



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108987283 A

(43)申请公布日 2018.12.11

(21)申请号 201810654056.7

(22)申请日 2018.06.22

(71)申请人 中山大学

地址 510275 广东省广州市海珠区新港西路135号

(72)发明人 刘川 郑集文 王昭桂 李敏敏 柯秋坛

(74)专利代理机构 广州粤高专利商标代理有限公司 44102

代理人 陈卫

(51)Int.Cl.

H01L 21/34(2006.01)

H01L 21/368(2006.01)

H01L 29/786(2006.01)

H01L 29/24(2006.01)

权利要求书1页 说明书6页 附图3页

(54)发明名称

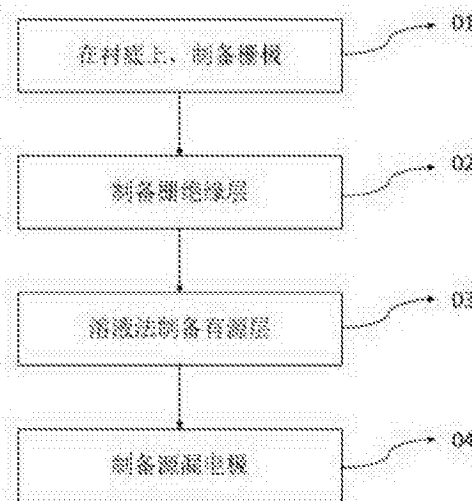
一种镓锡氧化物半导体薄膜晶体管及其制备方法和应用

(57)摘要

本发明涉及一种镓锡氧化物半导体薄膜晶体管及其制备方法和应用,包括在衬底上制备栅极、栅绝缘层、有源层和源漏极,所述有源层为镓锡氧化物半导体薄膜。本发明的镓锡氧化物半导体薄膜晶体管,摒弃了目前主流氧化物半导体中常用的锌、铟等稀有金属,仅采用镓锡金属盐溶液即制备出高性能、低成本、稳定的氧化物半导体薄膜晶体管。本发明提供的镓锡氧化物半导体薄膜晶体管具有较高的电子迁移率,电子迁移率可达 $8\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 以上;并且可以通过调节Ga元素和Sn元素的含量来调节载流子迁移率,并使阈值电压在-20V到20V的范围内变化。

CN 108987283 A

流程图



1. 一种镓锡氧化物半导体薄膜晶体管的制备方法,其特征在于,包括在衬底上制备栅极、栅绝缘层、有源层和源漏极,所述有源层为镓锡氧化物半导体薄膜;所述镓锡氧化物半导体薄膜的制备方法如下:

S1:将镓金属盐和锡金属盐混合溶解于溶剂中,于搅拌条件下加热,然后室温熟化得前驱体溶液备用;

S2:将S1所述前驱体溶液沉积在亲水预处理后的衬底上得半导体薄膜,对半导体薄膜进行退火处理即得所述镓锡氧化物半导体薄膜;

其中,S1中,所述镓元素和锡元素的摩尔比为0.5~1.5:1,所述前驱体溶液中金属元素的浓度为0.05~0.5mol/L;

S2中,所述退火处理包含两步:

S21:将沉积得到的半导体薄膜在气体氛围中,预加热10~20min,加热温度为60~250℃;

S22:将S21处理后的半导体薄膜于300~600℃条件下加热100~150min。

2. 根据权利要求1所述制备方法,其特征在于,S1中,所述镓元素和锡元素的摩尔比为0.7~1.2:1,所述前驱体溶液中金属元素的浓度为0.1~0.15mol/L。

3. 根据权利要求1所述制备方法,其特征在于,S21中,加热温度为150~180℃,加热时间为10~15 min。

4. 根据权利要求1所述制备方法,其特征在于,S22中,加热温度为350~450℃,加热时间为120~150 min。

5. 根据权利要求1所述制备方法,其特征在于,S1中,所述加热的温度为60~80℃,搅拌的时间为2~5h;所述熟化的时间为12h以上。

6. 根据权利要求1所述制备方法,其特征在于,S2中,所述亲水预处理为用氧气等离子体清洗处理、紫外臭氧处理或浓硫酸浸泡处理。

7. 根据权利要求1所述制备方法,其特征在于,所述制备方法还包括在衬底上制备钝化层。

8. 根据权利要求1所述制备方法,其特征在于,所述镓锡氧化物半导体薄膜晶体管为底栅顶、底栅底、顶栅顶或顶栅底接触结构。

9. 权利要求1~8任一所述制备方法制备得到的镓锡氧化物半导体薄膜晶体管。

10. 权利要求9所述镓锡氧化物半导体薄膜晶体管在显示面板有源矩阵驱动、逻辑电路或光电探测中的应用。

一种镓锡氧化物半导体薄膜晶体管及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及晶体管领域,具体地,涉及一种镓锡氧化物半导体薄膜晶体管及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 目前,平板显示技术发展十分迅速。薄膜晶体管作为平板显示器有源矩阵的驱动,具有成本低,性能高等优点,广泛应用于显示技术领域。在薄膜晶体管技术中,金属氧化物薄膜晶体管已经吸引了国内外众多面板制造商的关注,是近几年来被广泛研究的一种新型薄膜晶体管技术。

[0003] 与传统的非晶硅薄膜晶体管相比,金属氧化物薄膜晶体管具有载流子迁移率高、亚阈值摆幅好等性能优势,更适合应用在高分辨率、大尺寸显示面板中。同时,传统的薄膜晶体管是利用真空工艺来制备的,包括射频磁控溅射、等离子增强化学气相沉积、真空蒸镀等高真空沉积方式。尽管真空制备的薄膜晶体管具有较好的电学性能和稳定性,但是高成本的真空设备和运作维护成本以及尺寸大小,已经成为限制其大规模应用的一个瓶颈。相反,金属氧化物薄膜晶体管除了能够用真空工艺制备之外,还有另外一个巨大的优势是可用溶液法工艺制得。

[0004] 不同于硅基薄膜晶体管,金属氧化物薄膜晶体管能够利用溶胶凝胶方法,将一些金属盐溶液在特殊环境氛围下发生反应,最终生成金属氧化物半导体薄膜。目前,溶液法制备的金属氧化物薄膜晶体管中采用的有源层材料主要有氧化铟镓锌(IGZO)、氧化锌(ZnO)、氧化铟(In₂O₃)、氧化锌锡(ZTO)、氧化铟锌(IZO)、氧化铟锡锌(ITZO)等。这些材料基本上都是以氧化锌或者氧化铟为基体,但是,由于铟、锌的应用成本较高。因此,很有必要研发一种高性能、低成本的半导体薄膜晶体管。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于克服现有技术的不足,提供一种镓锡氧化物半导体薄膜晶体管的制备方法。

[0006] 本发明的另一目的在于提供上述制备方法制备得到的镓锡氧化物半导体薄膜晶体管。

[0007] 本发明的另一目的在于提供上述镓锡氧化物半导体薄膜晶体管在显示面板有源矩阵驱动、逻辑电路或光电探测中的应用。

[0008] 为实现上述目的,本发明采用如下技术方案:

一种镓锡氧化物半导体薄膜晶体管的制备方法,包括在衬底上制备栅极、栅绝缘层、有源层和源漏极,所述有源层为镓锡氧化物半导体薄膜;所述镓锡氧化物半导体薄膜的制备方法如下:

S1:将镓金属盐和锡金属盐混合溶解于溶剂中,于搅拌条件下加热,然后室温熟化得前驱体溶液备用;

S2:将S1所述前驱体溶液沉积在亲水预处理后的衬底上得半导体薄膜,对半导体薄膜进行退火处理即得所述镓锡氧化物半导体薄膜;

其中,S1中,所述镓元素和锡元素的摩尔比为0.5~1.5:1,所述前驱体溶液中金属元素的浓度为0.05~0.5mol/L;

S2中,所述退火处理包含两步:

S21:将沉积得到的半导体薄膜在气体氛围中,预加热10~20min,加热温度为60~250℃;

S22:将S21处理后的半导体薄膜于300~600℃条件下加热100~150min。

[0009] 在本发明中,退火处理第一步的主要目的是烘烤表面的溶剂,形成氧化物半导体薄膜;第二步的目的主要是烘干溶剂,并高温下充分反应,使氧化物半导体成键。

[0010] 优选地,S1中,所述镓元素和锡元素的摩尔比为0.7~1.2:1,所述前驱体溶液中金属元素的浓度为0.1~0.15mol/L。

[0011] 优选地,S21中,加热温度为150~180℃,加热时间为10~15 min。

[0012] 优选地,S22中,加热温度为350~450℃,加热时间为120~150 min。

[0013] 优选地,S1中,所述加热的温度为60~80℃,搅拌的时间为2~5h;所述熟化的时间为12h以上。

[0014] 优选地,S2中,所述亲水预处理为用氧气等离子体清洗处理、紫外臭氧处理或浓硫酸浸泡处理。更为优选地,所述衬底亲水预处理后的水接触角小于20度。

[0015] 优选地,所述制备方法还包括在衬底上制备钝化层;所述钝化层的制备方法为等离子增强化学气相沉积或原子层沉积法。更为优选地,所述钝化层的材料包括但不限于氧化硅、氮化硅、氧化铝或氧化铪中的一种或多种。

[0016] 优选地,所述镓锡氧化物半导体薄膜晶体管为底栅顶、底栅底、顶栅顶或顶栅底接触结构。

[0017] 优选地,S2中,所述沉积的方法为旋涂、滴涂、刮涂、浸渍涂布或喷墨打印。更为优选地,所述沉积的方法为旋涂法,所述旋涂法指将前驱体溶液均匀滴在衬底后,旋涂机先低速以500~1000rpm的速度旋转5~10s,再高速以3000~5000rpm的速度旋转30~60s,得到半导体薄膜。

[0018] 优选地,S1中,所述镓金属盐为硝酸镓、氯化镓或醋酸镓中的一种或几种;所述锡金属盐为硝酸锡、硝酸亚锡、氯化锡或氯化亚锡中的一种或几种;所述溶剂为二甲氧基乙醇、乙二醇、乙酰丙酮、氨水、过氧化氢或水中的一种或几种。

[0019] 在本发明中,所述退火处理是指在含有氧气、氮气、臭氧、笑气或空气中的一种或多种环境下退火。

[0020] 优选地,S21中,所述气体氛围为含有氧气、氧元素、臭氧或氧离子的气体环境。

[0021] 优选地,所述衬底为刚性衬底或柔性衬底,刚性衬底包括但不限于玻璃、硅片、云母等;柔性衬底包括但不限于高分子聚合物、金属箔片等。

[0022] 优选地,所述栅极和源漏极材料为铝、钼、铬、铂、金、银、铜、镉锡氧化物或纳米导电材料中的一种或多种;其制备方法包括蒸镀、溅射、丝网印刷或喷墨打印,且厚度范围在40~300nm。

[0023] 优选地,所述栅绝缘层包括但不限于:氧化硅、氮化硅、氧化铝、氧化铪、氧化锆

或氧化钼中的一种或多种；其制备方法为等离子增强化学气相沉积、原子层沉积或溶胶凝胶法。

[0024] 本发明同时保护上述制备方法制备得到的镓锡氧化物半导体薄膜晶体管。

[0025] 上述镓锡氧化物半导体薄膜晶体管在显示面板有源矩阵驱动、逻辑电路或光电探测中的应用也在本发明的保护范围之内。

[0026] 与现有技术相比，本发明具有如下有益效果：

本发明的镓锡氧化物半导体薄膜晶体管，摒弃了目前主流氧化物半导体中常用的锌、铟等稀有金属，仅采用镓锡金属盐溶液制备出高性能、低成本、稳定的氧化物半导体薄膜晶体管。本发明提供的镓锡氧化物半导体薄膜晶体管具有较高的电子迁移率，电子迁移率可达 $8\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 以上；并且可以通过调节Ga元素和Sn元素的含量来调节载流子迁移率，并使阈值电压在-20V到20V的范围内变化。

附图说明

[0027] 图1为本发明实施例1所用的栅极和绝缘层的示意图；

图2为本发明实施例1所制备的镓锡氧化物半导体薄膜示意图；

图3为本发明实施例1所制备的图形化镓锡氧化物半导体薄膜示意图；

图4为本发明实施例1所制备的镓锡氧化物半导体薄膜晶体管(底栅顶接触结构)示意图；

图5为本发明实施例1所制备的镓锡氧化物半导体薄膜晶体管施加钝化层示意图；

图6为本发明实施例1制备底栅结构的镓锡氧化物半导体薄膜晶体管的工艺流程图；

图7为本发明实施例1所制备的镓锡氧化物薄膜晶体管(底栅底接触结构)示意图；

图8为本发明实施例1所制备的镓锡氧化物薄膜晶体管(顶栅顶接触结构)示意图；

图9为本发明实施例1所制备的镓锡氧化物薄膜晶体管(顶栅底接触结构)示意图。

具体实施方式

[0028] 以下结合具体实施例和附图来进一步说明本发明，但实施例并不对本发明做任何形式的限定。除非特别说明，本发明采用的试剂、方法和设备为本技术领域常规试剂、方法和设备。

[0029] 除非特别说明，本发明所用试剂和材料均为市购。

[0030] 实施例1 镓锡氧化物半导体薄膜晶体管的制备

本实施例提供的镓锡氧化物半导体薄膜晶体管的制备方法工艺流程图参看图6，该半导体薄膜晶体管为底栅顶接触结构。该镓锡氧化物半导体薄膜晶体管的制备方法具体如下：

(1) 如图1所示，本实施例中选取的衬底为表面有 SiO_2 的n型重掺杂Si衬底，其中，n型重掺杂Si衬底作为栅极1，表面热氧化的 SiO_2 作为栅绝缘层2。依次用丙酮、乙醇、去离子纯水清洗衬底20min，用于去除衬底表面有机残余物及杂质颗粒；使用氮气枪吹干衬底后，放入plasma设备中等离子体或紫外臭氧清洗处理衬底表面5min，用于衬底表面的亲水处理，方便后续涂膜。

[0031] (2) 镓锡氧化物半导体薄膜的制备，主要有以下步骤：

a) 前驱体溶液制备

将56.3mg 硝酸镓水合物和58.7mg 二水氯化锡溶于4mL 二甲氧基乙醇中,并加入49uL 乙酰丙酮作为稳定剂,配成0.12 M(mol/L)金属氧化物前驱体溶液,其中Ga/Sn=0.85;并将前驱体溶液置于热板60℃加热磁力搅拌2小时,最后置于室温下熟化12小时,以保证前驱体间充分构成相应络合物。

[0032] b) 采用旋涂法制备镓锡氧化物半导体薄膜3

将所制备的前驱体溶液通过带有0.22 μm滤嘴的注射器滴在待旋涂的衬底表面,并开始旋涂,旋涂工艺为4000rpm旋涂30s,所形成的薄膜3约为20nm;旋涂后的样品快速放到180℃的热板上加热10min,用于蒸发溶剂二甲氧基乙醇和乙酰丙酮;之后放到350℃热板上高温退火2h,以使溶质间反应完全,并形成金属原子-氧原子-金属原子(M-O-M)架构,器件示意图如图2所示。

[0033] c) 利用光刻和刻蚀图形化镓锡氧化物半导体薄膜3

将制备好的薄膜旋涂正性光刻胶,旋涂工艺先以500rpm旋涂12s后,再用2000rpm旋涂40s,得到光刻胶膜厚为3~5μm;之后再置于120℃热板加热2min,其目的是蒸发掉胶中的有机溶剂成分,使样品表面的胶固化;然后盖上掩模板,曝光21s并进行显影,得到所需图案;采用36%浓盐酸作为刻蚀液,并在70℃条件下刻蚀10min,之后去胶得到图形化镓锡氧化物薄膜3,示意图如图3所示。

[0034] (3)如图4所示,在图形化好的镓锡氧化物半导体薄膜3上采用蒸镀的方法制备一层金属4作为源漏电极,本实施例中,在图形化薄膜表面盖上金属掩模板,并蒸镀一层铝电极,厚度在40nm~100nm。

[0035] (4)在金属4上制备钝化层5,如图5所示。本实施例中,采用PECVD的方式,利用SiH₄和N₂O反应生成SiO₂作为钝化层5,厚度范围为100~500nm,并完成镓锡氧化物半导体薄膜晶体管制备。

[0036] 实施例2镓锡氧化物半导体薄膜晶体管的制备

本实施例制备的金属氧化物薄膜晶体管为底栅顶接触结构,其制作方法与实施例1中公开的方法类似,其不同之处如下:

步骤(1)中,选取重掺杂n型硅片衬底作为栅极1。然后利用溶胶凝胶方法制备氧化锆薄膜作为栅绝缘层2。主要包括如下步骤:

a) 前驱体溶液制备

将0.32g 氧氯化锆水合物溶于5mL 二甲氧基乙醇中,配成0.2 M(mol/L)金属氧化物前驱体溶液,并将前驱体溶液置于室温中磁力搅拌3.5小时,最后置于室温下熟化至少12小时,以保证前驱体间充分构成相应络合物。

[0037] b) 采用旋涂法制备氧化锆介电层薄膜

将所制备的前驱体溶液通过带有0.45 μm滤嘴的注射器滴在待旋涂的衬底表面,并开始旋涂,旋涂工艺为4000rpm旋涂30s,旋涂后的样品放至150℃的热板上加热15min,用于蒸发二甲氧基乙醇溶剂,重复旋涂4次获得足够厚的介电层薄膜,所形成的薄膜3约为90nm;之后放到350℃热板或退火炉中高温退火1-2h,以使溶质间反应完全,并形成金属原子-氧原子-金属原子(M-O-M)架构。

[0038] 上述制备方法中,所述步骤b) 中得到的氧化锆介电层薄膜还包括退火处理,主要

包含两步处理：

第一步，将步骤b) 得到的氧化锆介电层薄膜在空气氛围中，预加热5~30分钟，加热温度范围为50~250℃。主要目的是烘烤表面的溶剂，去除薄膜中残留的有机溶剂。

[0039] 第二步，高温加热60~150分钟，加热温度范围为300~500℃。主要是烘干溶剂，并高温下充分反应，使氧化物半导体成键。

[0040] 实施例3

图7公开了具有底栅底接触结构的半导体薄膜晶体管，该晶体管的制备方法如下：

本实施例的金属氧化物薄膜晶体管的制作方法 with 实施例1中公开的方法类似，其不同之处如下：

步骤(2)，在栅绝缘层2上采用蒸镀的方法制备一层金属4作为源漏电极，本实施例中，在栅绝缘层盖上金属掩模板，并蒸镀一层铝电极，厚度在40nm~100nm。

[0041] 步骤(3)，镓锡氧化物半导体薄膜的制备中：

a) 前驱体溶液制备

将61.4mg 硝酸镓水合物和54.2mg 二水氯化锡溶于4mL 二甲氧基乙醇中，并加入50uL 乙酰丙酮作为稳定剂，配成0.12 M(mol/L) 金属氧化物前驱体溶液，其中Ga/Sn=1.0；并将前驱体溶液置于热板80℃加热磁力搅拌2小时，最后置于室温下熟化18小时，以保证前驱体间充分构成相应络合物。

[0042] 实施例4

图8公开了具有顶栅顶接触结构的半导体薄膜晶体管，该晶体管的制备方法如下：

本实施例的金属氧化物薄膜晶体管的制作方法 with 实施例1中公开的方法类似，其不同之处如下：

步骤(1)中，选取n型重掺杂Si片作为衬底6。

[0043] 步骤(2)中，镓锡氧化物半导体薄膜的制备中：

a) 前驱体溶液制备

将51.1mg 硝酸镓水合物和63.2mg 二水氯化锡溶于4mL 二甲氧基乙醇中，并加入50uL 乙酰丙酮作为稳定剂，配成0.12 M(mol/L) 金属氧化物前驱体溶液，其中Ga/Sn=0.71；并将前驱体溶液置于热板60℃加热磁力搅拌1小时，最后置于室温下熟化12小时，以保证前驱体间充分构成相应络合物。

[0044] 步骤(3)中，图形化好的镓锡氧化物半导体薄膜3上采用蒸镀的方法制备一层金属4作为源漏电极。

[0045] 步骤(4)中，在金属4上制备绝缘层2，如图8所示。本实施例中，采用PECVD的方式，利用SiH₄和N₂O反应生成SiO₂作为绝缘层2，厚度范围为300~500nm。

[0046] 步骤(5)，在绝缘层2上采用蒸镀的方式制备一层金属作为栅极1，本实施例中，所蒸镀金属为铝，厚度范围为40~100nm。

[0047] 实施例5

图9公开了具有顶栅底接触结构的半导体薄膜晶体管，该晶体管的制备方法如下：

本实施例的金属氧化物薄膜晶体管的制作方法 with 实施例3中公开的方法类似，其不同之处如下：

步骤(1)中，选取n型重掺杂Si片作为衬底6。

[0048] 步骤(3), 镓锡氧化物半导体薄膜的制备中:

b) 采用刮涂法制备镓锡氧化物半导体薄膜3

将所制备的前驱体溶液通过带有0.22 μm滤嘴的注射器滴在预处理的衬底一侧, 并用干净的玻璃棒接触溶液, 以每秒1cm的速度匀速刮涂, 所形成的薄膜3约为20nm; 刮涂后的样品快速放到180℃的热板上加热10min, 用于蒸发溶剂二甲氧基乙醇和乙酰丙酮; 之后放到350℃热板上高温退火2h, 以使溶质间反应完全, 并形成金属原子-氧原子-金属原子(M-O-M)架构。

[0049] 步骤(4)中, 在金属4上制备绝缘层2, 如图9所示。本实施例中, 采用PECVD的方式, 利用SiH₄和N₂O反应生成SiO₂作为绝缘层2, 厚度范围为300~500nm。

[0050] 步骤(5), 在绝缘层2上采用蒸镀的方式制备一层金属作为栅极1, 本实施例中, 所蒸镀金属为铝, 厚度范围为40~100nm。

[0051] 以上所述的具体实施方式, 对本发明的目的、技术方案和有益效果进行了进一步详细说明, 所应理解的是, 以上所述仅为本发明的具体实施方式而已, 并不用于限定本发明的保护范围, 凡在本发明的精神和原则之内, 所做的任何修改、等同替换、改进等, 均应包含在本发明的保护范围之内。



图1

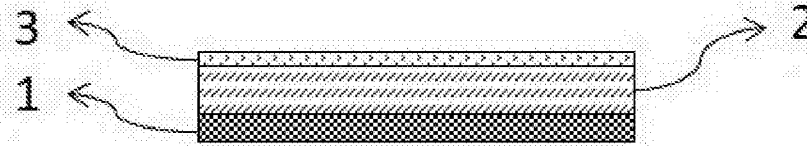


图2

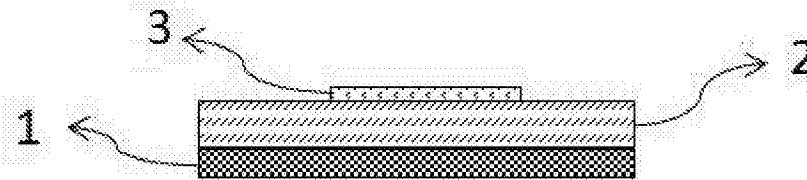


图3

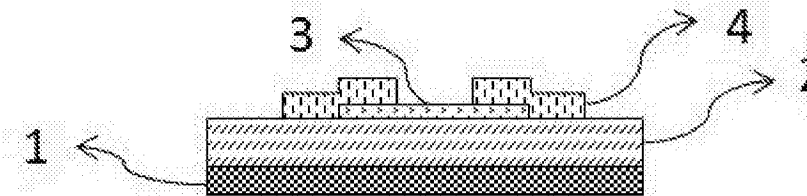


图4

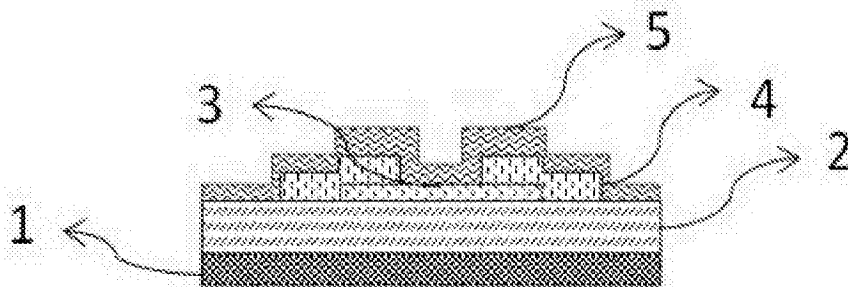


图5

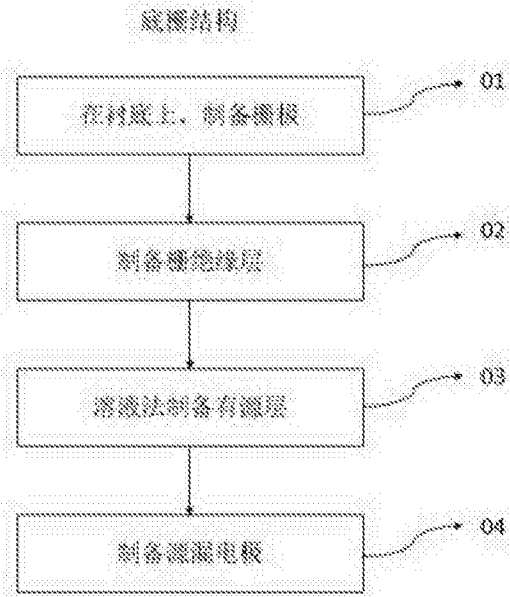


图6

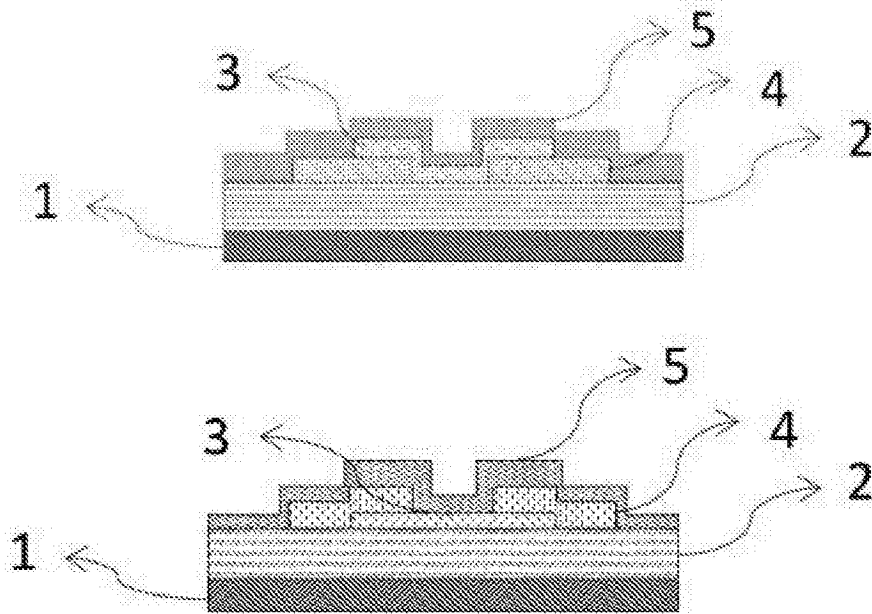


图7

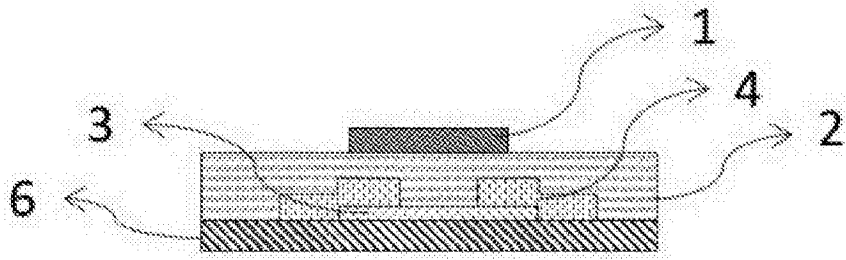


图8

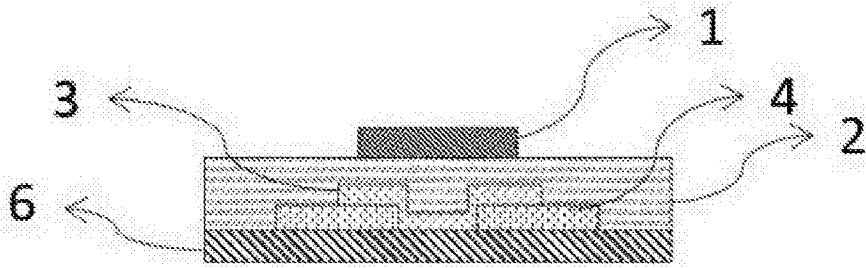


图9