

文章编号:1007-2780(2016)12-1124-07

H₂O₂对溶液法制备 a-IGZO 薄膜光学特性的影响

汤 猛, 李勇男, 殷 波, 钟传杰*

(江南大学 物联网工程学院, 江苏 无锡 214122)

摘要: 基于溶液旋涂法和高压退火工艺制备了 a-IGZO 薄膜。采用椭圆偏振光谱分析仪以及原子力显微镜研究和分析了 H₂O₂ 对薄膜的表面结构和光学特性的影响。实验结果表明, a-IGZO 前驱液中含 H₂O₂ 的薄膜, 退火温度从 220 °C 升高到 300 °C, 薄膜的光学带隙从 3.03 eV 增加到 3.29 eV, 而膜表面粗糙度由 20.69 nm 降至 4.68 nm。在同样的高压退火条件处理下, 与前驱液中没加入 H₂O₂ 的薄膜相比, 折射率显著增加并明显的降低了薄膜表面粗糙度。退火温度在 300 °C 时, 薄膜的光学带隙由 3.29 eV 增大到 3.34 eV, 表面粗糙度由 4.68 nm 减少到 2.89 nm。因此, H₂O₂ 可以在相对低温条件下有效降低薄膜内部的有机物残留及微缺陷, 形成更加致密的 a-IGZO 薄膜。证明了利用 H₂O₂ 能够有效降低溶液法制备 a-IGZO 薄膜所需的退火温度。

关键词: a-IGZO 薄膜; H₂O₂ 溶液; 椭圆偏振光谱; 致密性

中图分类号: TM23 **文献标识码:** A **doi:** 10.3788/YJYXS20163112.1124

Influence of hydrogen peroxide on optical properties of a-IGZO thin films by solution Process

TANG Meng, LI Yong-nan, YIN Bo, ZHONG Chuan-jie*

(School of Internet of Things, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: The a-IGZO films were fabricated by solution method and high-pressure annealing process, and the effects of H₂O₂ on microstructural and optical properties of the a-IGZO films were studied by spectroscopic ellipsometry and atomic force microscope (AFM). Results indicated that when the annealing temperature was increased from 220 °C to 300 °C, the optical band gap of the film was increased from 3.03 eV to 3.29 eV, the roughness was decreased from 20.69 nm to 4.68 nm. Compared to the film without H₂O₂, the refractive of the film with H₂O₂ was increased and the roughness was decreased obviously under the same high-pressure annealing process, the optical band gap of the film was increased from 3.29 eV to 3.34 eV, but the surface roughness was decreased from 4.68 nm to 2.89 nm at 300 °C. Therefore, employing H₂O₂ in the solution could effectively minimize organic chemical residues and pores at lower temperatures, as well as form more dense a-IGZO film. All experiment results indicated that H₂O₂ could decrease the temperature of treatment when depositing a-IGZO films by solution method.

收稿日期: 2016-07-27; 修订日期: 2016-10-19.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (No.60776056)

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.60776056)

* 通信联系人, E-mail: zhongchuanjie@jiangnan.edu.cn

Key words: a-IGZO film; H₂O₂ solution; spectroscopic ellipsometry; dense

1 引言

随着显示技术的发展,显示器尺寸的不断变大,传统的非晶硅 TFT 技术很难满足高频率、高迁移率的需求。一种用于新一代 TFT 技术的有源层材料非晶铟镓锌氧化物(a-IGZO)吸引了人们的关注。作为有源阵列驱动显示器件的核心开关元件,a-IGZO TFT 的迁移率是传统硅基 TFT 的 20~30 倍,可以大大提高显示器的响应速度,而且具有均一性好,透明度高,稳定性好的优点。对于研究平板显示以及有源机电致发光技术具有重要意义^[1-6]。

目前,制备 a-IGZO 薄膜的方法主要有两种:溶胶-凝胶法及真空薄膜制备技术。2010 年,Y. Wang^[7]等人利用溶胶-凝胶法制备了 a-IGZO TFT,并且研究了在不同退火条件下薄膜的性能,证明温度高于 800 °C 会破坏薄膜的表明平整性,造成迁移率下降。在低温制备 a-IGZO 研究领域,Kyung Min Kim^[8]等人采用溶胶-凝胶法在 350 °C 热处理条件下成功制备迁移率高达 4.5 cm²/V·s 的底栅顶接触 a-IGZO TFT,Nayak^[9]等人采用氧等离子体对 IGZO 进行处理,在 300 °C 热处理条件下,迁移率有了很大的提升。

本文主要研究 H₂O₂ 对溶液法制备 a-IGZO 薄膜的表面结构和光学特性的影响。在前驱液中加入适量的 H₂O₂,在不同温度处理下制备 a-IGZO 薄膜,实验表明,前驱液中加入 H₂O₂ 可以有效的减少有机物的残留,促进成膜前驱物的快速分解,形成更加致密的 a-IGZO 薄膜。这种方法相比于传统的溶胶-凝胶方法制备得到的薄膜具有更好的光学性能。

2 样品制备

采用水合硝酸铟[In(NO₃)₃·xH₂O 分析纯]、水合硝酸镓[Ga(NO₃)₃·xH₂O 分析纯]以及二水合醋酸锌[Zn(CH₃COO)₂·2H₂O 分析纯]分别作为铟源、镓源、锌源,溶解在二甲氧基乙醇[CH₃OCH₂CH₂OH 分析纯]中,并且加入一定量的乙醇胺[C₂H₇NO 分析纯]作为稳定剂。配置两份 0.3

mol/L 的 a-IGZO 溶液 10 mL,In : Ga : Zn 摩尔比为 1 : 1 : 2,静置 6 h 后过滤得到均一透明的无色溶液。为了比较溶液中加入 H₂O₂ 后对薄膜的影响,在其中一份溶液中加入 0.25 mL 的 H₂O₂。在 SiO₂/Si 衬底上旋涂制备 a-IGZO 前驱湿膜,在 130 °C 下预烘 2 min,重复一次上述步骤。然后将薄膜放置在高压光化学反应釜中,反应室充入 1 MPa 高纯氧,分别在 220~300 °C 条件下处理 60 min(缩写为 X°C-H₂O₂/X°C-Non H₂O₂)。

采用椭圆偏振光谱仪(SC630)对样品的薄膜厚度以及相关光学参数进行分析研究(入射角为 60°,波长范围为 400~900nm),采用原子力显微镜(CSPM4000)观察不同热处理条件下薄膜的表面形貌,验证 H₂O₂ 对薄膜表面形貌的影响。

3 结果与分析

为了利用椭圆偏振光谱分析(简称 SE 分析) a-IGZO 薄膜的表面结构和光学特性。建立了四层结构模型即表面粗糙层-IGZO 致密层- SiO₂-Si 衬底。由于 IGZO 薄膜在紫外线到可见光范围内基本是透明的,利用柯西模型并结合 Bruggeman 有效介质近似模型(简称:B-EMA 模型)对该系列样品表面粗糙层及致密 a-IGZO 层的折射率进行分析,如图 1 所示。

Void+IGZO
a-IGZO
SiO ₂
Si substrate

图 1 样品四层结构椭偏分析模型图

Fig.1 Four-layer structure model for SE analysis

柯西模型由式(1)给出:

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4}, \quad (1)$$

其中: n 为折射率, λ 为波长, A 、 B 、 C 为拟合参数。

图 2 为部分样品不同退火条件下经 SE 分析得到 PSI 与 DELTA 的实验值与模型拟合得到的数值,拟合值的均方差均小于 1,实验值跟拟合值能够很好的重合。表明 SE 分析的精确性。表 1

为根据 B-EMA 结构模型与柯西模型拟合得出的样品拟合参数。

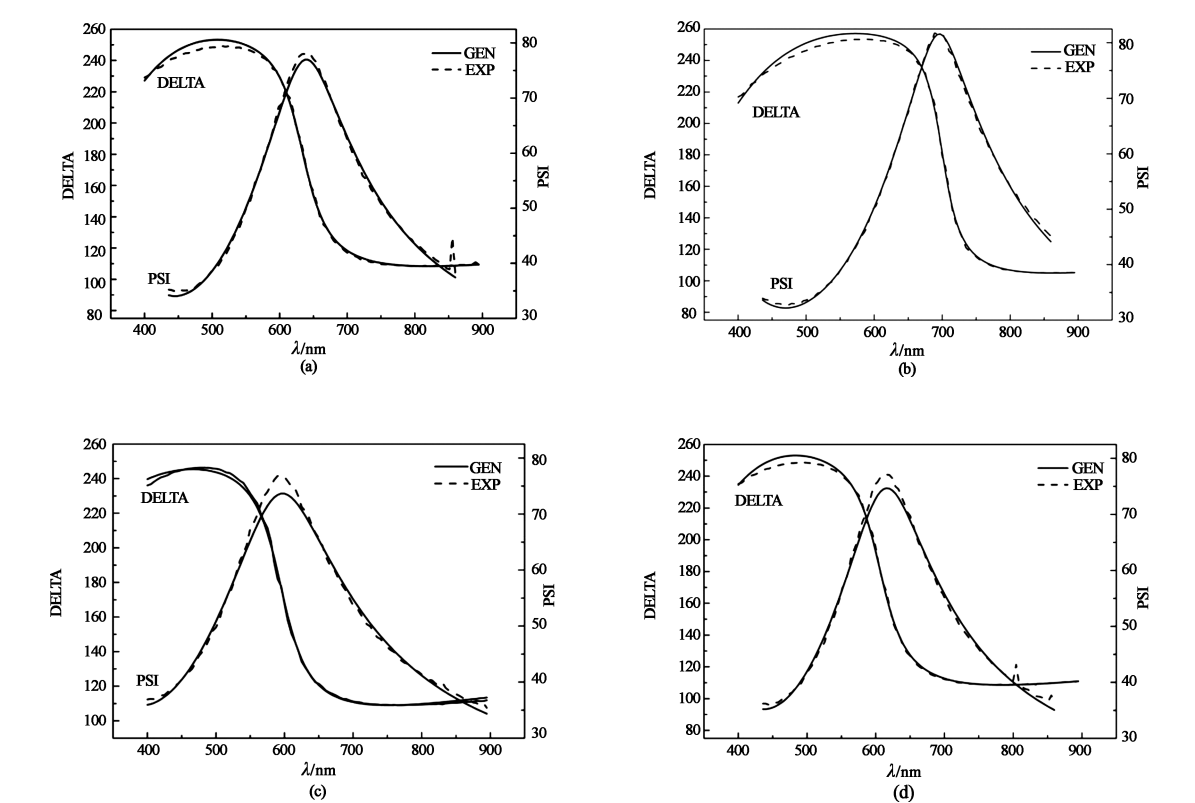


图 2 不同温度下样品的 SE 实验值与拟合值.(a)260℃-Non H₂O₂ ; (b)260℃-H₂O₂ ; (c)300℃-Non H₂O₂ ; (d) 300℃-H₂O₂ .

Fig.2 Experimental and the fitted values for spectroscopic ellipsometry (SE) spectra of sample at different treatment temperature.(a) 260℃-Non H₂O₂ ; (b) 260℃-H₂O₂ ; (c)300℃-Non H₂O₂ ; (d)300℃-H₂O₂ .

表 1 不同处理温度下样品的拟合参数

Tab.1 Parameters of model at different treatment temperature

sample	TH1/nm	TH2/nm	A	B	C
220℃-Non H ₂ O ₂	20.69	24.90	1.60	0.0579	0.000 64
240℃-Non H ₂ O ₂	16.34	22.19	1.67	0.0106	0.001 21
260℃-Non H ₂ O ₂	9.31	32.66	1.59	0.0958	0.000 95
280℃-Non H ₂ O ₂	5.02	18.43	1.52	0.0615	0.000 22
300℃-Non H ₂ O ₂	4.68	17.55	1.61	0.0653	0.000 86
220℃- H ₂ O ₂	24.40	31.01	1.57	0.0675	0.000 21
240℃- H ₂ O ₂	12.37	19.25	1.60	0.0908	0.000 82
260℃- H ₂ O ₂	7.23	20.66	1.56	0.0698	0.000 52
280℃- H ₂ O ₂	8.09	23.28	2.10	0.0180	0.000 82
300℃- H ₂ O ₂	2.89	22.65	1.58	0.0175	0.000 86

* TH1、TH2 分别为表面粗糙层与致密层的厚度，A、B、C 分别为 Cauchy 模型的拟合参数

已有研究表明,温度和压强会影响薄膜的表面结构和光学特性^[10],折射率与薄膜的致密性密切相关,折射率越大,薄膜的致密性越好。利用表 1 中的拟合参数得到不同退火条件下样品薄膜的折射率曲线。图 3(a)、(b)为前驱液中加入 H₂O₂ 前后,不同退火条件下薄膜折射率的变化曲线。

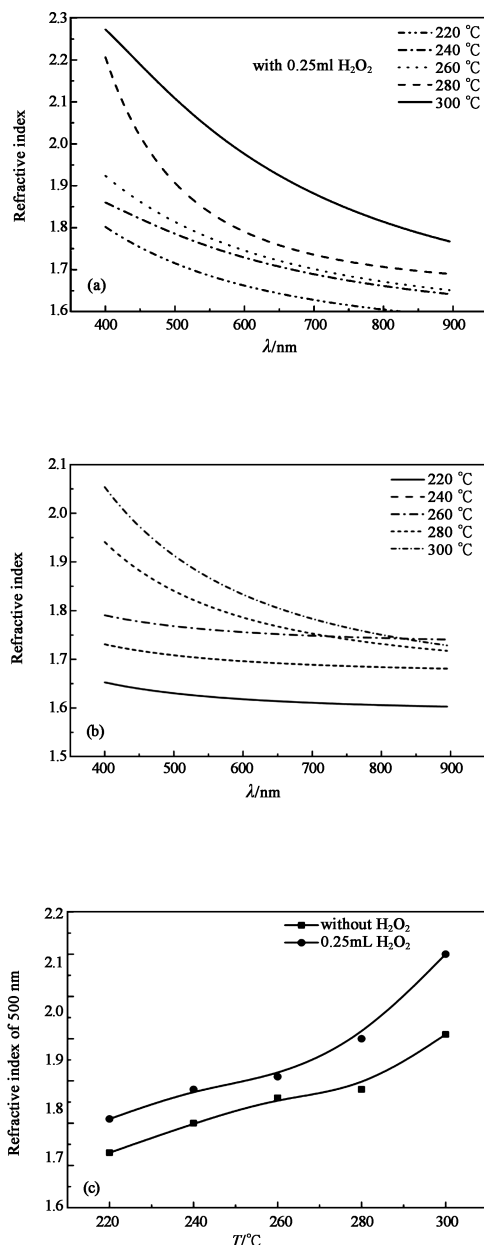


图 3 不同温度下薄膜折射率的变化。(a) 0.25 mL H₂O₂; (b) 不含有 H₂O₂; (c) 500 nm 处折射率的变化。

Fig.3 Refractive index at different treatment temperature. (a) With 0.25 mL H₂O₂; (b) Without H₂O₂; (c) Variation of refractive index of 500 nm.

图(c)给出了在波长 500 nm 处,不同退火条件下两份样品薄膜折射率的变化曲线。退火温度从 220 °C 升高到 300 °C,薄膜的折射率逐渐增大,意味着随着温度的增加薄膜愈来愈致密。这与退火温度增加过程中,薄膜中有机物残留逐渐减少有关^[10]。在同样的退火条件下,300 °C-Non H₂O₂ 薄膜折射率为 1.91,300 °C-H₂O₂ 薄膜的折射率增加到 2.10。由此可见,前驱液中加入的 H₂O₂ 可以改善薄膜的折射率。

图 4 为部分样品薄膜在不同退火条件下的三维 AFM 表面形貌图。由图 4 可以看出,260 °C-Non H₂O₂ 薄膜的平均粗糙度为 7.60 nm,而 260 °C-H₂O₂ 薄膜的平均粗糙度为 1.26 nm,随着温度升高到 300 °C,样品薄膜的平均粗糙度都有所下降,加入 H₂O₂ 后的薄膜平均粗糙度由 1.31 nm 减小到 0.53 nm。薄膜表面由颗粒状聚集、波浪状的表面逐渐变得平整。证明了溶液中加入适量的 H₂O₂ 能够在相对较低的温度下,也能够制备表面较为平坦的薄膜。我们将 AFM 测得的平均粗糙度与表 1 中经 SE 拟合得到的表面粗糙层厚度进行比较,可以看出,它们有相同的变化趋势。进一步表明 B-EMA 模型对 SE 数据拟合能够得到较为精确的薄膜表面结构信息。

a-IGZO 的光学带隙以及消光系数是重要的物理参数,对 a-IGZO-TFT 的电学特性和光学特性有着重要的影响。已有研究表明,a-IGZO 薄膜有 80% 以上的可见光透光率^[11],在 300~400 nm 范围内有较大的光吸收。因此利用 SE 对这波段内的数据进行拟合分析,采用 Forouhi - Bloomer(F&B)模型进行分析拟合,F&B 模型由(2)式给出:

$$k(E) = \begin{cases} \frac{A}{E^2 - BE + C} (BE - E_g)^2 & E > E_g \\ 0 & E \leq E_g \end{cases}$$

$$n(E) = n(\infty) + \frac{B_0 E + B_0}{E - BE + C}, \quad (2)$$

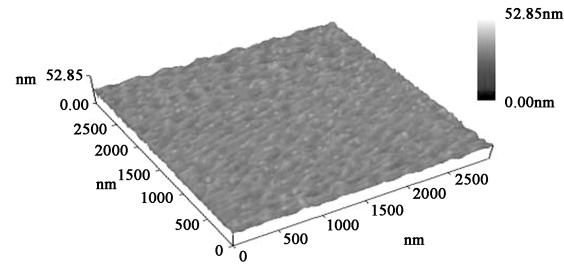
其中: $B_0 = \frac{A}{B} \left(-\frac{B^2}{Q} + BE_g + C \right)$

$$C_0 = \frac{A}{Q} \left[(E_g^2 + C) \frac{B}{2} - 2CE_g \right]$$

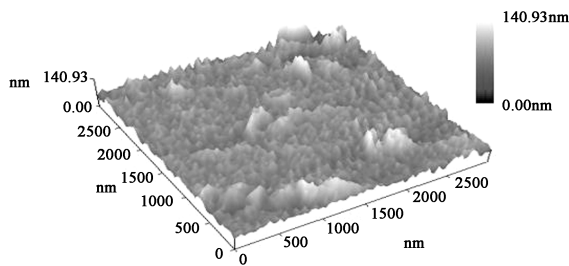
$$Q = \frac{1}{2} (4C - B^2)^{\frac{1}{2}}$$

其中: k 和 n 分别为消光系数和折射率, E 为光波能量, A 、 B 、 C 为拟合参数, E_g 为光学带隙,

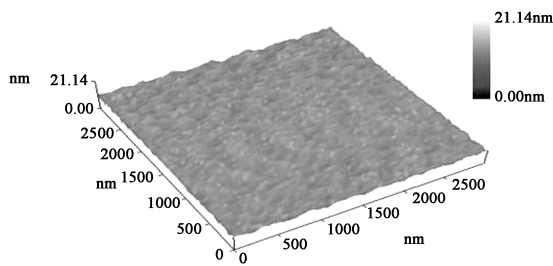
$n(\infty)$ 为 E 取无穷大时的一个常数。



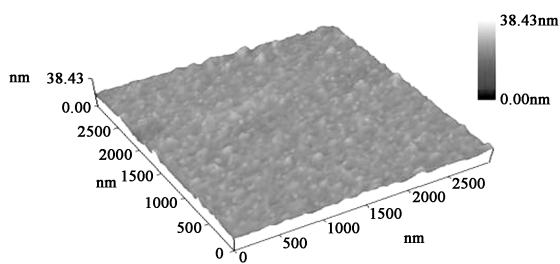
(a) 260°C- H_2O_2 ($R_a = 1.26 \text{ nm}$)



(b) 260°C-Non H_2O_2 ($R_a = 7.60 \text{ nm}$)



(c) 300°C- H_2O_2 ($R_a = 0.53 \text{ nm}$)



(d) 300°C-Non H_2O_2 ($R_a = 1.31 \text{ nm}$)

图 4 不同处理温度样品的 AFM 表面形貌。(a) 260°C- H_2O_2 ; (b) 260°C-Non H_2O_2 ; (c) 300°C- H_2O_2 ; (d) 300°C-Non H_2O_2 。

Fig. 4 Surface morphology of AFM at different treatment temperature. (a) 260°C- H_2O_2 ; (b) 260°C-Non H_2O_2 ; (c) 300°C- H_2O_2 ; (d) 300°C-Non H_2O_2 。

a-IGZO 薄膜的消光系数以及光学带隙随温度的变化如图 5 所示。薄膜的消光系数 k 随着波长的增长逐渐降低,即在可见光区域内 a-IGZO 薄膜有着较高的透射率。图 5(a)、(b)可知,在相同温度压强处理下,前驱液中含有 H_2O_2 的薄膜的消光系数比不含 H_2O_2 的要低,证明了加入 H_2O_2 后薄膜的透射率更高。退火温度从 220 °C 升高到 300 °C,不含 H_2O_2 薄膜的光学带隙由 3.03 eV 增长到 3.29 eV,而前驱液中含有 H_2O_2 薄膜的光学带隙由 3.06 eV 增长到 3.34 eV,即吸收

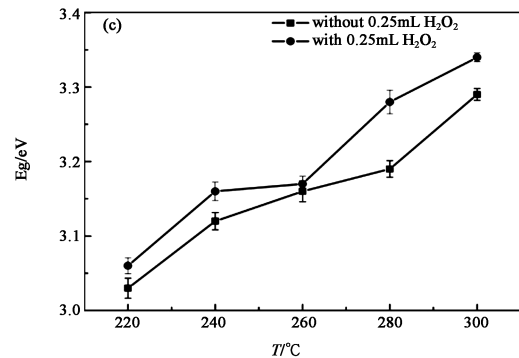
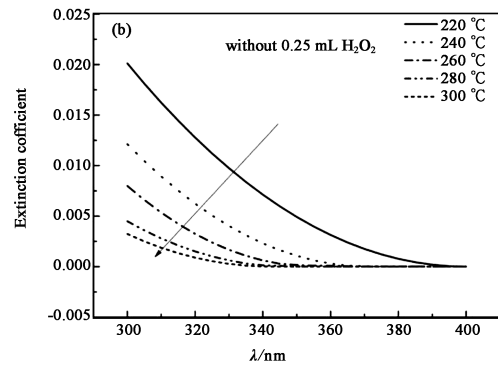
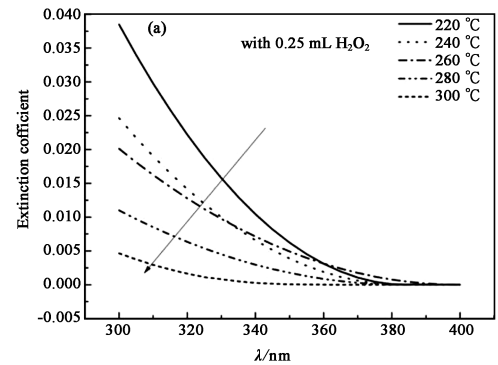


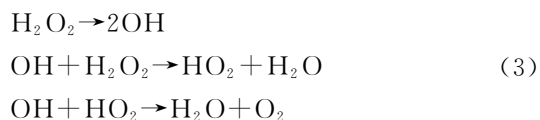
图 5 不同温度处理条件下得到薄膜的消光系数。(a) 含有 H_2O_2 ; (b) 无 H_2O_2 ; (c) 光学带隙变化。

Fig. 5 Effect of treatment temperature on extinction coefficient. (a) With H_2O_2 ; (b) Without H_2O_2 ; (c) Variation of the optical band gap.

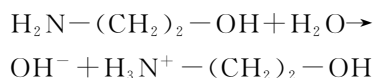
限均朝着短波发生蓝移。由图 5(c)可知,在同等温度压强处理下加入 H₂O₂后与不加入 H₂O₂的薄膜相比,薄膜的光学带隙更宽。光学带隙变化的主要与带尾态密度有关^[13],成膜的过程会残留有机物及氧空位缺陷,这种无序结构会导致电子与空穴在导带底与价带顶形成局域化并发生交叠形成带尾态,甚至会在带隙深能级部分形成子隙态^[12],从而使实际带隙变窄。因此吸收限的蓝移预示着随着温度的提高带尾态密度逐渐降低。Wang^[13]等人在实验中也观察到了金属氧化物带隙的变化与带尾态密度的关联。基于以上讨论可以推断,温度的提高能够有效地增强有机物残留的热分解,避免了大尺寸团聚物和微缺陷的形成,带隙变宽的原因是薄膜中缺陷形成的带尾态密度的减少。而加入 H₂O₂可以进一步降低薄膜中的缺陷。

实验研究表明,溶液法的薄膜成膜过程主要有三个阶段:第一阶段,伴随着吸热反应大多数的有机化学物质气化了,紧接着,金属离子水解生成了氢氧化物沉淀(M-OH)。第二阶段,薄膜逐渐形成,氢氧化物 M-OH 转变为 M-O-M-O。第三个阶段是薄膜致密化的过程。在高温高压作用下,成膜的前驱物热分解从而形成小的基团,避免了大尺寸团聚物和微缺陷的形成,微缺陷的减少使带尾态密度降低。

但是薄膜中仍存在少量的有机物残留,在低温环境下很难完全分解,此外有机物在气化过程中挥发的气体也会在薄膜内部形成大量的缺陷。从图 4(b)AFM 表面形貌图也可以看出,薄膜表面呈现明显的柱状生长趋势。在加入 H₂O₂后,具体的化学反应式(3)给出:



尽管这一反应过程发生的时间很短,但是对于降低薄膜的表面粗糙度增强薄膜的致密性起着重要的作用。H₂O₂在高温高压下快速发生分解反应,氢氧根离子与薄膜中的缺陷如氧空位结合,增加了原子基团在表面的迁移速率,促使有机物残留快速分解,使得在成膜过程中残留的物质在较低的温度下就可以大量分解。此外,前驱液中水的含量很低,在加入 H₂O₂反应生成水后与络合剂乙醇胺(MEA)发生反应。MEA 与水的反应如下:



这些生成物进一步发生反应将邻近的 M-OH 转变为 M-O-M-O。进一步降低了薄膜的表面粗糙度,增强了薄膜的致密性。

4 结 论

本文研究了 H₂O₂对溶液法制备 a-IGZO 薄膜表面结构及光学性能的影响。基于 SE 拟合参数以及 AFM 分析,得到了不同前驱液制备 a-IGZO 薄膜的光学性能和表面形貌。结果证明,在 300 °C 时,前驱液中加入一定量的 H₂O₂后,薄膜的光学带隙由 3.29 eV 增大到 3.34 eV,波长 500 nm 时薄膜折射率由 1.91 增加到 2.10。平均粗糙度由 1.31 nm 减少到 0.53 nm。因此, H₂O₂可以有效降低薄膜内部的有机物残留及微缺陷,促使成膜前驱物的快速分解,进一步减少了大尺寸团聚物和微缺陷的形成,在较低温度下达到了高温条件下薄膜的性能。因此 H₂O₂可以有效降低溶液法制备 a-IGZO 薄膜的工艺退火温度。

参 考 文 献:

- [1] HSU H H, CHANG C Y, CHENG C H, *et al.* Fully room-temperature IGZO thin film transistors adopting stacked gate dielectrics on flexible polycarbonate substrate [J]. *Solid-State Electronics*, 2013, 89: 194-197.
- [2] HOSONO H. Ionic amorphous oxide semiconductors: Material design, carrier transport, and device application [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2006, 352(9/20): 851-858.
- [3] PARK J H, JEON K, LEE S, *et al.* Extraction of density of states in amorphous GaInZnO thin-film transistors by combining an optical charge pumping and capacitance-voltage characteristics [J]. *IEEE Electron Device Letters*, 2008, 29(12): 1292-1295.

- [4] 刘冲, 韦敏, 杨帆, 等. 电极材料对 IGZO 薄膜晶体管性能的影响[J]. 发光学报, 2014, 35(11): 1365-1369.
LIU C, WEI M, YANG F, *et al.* Effects of electrode materials on the performances of IGZO-based thin film transistor [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2014, 35(11): 1365-1369. (in Chinese)
- [5] 陈龙龙, 张建华, 李喜峰, 等. 基于柔性 PI 基底的氧化物 IGZO TFT 器件工艺及特性研究[J]. 液晶与显示, 2015, 30(5): 796-800.
CHEN L L, ZHANG J H, LI X F, *et al.* Process and properties of oxide IGZO TFT device based on flexible PI substrate [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2015, 30(5): 796-800. (in Chinese)
- [6] 刘国柱, 夏都灵, 杨文君, 等. 柔性显示的研究进展[J]. 材料导报, 2008, 22(6): 111-115.
LIU G Z, XIA D L, YANG W J, *et al.* Research progress in flexible displays [J]. *Materials Review*, 2008, 22(6): 111-115. (in Chinese)
- [7] WANG Y, LIU S W, SUN X W, *et al.* Highly transparent solution processed In-Ga-Zn oxide thin films and thin film transistors [J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2010, 55(3): 322-327.
- [8] HWANG S, LEE J H, WOO C H, *et al.* Effect of annealing temperature on the electrical performances of solution-processed InGaZnO thin film transistors [J]. *Thin Solid Films*, 2011, 519(15): 5146-5149.
- [9] FURUTA M, KAWAHARAMURA T, WANG D P, *et al.* Electrical properties of the thin-film transistor with an Indium-Gallium-Zinc oxide channel and an aluminium oxide gate dielectric stack formed by solution-based atmospheric pressure deposition [J]. *IEEE Electron Device Letters*, 2012, 33(6): 851-853.
- [10] 邹春辉, 张婷, 汤猛, 等. DUV 辅助高压退火对 a-IGZO 薄膜微结构及光学特性的影响[J]. 固体电子学与进展, 2016, 36(2): 165-170.
ZOU C H, ZHANG T, TANG M, *et al.* Effects of DUV-assisted high pressure annealing on microstructure and optical properties of a-IGZO thin films [J]. *Research & Progress of SSE*, 2016, 36(2): 165-170. (in Chinese)
- [11] 马洪磊, 马瑾. 透明氧化物半导体[M]. 北京: 科学出版社, 2014.
MA H L, MA J. Transparent Oxide Semiconductor [M]. Beijing: Science Press, 2014. (in Chinese)
- [12] SEO H, PARK C J, CHO Y J, *et al.* Correlation of band edge native defect state evolution to bulk mobility changes in ZnO thin films [J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 96(4): 232101.
- [13] WANG J P, WANG Z Y, HUANG B B, *et al.* Oxygen vacancy induced band-gap narrowing and enhanced visible light photocatalytic activity of ZnO [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2012, 4(8): 4024-4030.

作者简介: 汤猛(1992—), 男, 江苏徐州人, 硕士研究生, 主要研究方向为半导体器件物理、工艺、材料。E-mail: tangmeng1992@126.com

钟传杰(1959—), 男, 江苏徐州人, 博士, 教授硕士生导师, 2002 年于日本东北大学获得博士学位, 主要从事新型半导体器件、物理、有机电子学以及专用集成电路设计方向研究。E-mail: zhongchuanjie@jiangnan.edu.cn