

溶液法制备氧化锌半导体薄膜及其顶栅极晶体管器件

王小燕 董桂芳 乔娟 王立铎 邱勇*

(清华大学化学系有机光电子与分子工程教育部重点实验室, 北京 100084)

摘要: 采用旋涂法用浓度分别为 $0.05, 0.10$ 和 $0.25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氧化锌前驱体溶液制备了氧化锌薄膜, 并且制备了基于氧化锌多层膜的顶栅极晶体管器件, 其中以利用光刻工艺刻蚀的氧化铟锡为源漏电极。通过原子力显微镜(AFM)和 X-射线衍射(XRD)分别表征了薄膜的形貌以及结晶情况, 并且讨论了前驱体的浓度顺序对氧化锌多层膜的影响。按照浓度从大到小的顺序依次旋涂前驱体溶液制备的氧化锌薄膜表现出了较高的载流子迁移率($7.1\times 10^{-3} \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$), 而按照浓度从小到大的顺序依次旋涂前驱体溶液制备的氧化锌薄膜的载流子迁移率为 $5.2\times 10^{-3} \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 。文中通过对两种多层薄膜的形貌和结晶性能的分析表明影响顶栅极薄膜晶体管性能的主要因素是薄膜的粗糙度。平整的薄膜有利于形成较好的半导体层/绝缘层接触界面, 从而有利于提高器件的载流子迁移率。

关键词: 溶液处理; 氧化锌; 顶栅极晶体管

中图分类号: O649 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2009)12-2071-06

Solution-Processed Zinc Oxide Thin Films and Top-Gate Thin Film Transistors

WANG Xiao-Yan DONG Gui-Fang QIAO Juan WANG Li-Duo QIU Yong*

(Key Laboratory of Organic Optoelectronics and Molecular Engineering of
Ministry of Education P. R. China, Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract: ZnO thin films were prepared by spin-coating the precursor solution with different concentrations. The morphologies and crystallinity of the ZnO films were characterized by Atomic Force Microscopy (AFM) and X-ray Diffraction (XRD). Multilayer ZnO films were employed as active layers to prepare thin film transistors (TFTs), and patterned indium tin oxide (ITO) was used as source and drain electrodes. The device based on the three-layer ZnO films, prepared with the precursor concentration order of $0.25, 0.10$ and $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, showed higher mobility of $7.1\times 10^{-3} \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ than the device with the precursor concentration order of $0.05, 0.10$ and $0.25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ($5.2\times 10^{-3} \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$). The difference of the performance of TFTs based on these two kinds of films is attributed to the roughness of the multilayer ZnO thin films. Smooth film is useful for forming excellent semiconductor/insulator interface, resulting in high mobility.

Key words: solution-process; ZnO; top-gate thin film transistor

由于有机电子器件生产工艺简单, 成本低, 可在低温下操作, 还可以大面积生产, 因而近年来受到了越来越多的关注。然而, 基于有机半导体的电子器件的性能远远比不上采用传统方法制备的无

机半导体电子器件的性能。可惜的是制备无机半导体材料的条件苛刻, 比如需要高温、高真空等。人们设想把有机材料易加工、可溶液生产的特点与无机材料的高载流子迁移率、优异的稳定性相结合, 以

收稿日期: 2009-08-20。收修改稿日期: 2009-10-30。

国家自然科学基金(No.60877026)和国家重点基础研究与发展规划(No.2006CB806203 和 2009CB930602)项目资助。

*通讯联系人。E-mail: qiu.y@tsinghua.edu.cn, Tel: 010-62771964

第一作者: 王小燕, 女, 27岁, 博士研究生; 研究方向: 溶液法制备无机半导体薄膜。

实现工艺简单、成本低、性能优异的半导体器件的制备。由于无机半导体溶解性较差,直接采用溶液法是不可行的。因此需要采取一种间接的手段来制备无机半导体薄膜,即寻找合适的可溶性前驱体,在前驱体成膜后再经过后处理得到无机半导体膜。

目前,已有一些无机半导体薄膜通过溶液法成功地制备出来,例如 p 型硅^[1], 锗^[2], 氧化锌^[3-10], 氧化锡^[11], 硫化镉^[12,13], 硫化镉^[14]以及其他硫族金属化合物^[15-19]。将这些半导体薄膜应用于薄膜晶体管器件(TFT)的制备,获得了高性能的器件,其中基于 p 型硅的 TFT 的载流子迁移率高达 $108 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ^[1]。关于湿法制备氧化锌半导体薄膜的报道也比较多,采用的前驱体有硝酸锌混合谷氨酸的水溶液^[5], 二水醋酸锌混合 2-乙醇胺的乙二醇单甲醚溶液^[6,7]和乙醇溶液^[8], 氯化锌的乙腈溶液^[9], 以及锌金属配合物的乙二醇单甲醚溶液^[10]。在这些研究中,利用二水醋酸锌混合 2-乙醇胺的乙二醇单甲醚溶液^[6,7]为前驱体制备的氧化锌多层膜具有较好的场效应性质,其相应的 TFT 的载流子迁移率较高。本工作以二水醋酸锌混合 2-乙醇胺的乙二醇单甲醚溶液为前驱体研究了前驱体浓度对氧化锌薄膜形貌和结晶程度的影响,并且研究了氧化锌多层膜的制备工艺对顶栅极氧化锌 TFT 性能的影响。结果表明:不同浓度前驱体的旋涂顺序影响着氧化锌多层膜的形貌和粗糙度,进而影响着氧化锌 TFT 的性能。

1 实验部分

氧化锌前驱体是根据 Ong 的报道^[6]制备的,为 0.05, 0.10 和 0.25 mol·L⁻¹ 3 种不同浓度的二水醋酸锌混合 2-乙醇胺的乙二醇单甲醚溶液。氧化锌薄膜是通过旋涂上述前驱体,然后在 500 °C 下热处理制得的。

用于组装顶栅极 TFT 的基片是氧化铟锡(ITO)玻璃(50 mm×50 mm)。首先在的 ITO 玻璃基片上用刻蚀方法制备源漏电极,器件的沟道长为 30 μm,沟道宽为 1200 μm。利用液晶洗液和超声清洗等方法将 ITO 基片进行清洗,接着用氧等离子体处理基片表面。在处理过的基片上通过旋涂法制备氧化锌薄膜。这里使用的氧化锌薄膜是采用 3 种不同浓度的前驱体溶液,按照一定的浓度顺序依次旋涂前驱体溶液而制得的多层膜。旋涂的条件均为:以 800 r·min⁻¹ 的转速预转 3 s;然后以 3 000 r·min⁻¹ 的转速旋涂 35 s。每旋涂 1 次前驱体溶液都要经过 1 次

热处理,热处方式均为将旋涂有前驱体液膜的基片置于已经预先加热到 500 °C 的马弗炉中,持续 2 h,然后自然降温至室温。在每次旋涂下一层前驱体时,均要对前一层的薄膜进行紫外清洗处理,目的是保证基底的洁净度。然后将 36 g·L⁻¹ 的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的 1,2-二氯乙烷溶液旋涂在氧化锌半导体层上以制备绝缘层。为了使溶剂充分挥发,将基片置于 80 °C 的热板上烘烤 2 h,形成的 PMMA 薄膜的厚度为 500 nm。最后,通过金属掩板蒸镀器件的 Ag 栅电极(80 nm),从而完成源漏在顶 TFT 器件的制备。

TFT 的性能测试通过半导体测试系统(Keithley 4200)完成。器件在线性区($V_{DS} \leq V_{GS}$)的载流子迁移率可通过公式(1)计算而得:

$$I_{DS} = V_{DS} \times C_i \times \mu (V_{GS} - V_T) (W/L) \quad (1)$$

器件工作在饱和区($V_{DS} > V_{GS} - V_T$)的载流子迁移率可由公式(2)计算得到:

$$I_{DS} = \frac{W}{2L} C_i \mu (V_{GS} - V_T)^2 \quad (2)$$

其中, I_{DS} 为沟道电流, C_i 为绝缘层单位面积电容($C_i = 5.31 \text{ nF} \cdot \text{cm}^{-2}$), V_{DS} 为源漏电压, V_{GS} 为栅极电压, V_T 为阈值电压, μ 为载流子迁移率, W 和 L 分别为沟道的宽和长。

2 结果与讨论

图 1 显示了采用不同浓度的前驱体溶液制备的氧化锌薄膜的原子力显微镜(AFM)照片。从图中可以看出采用 3 种不同浓度的前驱体溶液制备的薄膜均含有氧化锌颗粒,这些颗粒聚集在一起形成致密的氧化锌薄膜。利用 0.05 mol·L⁻¹ 的前驱体溶液制备的氧化锌薄膜中的颗粒形状不同于利用其他两种浓度的前驱体溶液制备的氧化锌薄膜,颗粒尺寸较小。颗粒尺寸的大小决定着薄膜的结晶程度。图 2 为采用 3 种不同浓度的前驱体制备的氧化锌薄膜的 XRD 图。从图中可以看出,采用 0.05 和 0.10 mol·L⁻¹ 的前驱体溶液制备的氧化锌薄膜为无定形薄膜,而采用 0.25 mol·L⁻¹ 的前驱体制备的氧化锌薄膜为多晶薄膜,晶粒的择优取向面为(002)晶面。

在一般的溶液法制备的晶体管器件中,活性层均采用多层复合半导体薄膜。本文制备了两种不同的氧化锌多层膜(薄膜 A 和 B),研制了顶栅极结构的 TFT 器件,图 3 为氧化锌 TFT 的截面结构示意图。薄膜 A 是按照前驱体浓度从小到大的顺序

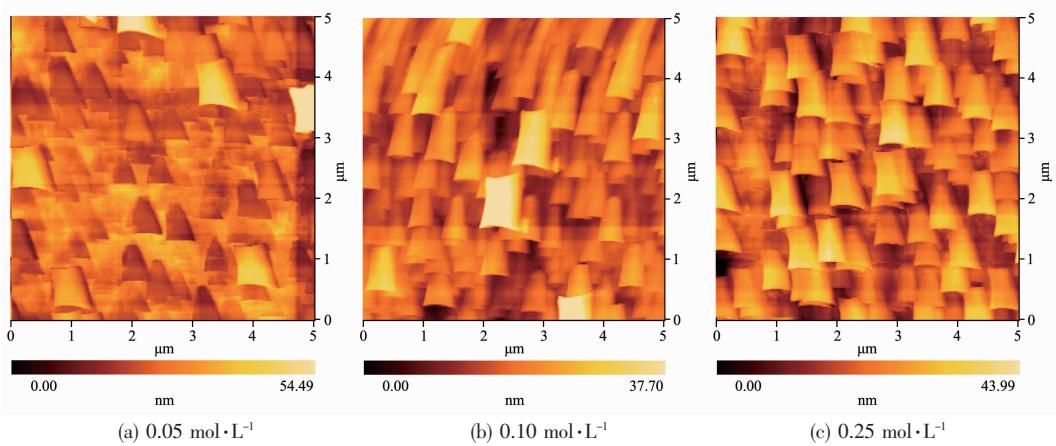


图 1 采用不同浓度前躯体溶液制备的氧化锌薄膜的原子力显微镜(AFM)照片

Fig.1 AFM images of ZnO thin films prepared using the precursor solution with different concentrations

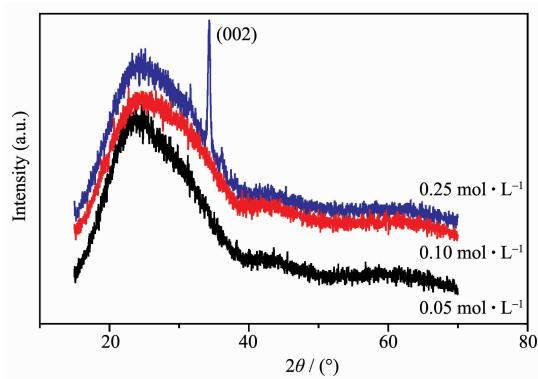


图 2 采用不同前躯体浓度制备的氧化锌薄膜的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of the ZnO films prepared using the precursor solution with different concentration

($0.05, 0.10, 0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)旋涂制备的氧化锌多层膜; 薄膜 B 是按照前躯体浓度从大到小的顺序($0.25, 0.10, 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)旋涂制备的氧化锌多层膜。

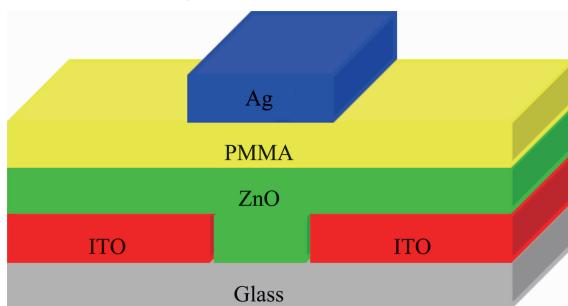
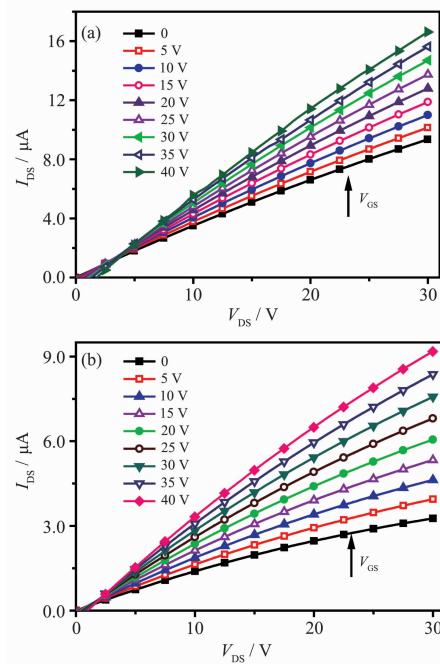


图 3 ZnO 薄膜晶体管的截面结构示意图

Fig.3 Schematic cross-section of the ZnO TFTs

图 4 是基于薄膜 A 和薄膜 B 的 TFT 的输出特性曲线。两种薄膜均显示出了 n 型半导体的特性, 基于薄膜 A 的 TFT 的载流子迁移率为 $5.2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; 基于薄膜 B 的 TFT 的载流子迁移率为

$7.1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。同时我们也制备了基于采用单一浓度前躯体溶液制备的单层氧化锌薄膜的薄膜晶体管器件, 发现单层氧化锌薄膜没有表现出场效应能力。由此可以看出, 前躯体的浓度顺序对氧化锌 TFT 的性能有一定影响。



(a) concentration order of the precursor of being: $0.05, 0.10, 0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; (b) concentration order of the precursor of being: $0.25, 0.10, 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

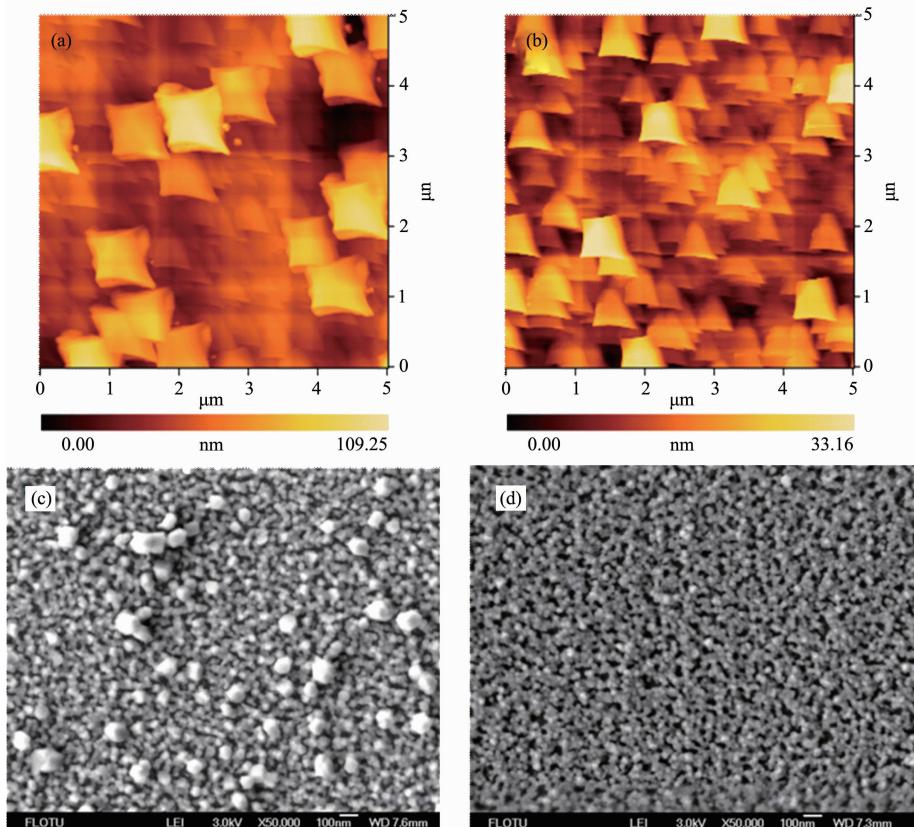
图 4 基于多层氧化锌薄膜半导体层的晶体管的输出特性曲线

Fig.4 Output characteristics of the ZnO TFTs with multilayer ZnO film

为了阐明 2 种制备方法对氧化锌 TFT 性能的影响, 我们测试了薄膜 A 和薄膜 B 的形貌。图 5a 和 5b

分别为薄膜 A 和薄膜 B 的 AFM 照片。从图中可以看出,采用两种方法制备的氧化锌薄膜中氧化锌颗粒尺寸和致密程度有很大的区别。薄膜的粗糙度有很大的差异,薄膜 A 的均方根粗糙度 (Root Mean Square roughness, rms) 为 19.52 nm,而薄膜 B 的 rms

值为 6.12 nm;薄膜 B 的表面平整度优于薄膜 A。同时,我们采用扫描电子显微镜(SEM)观测了 2 种方法制备的氧化锌薄膜,如图 5c 和 5d 所示。SEM 照片显示了和 AFM 照片相同的结论:薄膜 B 比薄膜 A 更加平整和致密。



AFM images of Film A (a) and Film B (b); SEM images of Film A (c) and Film B (d) (Film A is the ZnO thin film containing three coatings prepared by spin-coating the ZnO precursor solutions with the concentration order of 0.05, 0.10, and 0.25 mol·L⁻¹. While film B is the ZnO thin film containing three coatings prepared by spin-coating the ZnO precursor solutions with the concentration order of 0.25, 0.10, and 0.05 mol·L⁻¹)

图 5 ITO 玻璃基底上 ZnO 薄膜的形貌图

Fig.5 Morphologies of the ZnO thin films on the ITO/glass substrate

图 6 是采用两种不同方法制备的氧化锌多层膜的 XRD 图。从图中可以看出,按照前躯体浓度从小到大制备的薄膜 A 是多晶薄膜,而按照浓度从大到小的顺序制备的薄膜 B 为无定形薄膜。这就说明,对于相同浓度的前躯体溶液,浓度顺序影响着薄膜的结晶性能。结合图 2 可知,我们制备的多层膜的结晶性能与其最上面一层薄膜的结晶性能一致。

尽管薄膜 A 是多晶薄膜,薄膜 B 为无定形薄膜,但是薄膜 A 显示比薄膜 B 较小的载流子迁移率。这是由于在顶栅极 TFT 中,PMMA 绝缘层是在氧化锌半导体薄膜之上的,因此 PMMA 绝缘层的粗糙度和质量强烈地依赖于其下面的氧化锌半导体层。更重要的是粗糙的半导体层和绝缘层使得半导

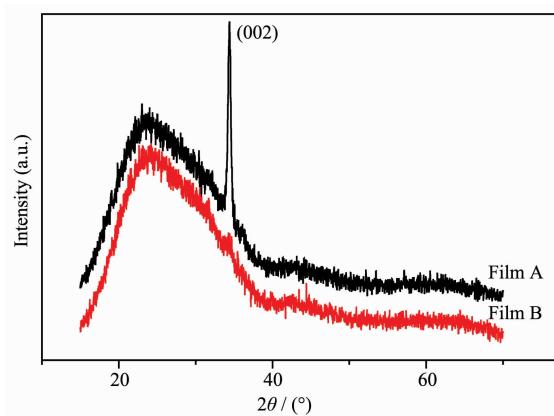


图 6 采用两种不同方法制备的氧化锌多层膜的 XRD 图

Fig.6 XRD patterns of the multilayer ZnO films with the different process conditions

体层/绝缘层的界面比较粗糙,形成了粗糙的接触界面,从而增加了界面的陷阱密度^[3,20]。从薄膜 A 和薄膜 B 的形貌图(图 5)可知薄膜 B 比薄膜 A 更加平整、致密。所以,比起基于薄膜 A 的 TFT,基于薄膜 B 的 TFT 具有较平整的半导体层/绝缘层的界面,这样界面陷阱也较少。而 TFT 中载流子的传输是沿着半导体层/绝缘层接触界面从源极传向漏极,如图 7 所示。粗糙的半导体层/绝缘层的界面影响着载流子的传输,并且由于陷阱的存在捕获了部分载流子。这样就导致了基于薄膜 B 的 TFT 的载流子迁移率($7.1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)大于基于薄膜 A 的载流子迁移率($5.2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)。

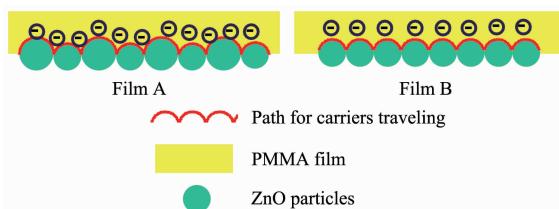


图 7 载流子在基于薄膜 A 和薄膜 B 的 TFT 中的传输示意图

Fig.7 Illustration of carriers traveling in Film A and Film B in top-gate TFTs

值得一提的是,在以前关于顶栅极 TFT 的报道中,只有金属 Al 和 Cr 被用来作为源漏电极,而在我们制备的顶栅极 TFT 中,采用了与传统光刻工艺相兼容的 ITO 作为源漏电极,便于器件的制备。在 Faber 关于溶液法制备顶栅极 TFT 的报道中^[3],顶栅极 TFT 的输出特性曲线没有显示出饱和区,并且曲线向上弯曲。但是,在我们制备的顶栅极 TFT 中,其输出特性曲线向下弯曲,表现出了饱和趋势。在顶栅极的 TFT 中,由于源漏在底,源漏电极有一定的厚度,源漏电极的台阶会影响半导体层的生长以及源漏电极和半导体层的接触,从而影响输出特性曲线的弯曲趋势^[21,22]。为了说明在我们的 TFT 器件中,半导体层与源漏电极有较好的接触,我们考察了半导体层在沟道台阶附近的生长。以薄膜 A 为例,图 8a 显示了跨越源极/漏极边缘覆盖在源极/漏极上和沟道中的薄膜 A 的 AFM 照片,图 8b 显示了跨越源极/漏极边缘的薄膜 A 的截面示意图。从图中可以看出,在源漏电极上面,氧化锌薄膜连续生长。在源极/漏极边缘处,氧化锌薄膜没有受到源极/漏极台阶的影响,而是呈现出平缓的过渡,很好地覆盖了源极/漏极,克服了顶栅极 TFT 结构的内在缺陷。

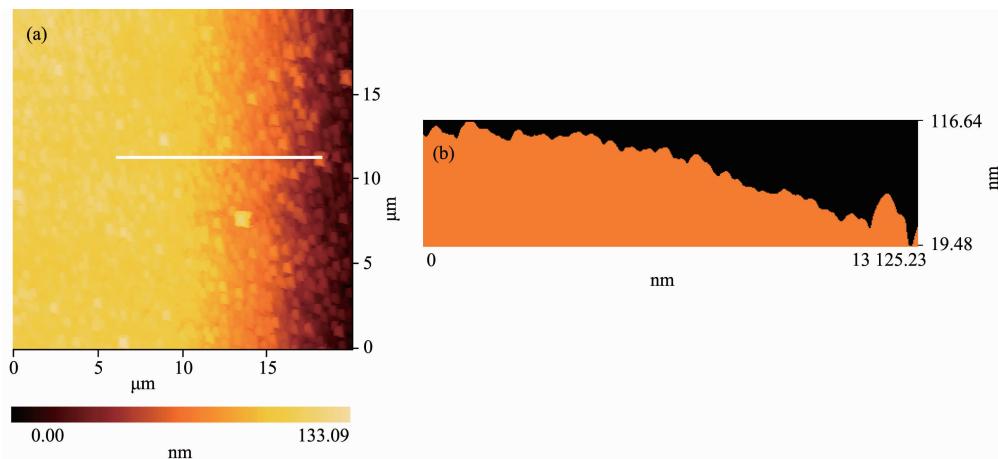


图 8 (a) 跨越源极/漏极边缘的薄膜 A 的 AFM 照片;(b) 沿着图 a 中的直线薄膜 A 的截面图

Fig.8 (a) AFM image of Film A across the source/drain electrodes edge, (b) Topographic profile of Film A along line in a

3 结 论

采用旋涂的方法用 3 种浓度分别为 0.05, 0.10 和 0.25 mol·L⁻¹ 的氧化锌前躯体溶液制备了氧化锌多层膜,并且制备了基于此多层膜的氧化锌顶栅极 TFT 器件。多层氧化锌薄膜的制备方法对 TFT 器件的性能有影响。按照浓度从大到小的顺序依次旋涂前躯体溶液制备的氧化锌薄膜表现出了较高的载

流子迁移率,为 $7.1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$;而按照浓度从小到大的顺序依次旋涂前躯体溶液制备的氧化锌薄膜的载流子迁移率为 $5.2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。这 2 种方法制备的薄膜的表明粗糙度不同,前 1 种薄膜的粗糙度为 6.12 nm,而后 1 种薄膜的粗糙度远远高于前者 (19.52 nm)。粗糙的薄膜不利于形成理想的半导体/绝缘层界面,会增加界面陷阱密度,从而影响了器件的载流子迁移率。

参考文献:

- [1] Shimoda T, Matsuki Y, Takeuchi Y, et al. *Nature*, **2006**, *440*: 784~786
- [2] Akira Watanabe, Fusao Hojo, Takao Miwa. *Appl. Organometal. Chem.*, **2005**, *19*: 530~537
- [3] Faber H, Burkhardt M, Halik M, et al. *Adv. Mater.*, **2009**, *21*: 1~6
- [4] Sun B Q, Sirringhaus H. *Nano Lett.*, **2005**, *5*: 2408~2413
- [5] Norris B J, Anderson J, Keszler D A, et al. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2003**, *36*: L105~L107
- [6] Ong B S, Li C S, Loutfy R, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*: 2750~2751
- [7] Li C S, Li Y N, Loutfy R O, et al. *J. Mater. Chem.*, **2009**, *19*: 1626~1634
- [8] Pal B N, Trottman P, Katz H E, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2008**, *18*: 1832~1839
- [9] Lee D H, Chang Y J, Chang C H, et al. *Adv. Mater.*, **2007**, *19*: 843~847
- [10] Schneider J J, Hoffmann R C, Klyszez A, et al. *Adv. Mater.*, **2008**, *20*: 3383~3387
- [11] Lee D H, Chang Y J, Chang C H, et al. *Electrochim. Solid St.*, **2007**, *10*: K51~K54
- [12] Ridley B A, Nivi B, Jacobson J M. *Science*, **1999**, *286*: 746~749
- [13] Byrne P D, Facchetti A, Marks T J. *Adv. Mater.*, **2008**, *20*: 2319~2324
- [14] Seon J B, Lee S, Kim J M. *Chem. Mater.*, **2009**, *21*: 604~611
- [15] Mitzi D B, Kosbar L L, Murray C E. *Nature*, **2004**, *428*: 299~303
- [16] Mitzi D B, Copel M, Chey S J. *Adv. Mater.*, **2005**, *17*: 1285~1289
- [17] Mitzi D B. *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*: 3755~3761
- [18] Mitzi D B. *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*: 7078~7086
- [19] Milliron D J, Mitzi D B, Copel M. *Chem. Mater.*, **2006**, *18*: 587~591
- [20] Hitoshi O, Wu C H, Mitsuru I, et al. *Thin Solid Films*, **2008**, *516*: 2747~2752
- [21] Xu M S, Nakamura M, Sakai M, et al. *Adv. Mater.*, **2007**, *19*: 371~375
- [22] Dimitrakopoulou C D, Malenfant P R L. *Adv. Mater.*, **2002**, *14*: 99~117