

面向有机薄膜晶体管的紫外/红外光退火的溶液法氧化锆薄膜性能研究

谢应涛¹, 蔡坤林¹, 陈鹏龙¹, 刘愈¹, 王东平^{2*}

¹重庆邮电大学光电工程学院, 重庆 400065;

²中国科学院苏州生物医学工程技术研究所, 江苏 苏州 215163

摘要 首先引入新型油酸配位剂, 解决已有溶液法成膜较差的问题, 接着引入紫外/红外双光源退火工艺, 制备了氧化锆薄膜。与传统的热退火工艺相比, 双光源退火能够在较低温度下实现锆盐的分解、还原、氧化, 形成高质量氧化锆薄膜。采用紫外分光光度计、原子力显微镜和 X 射线光电子能谱仪等对制备的氧化锆薄膜进行了表征对比, 进而分析了成膜的物理机理。结果表明: 所用方法成功实现了低温条件下 ($<120\text{ }^{\circ}\text{C}$) 高质量氧化锆薄膜的制备, 薄膜的光学带隙约为 5.66 eV , 相对介电常数约为 22.6 , 漏电流密度小于 $10^{-9}\text{ A/cm}^2@4\text{ MV/cm}$, 表面粗糙度为 0.28 nm 。最后, 基于该氧化锆薄膜绝缘层制备出了低驱动电压的耦合噻吩-吡咯并吡咯二酮聚合物薄膜晶体管, 其迁移率为 $0.50\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, 阈值电压为 -0.47 V , 电流开关比 3.6×10^7 , 亚阈值摆幅为 0.16 V/dec 。

关键词 材料; 薄膜晶体管; 溶液法; 氧化锆; 紫外/红外退火

中图分类号 O436

文献标志码 A

doi: 10.3788/CJL202249.0703001

1 引言

相对于无机半导体^[1-3], 有机半导体薄膜具有质轻、成本低、柔韧性好和材料种类多等特点, 基于此, 有机薄膜晶体管 (OTFT)^[4-6] 正逐渐被应用于射频识别标签 (RFID)、电子纸 (e-paper)、传感器和平板显示等消费电子领域。尽管有机薄膜晶体管的研究已经取得了许多成果, 但是现阶段有机薄膜晶体管一般以二氧化硅或有机材料为绝缘层^[7-10], 这种绝缘层介电常数均较低。器件的工作电压通常较高 ($>30\text{ V}$), 而未来应用中希望有机薄膜晶体管的工作电压在 10 V 以内, 因为较高的工作电压会增加驱动电路的设计难度和器件功耗, 从而在很大程度上限制了有机薄膜晶体管的应用场景。因此, 将高介电常数 (高 K) 材料作为有机薄膜晶体管的绝缘层是一个备受关注的解决方案, 因为其单位面积电容更大, 可以极大地降低有机薄膜晶体管的工作电压, 更便于其实际应用。目前, 在高 K 绝缘层的研究

中, 人们针对不同类型的材料进行了广泛而系统的研究, 材料类型包括早期的氮化硅 (Si_3N_4)^[11]、氧化铝 (Al_2O_3)^[12], 以及后来的氧化钇 (Y_2O_3)^[13]、氧化镧 (La_2O_3)^[14]、氧化钽 (Ta_2O_5)^[15]、氧化钛 (TiO_2)^[16]、氧化铪 (HfO_2)^[17] 和氧化锆 (ZrO_2)^[18-20] 等; 此外, 有课题组将不同的高 K 材料薄膜相结合, 研究了双层或多层复合绝缘薄膜^[21-24], 也有部分课题组研究了硅酸盐和多金属含氧化合物薄膜^[25-29]。

在众多的高 K 材料中, 氧化锆具有相对较高的介电常数, 并且其已知储量较多。溶液法具有低成本、易于制备等优点, 正在逐渐代替传统的真空制备技术, 因此采用溶液法制备的氧化锆绝缘层正在成为高 K 绝缘层材料领域的研究热点。目前, 采用溶液法制备的氧化锆绝缘层薄膜的前驱体主要由有机金属盐 (乙酰丙酮锆)、醇胺和溶剂构成, 这种绝缘层薄膜的突出问题是成膜质量较差, 容易出现针孔缺陷, 因此绝缘性较差; 同时, 基于传统的紫外或者

收稿日期: 2021-08-20; 修回日期: 2021-09-14; 录用日期: 2021-09-30

基金项目: 国家自然科学基金 (61804019)、重庆市教委科学技术研究项目 (KJQN201800621)、重庆邮电大学博士启动基金 (A2016-98)

通信作者: *vipwdp@126.com

热退火工艺制备得到的薄膜的相对介电常数(ϵ_r)约为 10,远低于氧化锆单晶的相对介电常数(约为 27)。

为了解决溶液法制备的氧化锆薄膜因致密性不足而导致的薄膜漏电流较大和相对介电常数偏低等问题,本课题组在乙醇胺和乙酰丙酮锆配方的基础上通过加入油酸来改善氧化锆薄膜的成膜效果,并对其机理进行了讨论;同时,在原有工艺的基础上引入了紫外/红外双光源退火工艺。与传统的热退火工艺相比,该工艺能够在较低温度下实现锆盐的分解、还原、氧化,形成高质量氧化锆薄膜。此外,本课题组采用紫外分光光度计、原子力显微镜(AFM)和 X 射线光电子能谱分析仪(XPS)等对氧化锆薄膜进行表征(结果显示所制备的薄膜在光学透光率、相对介电常数和漏电流等方面具有更优异的性能),进而分析了其蕴含的内在物理成膜机理。将该氧化锆薄膜作为有机薄膜晶体管的绝缘层,在工作电压小于 4 V 的情况下获得了 $0.21 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ 的迁移率。进一步选用辛基磷酸对氧化锆进行表面自组装,结果发现,表面自组装改善了氧化锆界面的缺陷态密度,同时使其上的有机半导体分子的排布更加有序,有机薄膜晶体管的各项基本性能得到明显提升,迁移率提高到 $0.5 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ 。

2 实 验

2.1 氧化锆前驱体的配制

氧化锆薄膜前驱体由乙酰丙酮锆、乙醇胺、油酸和二甲基甲酰胺 4 种成分组成,其中二甲基甲酰胺为溶剂。前驱体溶液的配制过程如下:1)将乙酰丙酮锆 $\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4$ 溶解于二甲基甲酰胺,浓度为 0.3 mol/L ;2)将上述乙酰丙酮锆溶液分别与乙醇胺按体积比为 3:1,与油酸按体积比为 75:1 混合,将混合溶液在 $65 \text{ }^\circ\text{C}$ 下磁力搅拌加热 3 h,保证氧化锆前驱体充分溶解混合;3)采用孔径为 $0.45 \text{ }\mu\text{m}$ 的聚四氟乙烯(PTFE)膜过滤头对溶液进行过滤,备用。

2.2 氧化锆薄膜及相关器件的制备

2.2.1 氧化锆薄膜的制备

将上述氧化锆前驱体溶液在 2000 r/min 、30 s 的条件下持续旋涂于玻璃/硅片基板上形成薄膜。为了对比不同退火工艺和退火参数对薄膜性能的影响,一方面在 250、350、450 $^\circ\text{C}$ 下对薄膜进行退火处理,退火时间为 1 h,另一方面采用功率为 2 kW 的紫外/红外(UV/IR)光照射薄膜 1 h,使其中的有机成分分解,形成致密的氧化锆薄膜。其中 UV/IR 光退火设备选用的是一台市售 2 kW UV 光固化机(型

号:RX 2K400 mm),其发光光谱主要集中在紫外和红外波段,故对氧化锆薄膜退火时相当于采用紫外光和红外光同时对氧化锆薄膜进行退火。由红外测温仪可知该光源照射 30~60 min 时,样品表面的温度维持在 $80\sim 120 \text{ }^\circ\text{C}$,能够兼容大部分塑料基底。

2.2.2 金属/绝缘层/金属(MIM)器件的制备

首先采用热蒸镀工艺在清洗干净的玻璃基板上沉积厚度为 60 nm 的铝金属层,接着采用标准光刻工艺(包括旋涂、曝光、显影、刻蚀和去胶等)制备出相应的图案,然后将氧化锆前驱体溶液旋涂于经标准光刻工艺处理的样品上(薄膜制备工艺同上),最后采用热蒸镀工艺和金属掩模版技术沉积厚度为 60 nm 的顶层铝金属薄膜层,最终形成金属/绝缘层/金属结构。该结构用于后续的电容-频率($C-f$)和电流-电压($I-V$)测试。

2.2.3 有机薄膜晶体管的制备

1)采用热蒸镀工艺在清洗干净的玻璃基板上沉积 50 nm 厚铝金属层,接着采用标准光刻工艺制备出相应的图案。

2)将氧化锆前驱体溶液旋涂于样品上,采用 UV/IR 光退火 1 h,具体的薄膜制备工艺同上。

3)对氧化锆界面进行修饰,具体的修饰方法为:将辛基磷酸溶于异丙醇中,二者的配比为 1 mg:5 mL,待辛基磷酸完全溶解后,将氧化锆样品浸泡在辛基磷酸溶液中,30 min 后取出,然后用大量丙酮溶液冲洗,冲洗干净后用氮气吹干。

4)在氮气环境下将有机半导体溶液旋涂成膜,旋涂过程为:先静置 10 s,接着在 500 r/min 的转速下持续旋涂 5 s,加速度为 $250 \text{ r}/(\text{min} \cdot \text{s})$,最后在 1000 r/min 的转速下持续旋涂 60 s,加速度为 $250 \text{ r}/(\text{min} \cdot \text{s})$ 。之后在氮气环境下进行烘干处理,烘干温度为 $180 \text{ }^\circ\text{C}$,烘干时间为 60 min。其中,有机半导体溶液为稠合噻吩-吡咯并吡咯二酮聚合物^[30],其配制过程如下:将聚合物半导体材料溶解于 1,2,4-三氯苯中,质量浓度为 5 mg/mL ,并于 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 下搅拌加热,搅拌速度为 1000 r/min ,直至其完全溶解。最后采用金属掩模版技术热蒸镀沉积 50 nm 厚的图案化金薄膜作用薄膜晶体管的源漏电极,其中沟道的长度 L 分别为 150、100、50 μm ,沟道宽度 W 为 $1000 \text{ }\mu\text{m}$ 。

3 实验结果与讨论

首先,本课题组拟通过引入配位剂油酸来解决目前常用氧化锆前驱体溶液成膜质量较差的问题。

此外,成膜后如何选择退火工艺,对于氧化锆薄膜的光学和电学等特性至关重要。UV 光退火工艺因温度较低,可以完全兼容柔性衬底,已成为目前柔性电子器件制备的最佳选择之一;但是,目前相关文献报道的氧化锆薄膜仍存在漏电流较大和相对介电常数偏低等问题^[18-19]。在此,本课题提出 UV/IR 光退火工艺,用以解决上述问题。UV 光谱测量结果如图 1 所示。

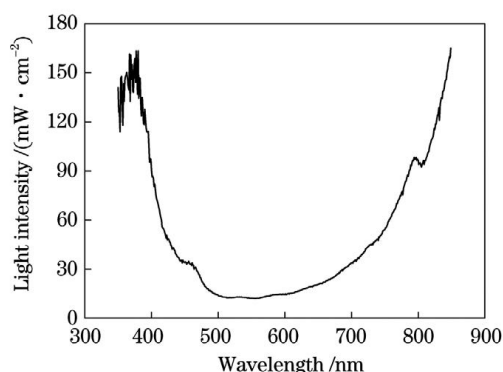


图 1 UV 光强随波长变化的曲线图

Fig. 1 UV light intensity versus wavelength

3.1 前驱体配方对薄膜性能的影响

为了比较前驱体中的油酸含量对氧化锆薄膜形貌和绝缘性能的影响,分别采用未添加油酸(原配方)和添加油酸(新配方,配方中油酸的体积分数为 1%)的前驱体溶液沉积而成了氧化锆薄膜,其中 UV/IR 光退火工艺选用了 30 min 和 60 min 两种退火时间。

图 2 中的插图是将 ZrO_2 前驱体溶液直接旋涂于硅片后的光学照片,可以看出:未添加油酸的前驱体溶液对基板的黏附性较差,旋涂后的成膜效果差(呈放射状);添加油酸后,成膜状况明显改善,旋涂成膜性能更好。这说明添加油酸可以改善乙酰丙酮锆溶液的成膜质量,为后续大面积制备均匀的氧化锆薄膜提供了可能。由分子结构可知,分子链长或支链结构越长时,溶液的黏稠度越高^[31]。由相互作用力可知,高黏稠度溶液内部分子间的相互作用力更强^[32]。在高速旋涂的离心力作用下,溶剂快速挥发,低黏稠度溶液内部分子间的相互作用力较弱,导致溶质的分布相对分散,薄膜的连续性较差;适当增加溶液的黏稠度,可以提升内部分子间的作用力,进而提升薄膜的连续性。基于上述分析可知:在原配方中,乙酰丙酮锆分子结构为 4 个乙酰丙酮基团连接到一个锆原子上,分子链较短,黏稠度较低;而在新配方中,由于在乙酰丙酮锆溶液中加入了一定量的

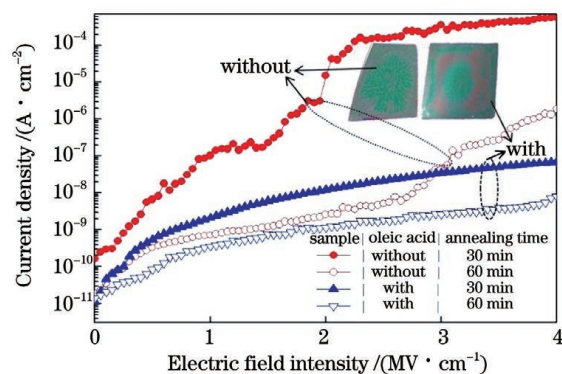


图 2 不同前驱体溶液制备的氧化锆薄膜的形貌及绝缘性能对比(左插图为原配方旋涂成膜的光学照片,右插图为新配方旋涂成膜的光学照片)

Fig. 2 Morphologies and insulativity of zirconia film prepared with different precursor solutions (left and right insets are optical images of zirconia film without and without oleic acid, respectively)

长线条状油酸(分子结构中含有 18 个碳原子的长链),溶液黏稠度增加,因此形成的氧化锆薄膜的连续性更佳。

从图 2 中所示的电流密度随电场强度的变化曲线可以看出:未加入油酸的配方制备的氧化锆薄膜退火 60 min 后才出现了一定的绝缘性能,但当电场强度超过 2.5 MV/cm 时,漏电流急剧增大,绝缘层被击穿;对于添加油酸的改进配方,UV/IR 光退火 30 min 制备的薄膜即能承受高达 4 MV/cm 的电场强度,漏电流密度小于 1×10^{-7} A/cm²,低于原配方约 3 个数量级,其绝缘性能得到了较大提升;当 UV/IR 光退火时间延长到 60 min 后,可以进一步降低氧化锆绝缘层的漏电流密度,电场强度增大到 4 MV/cm 时,漏电流密度在 1×10^{-8} A/cm² 以内。这一结果说明新配方和 UV/IR 光退火 60 min 是最优方案。基于上述实验结果,后续实验均采用添加油酸的前驱体配方进行对比分析,UV/IR 光退火时间均选择 60 min。

3.2 退火工艺对薄膜性能的影响

为了比较 UV/IR 光退火工艺和传统热退火工艺对氧化锆薄膜性能的影响,分别采用热退火和 UV/IR 光退火工艺对薄膜进行退火处理,其中:热退火温度分别为 250、350、450 °C,退火环境为空气,退火时间为 1 h;UV/IR 光退火时间为 1 h。

3.2.1 薄膜的光学性能

不同退火工艺制备的氧化锆薄膜的透光率对比如图 3(a)所示。可以看到:4 种样品在可见光范围(400~760 nm)内的透光率均在 90% 以上,但在深

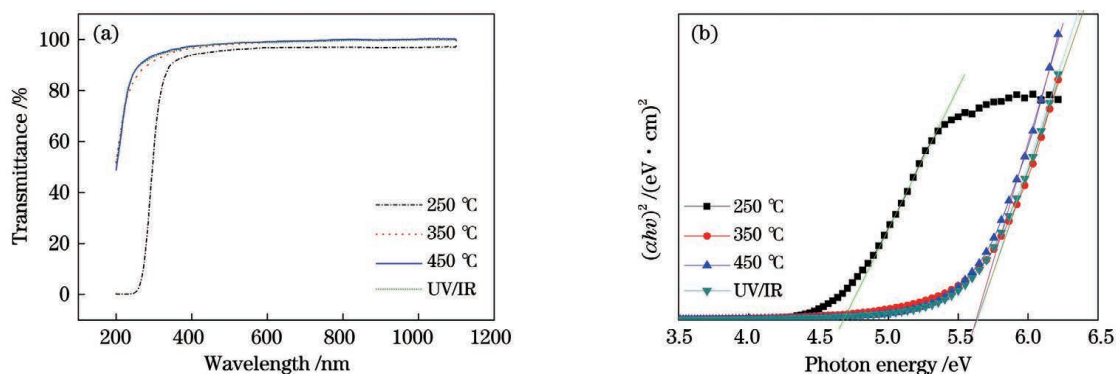


图 3 不同退火工艺制备的氧化锆薄膜的光学性能。(a)透过率曲线;(b)对应的光学能带谱

Fig. 3 Optical performance of zirconia films prepared by different annealing processes. (a) Transmittance curves; (b) corresponding bandgap extrapolation in the Tauc plots

紫外光波段的透光率均降低。尤为值得注意的是,在 300 nm 波长下,采用低温(250 °C)热退火的氧化锆薄膜的透光率降低到 80% 以下,而高温热退火(≥ 350 °C)和 UV/IR 光退火制备的氧化锆薄膜的透光率均维持在 90% 以上。该实验结果初步表明 UV/IR 光退火在低温条件(≤ 100 °C)下制备出的氧化锆薄膜有望与高温退火的氧化锆薄膜相媲美,后续的电学特性对比可以进一步证实该结论。除此之外,本课题组基于 $(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^n$ (公式中的 α 为吸光指数, h 为普朗克常数, ν 为频率, A 为常数, E_g 为半导体禁带宽度, $n=2$) 标准 Tauc 图拟合透射光谱估算出了氧化锆薄膜的光学带隙(E_g),如图 3(b)所示。在 250 °C 退火后,氧化锆薄膜的 E_g 为 4.69 eV;将退火温度升高到 350 °C 和 450 °C 后,氧化锆薄膜的 E_g 相当,均约为 5.66 eV;采用 UV/IR 光退火后,氧化锆薄膜的 E_g 与高温退火(≥ 350 °C)后的完全相同,如图 3(b)所示。低温退火氧化锆薄膜 E_g 较小的原因有多种,包括薄膜内的微观结构变化、 ZrO_x 带结构内局部缺陷的存在,以及非晶材料的无序性质等。通常认为 E_g 值高于 5 eV 时,沉积的氧化锆介电薄膜能提供足够的势垒差,具有成为优异氧化物绝缘层的潜力^[20]。该实验结论与后面基于 MIM 结构测试得到的薄膜漏电流的结论完全吻合。

3.2.2 薄膜材料的表面特性

衡量氧化锆薄膜的质量时,表面粗糙度是较为重要的指标之一。其原因在于,较大的表面粗糙度不利于其上有有机半导体分子的有序排列,也易在绝缘层/半导体层分界处(即沟道层)产生较多缺陷,最终影响薄膜器件的迁移率。可见,薄膜晶体管中平坦的绝缘层是良好器件性能的重要保证,因此采用原子力显微镜(AFM)对热退火和 UV/

IR 光退火氧化锆薄膜的粗糙度进行了测量,结果如图 4 所示。

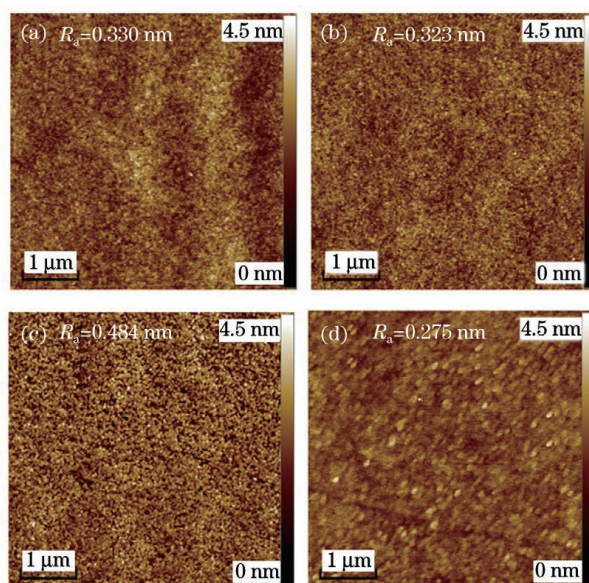


图 4 不同退火条件下氧化锆薄膜的原子力显微镜图像。(a)250 °C 热退火;(b)350 °C 热退火;(c)450 °C 热退火;(d)UV/IR 光退火

Fig. 4 AFM images of zirconia films annealed under different conditions. (a) Thermal annealing at 250 °C; (b) thermal annealing at 350 °C; (c) thermal annealing at 450 °C; (d) UV/IR annealing

通过比较 4 个不同退火条件下制备的氧化锆薄膜的 AFM 图像可以发现:250 °C 和 350 °C 热退火薄膜样品的平均粗糙度 R_a 约为 0.33 nm,如图 4(a)、(b)所示;当退火温度升高到 450 °C 时,制备的氧化锆薄膜的平均粗糙度 R_a 增大到 0.484 nm,粗糙度值相对较大;UV/IR 光退火制备的氧化锆薄膜的表面粗糙度 R_a 为 0.275 nm,明显小于热退火样品;450 °C 热退火薄膜样品的平均粗糙度更大。对于薄膜晶体管器件来说,粗糙度可能会影响半导体层中

载流子的移动。UV/IR 光退火薄膜样品的表面更为平整,这是因为 UV/IR 光退火工艺的温度较低,反应较为温和,更易获得良好的薄膜界面。实验结果表明,采用新的前驱体配方(添加油酸)+UV/IR 双光源退火能够获得低粗糙度($<0.28\text{ nm}$)的氧化锆界面,很好地满足了薄膜晶体管对绝缘层表面粗糙度的要求。

为进一步了解不同退火条件下制备的氧化锆薄膜的化学成分,采用 XPS 对薄膜进行了表征,结果如图 5 所示。所有 XPS 峰均在 284.8 eV 下以碳为基准进行了校准,以补偿任意电荷引起的位移。 $\text{O } 1\text{s}$ 分峰拟合为两个峰值,分别位于 $(530\pm 0.2)\text{ eV}$ 和 $(531.5\pm 0.2)\text{ eV}$,其中:在 530 eV 附近的峰对应于金属氧键(M—O—M , O_I);在 531.5 eV 附近的峰对应于结合氧键(M—OH , O_{II}),如羟基、氧空位或膜表面吸附的 H_2O 。 M—O—M 键反映了退火后金属与氧的结合程度,而 M—OH 键与薄膜

中缺陷状态的多少有关。换言之, $\text{O } 1\text{s}$ XPS 光谱中 M—O—M 键的占比越高,意味着薄膜的缺陷态越低,有利于漏电流的减小和 OTFT 器件开关比的增大,能提升栅绝缘层的电性能。从图 5 可以看出,对于热退火而言,随着退火温度从 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 升高到 $450\text{ }^\circ\text{C}$, O_I 的占比从 66.96% 增加到 87.30% ,而 O_{II} 的占比则从 33.04% 降低到 12.70% 。这一变化表明,在热退火过程中, Zr—O—Zr 键合增强,氧缺陷减少。因此,热退火温度越高,越能有效促进氧化锆薄膜中氧化物晶格的形成。采用 UV/IR 光退火时,薄膜中 O_I 的占比高达 88.09% ,略高于 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 热退火氧化锆薄膜中 O_I 的占比。这也表明 UV/IR 光退火能够更有效地减少氧空位,促进 ZrO_2 晶格的形成。同时,后续基于 MIM 结构的 I - V 测试也表明 UV/IR 光退火的氧化锆薄膜具有更低的漏电流,与 XPS 分析测试结果一致。

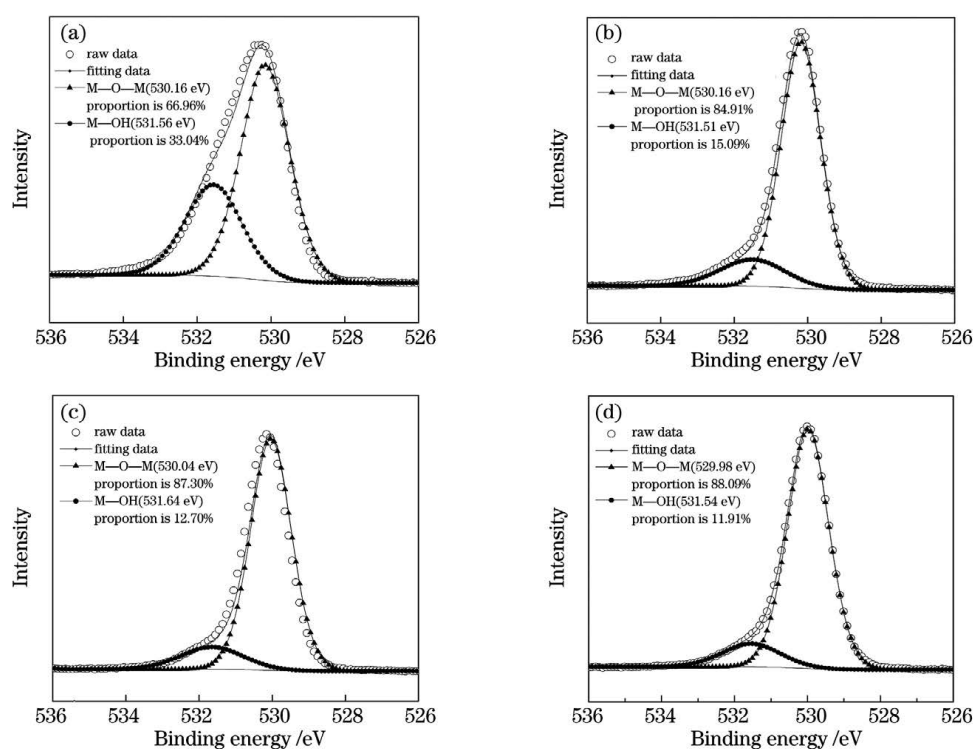


图 5 不同退火条件下制备的氧化锆薄膜的 XPS 谱。(a) $250\text{ }^\circ\text{C}$ 热退火;(b) $350\text{ }^\circ\text{C}$ 热退火;(c) $450\text{ }^\circ\text{C}$ 热退火;(d) UV/IR 光退火

Fig. 5 XPS patterns of zirconia films annealed under different conditions. (a) Thermal annealing at $250\text{ }^\circ\text{C}$;

(b) thermal annealing at $350\text{ }^\circ\text{C}$; (c) thermal annealing at $450\text{ }^\circ\text{C}$; (d) UV/IR annealing

3.2.3 电学性能

为了对比不同退火工艺对氧化锆绝缘性能的影响,基于氧化锆 MIM 结构的电流-电压(I - V)漏电流特性进行对比分析,结果如图 6 所示。从图中可以看出:对于热退火制备的氧化锆薄膜,随着退火温度升高,其漏电流密度逐渐降低,在 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 制备的氧化锆薄

膜具有最小的漏电流密度,约为 $7.24\times 10^{-9}\text{ A/cm}^2$ @ 3 MV/cm ;通过 UV/IR 光退火制备的氧化锆薄膜的漏电流密度与 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 热退火制备的类似,且在 4 MV/cm 电场强度下的漏电流密度更小,约为 $2.44\times 10^{-9}\text{ A/cm}^2$ 。综上所述,UV/IR 光退火的 MIM 器件优于其他热退火的 MIM 器件。

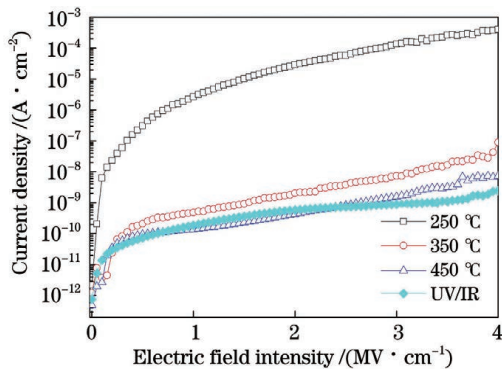


图 6 基于氧化锆的 MIM 器件的漏电流密度曲线
Fig. 6 Leakage current density versus electric field intensity based on MIM device

为进一步分析退火工艺对漏电流的影响,采用 XPS 测试了氧化锆薄膜中的元素含量,结果如表 1 所示。从表 1 中可以看出,氧化锆的漏电流密度与

表 1 不同退火工艺下制备的氧化锆薄膜中的元素含量

Table 1 Element content (atomic percentage) of zirconia films annealed under different processes

Annealing process	Atomic fraction of element/%			Ratio of O to Zr
	C	O	Zr	
Thermal annealing at 250 °C	14.04	44.74	40.75	1.09
Thermal annealing at 350 °C	12.35	46.73	40.96	1.14
Thermal annealing at 450 °C	8.16	50.80	41.04	1.24
UV /IR annealing	2.62	54.11	43.27	1.25

为进一步表征 UV/IR 光退火和热退火对氧化锆薄膜介电常数的影响,对氧化锆 MIM 器件进行了电容-频率($C-f$)测试,测试结果如图 7 所示;此外,采用椭偏仪测试得到了氧化锆薄膜的厚度 d ,通过 $C_i = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{d}$ (C_i 为单位面积的绝缘层电容; ϵ_0 为真空介电常数; ϵ_r 为相对介电常数)计算得到了氧化锆薄膜的相对介电常数,如表 2 所示。从测试的电容-

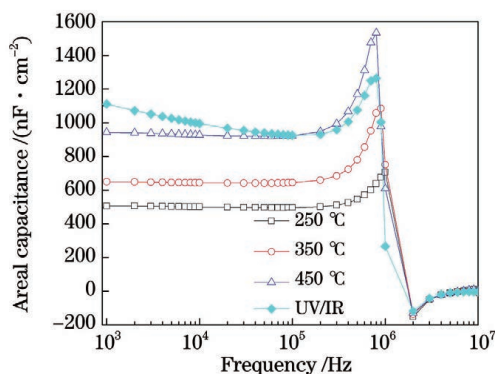


图 7 氧化锆 MIM 器件的电容-频率特性曲线
Fig. 7 Capacitance versus frequency for MIM device

薄膜中的氧锆原子比有关。较高的氧锆原子比说明锆元素被氧化得更彻底,薄膜中锆的外围电子失去得更多,因此具有更好的绝缘性能。具体而言,随着热退火温度升高,氧锆原子比逐渐增大,250 °C 热退火氧化锆薄膜中的氧锆原子比为 1.09,350 °C 热退火薄膜中的氧锆原子比为 1.14,450 °C 热退火氧化锆薄膜中的氧锆原子比为 1.24(该薄膜的漏电流密度在热退火样品中是最低的)。UV/IR 光退火薄膜中的氧锆原子比为 1.25,与 450 °C 热退火样品中的氧锆原子比相近,所以两者的漏电流密度基本相同。另外,溶液法制备的氧化锆薄膜中的氧锆原子比都小于氧化锆晶体中的氧锆原子比(2:1)。这是因为实验制备的氧化锆薄膜为非晶态,薄膜中氧和锆原子的排列是无规则的,所以很难遵循氧化锆晶体中规则排列的氧锆原子的比例。

频率曲线可知,氧化锆薄膜的退火过程对其电容特性有着显著影响。对于热退火制备的氧化锆薄膜,随着退火温度升高,薄膜的介电常数逐渐增大。在 10^3 Hz 时,UV/IR 光退火制备的氧化锆薄膜的电容大于 1100 nF/cm^2 ,计算得到其相对介电常数约为 22.6,明显大于热退火氧化锆薄膜的相对介电常数。不同退火工艺得到的氧化锆薄膜的介电常数不同,对照表 1 所示的不同工艺制备的氧化锆薄膜中的元素含量分析可知,杂质元素的含量或将直接影响氧化锆薄膜的介电常数:UV/IR 光退火氧化锆薄膜中氧和锆元素的总原子分数超过了 97%,所以其介电常数达到了 22.6,与氧化锆晶体的介电常数(27)相近;而热退火氧化锆薄膜中氧和锆元素的总原子分数均在 90%左右,杂质元素的原子分数约为 10%,故其相对介电常数较小($\epsilon_r \leq 17$)。这说明 UV/IR 光退火能更有效地减少氧化锆薄膜中碳元素的含量,制备得到介电常数较高的氧化锆薄膜。

由图 7 还可以看出,介电常数随着频率的改变而改变,并且在 $8 \times 10^5 \sim 1 \times 10^6$ Hz 范围内,介电常数曲线呈现出尖锐的波峰状变化。介电常数的大

表 2 不同退火工艺下制备的氧化锆薄膜的参数

Table 2 Parameters of zirconia films prepared by different annealing processes

Annealing condition	Thickness / nm	Capacitance / (nF · cm ⁻²)	Dielectric constant
Thermal annealing at 250 °C	23	507	13.2
Thermal annealing at 350 °C	20	650	14.7
Thermal annealing at 450 °C	16	944	17.0
UV /IR annealing	18	1112	22.6

小是由分子极化引起的,不同频率下内部分子的极化强度明显不同,所以介电常数会随频率的改变而改变。具体而言,根据电极化理论,对于固体薄膜材料,对其介电常数贡献最大的是材料内部固有偶极子的转向极化,外电场对电偶极矩的力矩作用使偶极子倾向于定向排列,这被称为取向极化或转向极化。当电场反转频率升高时,偶极子转向极化的弛豫时间较长,使得某些偶极子的反转逐渐跟不上电场变化的速度,对电介质极化的贡献越来越小,表现为材料的介电常数随外加电场频率的增大而降低。因此,材料的介电常数也会受到外加电场的影响。从图 7 中可以看到氧化锆薄膜 MIM 器件的电容在 8×10^5 Hz 左右达到最大值,此时内部偶极子的转向时间约为 1.25×10^{-6} s,近似为极化弛豫时间,当外加电场变换时间由长到短逐渐接近偶极子的极化弛豫时间时,介电常数急剧增大。随着电场反转频率进一步增大,当材料内部的部分偶极子

跟不上电场变换的频率时就会停止反转,所以其对材料介电常数的贡献为零,测量的电容值就会急剧下降。

3.3 基于氧化锆绝缘层的低驱动电压有机薄膜晶体管研究

在制备聚合物薄膜晶体管时,将高迁移率的稠合噻吩-吡咯并吡咯二酮聚合物半导体材料作为有源层,器件结构为底栅顶接触(BG-TC)。针对所有样品,均基于转移特征曲线提取出迁移率、阈值电压、电流开关比 $I_{on/off}$ 和亚阈值摆幅,计算公式为 $I_{DS} = \mu C_i \frac{W}{2L} (V_{GS} - V_{th})^2$ 和 $S = \frac{\partial V_{GS}}{\partial \lg I_{DS}}$,其中 C_i 是单位面积的绝缘层电容, I_{DS} 是源漏电流, μ 是场效应迁移率, W 是沟道宽度, L 是沟道长度, V_{GS} 是栅源电压, V_{th} 是阈值电压, S 是亚阈值摆幅。

基于氧化锆绝缘层制备的有机薄膜晶体管的电学性能曲线如图 8 所示,其中图 8(a)、(b) 是采用没

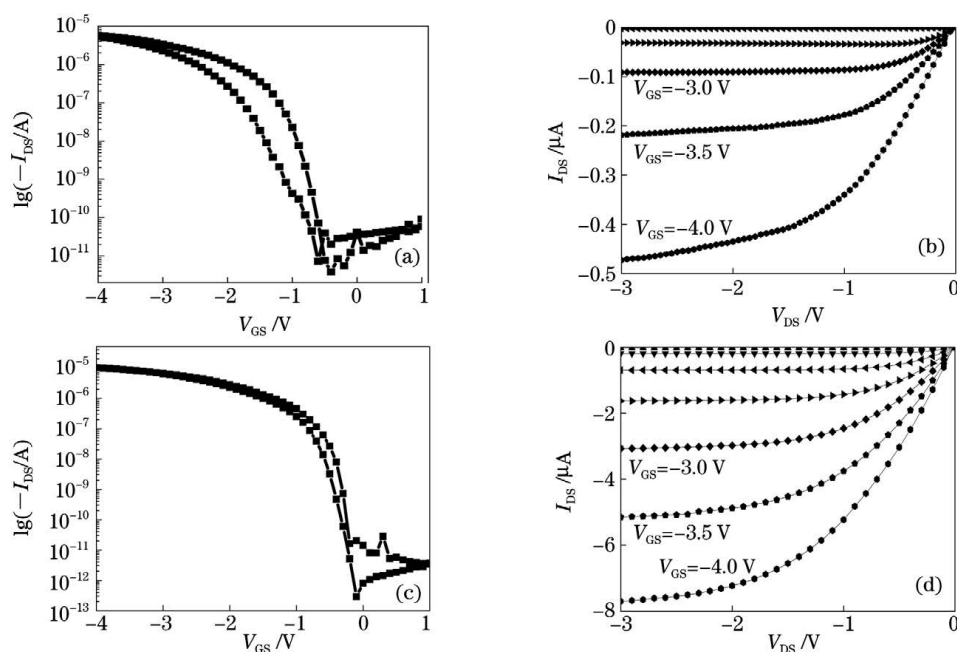


图 8 氧化锆有机薄膜晶体管器件的电学性能曲线。(a)未修饰的转移特性曲线;(b)未修饰的输出特性曲线;

(c)修饰后的转移特性曲线;(d)修饰后的输出特性曲线

Fig. 8 Electrical performance curves of OTFT device based on zirconia dielectric film. (a) Transfer performance curves with pristine zirconia; (b) output performance curves with pristine zirconia; (c) transfer performance curves with self-assembly-treated zirconia; (d) output performance curves with self-assembly-treated zirconia

有进行任何处理的氧化锆界面制备的有机薄膜晶体管的电学性能曲线,图 8(c)、(d)是采用表面修饰后的氧化锆界面制备的有机薄膜晶体管的电学性能曲线,提取的相关电学参数如表 3 所示。可以看到,基于该氧化锆绝缘层的有机薄膜晶体管器件的工作电压显著降低至 4 V 以内,远低于二氧化硅绝缘层器件的工作电压(约 30 V)。基于氧化锆的有机薄膜晶体管的亚阈值摆幅均小于 0.23 V/dec,而在二氧化硅绝缘层上制备的有机薄膜晶体管的亚阈值摆幅基本都在 2.5 V/dec 以上。可见,采用高 K 材料氧化锆绝缘层制备有机薄膜晶体管器件,可以大幅降低器件的工作电压和亚阈值摆幅,这对于有机薄膜

晶体管器件的实用化具有重要意义。不过,器件的阈值电压有较大漂移,转移曲线也出现了一定的迟滞。对氧化锆绝缘层进行界面修饰可以减少其表面缺陷态密度,进而提升器件的性能。在此选用辛基磷酸作为氧化锆绝缘层的表面修饰材料,其修饰机理为:辛基磷酸的头部端基与氧化锆薄膜表面的羟基发生缩合反应,磷原子通过氧原子与锆原子相连,形成稳定的共价键结构,进而在氧化锆薄膜表面形成自组装层,其尾部端基由于含有 8 个碳链的辛基而会改变氧化锆界面的疏水性,进而有利于其上有有机半导体分子的有序排列,进而有利于提升器件的电学性能^[33]。

表 3 基于氧化锆绝缘层的有机薄膜晶体管器件的电学参数

Table 3 Electrical parameters of OTFT device based on zirconia dielectric film

Device ($W=1000 \mu\text{m}, L=100 \mu\text{m}$)	Mobility $/(\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	V_{th}/V	$I_{\text{on/off}}$	$S /(\text{V} \cdot \text{dec}^{-1})$
Pristine zirconia	0.21	-1.08	1.5×10^6	0.23
Self-assembly-treated zirconia	0.50	-0.47	3.6×10^7	0.16

从表 3 可以看出,采用辛基磷酸修饰氧化锆界面制备的有机薄膜晶体管器件的电学性能得到了明显提高。氧化锆薄膜表面经辛基磷酸修饰后,迁移率从修饰前的 $0.21 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ 左右提升到了 $0.50 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ 左右,器件的阈值电压更加接近于 0 V,开关比由 1.5×10^6 提升到 3.6×10^7 左右,亚阈值摆幅进一步降低到了 0.16 V/dec,同时迟滞效应也几乎消失。这表明,氧化锆薄膜经修饰后界面缺陷明显减少,同时其上的有机半导体层分子排布得更加有序。因此,采用 UV/IR 双光源退火在低温条件下制备出的氧化锆绝缘层可用于制备高迁移率[约为 $0.5 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$]、低工作电压($\leq 4 \text{ V}$)和低亚阈值摆幅(约为 0.16 V/dec)的有机薄膜晶体管。

4 结 论

UV/IR 双光源照射可以通过光分解金属前驱体的配位体还原金属离子,同时可以氧化金属离子完成氧配位,形成致密的金属氧化物。基于上述光退火的成膜机理,本课题组通过在前驱体中加入长线条分子状油酸,优化材料配方,获得了均匀的薄膜;同时引入光退火工艺优化薄膜的光电性能,并结合紫外分光光度计、XPS、AFM 等,系统地研究了溶液法低温制备氧化锆薄膜材料的特性,以揭示氧化锆的成膜机理,为其他同类金属氧化物的制备提供重要参考。此外,将氧化锆薄膜作为薄膜晶体管的

绝缘层,成功获得了低工作电压($\leq 4 \text{ V}$)的有源电子元件。该实验结果也预示着低温条件下制备的氧化锆未来有望应用于柔性电子器件、光电器件等领域。

参 考 文 献

- [1] Sun T M, Xiao Y, Huo J P, et al. Nanojoining and electrical performance modulation of metal oxide nanowires based on femtosecond laser irradiation[J]. Chinese Journal of Lasers, 2021, 48(8): 0802006. 孙天鸣,肖宇,霍金鹏,等. 飞秒激光辐照连接金属氧化物纳米线及电性能调控[J]. 中国激光, 2021, 48(8): 0802006.
- [2] Mei H H, Cui J L, Cheng Y, et al. Heterogeneous connection of carbon nanotubes with metal electrodes and its electrical properties[J]. Chinese Journal of Lasers, 2021, 48(8): 0802023. 梅欢欢,崔健磊,程杨,等. 碳纳米管与金属电极异质连接及其电学性能的研究进展[J]. 中国激光, 2021, 48(8): 0802023.
- [3] Wang D, Wang X D, Ma H, et al. Progress of doping in Ga_2O_3 materials[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2021, 58(15): 1516025. 王丹,王晓丹,马海,等. Ga_2O_3 材料的掺杂研究进展[J]. 激光与光电子学进展, 2021, 58(15): 1516025.
- [4] Xie Y T, Ouyang S H, Wang D P, et al. Highly smooth and conductive silver film with metallo-organic decomposition ink for all-solution-processed flexible organic thin-film transistors[J]. Journal of

- Materials Science, 2020, 55(33): 15908-15918.
- [5] Xie Y T, Cai S C, Shi Q, et al. High performance organic thin film transistors using chemically modified bottom contacts and dielectric surfaces[J]. Organic Electronics, 2014, 15(9): 2073-2078.
- [6] Xie Y T, Ouyang S H, Wang D P, et al. High performance top contact fused thiophene-diketopyrrolopyrrole copolymer transistors using a photolithographic metal lift-off process[J]. Organic Electronics, 2015, 20: 55-62.
- [7] Xie Y T, Wang D P, Li M, et al. High stability and uniformity polymeric thin-film transistor arrays fabricated by directly subtractive photolithography [J]. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 2018, 665(1): 145-153.
- [8] Xie Y T, Wang D P, Fong H H. High-performance solution-processed amorphous InGaZnO thin film transistors with a metal-organic decomposition method[J]. Journal of Nanomaterials, 2018, 2018: 1-7.
- [9] Xie Y T, Wang D P, Cui W, et al. Fabrication of flexible organic thin-film transistors based on negative acting photosensitive novolak polymer as an organic gate insulator [J]. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 2018, 664(1): 135-141.
- [10] Shi Q, Xie Y T, Cai S C, et al. High performance tetrathienoacene-DDP based polymer thin-film transistors using a photo-patternable epoxy gate insulating layer [J]. Organic Electronics, 2014, 15 (5): 991-996.
- [11] Dutta G, DasGupta N, DasGupta A. Low-temperature ICP-CVD SiN_x as gate dielectric for GaN-based MIS-HEMTs [J]. IEEE Transactions on Electron Devices, 2016, 63(12): 4693-4701.
- [12] Yao R H, Zheng Z K, Zeng Y, et al. Preparation of Al_2O_3 dielectric layers at room temperature based on flexible displays [J]. Acta Optica Sinica, 2017, 37 (3): 0331001.
姚日晖, 郑泽科, 曾勇, 等. 基于柔性显示器件的氧化铝介电层室温制备 [J]. 光学学报, 2017, 37(3): 0331001.
- [13] Song K, Yang W, Jung Y, et al. A solution-processed yttrium oxide gate insulator for high-performance all-solution-processed fully transparent thin film transistors [J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(39): 21265-21271.
- [14] Hung W H, Juang F R, Fang Y K, et al. Modelling and characterisation of flat-band roll-off behaviours in LaO_x capped high- K /metal-gate NMOSFET with 28 nm CMOS technology [J]. International Journal of Nanotechnology, 2014, 11(12): 1039-1046.
- [15] Kumar S, Kumar H, Vura S, et al. Investigation of Ta_2O_5 as an alternative high- k dielectric for InAlN/GaN MOS-HEMT on Si [J]. IEEE Transactions on Electron Devices, 2019, 66(3): 1230-1235.
- [16] Sung S, Park S, Lee W J, et al. Low-voltage flexible organic electronics based on high-performance sol-gel titanium dioxide dielectric [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(14): 7456-7461.
- [17] Yu M C, Ruan D B, Liu P T, et al. High performance transparent a-IGZO thin film transistors with ALD- HfO_2 gate insulator on colorless polyimide substrate [J]. IEEE Transactions on Nanotechnology, 2020, 19: 481-485.
- [18] Cai W, Zhu Z N, Wei J L, et al. A simple method for high-performance, solution-processed, amorphous ZrO_2 gate insulator TFT with a high concentration precursor [J]. Materials, 2017, 10(8): 972.
- [19] Lee W J, Park W T, Park S, et al. Large-scale precise printing of ultrathin sol-gel oxide dielectrics for directly patterned solution-processed metal oxide transistor arrays [J]. Advanced Materials, 2015, 27 (34): 5043-5048.
- [20] Oluwabi A T, Katerski A, Carlos E, et al. Application of ultrasonic sprayed zirconium oxide dielectric in zinc tin oxide-based thin film transistor [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2020, 8(11): 3730-3739.
- [21] Lee G, Lai B K, Phatak C, et al. Interface-controlled high dielectric constant $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_x$ nanolaminates with low loss and low leakage current density for new generation nanodevices [J]. Journal of Applied Physics, 2013, 114(2): 027001.
- [22] Deen D A, Champlain J G, Koester S J. Multilayer $\text{HfO}_2/\text{TiO}_2$ gate dielectric engineering of graphene field effect transistors [J]. Applied Physics Letters, 2013, 103(7): 073504.
- [23] Geng G Z, Liu G X, Shan F K, et al. Improved performance of InGaZnO thin-film transistors with $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ stack deposited using pulsed laser deposition [J]. Current Applied Physics, 2014, 14: S2-S6.
- [24] Ruan D B, Liu P T, Chiu Y C, et al. Effect of interfacial layer on device performance of metal oxide thin-film transistor with a multilayer high- k gate stack [J]. Thin Solid Films, 2018, 660: 578-584.
- [25] Gao Y N, Li X F, Zhang J H. Solution-processed high performance HIZO thin film transistor with AZO gate dielectric [J]. Acta Physica Sinica, 2014, 63(11): 118502.
高娅娜, 李喜峰, 张建华. 溶胶凝胶法制备高性能锆铝氧化物作为绝缘层的薄膜晶体管 [J]. 物理学报,

- 2014, 63(11): 118502.
- [26] Dong H K, Shi L B. Impact of native defects in the high dielectric constant oxide HfSiO_4 on MOS device performance[J]. Chinese Physics Letters, 2016, 33(1): 016101.
- [27] Han C Y, Lai P T, Tang W M. High-performance pentacene organic thin-film transistor based on room-temperature-processed $\text{Hf}_{0.13}\text{La}_{0.87}\text{O}$ as gate dielectric[J]. IEEE Electron Device Letters, 2021, 42(3): 339-342.
- [28] Zhang C, He G, Fang Z B, et al. Eco-friendly fully water-driven HfGdO_x gate dielectrics and its application in thin-film transistors and logic circuits[J]. IEEE Transactions on Electron Devices, 2020, 67(3): 1001-1008.
- [29] Feng J, Cheng L J, Li Z B, et al. Structure, B-site short-range ordering and dielectric properties of $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ microwave ceramics with sub-micron sized grains by spark plasma sintering[J]. Materials Research Express, 2017, 4(6): 066302.
- [30] Matthews J R, Niu W J, Tandia A, et al. Scalable synthesis of fused thiophene-diketopyrrolopyrrole semiconducting polymers processed from nonchlorinated solvents into high performance thin film transistors[J]. Chemistry of Materials, 2013, 25(5): 782-789.
- [31] Guglielmi M, Carturan G. Precursors for sol-gel preparations[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1988, 100(1/2/3): 16-30.
- [32] Landau L, Lifshitz E M. Fluid mechanics[M]. 2nd ed. Oxford: Pergamon Press, 1987: 44-50.
- [33] Lee Y, Ha Y G. A phosphonic acid self-assembled monolayer on UV-cured metal oxides as gate dielectrics for low-voltage organic field-effect transistors[J]. Bulletin of the Korean Chemical Society, 2018, 39(5): 601-604.

Solution-Processed Zirconia Dielectrics with UV/IR Annealing for Organic Film Transistor

Xie Yingtao¹, Cai Kunlin¹, Chen Penglong¹, Liu Yu¹, Wang Dongping^{2*}

¹School of Optoelectronic Engineering, Chongqing University of Posts and Telecommunications, Chongqing 400065, China;

²Suzhou Institute of Biomedical Engineering and Technology, Chinese Academy of Sciences, Suzhou, Jiangsu 215163, China

Abstract

Objective Among materials with a high dielectric constant (K), zirconia (ZrO_x) has a high- K value and large storage capacity. Additionally, solution method has several advantages, such as low cost and easy preparation, making it gradually replaces the traditional vacuum preparation technology. Therefore, the solution-processed ZrO_x film has become a hotspot in the field of high- K film materials. Presently, the precursor of ZrO_x is prepared by the solution method which is mainly composed of organic metal salt (zirconium acetylacetonate), alcohol amine, and solvent. However, the film shows poor adhesion capacity and several pinhole defects, resulting in high leakage current in the electronic device. Besides, based on the traditional ultraviolet (UV) or thermal annealing process, the relative dielectric constant (ϵ_r) of the films is about 10, which is much lower than that of a single crystal ZrO_x (~ 27). To address these problems, a novel ZrO_x precursor is developed by adding oleic acid to the solution of zirconium acetylacetonate and ethanolamine to improve the adhesion of the spin-coated ZrO_x . Then, the film is illuminated with ultraviolet/infrared (UV/IR) light, thereby solving the problem of large leakage current and low relative dielectric constant. Our simple strategy and elegant findings can be helpful in designing high-quality ZrO_x insulator films with low-temperature annealing via irradiation, based on the understanding of the relationship between the ZrO_x micro/nano structure and annealing process.

Methods For ZrO_x precursor, zirconium acetylacetonate is dissolved in dimethylformamide at a concentration of 0.3 mol/L. Then, the zirconium acetylacetonate solution is mixed with ethanolamine and oleic acid in the volume ratios of 3 : 1 and 75 : 1, respectively. This solution is then heated to 65 °C and stirred for 3 h to ensure full dissolution. Prior to spin-coating, the solution is filtered through a 0.45 μm polytetrafluoroethylene membrane syringe. For the ZrO_x film fabrication, the precursor solution is spin-coated on the glass/silicon substrate at

2000 r/min for 30 s. Then, the samples are heated to 250, 350, 450 °C, or irradiated with UV/IR for 1 h to form the ZrO_x film. Sixty nm thick aluminum is deposited on the cleaned glass substrate by thermal evaporation process for metal-insulator-metal (MIM). Later, the ZrO_x precursor solution is spin-coated on the bottom aluminum, with the same film preparation process as described above. Finally, on top of the annealed ZrO_x layer, a 60 nm thick aluminum layer is deposited via thermal evaporation process. For the bottom-gate top-contact organic thin-film transistor, the bottom aluminum electrode is evaporated on the glass substrate via a shadow mask, and then, the UV/IR-annealed ZrO_x film is spin-coated on top of the gate electrode. The ZrO_x film is modified by n-octylphosphonic acid, and then, a 50 nm thick thiophene polymeric semiconductor (OSC) layer is spin-coated on top. Lastly, 50 nm Au source and drain electrodes are evaporated via a shadow mask on top of the OSC layer.

Results and Discussions The effect of precursor addition on the morphology and insulativity of the ZrO_x film is studied. The result shows that oleic acid can improve the continuity of spin-coated ZrO_x film, and reduce the leakage current of the film based on MIM structure (Fig. 2). Later, the effect of the novel UV/IR irradiation process on the ZrO_x film is researched in detail. Based on the UV spectrometer, an optical band gap of 5.66 eV is obtained for the illuminated ZrO_x film, which is comparable with that of the ZrO_x film post high-thermal annealing treatment (≥ 350 °C) (Fig. 3). Based on the atomic force microscopy (AFM) observations, the surface roughness is about 0.27 nm, better than that of ZrO_x with low-thermal annealing treatment (~ 250 °C) (Fig. 4). Based on the X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), the $O_1(M-O-M)$ ratio of UV/IR annealing is 88.09%, slightly higher than that of the ZrO_x film at 450 °C. It shows that UV/IR annealing can more effectively reduce oxygen vacancy and promote the formation of ZrO_2 lattice (Fig. 5). Based on the $C-f$ and $I-V$ of MIM structure, the relative dielectric constant is 22.6, and the leakage current density is less than 2.44×10^{-9} A/cm² at 4 MV/cm, which is better than that of ZrO_x with high-thermal annealing treatment (Fig. 6 and Fig. 7). Finally, the optimized results of organic thin-film transistors show perfect electric performance, with a mobility of 0.50 cm²/(V·s), threshold voltage of -0.47 V, on-off current ratio of 3.6×10^7 , and low-subthreshold swing of 0.16 V/dec (Fig. 8).

Conclusions To summarize, a facile zirconium oxide precursor and annealing process are developed. First, the poor formation of zirconia film is resolved by introducing a new ligand, oleic acid. Second, UV/IR irradiation is used to anneal the zirconium salt. Compared with the traditional thermal annealing, the novel annealing method via UV/IR irradiation can make the zirconium salt with oleic acid undergo decomposition, reduction, and oxidation, forming high-quality ZrO_x films. The prepared ZrO_x films are characterized and compared with those synthesized via thermal annealing process using UV spectrometer, AFM, and XPS. The results show that ZrO_x films with UV/IR light annealing at low temperature (< 120 °C) are successfully prepared. Moreover, the optical and electrical properties of ZrO_x films with UV/IR light annealing are better than those of the ZrO_x films treated with thermal annealing. Our study demonstrates that the ZrO_x film fabricated by our facile precursor and UV/IR annealing can potentially be used in the fields of flexible electronic and optoelectronic devices.

Key words materials; thin-film transistors; solution-process method; zirconia; UV/IR annealing