (400—800 nm) 的透过率均大于 80% (包括玻璃衬底). 这说明溶液法制备的 IGZO 薄膜具有优异的光学性能, 可将其用于制备透明薄膜晶体管.

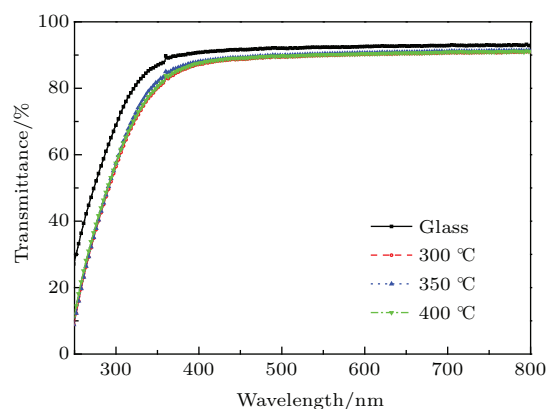


图 2 (网刊彩色) 玻璃上制备 IGZO 薄膜的透射光谱

Fig. 2. (color online) Transmission spectrum of IGZO films on glass.

图 3 所示为不同退火温度 IGZO 薄膜 (In : Ga : Zn = 5 : 1 : 2) O 1s 的 XPS 谱图, 曲线的最佳拟合条件为: 基线采用 Shirley 型, 拟合采用 Gaussian (20%) 和 Lorentzian (80%). 所有样品 O 1s 的 XPS 谱都有两个特征峰: $529.7 \text{ eV} \pm 0.2 \text{ eV}$ 和 $531.3 \text{ eV} \pm 0.2 \text{ eV}$. 研究表明, IGZO 薄膜 O 1s 峰的低结合能峰是 O^{2-} 与 In, Ga 和 Zn 结合所产生的峰 [13]. 高结合能峰对应氧缺陷 [14] 或 IGZO 表面成键较弱的氧 (如 $-\text{CO}_3$, 或吸收 O_2 和 H_2O) [15]. 从图 3 可以看出, 随退火温度的增加, 高结合能峰相对低能峰的占比减小, 这说明随退火温度的增加, 薄膜中的氧缺陷或表面吸附氧减少.

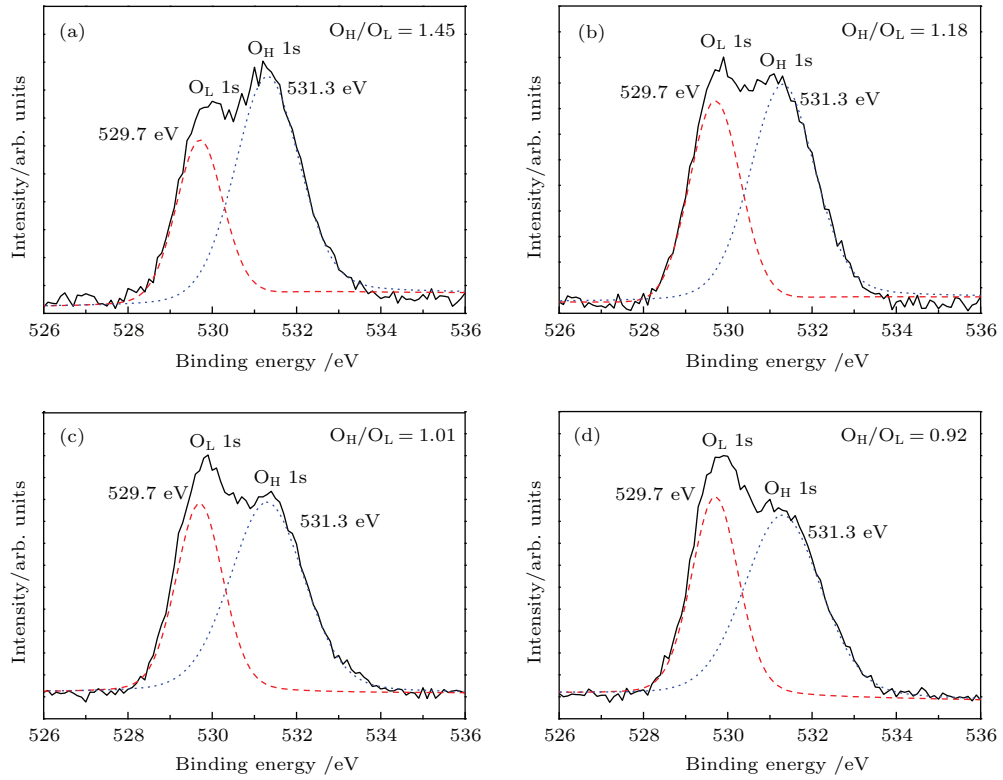


图3 (网刊彩色) 不同退火温度, IGZO 薄膜 O 1s-XPS 谱及其拟合结果 (a) 300 °C; (b) 350 °C; (c) 400 °C; (d) 450 °C

Fig. 3. (color online) O1 s-XPS spectra of IGZO films annealed at (a) 300 °C, (b) 350 °C, (c) 400 °C, (d) 450 °C.

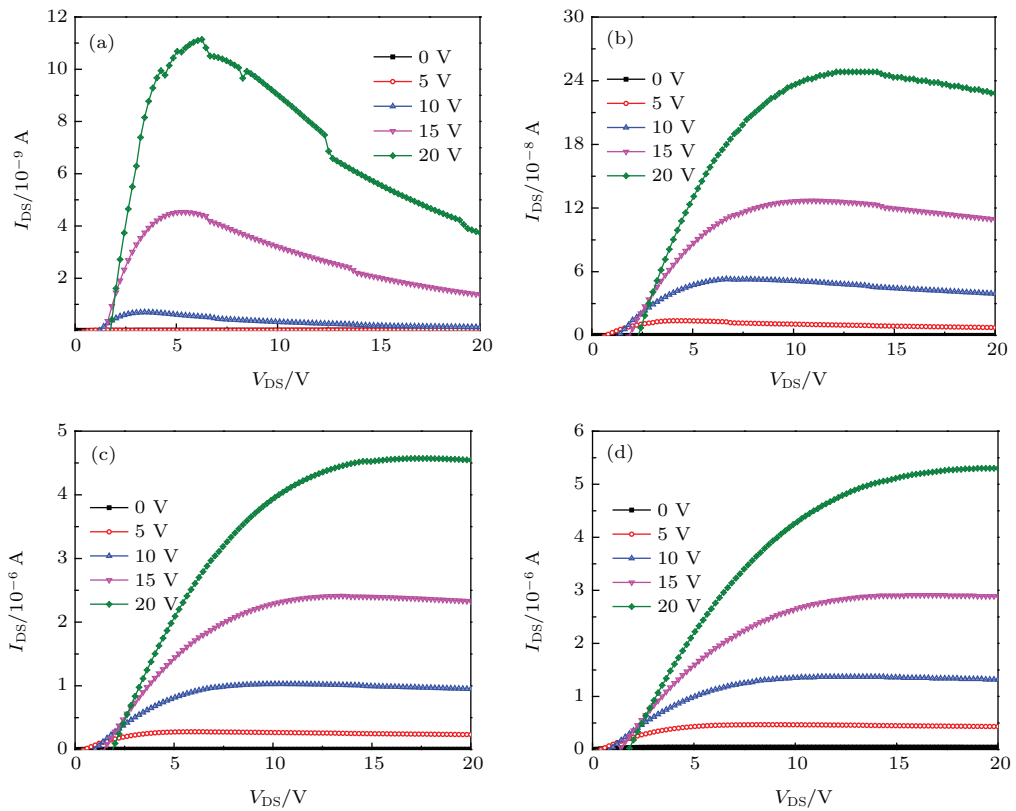


图4 (网刊彩色) IGZO-TFT 在不同退火温度的输出特性曲线 (a) 300 °C; (b) 350 °C; (c) 380 °C; (d) 400 °C

Fig. 4. (color online) Output characteristics of IGZO-TFTs annealed at (a) 300 °C, (b) 350 °C, (c) 380 °C, (d) 400 °C.

3.2 退火温度对InGaZnO-TFT电学特性的影响

图4为IGZO-TFT (In : Ga : Zn = 5 : 1 : 2) 在不同退火温度下的输出特性曲线, 不同退火温度的TFT样品均为n型晶体管. 图5为IGZO-TFT在不同退火温度下的转移特性曲线. 退火温度为350 °C或更低时, TFT为增强型; 高于350 °C, TFT转为耗尽型. 退火温度较低时, TFT开态电流很小, 这说明低退火温度的IGZO沟道层电阻较大. 退火温度的增加明显改善了TFT的性能, 增大了TFT的开关电流比. 另外, 随退火温度的增加, TFT的阈值电压由正向朝负向移动, 这是因为高温退火增加了IGZO中的点缺陷, 尤其是氧空位的增加. 这也说明图3的XPS测试结果中随退火温度的增加, 减少的是表面吸附氧. 随退火温度的增加, IGZO沟道层的氧含量减少, 即氧空位增加. 因此, 高温退火增强了IGZO中氧空位的形成, 产生了更多的电子载流子, 从而导致阈值电压的负向移动.

表1是由转移特性曲线计算得到的不同退火温度的IGZO-TFT的电学特性参数. IGZO-TFT的阈值电压和饱和迁移率随退火温度的变化曲线如图6所示. 可以看出, 随退火温度的增加(从300到400 °C), 饱和迁移率从0.01 cm²/(V·s)增大到0.63 cm²/(V·s), 而阈值电压由6.74 V减小到-0.62 V. 另外, 亚阈值摆幅随退火温度的增加先减小后增大. 已有研究表明, 氧化物半导体中的自由电子主要源于氧空位的产生^[16]. 因为热激发的氧原子容易离开原来的位置, 诱导产生氧空位(点缺陷), 从而在原来氧原子的位置产生自由电子. 然而, 过高的退火温度会产生过多的载流子,

反而退化TFT的电学性能. 因此, 溶液法制备的IGZO-TFT获得最佳的器件性能需要合适的热退火温度, 本文的最佳退火温度为380 °C.

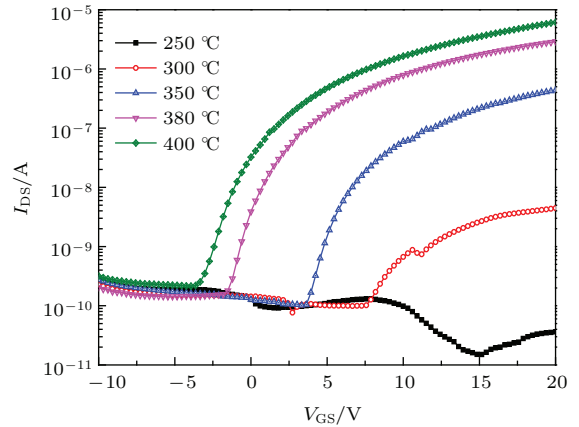


图5 (网刊彩色) IGZO-TFT在不同退火温度下的转移特性曲线

Fig. 5. (color online) Transfer characteristics of IGZO-TFTs annealed at different temperatures.

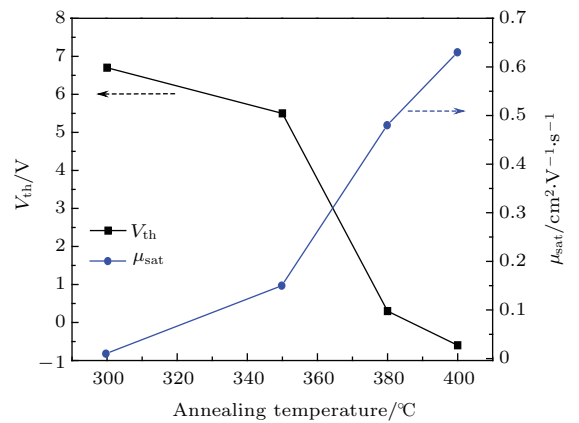


图6 IGZO-TFT的阈值电压和饱和迁移率随退火温度的变化

Fig. 6. Threshold voltage and saturation mobility of IGZO-TFT with the increase of annealing temperature.

表1 不同退火温度下的IGZO-TFT特性参数

Table 1. IGZO-TFT characteristics according to the annealing temperature.

退火温度 $T/^\circ\text{C}$	阈值电压 V_{th}/V	亚阈值摆幅 $\text{SS}/\text{V}\cdot\text{dec}^{-1}$	饱和迁移率 $\mu_{\text{sat}}/\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	开关电流比 $I_{\text{on/off}}$
250	—	—	—	—
300	6.74	2.24	0.01	4.4×10^1
350	5.51	1.03	0.15	3.5×10^3
380	-0.36	0.96	0.49	2.0×10^4
400	-0.62	1.15	0.63	2.9×10^4

3.3 Ga含量对IGZO-TFT电学特性的影响

图7为IGZO-TFT在退火温度为380 °C,不同Ga含量IGZO-TFT的输出特性曲线. 不同Ga含量的样品均表现出n型晶体管行为. 图8为不同Ga含量, IGZO-TFT的转移特性曲线. 从图8中可以看出, 随Ga含量的增加, IGZO-TFT关态电流减小, 阈值电压向正方向移动. Ga含量大于1.0时, IGZO-TFT由耗尽型转为增强型. Ga在IZO体系中是作为载流子抑制剂控制IGZO薄膜载流子浓度的大小. IGZO薄膜中Ga含量的变化会导致氧空位的变化, 而氧空位的变化又会导致载流子浓度

的变化^[17]. 稳定的开关曲线需要IGZO沟道层有合适的载流子浓度.

表2给出了IGZO-TFT随Ga含量变化的电学特性参数. 从表2可以看出, 随Ga含量的增加, IGZO-TFT的阈值电压由-2.37 V增大到3.49 V, 而饱和迁移率由0.71 cm²/(V·s)减小到0.25 cm²/(V·s). 这是因为随Ga含量的增加, IGZO薄膜中的氧空位减少, 从而使得伴随氧空位产生的自由电子减少^[18]. 另外, 电流开关比随Ga含量的增加先增大后减小. 综合可知, In : Ga : Zn的摩尔比为5 : 1.3 : 2时, 溶液法制备的IGZO-TFT具有最佳的电学性能.

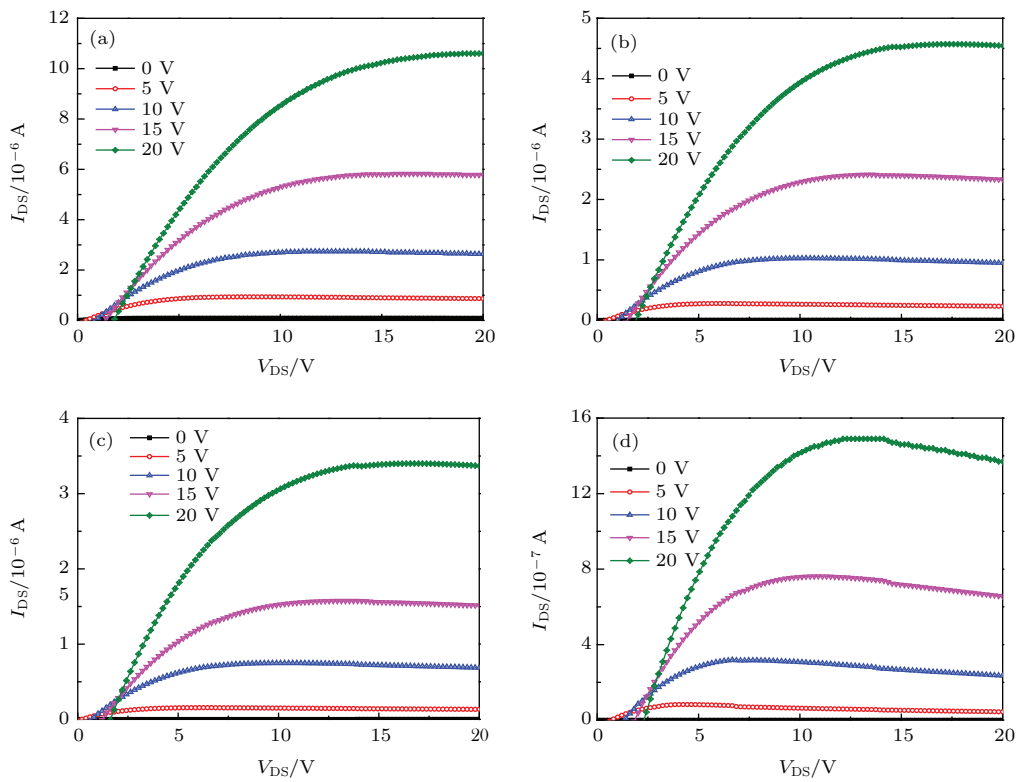


图7 (网刊彩色) 不同Ga含量IGZO-TFT的输出特性曲线 In : Ca : Zn为 (a) 5 : 0.7 : 2; (b) 5 : 1.0 : 2; (c) 5 : 1.3 : 2; (d) 5 : 1.6 : 2

Fig. 7. (color online) Output characteristics of IGZO-TFTs for In : Ga : Zn ratios of (a) 5 : 0.7 : 2, (b) 5 : 1.0 : 2, (c) 5 : 1.3 : 2, (d) 5 : 1.6 : 2.

表2 不同Ga含量的IGZO-TFT特性参数

Table 2. IGZO-TFT characteristics according to the Ga content.

In : Ga : Zn 摩尔比	阈值电压 V_{th}/V	亚阈值摆幅 $SS/V \cdot \text{dec}^{-1}$	饱和迁移率 $\mu_{sat}/\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	开关电流比 $I_{on/off}$
5 : 0.7 : 2	-2.37	1.89	0.71	1.1×10^4
5 : 1.0 : 2	-0.33	0.96	0.49	2.0×10^4
5 : 1.3 : 2	1.22	0.78	0.43	4.7×10^4
5 : 1.6 : 2	3.49	0.70	0.25	2.1×10^4

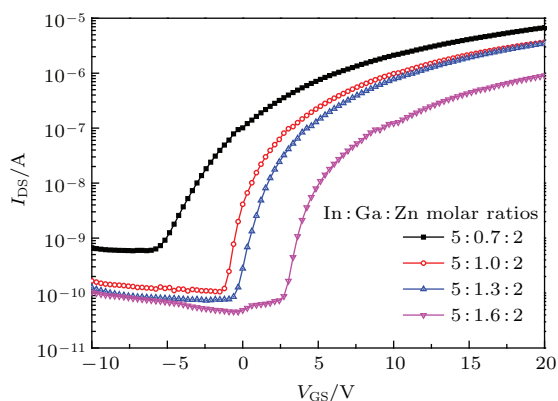


图8 (网刊彩色) 不同Ga含量IGZO-TFT的转移特性曲线

Fig. 8. (color online) Transfer characteristics of IGZO-TFT with different Ga content.

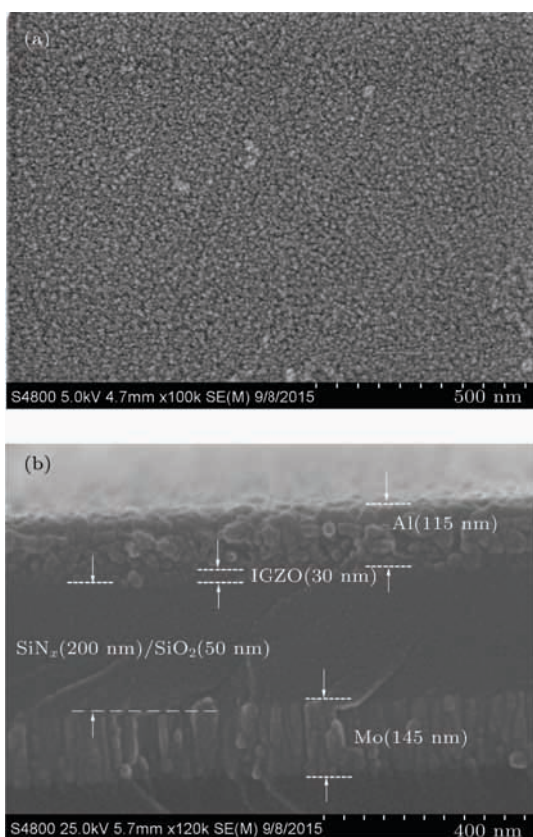


图9 (a) 380 °C退火的IGZO薄膜的表面SEM图; (b) 380 °C退火的IGZO TFT的横截面SEM图

Fig. 9. (a) Top view SEM image of IGZO film annealed at 380 °C; (b) cross sectional SEM image of IGZO TFT annealed at 380 °C.

退火温度为380 °C, In : Ga : Zn摩尔比为5 : 1.3 : 2的IGZO薄膜的表面SEM图如图9(a)所示. IGZO薄膜的SEM图表明, 溶液法制备的IGZO薄膜在退火后得到均匀致密的薄膜. 图9(b)为溶液法制备IGZO-TFT的横截面SEM图. 截面SEM图表明, 溶液法制备的IGZO薄膜在玻

璃/Mo/SiN_x/SiO₂的表面成功成膜, SiO₂/IGZO和IGZO/Al的界面连续, 没有产生空洞或空隙, 这为溶液法制备IGZO薄膜的实际应用奠定了基础.

4 结 论

采用溶液法制备底栅顶接触型IGZO薄膜晶体管, 研究了退火温度(250—400 °C)和Ga含量(0.7—1.6)对IGZO薄膜和TFT电学性能的影响. 在可见光区域(400—800 nm), IGZO薄膜样品的透过率均大于80%. 所有IGZO薄膜晶体管均表现出N型晶体管行为. 退火明显改善了IGZO-TFT的电学性能. 阈值电压随退火温度的增加向负向移动, 随Ga含量的增加而向正向移动. 饱和迁移率随Ga含量的增加而减小, 这是由于Ga作为载流子抑制剂减少了IGZO薄膜中氧空位的数量. 退火温度为380 °C, In : Ga : Zn的摩尔比为5 : 1.3 : 2时, IGZO-TFT获得最佳的电学性能.

参考文献

- [1] Hoffman R L, Norris B J, Wager J F 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 733
- [2] Wager J F 2003 *Science* **300** 1245
- [3] Hosono H, Yasukawa M, Kawazoe H 1996 *J. Non-Cryst. Solids* **203** 334
- [4] Choi H S, Jeon S, Kim H, Shin J, Kim C, Chung U I 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 173501
- [5] Choi W S 2012 *Electron. Mater. Lett.* **8** 87
- [6] Sangwook K, Jae Chul P, Dae Hwan K, Jang-Sik L 2013 *Jpn. J. Appl. Phys.* **52** 041701
- [7] Li X F, Xin E L, Shi J F, Chen L L, Li C Y, Zhang J H 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 108503 (in Chinese) [李喜峰, 信恩龙, 石继锋, 陈龙龙, 李春亚, 张建华 2013 物理学报 **62** 108503]
- [8] Lee S Y, Kim D H, Chong E, Jeon Y W, Kim D H 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 122105
- [9] Liu K H, Chang T C, Wu M S, Hung Y S, Hung P H, Hsieh T Y, Chou W C, Chu A K, Sze S M, Yeh B L 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 133503
- [10] Nomura K, Ohta H, Ueda K, Kamiya T, Hirano M, Hosono H 2003 *Science* **300** 1269
- [11] Kim G H, Shin H S, Ahn B D, Kim K H, Park W J, Kim H J 2009 *J. Electrochem. Soc.* **156** H7
- [12] Kamiya T, Nomura K, Hosono H 2010 *Phys. Status Solidi A* **207** 1698
- [13] Fan J C C, Goodenough J B 1977 *J. Appl. Phys.* **48** 3524
- [14] Kumar B, Gong H, Akkipeddi R 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 063706
- [15] Ahn B D, Shin H S, Kim G H, Park J S, Kim H J 2009 *Jpn. J. Appl. Phys.* **48** 03B019

- [16] Takechi K, Nakata M, Eguchi T, Yamaguchi H, Kaneko S 2009 *Jpn. J. Appl. Phys.* **48** 011301
 [17] Kim D, Koo C Y, Song K, Jeong Y, Moon J 2009 *Appl.*

- Phys. Lett.* **95** 103501
 [18] Choi J H, Hwang S M, Lee C M, Kim J C, Park G C, Joo J, Lim J H 2011 *J. Cryst. Growth* **326** 175

Effects of annealing temperature and Ga content on properties of solution-processed InGaZnO thin film^{*}

Zhang Shi-Yu Yu Zhi-Nong[†] Cheng Jin Wu De-Long Li Xu-Yang Xue Wei

(Thin Film and Display Laboratory, School of Optoelectronics, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

(Received 20 January 2016; revised manuscript received 22 March 2016)

Abstract

Oxide thin film transistor with an oxide channel layer is investigated to cater to the requirements of transparent electronics for the high mobility, good uniformity, and large band gap. Owing to its special conduction mechanism, high carrier mobility can be realized even in the amorphous phase. Oxide-based thin films have been prepared by using a number of methods, such as pulsed laser deposition, chemical vapor deposition, radio-frequency sputtering and solution-derived process. Solution processing is commonly used in TFT applications because of its simplicity and potential application in printed device fabrication. In the solution process, the conductivity of multicomponent oxide films can be controlled by incorporating charge-controlling cations. In this paper, bottom-gate topcontact thin film transistors are fabricated by using solution processed InGaZnO channel layers. The effects of annealing temperature and Ga content on the properties of thin film transistor are examined. Optical transmittance of InGaZnO thin film is greater than 80% in the visible region. Electrical characteristics of InGaZnO thin film transistor are improved by increasing annealing temperature. The threshold voltage of solution-processed InGaZnO transistor decreases from 6.74 to -0.62 V with annealing temperature increasing from 250 to 400 °C, owing to the increase in electron concentration in the active layer. A lower annealing temperature suppresses the generation of carriers outside of the control of Ga cations. X-ray photoelectron spectrum measurement shows that the electron concentration increases because oxygen vacancies generate electrons. The incorporation of Ga into a InZnO compound system results in reducing the carrier concentration of the film and an off-current of thin film transistor. As the Ga ratio is increased at an identical In and Zn content, the carrier concentration of the film decreases and the threshold voltage of thin film transistor shifts towards the positive direction. As the content of Ga is increased in the oxide active layer of transistor, the subthreshold amplitude decreases, and the on/off ratio is improved. This is a consequence of the Ga ions forming strong chemical bonds with oxygen as compared with the Zn and In ions, acting as a carrier suppressor. The performances of thin film transistor with an atomic ratio of In : Ga : Zn = 5 : 1.3 : 2 are optimized as follows: saturation mobility of $0.43 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, threshold voltage of -1.22 V, on/off current ratio of 4.7×10^4 , subthreshold amplitude of 0.78 V/decade.

Keywords: InGaZnO, thin film transistor, solution process, thermal annealing

PACS: 85.30.Tv, 81.05.Bx, 81.10.Dn

DOI: 10.7498/aps.65.128502

^{*} Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2014CB643600).

[†] Corresponding author. E-mail: znyu@bit.edu.cn