

DUV 辅助高压退火对 α -IGZO 薄膜微结构及光学特性的影响^{*}

邹春晖 张婷 汤猛 钟传杰^{**}

(江南大学物联网工程学院, 江苏, 无锡, 214122)

2015-10-21 收稿, 2015-12-10 收改稿

摘要: 利用原子力显微镜和椭圆偏振光谱仪, 研究了不同退火温度下深紫外 (DUV) 辅助高压处理对溶液旋涂法制备的非晶 IGZO 薄膜微观结构与光学特性的影响。实验结果表明, 通过 DUV 辅助高压退火处理, 当退火温度从 210°C 升高至 300°C, 薄膜的光学带隙由 2.97 eV 升至 3.32 eV, 而膜表面粗糙层从 22.81 nm 降至 5.02 nm。300°C-DUV 处理的样品与同等压强下 300°C 无 UV 处理和 350°C 退火处理的相比, 薄膜的折射率增加并明显地降低了其表面粗糙度, 因此, DUV 辅助高压退火处理能够有效减少有机化合物的残留, 促进了成膜先驱基团的迁移, 并形成更加致密的非晶 IGZO 薄膜。

关键词: 非晶 IGZO 薄膜; 溶液法; 深紫外; 椭圆偏振光谱

中图分类号: TM23 文献标识码: A 文章编号: 1000-3819(2016)02-0165-06

Effects of DUV-assisted High Pressure Annealing on Microstructure and Optical Properties of α -IGZO Thin Films

ZOU Chunhui ZHANG Ting TANG Meng ZHONG Chuanjie

(College of Internet of Things, Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu, 214122, CHN)

Abstract: Effects of deep-ultraviolet (DUV) assisted high pressure at different annealing temperatures on microstructural and optical properties of the α -IGZO films fabricated by solution process were investigated by atomic force microscope and spectroscopic ellipsometry. The results showed that when the annealing temperature was increased from 210°C to 300°C, the optical band gap of the film was increased from 2.97 eV to 3.32 eV, but the surface roughness was decreased from 22.81 nm to 5.02 nm with the DUV-assisted high pressure. Compared to other post-treatment conditions, such as treatment without UV irradiation at 300°C under the same pressure or treatment with high annealing temperature at 350°C, the refractive index of the DUV treated film at 300°C was increased and the surface roughness was decreased obviously. Therefore, DUV-assisted high pressure treatment could effectively minimize organic chemical residues and promote the migration of film-forming pioneer group, as well as form more dense α -IGZO film.

Key words: α -IGZO film; solution process; deep-ultraviolet; spectroscopic ellipsometry

EEACC: 2520F

* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (60776056)

** 联系作者: E-mail: zhongchuanjie@jiangnan.edu.cn

引言

自 2004 年日本 Hosno 首次制备了高性能非晶铟镓氧化物薄膜晶体管(a-IGZO TFTs)以来,由于其与传统硅基材料相比,具有宽禁带(~ 3.2 eV)、高迁移率($\mu > 10$ cm² V⁻¹ s⁻¹)、优秀的环境稳定性以及高透明度等优点,其在下一代平板显示与有机显示等方面有广阔应用前景,因此,高性能、廉价 a-IGZO TFT 工艺的研究受到了各国研究人员极大的关注^[1-2]。

溶液法制备 a-IGZO 薄膜具有设备简单、无需真空工艺以及适应于大面积制作等优点,成为廉价 TFT 工艺研究的重要方向之一。但是,与真空法相比还存在一些明显的不足,如均匀性差、迁移率低等。虽然,350℃ 以上高温退火可以显著改善溶液工艺薄膜的性能,但是,这限制了其在廉价柔性衬底的应用^[3]。目前,采用 DUV 辅助退火处理可以有效降低工艺温度,如 Umeda 等人采用 UV/O₃ 处理制备出性能优异的 TFT^[4];Kim 等证明了在室温下采用光化学活化溶胶凝胶法成功制备出高性能的柔性 a-IGZO TFT^[5]。

本文主要研究了不同温度下 DUV 辅助高压退火对溶液旋涂法制备的非晶 IGZO 薄膜微观结构与光学特性的影响。实验结果表明,DUV 辅助高压退火处理能够有效减少有机化合物的残留,促进了成膜前驱基团的迁移,并形成更加致密的非晶 IGZO 薄膜。

1 样品制备与实验步骤

非晶 IGZO 薄膜利用溶液旋涂工艺制备,成膜前驱溶液由二甲氧基乙醇[CH₃OCH₂CH₂OH 分析纯]作为溶剂,水合硝酸铟[In(NO₃)₃·xH₂O 分析纯]、水合硝酸镓[Ga(NO₃)₃·xH₂O 分析纯]、二水合醋酸锌[Zn(CH₃COO)₂·2H₂O 分析纯]作为铟源、镓源和锌源,并加入乙醇胺[C₂H₇NO 分析纯]作为稳定剂组成,其 In : Ga : Zn 摩尔比为 1 : 1 : 2。在 SiO₂/Si 衬底上旋涂制备 IGZO 前驱湿膜,并在 20~0℃ 下预烘 5 min,最后,将薄膜置于高压光化学反应釜中,反应釜中充入压强为 1.5 MPa 高纯氧并采用低压汞灯辐照,根据实验目的,分别在 210~300℃ 范围内处理 60 min(缩写为 X℃-DUV-film)。为了比较,也制备了 60 min 的大气压下 350℃ 高温退火(缩写为 350℃-annealing-film)以及无辐照高压反应釜中 300℃、1.5 Mpa 下处理的样品(缩写为 300℃-Non UV-film)。

样品的表征主要采用椭圆偏振光谱仪(上海三科仪器有限公司 型号:SC630)对不同样品的光学特性进行解析(入射角定为 60°,波长范围为 300~900 nm),利用原子力显微镜(CSPM4000)观察和分析了不同退火条件下样品表面形貌的变化。

2 结果与分析

椭圆偏振光谱分析(简称 SE 分析)是一种高精度、非破坏性测量薄膜厚度和光学参数(折射率和消光系数)的方法^[6]。为了利用 SE 解析样品的光学特性和微观结构,建立了四层结构模型即表面粗糙层(空气与 IGZO 的混合)/IGZO 致密层/SiO₂/Si 衬底,如图 1 所示。

Void+IGZO
a-IGZO
SiO ₂
Si substrate

图 1 a-IGZO 椭圆偏振光谱解析样品结构模型

Fig. 1 Structure model for SE analysis

由于在 400~900 nm 波段范围内 IGZO 薄膜是透明的,利用柯西模型并结合 Bruggeman 有效介质近似模型(简称:B-EMA 模型)^[7],对样品表面粗糙层以及致密 IGZO 层的折射率进行分析。柯西模型由(1)式给出:

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

式中, n 为折射率, λ 为波长, A 、 B 、 C 为拟合参数。

图 2 为部分样品在 210、230、260 与 300℃ 下 DUV 处理后 SE 的 PSI、DELTA 的测量值以及模型拟合的结果,拟合值的均方根差均小于 1,验证了拟合的精确性。B-EMA 模型+柯西模型拟合所得的各层厚度及各项拟合参数见表 1。

图 3 为不同温度下 DUV 辅助高压退火样品的 AFM 表面形貌图。由图 3 可以看出,随着处理温度的升高,薄膜表面由最初的颗粒状聚集、波浪状的表面逐渐变为平整,平均粗糙度从 13.5 nm 降至 0.79 nm。此外,300℃-DUV 辐照的薄膜平均粗糙度为 0.79 nm,而 350℃-annealing 样品的粗糙度却为 1.58 nm。这表明 DUV 处理即使在相对较低的温度下,也能够制备表面较为平坦的薄膜。

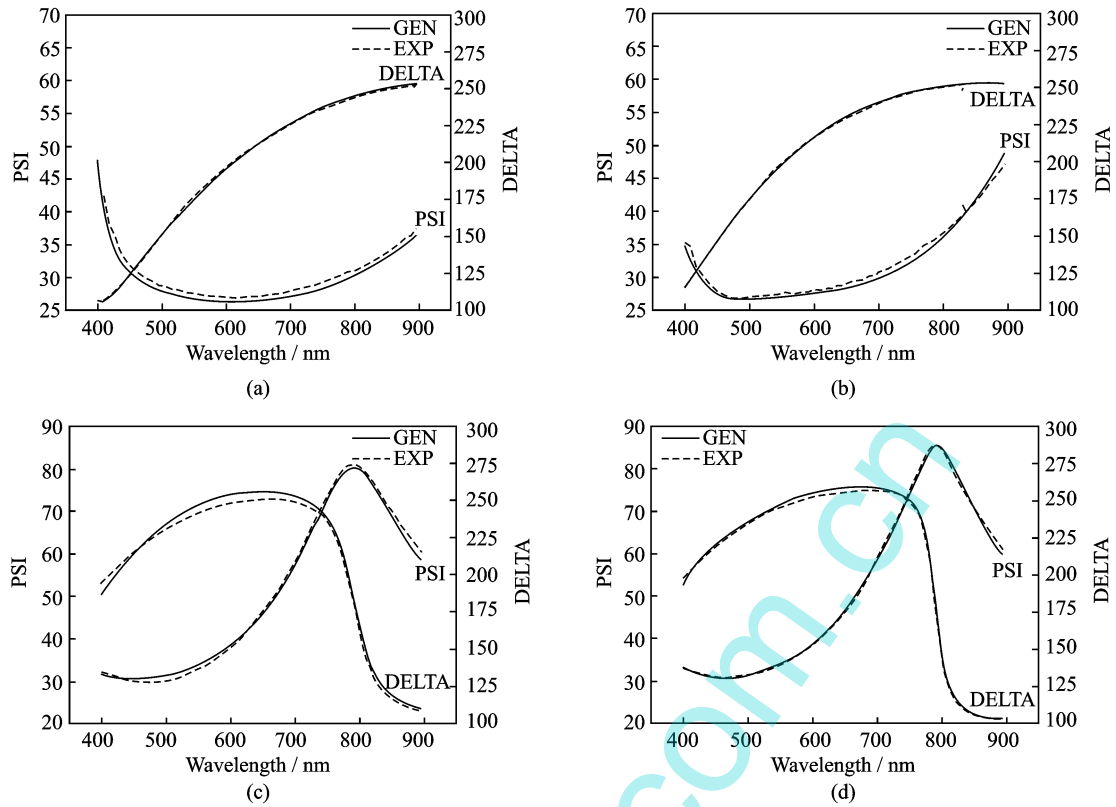


图 2 不同温度下样品的 SE 实验值与拟合值: (a) 210°C-UV; (b) 230°C-UV; (c) 260°C-UV; (d) 300°C-UV

Fig. 2 Experimental and the fitted values for spectroscopic ellipsometry (SE) spectra of samples at different treatment temperatures: (a) 210°C-UV; (b) 230°C-UV; (c) 260°C-UV; (d) 300°C-UV

表 1 不同处理温度下样品的拟合参数

Tab. 1 Parameters of model at different treatment temperatures

Sample	T_{h1} / nm	T_{h2} / nm	A	B	C
210°C-DUV	22.81	28.77	1.76	0.019 1	0.000 11
220°C-DUV	17.70	23.75	1.73	0.018 8	0.000 21
230°C-DUV	10.15	26.14	1.85	0.012 2	0.000 75
240°C-DUV	14.39	20.69	1.81	0.016 0	0.000 89
260°C-DUV	10.00	24.02	1.84	0.033 9	0.000 19
280°C-DUV	8.09	23.28	2.10	0.018 0	0.000 82
300°C-DUV	5.02	28.56	1.75	0.079 8	0.000 72
300°C-Non UV	6.20	38.22	1.75	0.059 1	0.000 18
350°C-annealing	9.12	30.51	1.89	0.011 9	0.000 12

* T_{H1} 、 T_{H2} 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

为便于比较,将 SE 拟合得到的表面粗糙层厚度与 AFM 测定的表面平均粗糙度绘制于图 4 中,两者显示了相同的变化趋势。这表明利用多层结构模型对 SE 数据拟合能够得到较为准确和可靠的薄膜表面结构信息。

为了进一步分析 DUV 辅助高压退火对薄膜微观结构的影响,通过表 1 给出的拟合参数得到了样品折射率。图 5(a)为不同处理温度下的折射率,其中波长 600 nm 处的折射率如图 5(b)所示。

图 5(b)可知,随着退火温度从 210°C 升至

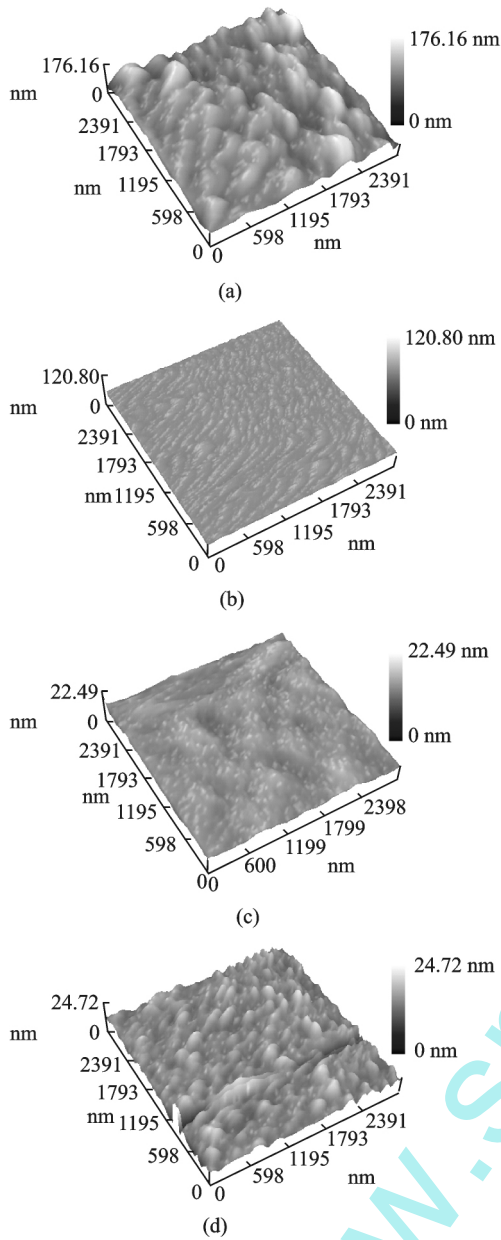


图 3 不同温度下的 AFM 表面形貌: (a) 210°C-DUV ($R_a = 13.5 \text{ nm}$); (b) 280°C-DUV ($R_a = 1.24 \text{ nm}$); (c) 300°C-DUV ($R_a = 0.793 \text{ nm}$); (d) 350°C-annealing ($R_a = 1.69 \text{ nm}$)

Fig. 3 Surface morphology of AFM at different treatment temperatures: (a) 210°C-DUV ($R_a = 13.5 \text{ nm}$); (b) 280°C-DUV ($R_a = 1.24 \text{ nm}$); (c) 300°C-DUV ($R_a = 0.793 \text{ nm}$); (d) 350°C-annealing ($R_a = 1.69 \text{ nm}$)

300°C, 薄膜的折射率会从 1.79 增至 1.97。已有的研究表明, 折射率与薄膜的致密性密切相关^[8-10], 图 5(b) 结果意味着随着处理温度的增加薄膜愈来愈致密。图 5(c) 分别给出了 300°C-DUV 处理、同等压强下 300°C-Non UV 处理和空气环境下 350°C-

annealing 处理样品的折射率, 可以看出 300°C-DUV 样品的折射率远高于另两种处理下样品折射率, 而 300°C-Non UV 样品的折射率与 350°C-annealing 样品折射率相当, 主要是氧分压增加能够改善薄膜特性且有助于降低处理温度^[11]。

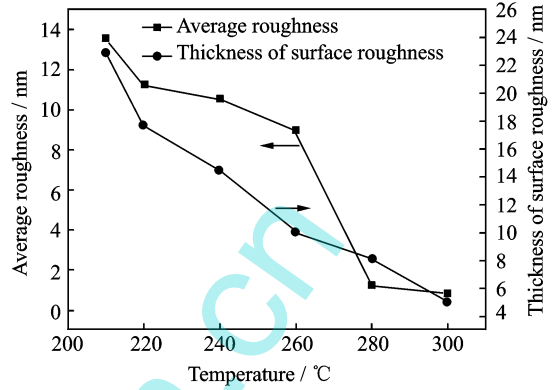


图 4 处理温度对样品平均粗糙度和表面粗糙层厚度的变化
Fig. 4 Effect of treatment temperature on thickness of roughness and average roughness

a-IGZO 的光学带隙是一个重要的物理参数, 对光发射谱的形状以及电子器件的电学特性有重大的影响。由于 a-IGZO 在 300~400 nm 波段存在一定吸收, 故采用 Forouhi-Bloomer (F&B) 模型进行分析拟合, F&B 模型如下式表示^[12]:

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

$$n(E) = n(\infty) + \frac{B_0 E + B_1}{E - BE + C} \quad (2)$$

其中: $B_0 = \frac{A}{B} \left(-\frac{B^2}{Q} + BE_g + C \right)$, $C_0 = \frac{A}{Q} \left[(E_g^2 + C) \frac{B}{2} - 2CE_g \right]$, $Q = \frac{1}{2} (4C - B^2)^{1/2}$ 。

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。

由 F&B 模型得到了 a-IGZO 薄膜的消光系数及光学带隙随处理温度的变化, 如图 6 所示。消光系数 k 随着波长的增长逐渐降低, 在接近 410 nm 处消光系数趋近于 0, 即在可见光区域内 IGZO 薄膜有高透射率, 这意味着所制备薄膜有较低的带边缺陷态密度。随着处理温度由 210°C 增加到 300°C, 其光学带隙由 2.97 eV 增至 3.32 eV, 即吸收限发生蓝移。同等压强下 300°C-Non UV 处理和空气环境下 350°C-

annealing 处理的光学带隙分别为 3.27 eV、3.29 eV。光学带隙的变化主要取决于带尾态密度的改变,非晶材料的无序结构导致电子与空穴在导带底与价带顶形成局域带尾态甚至会在带隙深能级部分形成子隙态^[13],从而使实际带隙变窄。因此,吸收限的蓝移预示着随着处理温度的提高带尾态密度逐步降低,也预示着经过 DUV 辐照的薄膜缺陷密度低于 300°C-Non UV 处理和 350°C-annealing 处理薄膜。

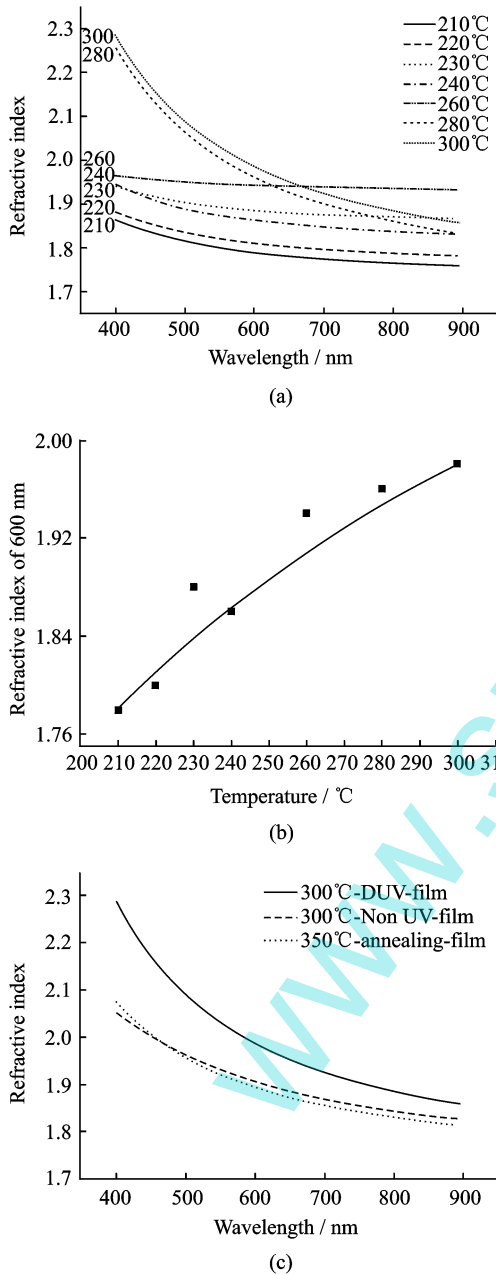


图 5 (a) 不同处理温度下的折射率; (b) 折射率变化 ($\lambda = 600 \text{ nm}$); (c) 不同处理方式下折射率

Fig. 5 (a) Refractive index at different treatment temperatures; (b) Variation of refractive index (at $\lambda = 600 \text{ nm}$); (c) Effect of different treatment methods on refractive index

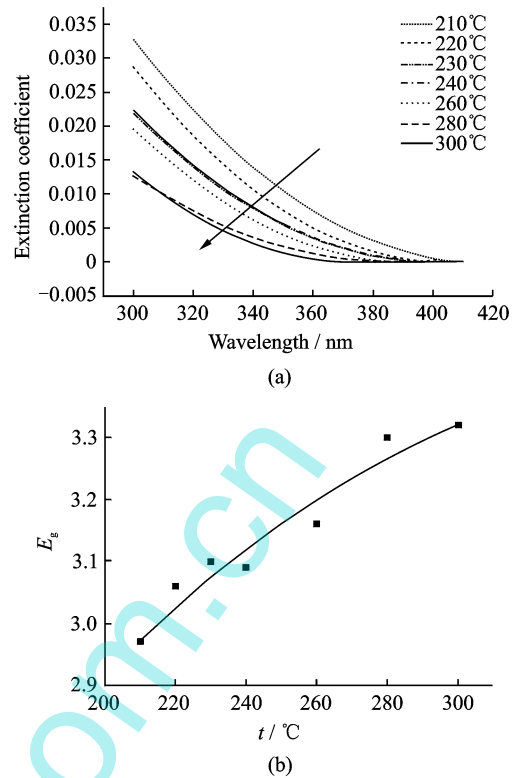
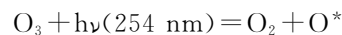
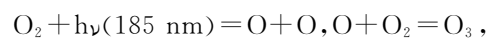


图 6 处理温度对消光系数(a)以及光学带隙(b)的影响
Fig. 6 Effect of treatment temperature on extinction coefficient(a) and the optical band gap(b)

根据薄膜形成的微观过程可知,温度的提高能够更加有效地增强成膜前驱物的热分解从而形成小的基团,这不仅减少了有机物的残留,而且增加了这些基团的迁移速率,避免了大尺寸团聚物和微缺陷的形成。这种大尺寸团聚物的减少使薄膜表面更加平滑,同时,微缺陷的减少使带尾态密度降低,即光吸收限发生蓝移。另外,DUV 光的使用也提供了额外的能量,这种能量能够促进前驱物的分解,有利于成膜基团的迁移并形成更加致密和表面平滑的薄膜。实验中采用的 DUV 光源发光波长的主峰为 185 nm 与 254 nm,其所对应的光能量分别为 647 KJ/mol、472 KJ/mol,均大于含碳的键能,如 C-H (413 KJ/mol)、C-O (351 KJ/mol)、C-C (384 KJ/mol)等。因此,这种 DUV 光能够有效地分解成膜前驱物中的含碳键。此外,在 DUV 光的作用下,能够产生具有强氧化性的氧活性基,如:



强氧化性的氧活性基能够更有效地去除残留有机化合物以及减少氧空位浓度,理论和实验已证明氧空位在 IGZO 的导带底形成尾态,高密度的氧空

位将导致 IGZO 光学带隙变窄。Cho 也观察到在 UV 结合热退火处理下薄膜中带尾态密度及氧空位的减少^[14],这与本文的结果是一致的。

3 结 论

采用 DUV 光辐照辅助高压退火制备了 a-IGZO 薄膜。基于 SE 谱以及 AFM 研究了 DUV 辅助高压处理对薄膜的表面形貌与光学特性的影响。实验结果表明,随着温度从 210℃ 升至 300℃,经过 DUV 辐照的薄膜的表面粗糙层从 22.81 nm 降至 5.02 nm,平均粗糙度从 13.5 nm 降至 0.79 nm,而光学带隙则从 2.97 eV 升至 3.32 eV。在其他条件相同的情况下,经过 UV 辐照的薄膜致密性高于未经 UV 辐照的薄膜。利用 DUV 光辐照处理促进了成膜前驱物的分解和分子基团的迁移,减少了大尺寸团聚物和微缺陷的形成,从而有效地降低了薄膜表面粗糙度以及带尾态密度,也证明了溶液法工艺与 DUV 光辐照辅助高压处理结合能够有效地降低退火温度。

参 考 文 献

- [1] Hideo Hosono, Kenji Nomura, Hiromichi Ohta, et al. Room-temperature fabrication of transparent flexible thin film transistors using amorphous oxide semiconductors[J]. *Nature*, 2004, 432(7016): 488-492.
- [2] Nomura K, Ohta H, Ueda T, et al. Thin film transistor fabricated in single crystalline transparent oxide semiconductor[J]. *Science*, 2003, 300(5623): 1269-1272.
- [3] Han S Y, Herman G S. Low-temperature, high-performance, solution-processed indium oxide thin film transistors[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(14): 5166-5169.
- [4] Kenichi, Umeda, Takaaki, et al. Impact of UV/O₃ treatment on solution-processed amorphous InGaZnO₄ thin film transistors[J]. *Journal of Applied Physics*, 2013, 113(18): 184509-1-6.
- [5] Kim Y H, Heo I S, Kim T H, et al. Flexible metal oxide devices made by room-temperature photochemical activation of sol-gel films[J]. *Nature*, 2012, 489(7414): 128-132.
- [6] Nguyen N D, Tran Q T, Le K B. Investigation of zinc oxide thin film by spectroscopic ellipsometry[J]. *Journal of Science, Mathematics Physics*, 2008, 24: 16-23.
- [7] Golovan L A, Kashkarov P K, Timoshenko V Y, et al. Form birefringence in porous semiconductor and dielectrics [R]. Moscow: Crystallography Reports, 2007, 52(4): 672-685.
- [8] Rzdokiewicz W, Panas A. Determination of the analytical relationship between refractive index and density of SiO₂ layers[J]. *Acta Physica Polonica A*, 2009, 116(S): 92-94.
- [9] Kitamura N, Fukumi K, Nishii J, et al. Relationship between refractive index and density of synthetic silica glasses[J]. *Journal of Applied Physics*, 2007, 101(12): 1-7.
- [10] Taniguchi K, Tanaka M, Hamaguchi C. Density relaxation of silicon dioxide on (100) silicon during thermal annealing[J]. *Journal of Applied Physics*, 1990, 67(5): 2195-2198.
- [11] You Seung Rim, Hyun Jae Kim. Densification effects on solution processed indium-gallium-zinc-oxide films and their thin-film transistors[J]. *Physica Status Solidi*, 2014, 211(9): 2195-2198.
- [12] Forouhi A R, Bloomer I. Optical dispersion relations for amorphous semiconductors and amorphous dielectrics[J]. *Physical Review B*, 1986, 34(10): 7018-7026.
- [13] Sails S, Butler K T, Quackenbush N F, et al. Origin of deep subgap states in amorphous indium gallium zinc oxide: Chemically disordered coordination of oxygen[J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 104(23): 1081-1084.
- [14] Cho S H, Choi M J. Low temperature processed InGaZnO oxide thin film transistor using ultraviolet irradiation[J]. *Electronic Materials Letters*, 2015, 11(3): 360-365.



邹春晖(ZOU Chunhui) 男,1991年3月出生,江苏南通人,硕士研究生,就读于江南大学物联网工程学院微电子学与固体电子学系,主要研究方向为半导体器件物理、工艺、材料。

钟传杰(ZHONG Chuanjie) 男,1959年生,徐州人,江南大学物联网工程学院教授,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的研究。