激光写光电子学进展

基于铟镓锌氧化物的纸基柔性薄膜晶体管器件研究

孙云龙,杨厅,陈铠,章红科*

江西铜业技术研究院有限公司, 江西 南昌 330096

摘要 目前大多数柔性薄膜晶体管(TFT)使用塑料基板替代玻璃基板会导致白色污染加重,本研究采用可降解的纳米 纤维素纸作为柔性基板,其具有粗糙度仅为3.12 nm的优异平滑度,且整个器件沉积完后只增加至6.03 nm。更重要的 是,该TFT器件通过磁控溅射制备IGZO/Al₂O₃作为有源层,使得器件在室温下无需热退火处理,避免了纳米纸不耐高温 的问题。在有源层中,Al₂O₃充当电子桥连接了不连续的铟镓锌氧化物(IGZO),且IGZO有着微弱的结晶,大量的载流子 得以沿沟道流通。该纸基器件展示出迁移率为22.5 cm²/(V·s)、开关比高达5.07×10⁶、阈值电压 V_{th}仅为-0.036 V的 优异性能,并且有着很好的正偏压和负偏压稳定性。这种纸基TFT在未来的绿色且柔性显示中具有巨大的应用潜力。 关键词 薄膜;铟镓锌氧化物;薄膜晶体管;纳米纸;室温制备

中图分类号 O484 文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP202259.1931002

Study on Paper-Based Flexible Thin-Film Transistor Based on Indium Gallium Zinc Oxide

Sun Yunlong, Yang Ting, Chen Kai, Zhang Hongke

Jiangxi Copper Technology Research Institute Co., Ltd., Nanchang 330096, Jiangxi, China

Abstract Most flexible thin-film transistors employ plastic substrates instead of glass substrates, increasing white pollution. In this study, the flexible substrate is degradable nanocellulose paper, which has excellent smoothness with a roughness of only 3.12 nm that only increases to 6.03 nm after fabricating the entire device. Notably, the active layer of the paper-based thin-film transistors prepared using magnetron sputtering is IGZO/Al₂O₃. Therefore, the device can be fabricated at room temperature without undergoing thermal annealing, overcoming the limitation of nanopaper's inability to withstand high temperatures. Al₂O₃ acts as an electronic bridge in the active layer, connecting the discontinuous indium gallium zinc oxide (IGZO). Furthermore, because IGZO is weakly crystalline, numerous carriers can circulate along the channel. The paper-based device exhibits excellent performance with a mobility of 22.5 cm²/(V·s), an on-off ratio of 5.07 \times 10⁶, and a threshold voltage V_{th} of -0.036 V as well as good stability at positive and negative bias voltages. This paper-based thin-film transistor has great potential for applications in the green and flexible display industry.

Key words thin films; indium gallium zinc oxide; thin-film transistor; nanopaper; room-temperature fabrication

1 引 言

薄膜晶体管(TFT)作为平板显示器的核心元件,其广泛应用于智能手机、笔记本电脑和可穿戴设备等电子设备中^[1-2]。随着人们对新外观、新功能设备需求的不断上升,下一代的平板显示器就要求TFT具有柔性、便宜、重量轻等特点。目前,柔性显示器的柔性衬底都是聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚酰亚胺(PI)等塑料衬底^[34]。2004年,Nomura等^[5]在PET基板上制备

出迁移率达到8.3 cm²/(V·s)的IGZO-TFT;2017年, Kim 等^[6]在 PI 上成功制备出柔性 TFT;同年 Yang 等^[7]在透明 PEN 衬底上制备出迁移率达到 2 cm²/V·s的TFT。众所周知,塑料属于高分子材 料,降解周期高达成百上千年,这极大加重了生态环 境的负担,并且电子设备生命周期的缩短会产生大 量的电子垃圾,这远超环境的自我负荷和自我调节 能力。因此,迫切需要开发一种可降解、无污染的绿 色环保型电子器件。在 2009年, Nogi 等^[8]发明了最 前沿的纳米纤维素纸张,该纳米纤维纸是一种有着

收稿日期: 2021-08-27; 修回日期: 2021-09-28; 录用日期: 2021-10-09

研究论文

巨大潜力的环保、柔性、透明材料^[9]。纳米纤维纸的 基本单元是纳米纤维素,纳米纤维素是含有羟基、碳 碳键、醚键和碳氢键的长链高分子聚合物,这些键不 会吸收可见光,故纳米纤维纸的透明度很高。此外, 纳米纸还有着可降解、廉价、粗糙度低和稳定性高等 特点^[10-11],使得其能够应用于普通纸无法使用的高科 技领域,纳米纸衬底在未来的柔性电子领域具有很 大的应用潜力^[12-13]。

TFT的有源层在制备过程中通常需要 300 ℃左右的热退火处理消除内部缺陷,从而提高载流子迁移率^[14]。纳米纤维素纸不耐高温的缺点使得亟需开发一种无需热退火处理的室温制备工艺。Ahn等^[15]提出了一种Al₂O₃/ZnO/Al₂O₃/ZnO/Al₂O₃/ZnO/Al₂O₃叠层有源层,该结构流程复杂,且仍需经过 200 ℃热处理; NaYaK等^[16]提出了一种 100 ℃以下制备的 ZnO/HfO₂/ZnO/HfO₂/ZnO/HfO₂叠层有源层,该结构流程复杂,且迁移率仅为 10.5 cm²/(V·s);Yang等^[7]提出了一种室温制备的ZnO/Al₂O₃/ZnO叠层有源层,但迁移率低至 2 cm²/(V·s),无法应用于当下的高分辨设备。Nomura^[5]在 2004 年发明了一种铟镓锌氧化物(IGZO)作为有源层材料,IGZO材料有着超高的载流 子浓度,应用于TFT中可以得到优异的迁移率性能。

第 59 卷 第 19 期/2022 年 10 月/激光与光电子学进展

本文尝试使用 IGZO 和 Al₂O₃制备叠层有源层以实现 室温制备高性能纸基柔性 TFT 器件。

2 实验过程

本文的底栅型TFT横截面示意图和实物图分别 如图1(a)、1(b)所示。首先将质量分数为1%的纳米 纤维素分散液经过一次性针头过滤器(孔径 0.45 μm) 过滤后滴在玻璃上,在温度45℃、湿度55%的恒温恒 湿箱内干燥8h制备得到纳米纸,厚度约为40 µm。然 后在室温下通过射频(RF)磁控溅射将所有层沉积在 透明且超光滑的纳米纸上,其中包括320 nm 厚的 SiO。 作为缓冲层(溅射功率120W、压强0.133Pa、氯氧比 100:0);90 nm 厚和 200 nm 厚的金属 Al 层用于栅电极 和源/漏电极(溅射功率100W、压强0.133Pa、氩氧比 100:0);320 nm 厚的 Al₂O₂薄膜用于栅极介电层(溅射 功率120 W、压强0.133 Pa、氩氧比100:0); 堆叠的 IGZO/Al₂O₃薄膜(厚度为30 nm)用于有源层(IGZO溅 射功率100 W、压强0.133 Pa、氩氧比100:5; Al,O。溅射 功率100W、压强0.133Pa、氩氧比100:0),沟道宽长比 约为500/500 µm·µm⁻¹。电极、栅极介电层和有源层 均通过掩模版实现图案化,并且均在室温下制备所得, 无任何热处理。



图 1 纸基衬底柔性 TFT 示意图。(a)结构示意图;(b)实物照片 Fig. 1 Diagram of flexible TFT fabricated on nano-paper substrate. (a) Schematic illustration; (b) digital photo

3 结果与讨论

3.1 形貌分析

图 2(a)为偏光显微镜对纸基衬底柔性 TFT 器件 沟道部分的观察结果。可以看出该沟道表面干净、光 滑、无明显杂质颗粒。图 2(b)为观察到的整个 TFT 的明场扫描透射电子显微镜(STEM)横截面图。截面 从下层到顶层依次为:nano-paper/SiO₂/Al/Al₂O₃/ IGZO/Al₂O₃/Al。该横截面展示出 TFT 的层与层之 间界面光滑、层次分明、薄膜厚度均一,那么意味着薄 膜的沉积质量高、缺陷较少。此外图 2(c)也给出了整 个 TFT层的能谱仪(EDS)面扫描谱,清楚地表明层与 层之间无明显元素扩散现象且元素 Si、Al、O、Zn分布 均匀,表面的 Cr 是为了增强透射电子显微镜(TEM) 测试信号而喷涂。

图 2(d)为 TFT 器件的原子力显微镜(AFM)图。 如图 2(d)所示,纳米纸衬底的的平均均方根误差 (RMS)表面粗糙度 R_q约为 3.12 nm,但当缓冲层沉积 在衬底上时,其 RMS 粗糙度 R_q增加到 4.53 nm,相对 于衬底有着 45%的增量。之后沉积的绝缘层 RMS 粗 糙度相比缓冲层仅仅增加了 0.12 nm,几乎可以忽略 不计。最关键的有源层的 R_q也仅仅增加到 6.03 nm, 相对绝缘层只增加了 29.9%。整个器件的制备过程 中,每层粗糙度只发生了微小的变化,对整个器件的影 响较小,进一步显示出该纸基器件每层薄膜光滑、均 匀、质量较高,有利于提高 TFT 器件的性能。

图 3(a)显示了 IGZO 层的高分辨透射电子显微镜 (HRTEM)图,可以清晰地看出 IGZO 颗粒呈分散不



图 2 TFT器件的微观图片。(a)沟道的光学显微镜图;(b) STEM图;(c) EDS面扫描图;(d)衬底、缓冲层、绝缘层、有源层的AFM图 Fig. 2 Microphotographs of TFT device. (a) Optical microscope image of TFT device with a smooth channel; (b) STEM image of TFT device; (c) EDS mapping of TFT device; (d) AFM images of substrate, buffer layer, insulation layer, and active layer of TFT device

连续状。图 3(c)是 Ga、In和 Zn 元素分布图,可清楚地 看出 Zn、Ga和 In 元素的分布是不连续的,这表示 IGZO 是不连续的颗粒层。图 3(b)的 TFT 器件 EDS 面扫描和图 3(e)的 IGZO 层 EDS 线扫描都显示 IGZO 层存在 A1、O元素。那么图 3(a)、3(b)、3(c)、3(e)的结 果都意味着叠层 IGZO/Al₂O₃有源层中的 IGZO 和 Al₂O₃交错在一起,且 Al₂O₃填充在 IGZO 颗粒之间。 图 4(a)给出了 IGZO 和 Al₂O₃的光学带隙拟合图,通过 拟合可以得出 IGZO 和 Al₂O₃的光学带隙值 E_g 分别为 3.71 eV 和 3.82 eV,这两个薄膜的 E_g 仅相差 0.11 eV。 基于这一结果,图4(b)显示了IGZO和Al₂O₃薄膜之间 的电子传输示意图,0.11 eV的低势垒可以让电子平 滑传输。在叠层IGZO/Al₂O₃有源层中,Al₂O₃近似于 电子桥将不连续的IGZO连接在一起,使得载流子得 以沿沟道平滑流通^[17]。图3(d)为IGZO颗粒的 HRTEM图及相应的电子衍射花样图,可以直观地看 出少部分IGZO颗粒呈结晶状,那么意味着IGZO有源 层有着微弱的结晶现象。结晶现象的产生使得自由载 流子流通更加顺畅,被缺陷捕获的概率下降,载流子迁 移率上升,有利于TFT器件的性能提升。



图 3 IGZO 的沟道层。(a) IGZO 沟道层的 HRTEM 图;(b)纳米纸 TFT 的 EDS 面扫描图;(c) Ga、In和Zn的元素分布图; (d) IGZO 沟道层的电子衍射图;(e) IGZO 层的 EDS 线扫描图

Fig. 3 Channel layer of IGZO. (a) HRTEM image of IGZO channel layer; (b) EDS mapping of nano-paper TFT; (c) element distribution map of Ga 、In, and Zn; (d) electron diffraction pattern of IGZO channel layer; (e) EDS line scan of IGZO layer

3.2 电学性能分析

图 5 显示了该纳米纸 TFT 的输出和转移特性曲线图。图 5(a)的输出曲线在高源漏电压 V_D下有明显

饱和区,且最大饱和输出电流高达109 μ A,这意味着 器件的电流驱动能力很高。根据图 5(b)(其中 $V_{\rm G}$ 为栅 极电压)和表1可得到器件的饱和迁移率 $\mu_{\rm sat}$ 高达



图 4 沟道层的电子传输机制。(a) Al₂O₃和 IGZO的(*ahv*)²对*hv*的关系图;(b) Al₂O₃和 IGZO之间的电子传输示意图 Fig. 4 Electron transport mechanism in channel layer. (a) Plot of (*ahv*)² versus *hv* for Al₂O₃ and IGZO; (b) schematic of electron transport between Al₂O₃ and IGZO



图 5 纸基 TFT 的电学性能。纸基 TFT 的(a)输出特性和(b)转移特性曲线;(c)纳米纸衬底 Al₂O₃绝缘层 MIM 电容器的 I-V 特性曲 线;(d) IGZO/Al₂O₃层的 XPS O1s 谱图

Fig. 5 Electrical properties of paper-based TFT. (a) Output and (b) transfer characteristics of nano-paper TFT; (c) I-V characteristics of MIM capacitor with Al₂O₃ insulator on nano-paper substrate; (d) XPS O1s core spectra of IGZO/Al₂O₃ layer

表	ŧ1	纳米纸"	TFT的电	已学性能	参数	
Table 1	El	ectrical p	roperties	of nano-	paper	TFI

Device	$\mu_{\rm sat} / ({\rm cm}^2 \cdot {\rm V}^{-1} \cdot {\rm s}^{-1})$	$I_{ m on}~/I_{ m off}$	$V_{ m th}/{ m V}$	Output current $/\mu A$
Nano-paper TFT	22.5	5.07×10^{6}	-0.036	109

22.5 cm²/(V·s),开关比(开启电流和关闭电流比 I_{on} / I_{off})高达5.07×10⁶,阈值电压 V_{th} 仅为一0.036 V。纳米纸 TFT 的优异性能足以驱动当下流行的大尺寸、高分辨有源矩阵有机发光二极体(AMOLED)屏幕。

柔性 TFT 的绝缘层质量是影响器件开关比性能的关键,本文在有着 SiO₂缓冲层的纳米纸衬底上制备

了 Al/Al₂O₃/Al MIM(metal-insulator-metal)电容器。 图 5(c)给出了纳米纸衬底 Al₂O₃绝缘层的 MIM 电容器的 I-V 曲线,此纸基衬底上绝缘层漏电流密度为 1× 10⁻⁷ A/cm²,低于 Zheng^[18]所报道的 2.64×10⁻⁶ A/cm², 同时再加上前面提到绝缘层粗糙度低至 4.64 nm,这 意味着纳米纸 TFT 的绝缘层质量高,这也是器件高性

研究论文

第 59 卷 第 19 期/2022 年 10 月/激光与光电子学进展

能、高开关比、低Ioff的原因。

图 5(d)显示了 IGZO/Al₂O₃薄膜 O1s的X射线光电 子能谱(XPS)谱图及其拟合图,其由 3条近似高斯曲线 拟合,且分别归因于:1)峰值集中在 530 eV的峰,源自于 没有氧空位的氧化物晶格(无氧空位晶格 V_{M-O});2)峰值 集中在 531 eV的峰,源自具有氧空位晶格 V_o的氧化物 晶格,其被认为是载流子通过氧空位形成的基本特征; 3)峰值集中在 532 eV的峰,源自具有弱结合物质(弱结 合晶格 V_{M-OR})或氢氧化物的氧化物晶格^[19-20]。在图 5(d) 中,IGZO/Al₂O₃薄膜中有大量的自由载流子;其次 M-O-M 键增加,可以减少 IGZO 层内部或表面的缺陷密度, 有利于提高该纸基器件的饱和迁移率和开关比。 图 6(a)和(b)显示了纸基 TFT 在 $V_{\rm G}$ =+10 V和 $V_{\rm G}$ =-10 V下分别施加1h正偏压(PBS)和负偏压 (NBS)的稳定性测试结果(其中 $I_{\rm D}$ 为源漏电流)。且在 PBS和NBS下的相对开启电压 $V_{\rm on}$ 漂移值显示在 图 6(c)和表2中。该器件的正负偏压稳定性都很好, $V_{\rm on}$ 的最大正漂移仅为1.35 V。PBS下的不稳定性通 常是由吸收的水或氧分子的扩散导致的,该纸基器件 良好的PBS稳定性意味着纳米纸器件的有源层和纸 基衬底都有着良好的阻隔水氧的能力。 $V_{\rm on}$ 的最大负 漂移仅为-1.12 V;NBS下的不稳定性通常是由电离 的氧空位会在负栅极偏压电场下迁移到半导体-绝缘 体界面而引起的,由于IGZO有着微弱的结晶化,这导 致氧空位含量升高,故负偏压会有所漂移。





表2	PBS和NBS下的 Von漂移值
Table 2	$V_{\rm or}$ drift values under PBS and NBS

Time /s	0	1000	2000	3000	3600
$V_{ m on}({ m PBS})/{ m V}$	0	0.75	0.98	1.15	1.35
$V_{\rm on}({ m NBS})/{ m V}$	0	0.47	0.82	0.88	1.12

4 结 论

随着电子产品换代速度的逐渐加快,电子垃圾日 益增多,这其中包含了大量不可降解的PEN等塑料柔 性衬底材料,对生态环境构成严重危害,不利于环境保 护和可持续发展。本文创新性地采用了可降解的、环 保的纳米纤维素纸柔性衬底制备TFT;且有源层为室 温制备的IGZO/Al₂O₃叠层结构。IGZO有源层呈不 连续的颗粒状,Al₂O₃充当电子桥将不连续的IGZO连接在一起,使得载流子得以沿沟道流通。IGZO层呈微晶态,结晶使得自由载流子流通更加顺畅,被缺陷捕获的概率下降,器件性能得到极大提高。该器件具有饱和迁移率高达22.5 cm²/(V·s),开关比高达5.07×10⁶, $V_{\rm th}$ 仅为一0.036 V的优良性能。纸基柔性器件的成功制备为未来的柔性显示领域提供了一个绿色的新方向。

参考文献

 Park J S, Maeng W J, Kim H S, et al. Review of recent developments in amorphous oxide semiconductor thinfilm transistor devices[J]. Thin Solid Films, 2012, 520 (6): 1679-1693.

第 59 卷 第 19 期/2022 年 10 月/激光与光电子学进展

研究论文

- [2] Rembert T, Battaglia C, Anders A, et al. Room temperature oxide deposition approach to fully transparent, all-oxide thin-film transistors[J]. Advanced Materials, 2015, 27(40): 6090-6095.
- [3] Miura K, Ueda T, Nakano S, et al. 4.1: lowtemperature-processed IGZO TFTs for flexible AMOLED with integrated gate driver circuits[J]. SID Symposium Digest of Technical Papers, 2011, 42(1): 21-24.
- [4] Munzenrieder N, Cherenack K H, Troster G. The effects of mechanical bending and illumination on the performance of flexible IGZO TFTs[J]. IEEE Transactions on Electron Devices, 2011, 58(7): 2041-2048.
- [5] Nomura K, Ohta H, Takagi A, et al. Room-temperature fabrication of transparent flexible thin-film transistors using amorphous oxide semiconductors[J]. Nature, 2004, 432(7016): 488-492.
- [6] Kim J, Kim H, Baek M, et al. P-137: Vt behaviors of LTPS-TFT fabricated on PI substrate for flexible applications[J]. SID Symposium Digest of Technical Papers, 2017, 48(1): 1773-1776.
- [7] Li Y, Yao R, Wang H H, et al. Enhanced performance in Al-doped ZnO based transparent flexible transparent thin-film transistors due to oxygen vacancy in ZnO film with Zn-Al-O interfaces fabricated by atomic layer deposition[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(13): 11711-11720.
- [8] Nogi M, Iwamoto S, Nakagaito A N, et al. Optically transparent nanofiber paper[J]. Advanced Materials, 2009, 21(16): 1595-1598.
- [9] Klemm D, Heublein B, Fink H P, et al. Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material[J]. Angewandte Chemie (International Ed. in English), 2005, 44(22): 3358-3393.
- [10] Sehaqui H, Zhou Q, Ikkala O, et al. Strong and tough cellulose nanopaper with high specific surface area and porosity[J]. Biomacromolecules, 2011, 12(10): 3638-3644.
- [11] Lavoine N, Desloges I, Dufresne A, et al. Microfibrillated

cellulose-its barrier properties and applications in cellulosic materials: a review[J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 90 (2): 735-764.

- [12] Zheng G Y, Cui Y, Karabulut E, et al. Nanostructured paper for flexible energy and electronic devices[J]. MRS Bulletin, 2013, 38(4): 320-325.
- [13] González I, Alcalà M, Chinga-Carrasco G, et al. From paper to nanopaper: evolution of mechanical and physical properties[J]. Cellulose, 2014, 21(4): 2599-2609.
- [14] Liu X Z, Ning H L, Chen J Q, et al. High-performance back-channel-etched thin-film transistors with amorphous Si-incorporated SnO₂ active layer[J]. Applied Physics Letters, 2016, 108(11): 112106.
- [15] Ahn C H, Senthil K, Cho H K, et al. Artificial semiconductor/insulator superlattice channel structure for high-performance oxide thin-film transistors[J]. Scientific Reports, 2013, 3: 2737.
- [16] Nayak P K, Wang Z W, Alshareef H N. Indium-free fully transparent electronics deposited entirely by atomic layer deposition[J]. Advanced Materials, 2016, 28(35): 7736-7744.
- Zeng Y, Ning H L, Zheng Z K, et al. Island-like AZO/ Al₂O₃ bilayer channel structure for thin film transistors[J]. Advanced Materials Interfaces, 2017, 4(15): 1700063.
- [18] Zheng Z K, Zeng Y, Yao R H, et al. All-sputtered, flexible, bottom-gate IGZO/Al₂O₃ bi-layer thin film transistors on PEN fabricated by a fully room temperature process[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2017, 5 (28): 7043-7050.
- [19] 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.
- [20] Yao J K, Xu N S, Deng S Z, et al. Electrical and photosensitive characteristics of a-IGZO TFTs related to oxygen vacancy[J]. IEEE Transactions on Electron Devices, 2011, 58(4): 1121-1126.