

文章编号: 0258-7025(2009)Supplement 2-0364-04

InGaZnO 多晶靶材制备与薄膜生长的研究

陈江博 王 丽 苏雪琼 孔 乐 刘国庆 张新平

(北京工业大学应用数理学院, 北京 100124)

摘要 对于 InGaZnO 材料作为沟道半导体的薄膜晶体管柔性显示器件的研究倍受关注。将 Ga_2O_3 , In_2O_3 , ZnO 高纯度粉末按一定比例混合, 经过研磨、预烧、研磨、压模和烧结, 利用常压固相反应烧结法制备了直径为 30 mm, 厚度为 5 mm 高质量的 InGaZnO 陶瓷靶材, 并对 InGaZnO 靶材进行了 X 射线衍射(XRD)测试。采用脉冲激光沉积的方法, 一定温度下在石英玻璃衬底上生长了 InGaZnO 薄膜, 并对薄膜进行原子力显微镜、透射光谱与霍尔效应的测试与表征, 制备出具有高平整度、高透射率与优异电学性质的透明氧化物半导体(TOS)薄膜, 为进一步对 InGaZnO 薄膜的制备与分析提供良好的实验数据支持。

关键词 薄膜; 透明氧化物半导体; InGaZnO; 固相反应; 脉冲激光沉积

中图分类号 O484.1 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL200936s2.0364

Investigation of InGaZnO Polycrystal Target Fabrication and Thin Film Growth

Chen Jiangbo Wang Li Su Xueqiong Kong Le Liu Guoqing Zhang Xinping

(College of Applied Sciences, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract Recently, investigation on InGaZnO acting as channel layer for thin film transistor attracted much attention, in order to meet the demand of flexible display devices. Ga_2O_3 , In_2O_3 , ZnO powders were mixed up according to a certain mol ratio, after the course of grinding, presintering, grinding, pressing and sintering, InGaZnO ceramic target was obtained by solid-state reaction in atmospheric pressure, and the target was tested by X-ray diffraction. Moreover, pulsed laser deposition method was applied to grow InGaZnO films at certain temperature, using quartz glass as substrate. The film was carefully examined by atomic force microscopy (AFM), transmittance spectrum and Hall-effect, finally got semiconductor thin film with high smoothness, high transmittance in visible region and excellent electrical properties. These tasks will bring with experimental results in fabrication of InGaZnO thin films for further researches.

Key words films; transparent oxide semiconductor; InGaZnO; solid-state reaction; pulsed laser deposition

1 引 言

透明氧化物半导体(TOS)是一种有前途的用于光电子器件的材料,因为它显示出在可见光区的高透射率,同时载流子浓度在一定范围内的优良操控性。到目前为止,许多光电子器件已经得到应用,如 P-N 结整流器、紫外发光二极管和透明场效应晶体管^[1~5]。随着透明氧化物半导体研究的不断深入,

人们开始对柔性电子器件产生浓厚兴趣,特别是作为其重要组成部分的柔性薄膜晶体管的研究更加引人注目。沟道半导体薄膜是薄膜晶体管(TFT)的组成元件,需要在一种低软化温度的柔性衬底上生长,如在有机聚合物材料上生长。人们对多种可能成为沟道半导体的材料进行研究,其中包括:有机半导体材料,如并五苯、氢化非晶硅($\alpha\text{-Si:H}$)。金属氧

基金项目: 北京市教委基金(Km200910005019)和全国高等学校博士点基金(200800050013)资助课题。

作者简介: 陈江博(1983—),男,博士研究生,主要从事光学频率变换、非线性光学、脉冲激光沉积氧化物方面的理论和实验研究。E-mail: tequila2008@emails.bjut.edu.cn

导师简介: 王 丽(1958—),女,教授,博士生导师,主要从事光学频率变换及其激光调谐技术、光纤通信中的非线性光学和脉冲激光沉积氧化物半导体材料的物理性质方面的研究。E-mail: Lwang.1@bjut.edu.cn(通信联系人)

化物半导体材料,如氧化锌(ZnO)等。虽然采用 ZnO 制作的沟道半导体薄膜晶体管显示出优于前两种半导体材料的性能,但是 ZnO 薄膜在室温下生长会表现出多晶结构,其多晶结构材料的晶界会降低薄膜晶体的性能。2004 年, Nomur 等^[2]成功地采用脉冲激光沉积(PLD)法在不加温的玻璃或高分子聚合物上生长了非晶透明氧化物半导体 InGaZnO(IGZO)薄膜,作为薄膜晶体管的沟道层。 α -IGZO 材料作为沟道层的薄膜晶体管具有高电子有效迁移率的特性 $[\mu_{FE} = 10 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})]$,可与多晶 ZnO 沟道 TFT 相比拟,而且比 α -Si:H 的迁移率高一个数量级。

本文采用常压固相反应法制备了 IGZO 靶材,通过 X 射线衍射仪(XRD)测试对所制备的靶材进行了表征和分析,并且采用脉冲激光沉积法制备非晶 IGZO 薄膜,对其薄膜材料进行了测试与分析。

2 实 验

采用固相反应合成工艺制备 IGZO 多晶靶材。以电子天平按 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{ZnO} = 1:1:8$ 的摩尔配比称取高纯 In_2O_3 (4N), Ga_2O_3 (5N) 和 ZnO (4N) 原料,经充分混合和研磨,置于管式炉中烧结 6 h,烧结温度为 $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ ^[6]。再将首次烧结的粉末继续粉碎和研磨,采用干压法成型技术,将经研磨处理过的粉末经液压压机进行压制,获得直径 30 mm,厚度 5 mm 的圆饼型料坯。成型压力 10 MPa,保持压力时间 2 min。然后将料坯再次置于管式炉中烧结 6 h,烧结温度为 $1200 \text{ }^\circ\text{C}$,制得 IGZO 靶材。上述烧结过程均是在常压空气气氛下进行的。

IGZO 薄膜的生长采用 PLD 方法进行。所使用的激光系统为 Spectra-Physics 公司的 GCR-170 型 Nd:YAG 脉冲激光器,其输出波长为 1064 nm,重复频率为 10 Hz,脉宽为 10 ns。本实验采用该设备的三次谐波(波长为 355 nm),基片为石英玻璃($10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$),靶基距 50 mm,本底真空度为 $2.5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$,氧分压 5.0 Pa,聚焦前激光平均功率为 400 mW,基底温度为室温(RT)和 $200 \text{ }^\circ\text{C}$,沉积时间为 30 min,测得薄膜厚度分别为 184 nm 和 172 nm。

采用德国 BRUKER 公司 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪($\text{CuK}\alpha$ 射线)对 IGZO 靶材进行物相分析;对于薄膜样品,采用美国 DI 公司 Multimode 原子力显微镜(AFM)观察薄膜的表面形貌,使用上海亚研 UV1900 型紫外分光光度计对薄膜的透射光

谱进行测试,利用中国科学院半导体所自行研制的霍尔效应测试表征薄膜的电学性质,并对以上测试所获得的实验数据进行分析。以上所有测试均在室温下进行。

3 结果与讨论

3.1 IGZO 靶材的测试与分析

采用常压固相反应烧结法制备的 IGZO 粉末样品 XRD 图谱如图 1 所示。扫描范围 $10^\circ \sim 90^\circ$,步长 0.02° 。所获图谱与 JCPDS 卡片数据库标准衍射数据进行对比,可以得到该样品是含有 $\text{InGaZn}_4\text{O}_7$ 与 $\text{InGaZn}_5\text{O}_8$ 物相的 IGZO 混合物,而且未包含明显的 In_2O_3 , ZnO , Ga_2O_3 和 ZnGa_2O_4 等杂相,该陶瓷靶材为典型的多晶结构。与 In_2O_3 - Ga_2O_3 - ZnO 同属的化合物材料可用 $\text{RMO}_3(\text{ZnO})_m$ (m 为整数)表示, R 代表稀有金属,如 Lu, Sc 或 In, M 代表 In, Ga, Fe 或 Al,那么 IGZO 材料可表示为 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$,粉末样品的物相为 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_4$ 与 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_5$,即 $m = 4$ 和 5。Suresh 等^[7]研究表明,当 $m \leq 5$ 时,IGZO 薄膜具有较好的可见光透过率,可以满足透明氧化物半导体薄膜晶体的制备要求。由于 PLD 法具有保持靶材料和薄膜较好的化学计量比一致性^[8],所以本实验制备靶材的组成成分符合后期制备 IGZO 薄膜要求的。

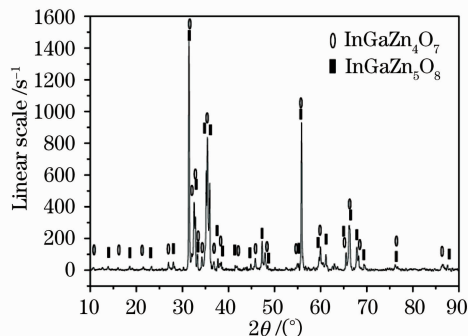


图 1 IGZO 陶瓷靶材的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of IGZO ceramic target

在陶瓷靶材制备过程中,成型压力是非常重要的工艺参数,烧结温度的选择是制备靶材的关键,而纯度、颗粒度和颗粒形状是原材料质量的 3 项重要因素^[9]。其中原材料的纯度决定了靶材性能的优劣和稳定性;颗粒度的大小决定了原材料的表面活性和制成品的均匀性、体密度等;颗粒形状决定烧成品空隙率及固相反应的完全程度。本实验采用的原材料粉末纯度较高(均大于 4N),杂质含量低,减小了靶材的纯度对薄膜均匀性的影响;在固相反应中,通

过在微小粉体颗粒中 In^{3+} , Ga^{3+} 和 Zn^{2+} 的扩散而产生相变,粉体颗粒越小,形状越规则,相变越容易进行,所以通过适当延长原始材料研磨时间与增加研磨强度的方法可以减少较大颗粒的存在,同时增加了靶材的致密度,从而抑制了脉冲激光沉积过程中微粒的产生。

3.2 IGZO 薄膜的测试与分析

靶材作为一种特殊用途的材料,具有一定的应用背景和明确的应用目的。脱离开薄膜生长工艺和薄膜性能来单纯地研究靶材本身的性能不能直接反映出靶材应具有的可利用性与实用性,那么就需要对 PLD 制备的 IGZO 薄膜进行表征与分析。

3.2.1 原子力显微镜测试

对于薄膜晶体管中各薄层材料的平整度要求是

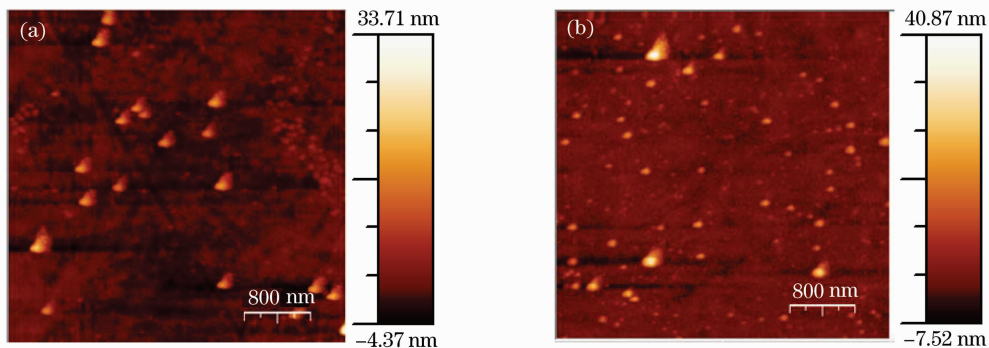


图 2 不同基底温度下沉积 IGZO 薄膜的表面形貌。(a)室温;(b)200 °C

Fig. 2 Surface morphology of IGZO thin film with different substrate temperatures. (a) RT; (b) 200 °C

3.2.2 透射光谱测试

采用双光束紫外分光光度计对不同基底温度下 PLD 法沉积的 IGZO 薄膜进行透射光谱分析,测量时把与沉积薄膜时所用基片相同的石英玻璃基片作为参考片,如图 3 所示。结果表明,IGZO 薄膜在 200~300 nm 的紫外波段有较强吸收,而在 400~700 nm 的可见光区透过率很高,透射率在 75%~95% 的范围内。可见光高透过率的特性,对于透明氧化物半导体薄膜是一个非常重要的指标,也是用作显示器件中晶体管构成的必要条件之一。由于采用 PLD 法在基底温度为 RT 或 200 °C 下生长的 IGZO 薄膜具有无定形结构^[6,10],也就减少了晶界对于入射光的瑞利散射;并且平整光滑的表面对可见入射光的散射影响也很小;在薄膜沉积时刻,氧离子容易逸出,而在薄膜生长过程中通入一定量的氧气,抑制了薄膜内部缺陷的形成,从而最终减少了缺陷对光的散射和捕获,因此 IGZO 薄膜在可见光区获得了很高的透射率。根据图 3 的数据,利用 Tauc'Plot 作图法,估算 IGZO 薄膜的光学带隙约为

比较高的,任意一层薄膜的平整度的下降都会对薄膜晶体管整体性能产生明显影响,所以采用原子力显微镜观测 IGZO 薄膜平整程度以及晶粒尺寸的大小。基底温度为 RT 和 200 °C 下沉积的 IGZO 薄膜的表面形貌如图 2(a), (b) 所示。所选定观察区域为 $4 \mu\text{m} \times 4 \mu\text{m}$ 。生长温度为 RT 和 200 °C 下薄膜的均方根粗糙度分别为 2.02 nm 和 2.75 nm,平均高度为 4.36 nm 和 7.50 nm,而室温生长的薄膜平均晶粒尺寸小于 10 nm,200 °C 下薄膜平均晶粒尺寸略有增大。所以当基片温度在一个相对较低的水平时,随着温度的升高,IGZO 薄膜的晶粒尺寸略微增加,但对于薄膜的粗糙度影响并不大。此结论与 Sahu 等^[10]在研究 IGZO 薄膜表面形貌的数据结果相似。

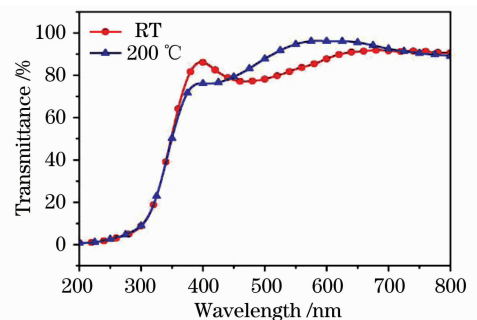


图 3 不同基底温度下沉积 IGZO 薄膜的透射光谱

Fig. 3 Transmission spectra of IGZO thin film at different temperatures

3.5 eV,比 ZnO 光学带隙宽度(3.4 eV)^[11,12]略大。

3.2.3 霍尔效应测试

为了减小接触电阻对薄膜电学性质测试的影响,在两薄膜样品的同样位置镀上钢电极,采用 Van Der Pauw 法室温下测得薄膜的电阻率、载流子迁移率与载流子的浓度等关键的电学性质参数。不同温度下沉积 IGZO 薄膜的电学性能如表 1 所示, R_H 为霍尔系数。测试结果表明,基底温度为 RT 和

200 °C 沉积的 IGZO 薄膜均为低阻半导体薄膜, 迁移率分别为 8.5 和 11.7 cm²/(V·s), 其迁移率为 α-Si:H 迁移率的 10 倍左右, 载流子浓度均在 10¹⁸ cm⁻³ 量级以上, 而且霍尔迁移率的提高依赖于载流子浓度的增大。

表 1 不同温度下沉积 IGZO 薄膜的电学性能

Table 1 Electrical properties of IGZO films at different temperatures

| Substrate temperature / °C | Resistivity / (Ω·cm) | Carrier mobility / [cm ² /(V·s)] | Carrier concentration / (cm ⁻³) | R _H [cm ³ /(A·s)] |
|----------------------------|----------------------|---|---|---|
| RT | 0.148 | 8.5315 | 4.95×10 ¹⁸ | -1.2627 |
| 200 | 0.0135 | 11.704 | 3.96×10 ¹⁹ | -0.158 |

电子器件常选用迁移率比较高的半导体材料^[13], 因为迁移率高, 在同样的电场作用下, 漂移速度大, 也就对器件的反应时间产生较大影响^[14]。测试结果还说明, PLD 制备 IGZO 薄膜材料的载流子浓度和霍尔迁移率是与薄膜的生长温度相关的, 在一定的温度范围内, 对于两参数均具有一定的可控性。与 ZnO, SnO₂ 等传统透明氧化物半导体相比, IGZO 材料具有较低温度下获得高质量薄膜, 以及高度的载流子浓度可控性的优势。

4 结 论

采用常压固相反应烧结法制备了 IGZO 陶瓷靶材, 并介绍了靶材制备的工艺流程及工艺参数, 对 IGZO 靶材进行 XRD 测试, 物相鉴定结果说明该靶材含有 InGaZn₄O₇ 与 InGaZn₅O₈ 物相的混合物, 其组成成分是符合后期制备 IGZO 薄膜要求的。

使用制备完成的 IGZO 靶材, 采用脉冲激光沉积法, 基底温度分别为室温和 200 °C, 在石英玻璃基底上生长了 IGZO 薄膜。在不同基底温度下制备的薄膜均具有较好的表面平整度, 随着基底温度升高晶粒尺寸有增大的趋势; 而且薄膜在可见光区具有 75%~95% 的较高透过率, 这得益于自身的无定形结构、高质量的表面平整程度与生长过程中氧缺陷的抑制; 通过霍尔效应测试, 所获得的薄膜为 n 型低阻半导体。与室温制备的薄膜相比, 在 200 °C 沉积的 IGZO 薄膜具有高载流子浓度与高霍尔迁移率的电学性质。综上所述, IGZO 材料在相对较低温度下可获得平整度好、可见光透射率高及电学性能优异的透明氧化物半导体薄膜。但在较高温度下沉积的 IGZO 薄膜的物理性质和使用不同组成成分为靶材进行薄膜生长的情况需要进一步的研究与测试。

致谢 感谢中国科学院物理研究所、中国科学院半导体研究所和北京工业大学固体微结构与性能研究所对实验样品测试给予的大力支持。

参 考 文 献

- Kenji Nomura, Hiromichi Ohta, Kazushige Ueda *et al.*. Thin-film transistor fabricated in single-crystalline transparent oxide semiconductor [J]. *Science*, 2003, **300**(5623): 1269~1272
- Kenji Nomura, Hiromichi Ohta, Akihiro Takagi *et al.*. Room-temperature fabrication of transparent flexible thin-film transistors using amorphous oxide semiconductors [J]. *Nature*, 2004, **432**(7016): 488~492
- Yujiro Takedaa, Kenji Nomurab, Hiromichi Ohta *et al.*. Growth of epitaxial ZnO thin films on lattice-matched buffer layer: Application of InGaO₃(ZnO)₆ single-crystalline thin film [J]. *Thin Solid Films*, 2005, **486**(1~2): 28~32
- Lingfei Ji, Yijian Jiang, Wei Wang *et al.*. Enhancement of the dielectric permittivity of Ta₂O₅ ceramics by CO₂ laser irradiation [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **85**(9): 1577~1579
- Hisato Yabuta, Masafumi Sano, Katsumi Abe *et al.*. High-mobility thin-film transistor with amorphous InGaZnO₄ channel fabricated by room temperature rf-magnetron sputtering [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89**(11): 112123
- In-Keun Jeong, Hong-Lee Parkb, Sun-il Mhoaa *et al.*. Photoluminescence of ZnGa₂O₄ mixed with InGaZnO₄ [J]. *Solid State Commun.*, 1998, **108**(11): 823~826
- Arun Suresh, Praveen Gollakota, Patrick Wellenius *et al.*. Transparent, high mobility InGaZnO thin films deposited by PLD [J]. *Thin Solid Films*, 2008, **516**(7): 1326~1329
- Zhang Ninglin, Song Zhitang, Xing Su *et al.*. Investigations on the relations between crystal structure and electrical properties of ZrO₂ thin films [J]. *Chinese J. Laser*, 2003, **30**(4): 345~348
章宁琳, 宋志棠, 邢溯等. 准分子脉冲激光沉积法制备的 ZrO₂ 薄膜结构和电学性能的研究 [J]. *中国激光*, 2003, **30**(4): 345~348
- Zhang Long, Zhu Jian, Zhuo Min. Fire process and performance analysis of high-intensity Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ target [J]. *J. Functional Materials and Devices*, 2008, **14**(2): 358~361
张龙, 朱健, 卓敏. Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ 溅射靶材的烧制和性能分析 [J]. *功能材料与器件学报*, 2008, **14**(2): 358~361
- Ranjan K. Sahu, R. D. Vispute, S. Dhar *et al.*. Enhanced conductivity of pulsed laser deposited n-InGaZnO₉ films and its rectifying characteristics with p-SiC [J]. *Thin Solid Films*, 2009, **517**(5): 1829~1832
- X. Y. Zhang, A. Dhawan, P. Wellenius *et al.*. Planar ZnO ultraviolet modulator [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **91**(7): 071107
- Yang Yifa, Long Hua, Yang Guang *et al.*. Effect of temperature on structure and properties of femtosecond laser deposited silicon based zinc oxide thin films [J]. *Chinese J. Laser*, 2007, **34**(9): 1282~1286
杨义发, 龙华, 杨光等. 温度对飞秒激光沉积 ZnO/Si 薄膜的结构和性能的影响 [J]. *中国激光*, 2007, **34**(9): 1282~1286
- J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium [J]. *Phys. Status Solidi (b)*, 1966, **15**(2): 627~637
- Liu Enke, Zhu Bingsheng, Luo Jinsheng *et al.*. Semiconductor Physics [M]. Beijing: Publishing House of Electronics Industry, 2008. 373
刘恩科, 朱秉生, 罗晋生等. 半导体物理学 [M]. 北京: 电子工业出版社, 2008. 373