

特约专栏

透明氧化物半导体及其溶液法制备薄膜晶体管

周 腾, 陈 征, 崔 铮

(苏州纳米技术与纳米仿生研究所印刷电子中心, 江苏 苏州 215123)

摘 要: 透明氧化物电子材料是当今最重要的电子材料之一, 其本质是一类具有高迁移率的宽带隙半导体。通过调节其组分和结构, 可以大范围调节其载流子浓度, 从而使其表现为半导体或者导体性质。因此, 透明氧化物电子材料可用于多种器件, 特别是作为半导体沟道和透明导电电极。透明导电氧化物更早成为了研究热点, 并已在商业化应用中广泛使用, 透明氧化物作为新一代半导体也被广泛研究, 现在透明氧化物半导体薄膜晶体管已经可以实用化。在较低的温度和大气环境中, 通过溶液法制备的透明氧化物, 表现出了较好的电子特性, 因此成为了印刷电子中重要的领域。简要地介绍了透明导电氧化物和透明氧化物半导体晶体管的发展历程, 并概述了溶液法制备透明氧化物晶体管方面所做的研究及取得的最新进展。并指出, 现今采用的溶液法制备工艺所存在的问题, 特别是工艺温度偏高, 应进一步深入研究, 使在低温工艺下制备高性能透明氧化物晶体管工艺走向成熟, 才能进入工业化生产。

关键词: 透明导电氧化物; 透明氧化物薄膜晶体管; 溶液法加工; 印刷电子

中图分类号: TG 146.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2014)03-0144-07

Transparent Oxide Semiconductor and Its Solution Processes for Thin Film Transistor

ZHOU Teng, CHEN Zheng, CUI Zheng

(Printable Electronics Research Centre, Suzhou Institute of Nano-Tech and Nano-Bionics,
Chinese Academy of Sciences, Suzhou 215123, China)

Abstract: Transparent oxide is one of the most important transparent electronic materials. The nature of transparent oxide materials is a type of semiconductor with wide band gap and high charge mobility. Their charge carrier concentrations can be adjusted in wide range by controlling the composition and structure of oxide, making them as either semiconductors or conductors. Transparent conductive oxides in particular have been extensively studied for many years and been widely applied in commercial products. The low temperature processed transparent oxide semiconductor (TOS) appeared in high performance thin film transistors ten years ago, since then TOSs have gained extensive attention as the new generation semiconductor. Owing to considerable advances in the last few years, thin film transistors based on transparent oxide semiconductors are approaching the commercial market. Particularly, the solution processed transparent oxide is among the most promising printable semiconductor materials due to its good electronic performance, low processed temperature and high stability in ambient atmosphere. In this paper, transparent conducting oxide including three basic oxide compounds was briefly reviewed. Then, the development history of transparent oxide semiconductor was introduced. Emphasis was placed on the latest research on solution-processed TOSs for printable thin-film transistors (TFT), which have demonstrated mobility up to $10 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ and on/off ratio more than 10^6 even when processed temperature as low as 200°C .

Key words: transparent conducting oxide; transparent oxide film transistor; solution-processes; printed electronics

1 前 言

溶液法制备电子薄膜、器件和电路, 具有工艺简

单、快速和可大面积实现等优点, 也可以避免或者减少真空设备的使用, 一直以来备受关注。近年来, 溶液法以及在其基础上发展的印刷法制备电子薄膜和器件的工艺和性能取得了长足的进步, 一些文献报道的性能甚至可以比拟传统制备技术, 因此, 成为了当今电子学研究的热点之一。

透明氧化物是电子材料中非常重要的一类, 其具有高的迁移率和可见光透过率, 而且工艺温度相对较低, 并有较高的环境稳定性, 因此不仅可以与传统的硅基微

收稿日期: 2014-01-16

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(91123034)

第一作者: 周 腾, 男, 1991年生, 研究生

通讯作者: 陈 征, 男, 1981年生, 副研究员, Email:

zchen2007@sinano.ac.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2014.03.03

电子竞争,同时也能使用在很多光电领域中。通过调节透明氧化物的成分和结构,可以宽范围地调节它们的载流子浓度,因此,透明氧化物既可以作为高性能半导体使用也可以作为透明导体使用。

近些年,溶液法制备透明氧化物电子材料受到了广泛的关注,并且取得了重要的进展。在透明氧化物半导体方面,迁移率超过 $10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$,并且开关比超过 10^6 的晶体管时有报道,而活化温度已经从最初的 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 降至 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下。因此,在溶液法及印刷半导体材料中,透明氧化物半导体已经成为了最重要的材料之一。而在透明导电氧化物方面,进展相对缓慢。溶液法制备的透明导电氧化物薄膜的电导率还有待提高,而且通常仍须在 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上的工艺温度下才获得可接受的电导率。本文简单地回顾透明导电氧化物和透明氧化物半导体的发展,重点介绍溶液法制备透明氧化物晶体管的进展。

2 透明导电氧化物

随着全社会对能源与环境的关注,人们迫切需要研究和发展各种节能环保的新型功能材料和器件,其中尤以薄膜太阳能电池为代表的新能源技术、以发光二极管(LED)为代表的节能照明技术、以有机发光二极管(OLED)为代表的新一代平板与柔性显示技术,成为全球科技界与工业界关注的焦点。在这些新能源与光电子产品中,透明导电氧化物材料(Transparent Conducting Oxides, TCO)扮演着重要角色^[1]。

2.1 透明导电氧化物材料发展历程

透明导电氧化物(TCO)一般是简并掺杂的宽带隙半导体氧化物^[2],它们对可见光透明,但同时显示出像金属一样的导电性^[3],主要是包含 In, Sn, Zn 和 Cd 等金属元素的复杂氧化物材料。它们主要以薄膜形式出现在各种光电器件中,具有可见光区透过率高、红外光区反射率高和电阻率低等光电特性,广泛应用于透明电极、表面发热膜、特殊功能窗口涂层等方面^[4]。

按照导电类型,TCO 薄膜分为 *n* 型(电子型)和 *p* 型(空穴型)2 类。*n* 型 TCO(*n*-TCO)薄膜发现较早,已有 100 多年的历史。第 1 个 *n*-TCO 是 Bakdeker 于 1907 年制备的 CdO 薄膜^[5],此后,为满足不同的应用,材料科学家们陆续开发出了以 SnO_2 、 In_2O_3 和 ZnO 为掺杂基体的 *n*-TCO 薄膜。例如,1950 年前后出现的 SnO_2 基和 In_2O_3 基透明导电薄膜,20 世纪 80 年代出现的 ZnO 基透明导电薄膜。这些氧化物均为重掺杂、高简并半导体,其禁带宽度一般大于 3 eV ,并随组分不同而变化,它们的光电性能依赖于金属的氧化状态以及掺杂剂的特性和浓度,一般具有高载流子浓度($10^{18} \sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$),电阻率可达 $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 量级,可见光透射率在 $80\% \sim 90\%$ ^[2]。

目前广为应用的 *n*-TCO 薄膜,包括著名的 ITO 薄膜(掺 Sn 的 In_2O_3 ,即 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$),FTO 薄膜(掺 F 的 SnO_2 ,即 $\text{SnO}_2:\text{F}$)和 AZO 薄膜(掺 Al 的 ZnO,即 $\text{ZnO}:\text{Al}$)。它们易于制成透明导电玻璃或柔性导电薄膜,并已实现了产业化和商业化,如表 1 所示。其他的

表 1 目前 3 种主流透明导电玻璃的特点和应用领域

Table 1 Characteristics and applications of three mainstream transparent conductive glasses

Oxide	Advantages	Drawbacks	Main application areas
ITO	(1) Better transparency, low resistivity, easy to etch (2) Low temperature process, simple to manufacture (3) Deal problems in transparency and conductivity	The ingredient indium is a rare earth metal and its known mineral reserve is limited. The price of indium is rising fast because of the high demand	Liquid crystal display panels, touch panels, organic light emitting diodes, solar cells.
AZO	(1) Electrical and optical properties are close to ITO (2) Stable in plasma (3) Non-toxic, easy to dope and etch (4) Abundant raw materials and low process cost. (5) Easy to roughen the surface. With certain haze it can meet the requirement for thin-film solar cells.	Preparation process for large scale manufacturing is complicated and difficult Formation of uniform film is still an issue	Ideal alternatives to ITO and FTO, already finding some uses in flat panel display and thin-film solar cells.
FTO	(1) Good thermal stability (2) Good chemical stability (3) Appropriate transparency (4) Easy to pattern by laser (5) High hardness, Mohs' scale of hardness at $7 \sim 8$ (6) Low cost in raw materials, simple equipment and low manufacturing cost	(1) Conductivity is not as good as ITO and AZO (2) Difficult to roughen the surface (3) Poor stability in plasma (4) High temperature inline CVD process is only used for large scale manufacturing	Low radiation building glass, thin-film solar cells, particularly advantageous in large area energy-saving windows for buildings.

n -TCO 薄膜还有 SnO_2 : Sb、 CdIn_2O_4 、 Cd_2SnO_4 、 Zn-Sn-O 、 MgIn_2O_4 、 $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{O}_5$ 、 In-Ga-O 、 $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$ 等。目前使用最广泛的是 ITO 薄膜, 它的电阻率小至 $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 量级, 可见光的透射率达 85% 以上, 其性能指标已被企业界用作衡量其他透明导电薄膜性能的标准^[1]。

多数透明氧化物因为氧空位或金属间隙缺陷而呈本征 n 型, 所以 TCO 通常是本征 n 型, 而 p 型 TCO 比较难以获得^[6]。因此, p 型 TCO (p -TCO) 薄膜的出现要晚得多, 直到 1993 年, Sato 等人才报道了第 1 种 p -TCO 薄膜材料—— NiO 半透明薄膜^[7]。理想化学配比的 NiO 薄膜是一种室温绝缘体, 通过增加 Ni 空位或间隙氧原子, 可大大降低 NiO 的电阻率, 使之呈现良好的 p 型导电, 掺 Li 的 NiO 薄膜电导率可降低到 $1.4 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ^[8]。1997 年, Kawazoe 等人首次报道了铜铁矿 (Delafossite) 结构的 CuAlO_2 薄膜, 是一种高度透明的 p -TCO 薄膜^[9], 该发现开辟了被称为“透明电子学” (Transparent Electronics) 的新研究领域。随后, 通过对 CuAlO_2 进行掺杂或原子替代, 一系列铜铁矿结构的 p -TCO 材料被合成出来, 如 CuGaO_2 、 CuInO_2 、 CuCrO_2 、 CuScO_2 、 AgMO_2 ($M = \text{Sc}, \text{In}, \text{Cr}, \text{Ga}$)、 $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ 、 $\text{CuNi}_{2/3}\text{Sb}_{1/3}\text{O}_2$ 、 AgCoO_2 、 $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{CuO}_2$ 等。其他结构的 p -TCO 薄膜也不断出现, 如具有纤锌矿结构的由 N , P , As 等单掺杂或共掺杂 (Codoping) 的 ZnO ^[10], 金红石结构的由 In , Ga ^[11], Fe , Al 单掺杂或共掺杂 (In, Ga) 的 SnO_2 , 钙钛矿结构掺 Sc 的 SrTiO_3 , 尖晶石结构的 ZnRh_2O_3 , 层状硫化物结构的 LaCuOS 和 $\text{Sr}_3\text{Cu}_2\text{Sc}_2\text{O}_5\text{S}_2$ 等。

2.2 透明导电氧化物 3 大体系

目前研究较多的 n -TCO 是基于 ZnO 、 In_2O_3 和 SnO_2 3 种氧化物^[12], 这 3 种元素还可以形成二元、三元金属导电氧化物。

2.2.1 ZnO

ZnO 是一种新型的 II-VI 族直接带隙化合物材料, 主要有 2 种结构: 六方纤锌矿和立方闪锌矿, 如图 1 所示。纤锌矿结构最稳定, 因此最为常见, 故在常温下, ZnO 晶体属于六方晶系的纤锌矿型结构。通过在立方晶格结构的基质上生长氧化锌的方法可获得立方闪锌矿结构的 ZnO 。2 种情况下, 每个 Zn 原子或 O 原子都可以与相邻的原子组成以其为中心的四面体结构, 这是二价锌化合物最典型的几何结构。除了纤锌矿和闪锌矿的结构, ZnO 能在 100 亿 Pa 的高压下形成 NaCl 式的八面体结构。如图 1 所示, 纤锌矿型结构的 ZnO 晶体, 晶格参数为 $a = 0.3296 \text{ nm}$, $c = 0.52065 \text{ nm}$ 。在纤锌矿结构中, O 原子层和 Zn 原子层构成的双原子层沿着 $[001]$ 方向堆积。在室温下, 纯净的、理想的、符合化学计量比

的 ZnO 晶体是绝缘体, 但实际存在的单晶 ZnO 却是 n 型半导体, 这是由于 ZnO 易形成间隙 Zn 原子或 O 空位点缺陷^[4]。 ZnO 薄膜主要是通过 O 空位和掺杂来提高其电导率, O 空位可由化学计量偏离、改变生长和退火条件等来实现, 但想要获得足够高的载流子浓度, 必须对其进行掺杂。 ZnO 的 n 型掺杂中, 最常见的掺杂元素是 III 族元素, 其中 ZnO: Al (AZO) 因为制造成本比较低、无毒、易光刻加工以及在氢气氛围中的化学稳定性, 得以被广泛研究^[13]。

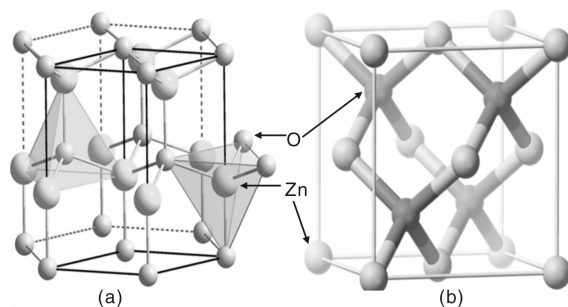


图 1 ZnO 2 种主要的晶体结构: (a) 六方纤锌矿结构, (b) 立方闪锌矿结构

Fig. 1 Two principal crystal structures of ZnO : (a) hexagonal wurtzite structure and (b) cubic zinc blende structure.

2.2.2 In_2O_3

In_2O_3 具有方铁锰矿结构, 晶格常数为 $a = 1.0118 \text{ nm}$, 这种结构可想象为不完全的 O 离子密堆积结构, In 离子构成面心立方格子, 子格子中的四面体间隙位置有 $3/4$ 为 O 离子占据, $1/4$ 空着, 如图 2 所示。其直接禁带宽度约为 3.75 eV , 主要缺陷有 O 空位和间隙 In 原子, 为 n 型半导体^[14]。

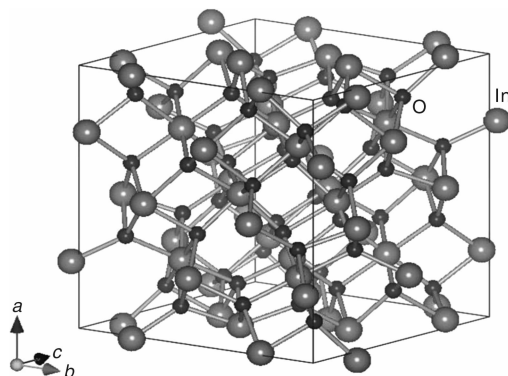


图 2 In_2O_3 体心立方结构

Fig. 2 Body centred cubic structure of In_2O_3

应用最普遍的 ITO 薄膜是在 In_2O_3 中掺入替位 Sn 原子形成的, 禁带宽度为 $3.75 \sim 4.0 \text{ eV}$ 。在 In_2O_3 中掺入少量的 Sn 元素后, 因为 In^{3+} 是正三价的, 四价的 Sn^{4+}

取代 In^{3+} 后就形成一个替位原子,即产生一个正电中心,多余的电子成为自由电子。因此,掺入的 Sn^{4+} 可以改变 In_2O_3 中的自由载流子浓度,同时也改变了迁移率。掺 Sn 的 In_2O_3 薄膜(ITO 薄膜)是目前研究和应用最广泛的 TCO 薄膜,它的电阻率介于 $10^{-4} \sim 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$,在可见光范围内的透射率可达 85% 以上。自从 ITO 薄膜问世以来,一直在 TCO 薄膜中占主导地位,其应用范围涉及平板显示器、太阳能电池等大部分光电子器件^[2]。

2.2.3 SnO_2

SnO_2 晶体具有四方晶系和正交晶系 2 种变体,其中正交相是不稳定的晶相,正常情况下合成得到的 SnO_2 晶体属于四方晶系的金红石型结构,如图 3 所示^[4]。其晶胞中体心和顶角由 Sn^{4+} 占据,晶格参数 $a = b = 0.4738 \text{ nm}$, $c = 0.3187 \text{ nm}$ ^[13]。纯化学计量比的 SnO_2 也是绝缘体,但是由于 Sn 的电子亲和力不太强,晶态 SnO_2 易形成 O 空位,属于 n 型半导体^[4]。

SnO_2 的价带是由 O 的 $2p$ 轨道构成,导带是由 Sn 的 $5s$ 和 $5p$ 构成。 SnO_2 薄膜是宽禁带半导体材料,其禁带宽度为 $3.6 \sim 4.0 \text{ eV}$,因此, SnO_2 对可见光基本不吸收,具有很高的可见光透过性能,可见光的透过率达到 80% 以上,对可见光的折射率则为 $1.8 \sim 2.0$ 。电子有效质量为 $0.1 \sim 0.2 m_0$,室温下载流子浓度为 $10^{15} \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$,迁移率为 $5 \sim 30 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。经过适当的掺杂,例如掺 F 形成的 $\text{SnO}_2:\text{F}$ 薄膜,可产生很好的光电特性,电阻率也可低至 $10^{-4} \sim 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ ^[13]。FTO 薄膜具有对可见光透光性好、紫外吸收系数大、电阻率低、化学性能稳定以及室温下抗酸碱能力强等优点。此外,FTO 薄膜强度高、原料价格便宜,可实现廉价生产,在透明电极材料、薄膜电阻器、太阳能电池、液晶显示器、光电子器件、热反射镜等领域得到广泛的应用。

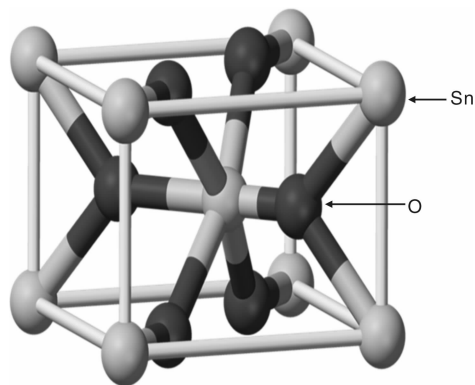


图3 SnO_2 金红石结构(四方晶系)

Fig.3 Rutile structure of SnO_2 (tetragonal system)

3 透明氧化物薄膜晶体管

薄膜晶体管(Thin Film Transistor, TFT)在过去的 10 年里已成为平板显示行业的核心器件,从传统的非晶硅 TFT 到多晶硅 TFT、从高温多晶硅 TFT 到低温多晶硅 TFT、从有机半导体 TFT 到无机氧化物半导体 TFT,技术越来越成熟,应用对象也从只驱动液晶显示器(LCD)发展到既可以驱动 LCD 又可以驱动有机发光二极管(OLED),甚至可制作外围逻辑电路^[14]。特别是非晶氧化物半导体近些年来在显示器应用上有非常显著的发展,是 TFT 材料中非常有前景的一类,不仅仅在传统平板显示领域挑战着硅材料,而且在诸如柔性显示与柔性电子等领域也在开辟新的天地^[15-16]。

氧化物薄膜晶体管已有超过 80 年的历史。20 世纪 30 年代, Lilienfeld 在申请的专利中首次描述了场效应晶体管,而 TFT 的发展始于 1962 年, Weimer 在 RCA 实验室的研究工作中,他应用多晶态的 CdS 薄膜做有源层,用 SiO_2 薄膜做绝缘层,成功制作出了“交叠型”结构器件^[16]。1964 年, Klasens 和 Koelmans 使用蒸发的 SnO_2 氧化物、Al 源漏和栅电极,以及经过阳极氧化处理的 Al_2O_3 栅电介质制备出氧化物 TFT。1968 年, Boesen 和 Jacobs 报道了用 Li 掺杂的 ZnO 单晶半导体以及蒸发的 SiO_x 电介质和 Al 电极制作了 TFT。但该器件由栅电压 VG 控制得到的源漏电流很小,而且没有观察到源漏电流饱和现象。后来出现了基于非晶硅($\alpha\text{-Si:H}$)的 TFT 和基于有机半导体材料的 TFT,它们的性能均好于当时的氧化物半导体 TFT。氧化物半导体再次受到关注是在 2003 年, Hoffman 和 Carcia 首次报道了全透明的 TFT(包含基于 TCO 的电极),其性能在某些方面不仅可媲美甚至超过了非晶硅和有机 TFT,迁移率可高达 $2.5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$,开关比为 10^7 。虽然这些半导体的加工温度及后处理温度仍然比较高($450 \sim 600^\circ\text{C}$),但是随后, Carcia 等又报道了室温磁控溅射沉积的 ZnO 薄膜晶体管,得到了相似的电学性能^[16]。当时这些研究都仅限于 ZnO、 In_2O_3 、 SnO_2 这样的二氧化物。Nomura 等人则提出使用复杂氧化物 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_5$ (即 IGZO)单晶半导体作为 TFT 中的有源层,有效迁移率可达到 $80 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$,开启电压 -0.5 V ,开关比为 10^6 ^[16]。自此,大量关于多组分氧化物 TFT 的报道开始出现,包括 ZTO、IZO、IGZO^[12]等等。表 2 比较了氧化物半导体 TFT 与非晶硅、低温多晶硅,以及有机半导体 TFT 的整体性能^[17-22]。氧化物 TFT 因其在可见光范围内透明、高迁移率以及制备温度低等优点越来越吸引着人们的注意。

表 2 氧化物半导体 TFT 与其他 TFT 的性能比较

Table 2 Properties comparison between oxide semi-conductor TFT and other types of TFTs

Semi-conductor type	Amorphous Si	Low temp polycrystal Si	Organic semi-conductor	Oxide semi-conductor
Current carrier mobility/ $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$	< 1	50 ~ 100	0.1 ~ 10	1 ~ 100
Consersion voltage/ Vdec^{-1}	0.4 ~ 0.5	0.2 ~ 0.3	0.1 ~ 10	0.1 ~ 0.6
Leakage current/A	$\sim 10^{12}$	$\sim 10^{12}$	$\sim 10^{12}$	$\sim 10^{13}$
Manufacture cost	Low	High	Low	Low
Long-time stability	Low	High	Low (in air)	High (predict)
Good-product rate	High	Mid.	High	High
Work temperature/ $^{\circ}\text{C}$	~ 250	< 500	room-temp.	room-temp. ~ 350

4 溶液法制备透明氧化物薄膜晶体管

4.1 溶液法制备机制

目前,制造无机电子器件的方法是基于对半导体、导体和绝缘体材料选定区域的连续多次沉积、光刻和蚀刻加工,因此加工成本高。基于溶液法的印刷加工直接沉积形成图案化的无机材料薄膜,可以制作低成本电子器件^[6]。已经证明溶液法可以制备高性能与低成本的透明氧化物半导体 TFT,并可以实现大面积 TFT 阵列的制备^[16,23]。常用溶液法包括旋转涂布、喷墨印刷以及化学水浴法 (Chemical Water-Bath Deposition, CBD) 等,如图 4 所示^[16]。涂布的氧化物墨水可通过分散在溶剂中的纳米颗粒或可溶的前驱体来制备。在旋转涂布或印刷后,由前驱体形成的液体薄膜很容易失去溶剂,形成一个均匀的薄膜,再通过退火分解、氧化和吸收周围空气中的水分^[23] (如图 5 所示),形成了固态金属氧化物薄膜^[16]。

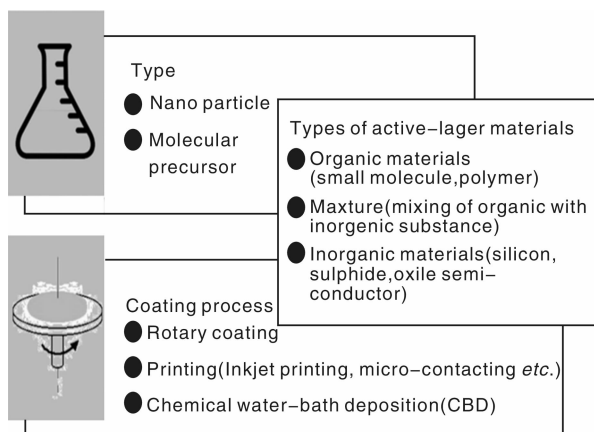


图 4 溶液法的简要分类

Fig. 4 Brief classification of solution-process technologies

使用喷墨印刷的方法制备电子器件和电路有许多优势:它是一种数字化加工,不需要掩膜;它是一种增材加工,只有当需要时才会沉积材料,而且它是一种非接

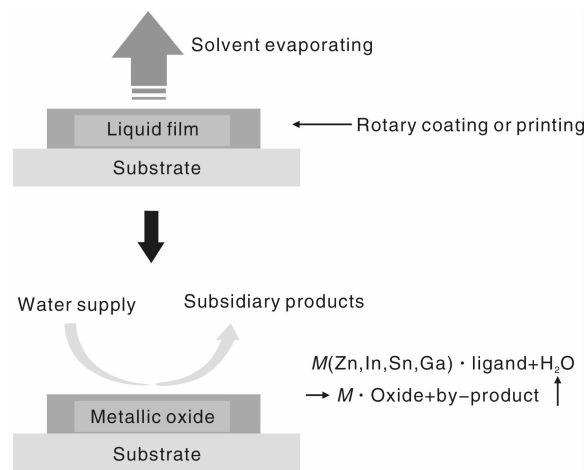


图 5 溶液法制备金属氧化物半导体薄膜的形成机制

Fig. 5 Forming mechanism of metallic oxide semi-conductor by solution-process

触加工,喷嘴不接触衬底,保护了表面的精细结构。但无机电子材料的喷墨印刷形成有源器件相对于有机材料的研究来说是比较稀少的。到目前为止,只有很少部分的无机电子材料能够被喷墨打印,主要原因在于很难制备可喷墨打印的“电子墨水”^[24]。无机功能材料的印刷对于获得良好的加工性能和材料性能来说是一个具有挑战性的工作,特别是对于 TFT。

第一次尝试用打印的方法制备电子器件可追溯到 1967 年, Sihvone 等人从 Weimer 的研究中得到启发,认为可以制备一个所有材料都是通过打印的方式制备的绝缘栅场效应的晶体管,这些材料包括:基于 CdS: CdSe 墨水的半导体,基于硅酸盐胶的电介质材料以及基于 Hg: In 糊状物的电极。虽然该结果不是很理想,但这些工作可以看做是印刷电子学发展中的里程碑^[16]。

4.2 溶液法制备 TFT 的最新进展

Kim 等^[25]于 2009 年使用喷墨印刷制备了氧化物薄膜晶体管。使用 Zn-Sn-O 溶胶凝胶前驱体作为墨水,直接打印了均匀的半导体层。打印所得器件的性能明显

地受打印条件影响,如表面润湿性和衬底温度。虽然这个喷墨印刷的晶体管性能不是很稳定,但它显示出可重复的电学性能,对于低成本制造大面积平板显示器,有着很大的潜在应用。

Han 等^[15]于 2010 年使用溶解在乙腈的金属卤化物 InCl_3 作为前驱体,通过旋涂制成 In_2O_3 的 TFTs,通过添加乙二醇来控制制备均一的薄膜。他们还研究了不同的退火温度和方式对器件性能的影响,在比较低的温度(如 $200 \sim 300\text{ }^\circ\text{C}$)及 O_2/O_3 氛围中退火,可得到高性能的 In_2O_3 的 TFTs。

2008 年, Meyers 等^[26]使用金属氨络合水溶液作为电子墨水,通过旋涂和印刷的方法制备了 ZnO 薄膜晶体管,在处理温度低至 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 下获得了 $1.8\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ 的迁移率和高达 10^6 的开关比。同时也验证了印刷晶体管在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 氮气退火下,获得了 $0.4\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ 的迁移率。

Banger 等^[27]在 2011 年报道了用溶液法得到场效应迁移率高达 $10\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ 、开启电压稳定地约为 0 V 的非晶金属氧化物(IZO 和 IGZO)薄膜晶体管,加工温度可降至 $230\text{ }^\circ\text{C}$ 。他们用可溶解的金属醇盐作为前驱体,通过芯片上的溶胶凝胶,制备非晶金属氧化物半导体薄膜。

Kim 等^[28]在 2011 年利用“自燃烧”配方,发展了低温工艺制备高性能透明氧化物晶体管和透明导电 ITO。 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 的工艺温度下获得了迁移率为 $0.81\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ 和开关比为 10^6 的 In_2O_3 的晶体管;同时 ITO 的活化温度也降至 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 左右。该方法的另一个优点是适用于多种金属元素。

2012 年,韩国科学家采用室温光化学活化旋涂制备的金属盐前驱体薄膜,在低温下制备了高性能的透明氧化物晶体管,IGZO 的迁移率可达 $10\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ ^[29]。此外,他们还利用制备的透明氧化物半导体薄膜晶体管实现了 340 KHz 的环形振荡器。

Song 等^[30]于 2011 年用溶液法加工开发出图案化的 ITO,通过控制掺杂 Sn 的含量以及热处理的方法和环境得到高导电性的透明图案化电极。这种通用的液相 ITO 材料被首次成功地用于完全透明及全氧化物的 TFT 上,且这个 TFT 的栅/源/漏电极都是通过溶液法制备的。这项研究证明了可使用全溶液法加工制备完全透明的电子器件。

Kim 等^[31]于 2012 年开发出基于 ZnO 的高度柔性的 TFT,他们使用一种高效率转印法,在室温的条件下,通过使用溶于水的聚合物牺牲层,剥离支撑基底与 TFT 层之间的界面。这种方法得到的 TFT 还可以粘附到很多

种类的衬底上,如纸、塑料和贴纸上。这种晶体管,包括作为支撑的超薄衬底,总厚度只有 $13\text{ }\mu\text{m}$ 。

Lee 等^[24]于 2013 年在《Advance Materials》报道了基于透明金属栅格源/栅电极的透明 TFT 全溶液加工方法与基于此种 TFT 的液晶显示,证明了印刷 TFT 在未来透明显示上的潜在应用。他们所报道的这种溶液印刷法可以进行连续加工。

中科院苏州纳米技术与纳米仿生研究所印刷电子中心陈征等人^[32]研究了可喷墨打印的 In_2O_3 半导体,在 $200 \sim 300\text{ }^\circ\text{C}$ 下退火,打印的 In_2O_3 薄膜获得了很好的形貌,并且在 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 退火下显示了可以接受的性能。通过附加的真空退火,在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 的加工温度下获得了超过 $0.5\text{ cm}^2/\text{V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ 的场效应电子迁移率。

目前报道的溶液法制备的透明氧化物晶体管已具有较高的迁移率和大开关比,并解决了此前加工温度过高的问题。但关于器件的均一性、稳定性等方面的报道还较少,未来将会有更多的涉及。因此,溶液法低温制备透明氧化物半导体器件的技术需要进一步的发展与完善,从而成为印刷电子的主流技术之一。

5 结 语

在透明导体和透明半导体两方面,传统方法制备的透明氧化物均展示了良好的性质及商业化应用。相应的溶液法制备技术虽然刚刚起步,但是已经取得了很大的进展,表现了实际应用的潜力。相对而言,透明导电氧化物的溶液法工艺温度偏高,而透明氧化物半导体则已经实现了低温化,不过还须进一步研究和提高低温工艺制备透明氧化物晶体管的均一性、稳定性,从而走向实用化。

参考文献 References

- [1] Wang Huanhua(王焕华). 透明导电氧化物的原理、问题与研究分析[J]. *Physics(物理)*, 2012, 41(12): 783–788.
- [2] Hoel C A, Mason T O, Gaillard J F. Transparent Conducting Oxides in the $\text{ZnO}-\text{In}_2\text{O}_3-\text{SnO}_2$ System[J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22(12): 3 569–3 579.
- [3] Robertson J, Gillen R, Clark S J. Advances in Understanding of Transparent Conducting Oxides[J]. *Thin Solid Films*, 2012, 520(10): 3 714–3 720.
- [4] Cai Xikun(才玺坤). *Electrical Properties of Metal Oxide Film and Application in TFTs* (金属氧化物薄膜的电学特性及其在薄膜晶体管中的应用)[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2012.
- [5] Badeker K. *Ann Phys*[J]. Leipzig. 1907, 22: 749.
- [6] Cui Zheng(崔 铮). *Printed Electronics: Materials, Technologies and Application* (印刷电子学: 材料、技术及其应用)

- [M]. Beijing: Higher Education Press, 2012.
- [7] Sato H, Minami T, Takata S, *et al.* Transparent Conducting *p*-Type NiO Thin Films Prepared by Magnetron Sputtering [J]. *Thin Solid Films*, 1993, 236: 27–31.
- [8] Joshi U S, Matsumoto Y, Itaka K, *et al.* Combinatorial Synthesis of Li-Doped NiO Thin Films and Their Transparent Conducting Properties [J]. *Applied Surface Science*, 2006, 252(7): 2 524–2 528.
- [9] Kawazoe H, Yasukawa M, Hyodo H, *et al.* *P*-Type Electrical Conduction in Transparent Thin Films of CuAlO₂ [J]. *Nature*, 1997, 389: 939–942.
- [10] Dutta S, Chattopadhyay S, Sarkar A, *et al.* Role of Defects in Tailoring Structural, Electrical and Optical Properties of ZnO [J]. *Progress in Materials Science*, 2009, 54(1): 89–136.
- [11] Yang T, Qin X, Wang H H, *et al.* Preparation and Application in *p-n* Homojunction Diode of *p*-Type Transparent Conducting Ga-Doped SnO₂ Thin Films [J]. *Thin Solid Films*, 2010, 518(19): 5 542–5 545.
- [12] Wager J F, Kesler D A, Presley R E. *Transparent Electronics* [M]. New York: Springer, 2007.
- [13] Hu Xuemei (胡雪梅). *Preparation and Electrical Properties of Transparent Conductive Oxide Semiconductors* (透明导电氧化物半导体的制备及电学性质研究进展) [D]. Changchun: Jilin University, 2009.
- [14] Yao Qijun (姚琦君). *Thin Film Transistors Based on Oxide Semiconductors* (基于氧化物半导体的薄膜晶体管) [D]. Beijing: Tsinghua University, 2008.
- [15] SeungYeol HAN, Gregory S, Chihhung Chang, *et al.* Low-Temperature, High-Performance, Solution-Processed Indium Oxide Thin-Film Transistors [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(14): 5 166–5 169.
- [16] Fortunato E, Barquinha P, Martins R. Oxide Semiconductor Thin-Film Transistors: A Review of Recent Advances [J]. *Advanced Material*, 2012, 24(22): 2 945–2 986.
- [17] Street R A. Thin-Film Transistors [J]. *Advanced Material*, 2009, 21(20): 2 007–2 022.
- [18] Brotherton S D. Polycrystalline Silicon Thin Film Transistors [J]. *Semiconductor Science and Technology*, 1995, 10(6): 721–738.
- [19] Anthony J E, Facchetti A, Heeney M, *et al.* *n*-Type Organic Semiconductors in Organic Electronics [J]. *Advanced Material*, 2010, 22(34): 3 876–3 892.
- [20] Sirringhaus H. Reliability of Organic Field-Effect Transistors [J]. *Advanced Material*, 2009, 21(38–39): 3 859–3 873.
- [21] Kamiya T, Nomura K, Hosono H. Present Status of Amorphous In-Ga-Zn-O Thin-Film Transistors [J]. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2010, 11(4): 1–23.
- [22] Cherie R K, Pual Andry. *Thin-Film Transistors* (薄膜晶体管 (TFT) 及其在平板显示中的应用) [M]. Translated by Liao Yanping and Wang Jun (廖燕平, 王军译). Beijing: Electronics Industry Press, 2008.
- [23] Park J S, Maeng W J. Review of Recent Development in Amorphous Oxide Semiconductor Thin-Film Transistor Devices [J]. *Thin Solid Films*, 2012, 520(6): 1 679–1 693.
- [24] Lee D H, Chang Y J, Gregory S. A General Route to Printable High-Mobility Transparent Amorphous Oxide Semiconductor [J]. *Advanced Materials*, 2007, 19(6): 843–847.
- [25] Kim D J, Jeong Y M, Song K K. Inkjet-Printed Zinc Tin Oxide Thin-Film Transistor [J]. *Langmuir*, 2009, 25(18): 11 149–11 154.
- [26] Meyers S T, Anderson J T, Hung C M, *et al.* Aqueous Inorganic Inks for Low-Temperature Fabrication of ZnO TFTs [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(51): 17 603–17 609.
- [27] Banger K K, Yamashita Y, Mori K. Low-Temperature, High-Performance Solution-Processed Metal Oxide Thin-Film Transistors Formed by a ‘Sol-Gel on Chip’ Process [J]. *Nature Materials*, 2011, 10: 45–50.
- [28] Kim M G, Kanatzidis M G, Facchetti A, *et al.* Low-Temperature Fabrication of High-Performance Metal Oxide Thin-Film Electronics via Combustion Processing [J]. *Nature Materials*, 2011, 10: 382–388.
- [29] Kim Y H, Heo J S, Kim T H, *et al.* Flexible Metal-Oxide Devices Made by Room-Temperature Photochemical Activation of Sol-Gel Films [J]. *Nature*, 2012, 489: 128–133.
- [30] Song K K, Jung Y H, Kim Y W. Solution-Processable Tin-Doped Indium Oxide with a Versatile Patternability for Transparent Oxide Thin Film Transistors [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(38): 14 646–14 654.
- [31] Kim S H, Yoon J W, Yun S O. Ultrathin Sticker-Type ZnO Thin Film Transistors Formed by Transfer Printing via Topological Confinement of Water-Soluble Sacrificial Polymer in Dimple Structure [J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, 23: 1 375–1 382.
- [32] Chen Z, Wu X Z, Zhou T, *et al.* Printed Low Temperature Metal Oxide Thin Film Transistors [J]. *Ieee Nemes*, 2014(6): 15–18.