

磷酸处理对多孔 SiO₂ 薄膜质子导电特性和双电层 薄膜晶体管性能的影响

万 相^{1,2}, 刘阳辉¹, 张洪亮¹

(1. 中国科学院 宁波材料技术与工程研究所, 宁波 315201; 2. 中国科学技术大学 纳米科学技术学院, 苏州 215123)

摘 要: 采用等离子体增强化学气相沉积法(PECVD)制备了多孔 SiO₂ 薄膜, 系统地研究了不同浓度磷酸处理对多孔 SiO₂ 薄膜的质子导电特性、双电层电容和以此多孔 SiO₂ 薄膜为栅介质的铟锌氧(IZO)双电层薄膜晶体管性能的影响。结果表明: 多孔 SiO₂ 薄膜的质子电导率和双电层电容随磷酸浓度升高而增大, 60%浓度磷酸处理后多孔 SiO₂ 薄膜质子电导率和双电层电容分别达到 1.51×10^{-4} S/cm 和 $6.33 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 。随磷酸浓度升高, 双电层薄膜晶体管的工作电压降低, 并且, 电流开关比也变大。其中 60%浓度磷酸处理后器件工作电压为 1.2 V, 迁移率为 $20 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, 电流开关比为 4×10^6 。这种双电层薄膜晶体管有望应用在化学和生物传感等领域。

关 键 词: 双电层; 薄膜晶体管; 磷酸处理; 多孔 SiO₂

中图分类号: TN321 文献标识码: A

Effects of H₃PO₄ Treated Porous SiO₂ on Proton Conductivity and Performances of EDL-TFTs

WAN Xiang^{1,2}, LIU Yang-Hui¹, ZHANG Hong-Liang¹

(1. Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China; 2. Nano Science and Technology, University of Science and Technology of China, Suzhou 215123, China)

Abstract: Porous SiO₂ films were deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition and were treated by H₃PO₄ solution with various concentrations. Then indium-zinc-oxide (IZO) electric-double-layer thin-film transistors (EDL-TFTs) were fabricated by using such porous SiO₂ films as the gate dielectrics. The effects of H₃PO₄ treatments on the proton conductivity and EDL capacitance of porous SiO₂ films and on the performances of EDL-TFTs were investigated systematically. The proton conductivity and EDL capacitance of SiO₂ films increase with the H₃PO₄ concentration increase. A high proton conductivity of 1.51×10^{-4} S/cm and a large EDL capacitance of $6.33 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ are obtained for porous SiO₂ films which were treated with 60% H₃PO₄ solution. The operating voltage decreases and the on/off ratio increases with the increasing H₃PO₄ concentration. The EDL-TFTs gated by porous SiO₂ films treated with 60% H₃PO₄ solution show the best performance with a low operating voltage of 1.2 V, a high mobility of $20 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, and a large on/off ratio of 4×10^6 . Such EDL-TFTs are promising for biosensors and chemical sensors in the future.

Key words: electric-double-layer; thin-film-transistors; H₃PO₄ treatment; porous SiO₂

具有质子导电特性的电解质已经被广泛应用于 低压、低功耗的薄膜晶体管(TFTs)领域的栅介质材料

收稿日期: 2013-08-07; 收到修改稿日期: 2013-10-30

基金项目: 国家自然科学基金(51302276, 51102187); 浙江省博士后择优项目(BSH1302050)

National Natural Science Foundation of China (51302276, 51102187); Postdoctoral Research Preferred Funds (BSH1302050)

作者简介: 万 相(1989-), 男, 硕士研究生. E-mail: wanxiang@nimte.ac.cn

通讯作者: 张洪亮, 博士. E-mail: zhanghl@nimte.ac.cn

料中^[1-2]。相比传统高k栅介质材料,具有质子导电特性的电解质展现了大电容的特性,这主要归结于电解质中质子可以在电场驱动下和 TFTs 沟道电子相互耦合形成大的双电层(EDL)电容^[3],这种 EDL 电容大大降低 TFTs 的工作电压。Panzer 等^[4-5]报道了一种有机聚合物质子导体为栅介质的有机薄膜晶体管(OTFTs), EDL 电容高达 $5 \mu\text{F}/\text{cm}^2$,器件的工作电压低于 2 V。这类以有机质子导体为栅介质的双电层有机薄膜晶体管(EDL-OTFTs)在低压、低功耗方面取得了较大进展^[6-7]。近年来,基于质子在多孔材料的纳米孔道中高效的电输运行为^[8],研究人员尝试用多孔无机质子导体取代有机质子导体获得 EDL 电容^[9-10]。Lu 等^[11]报道了 PECVD 法制备的多孔 SiO₂ 作为栅介质 EDL-TFTs,其 EDL 电容为 $2.14 \mu\text{F}/\text{cm}^2$,工作电压为 1.5 V。

提高质子导体的质子导电性对于获得高电学性能的 EDL-TFTs 具有重要意义。在质子交换膜(PEMs)等领域中,磷酸基团($-\text{PO}_3\text{H}_2$)由于其强酸性以及高介电常数等特点,被广泛用于提高多孔薄膜的质子导电性^[12-13]。但有关采用磷酸溶液处理对多孔 SiO₂ 膜的质子导电特性、EDL 电容及 EDL-TFTs 电学特性影响的研究尚未见报道。本研究采用不同浓度的磷酸对 PECVD 法制备的多孔 SiO₂ 薄膜作浸泡处理,探讨了磷酸浓度对多孔 SiO₂ 质子导电特性、EDL 电容及 EDL-TFTs 电学特性的影响,以期对化学和生物传感器提供有力依据和器件基础。

1 实验方法

图 1(a)是多孔 SiO₂ 薄膜为栅介质, IZO 为源漏极和沟道的具有底栅结构的 EDL-TFTs 示意图。器件制备过程如下:首先,在室温条件下,用 PECVD 法在 ITO 导电玻璃表面沉积 SiO₂ 薄膜。反应气体为 SiH₄ 和 O₂,流量比为 3:18,反应过程中腔体气压控制在 30 Pa,射频功率为 100 W,沉积时间为 30 min。然后,将部分制备样品分别用体积分数为 20%、40% 和 60% 的磷酸溶液浸泡 24 h 后烘干。接下来,用 IZO 靶材以磁控溅射方法在磷酸处理和未经处理的 SiO₂ 薄膜表面制备源极和漏极。由于磁控溅射的 IZO 粒子具有很高的动能,能够绕射进入掩模板和 SiO₂ 薄膜表面的间隙之中,在源漏电极形成的同时,沟道层也在间隙里自组装形成^[14],如图所示。磁控溅射的反应气体为 Ar,气压控制在 0.5 Pa,射频功率为 100 W,溅射时间为 15 min。所有制备过程都在室温下完成。

采用场发射扫描电镜和透射电镜表征 SiO₂ 薄膜的截面形貌,测试样品分别为硅片和铜片衬底上以同等实验条件生长的 SiO₂ 薄膜。用 Solartron 1260 阻抗分析仪测试 SiO₂ 薄膜的质子导电特性和电容特性,并用 Keithley 4200 半导体参数仪测试 TFTs 器件的电学性能,测量条件均为常温、暗室、45% 相对湿度。

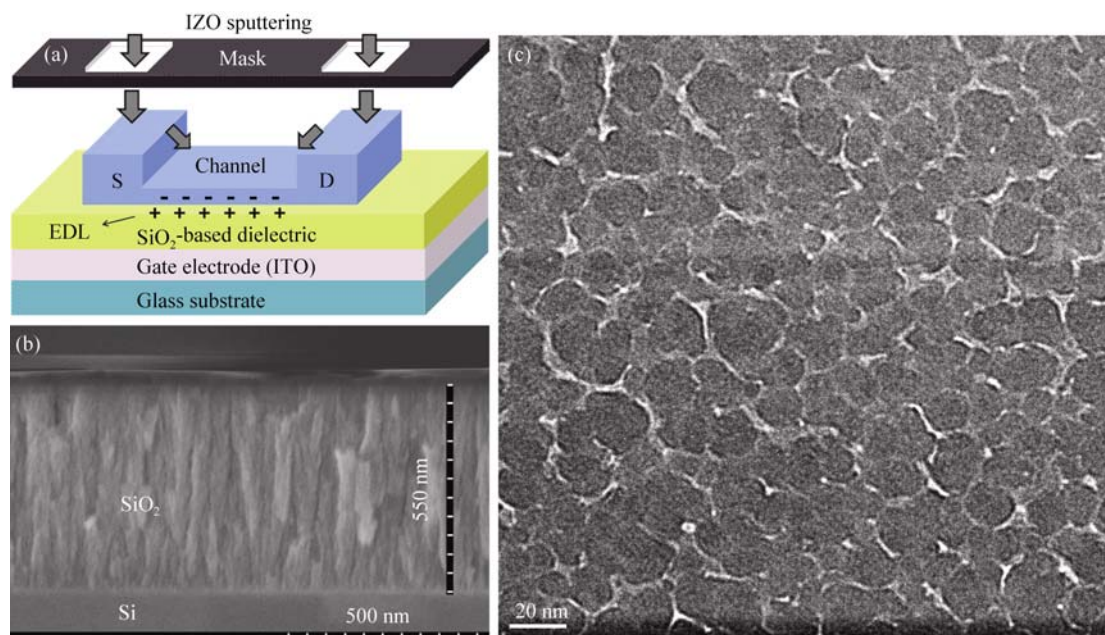


图1 EDLC-TFTs 的器件结构示意图(a)及 SiO₂ 薄膜截面的扫描电镜(b)和透射电镜(c)照片

Fig. 1 Schematic diagram of vertical EDL-TFTs (a) and cross-sectional SEM image (b) and TEM image (c) of the as-deposited SiO₂

2 结果与讨论

2.1 PECVD 方法制备的 SiO₂ 薄膜微结构

图 1(b)是硅片衬底上生长的 SiO₂ 薄膜截面的扫描电镜照片,可见 PECVD 方法生长的 SiO₂ 薄膜是由大量柱状排列的颗粒组成,颗粒之间存在很多孔隙。图 1(c)是铜片衬底上生长的 SiO₂ 薄膜的透射电镜照片,可见 SiO₂ 薄膜具有明显的纳米孔结构。经过 24 h 的浸泡,磷酸溶液可以轻易渗透这种高度多孔的薄膜后并粘附于 SiO₂ 颗粒^[12],使 -PO₃H₂ 通过硅羟基连接在 SiO₂ 颗粒表面^[15]。而且,纳米孔道为质子提供了高效的输运通道。在 TFTs 栅极外加正电场的作用下, H⁺ 通过纳米孔道纵向漂移至栅介质/沟道界面处,在沟道中感应大量电子,形成了 EDL,增强了栅极和沟道之间的电容耦合(图 1(a))。

2.2 磷酸浓度对 SiO₂ 薄膜质子导电特性的影响

图 2(a)为不同浓度磷酸处理和未经处理的 SiO₂ 薄膜的 Cole-Cole 图。质子电导率根据 $\sigma = L/(R - R_0)A$

获得^[16]。其中 R 为半圆与 x 正半轴交点,这里的测量结果取五个不同器件的中间值, L 为 SiO₂ 薄膜厚度, A 为测量电极面积, R_0 为测试回路的附加电阻。图 2(b)展示了计算出的四种 SiO₂ 薄膜的质子电导率。可以看出,质子电导率随磷酸浓度的升高而线性上升。60%磷酸处理的 SiO₂ 薄膜具有最高的质子电导率(1.51×10^{-4} S/cm),为未经处理的 1.5 倍(1.04×10^{-4} S/cm)。磷酸处理后质子导电特性增强的原因是由于连接在 SiO₂ 颗粒表面的 -PO₃H₂ 相互作用形成了 Grotthuss 链^[17-18],而 H⁺ 可以在 Grotthuss 链构成的输运网络中自由跳跃,薄膜的质子传递能力得以增强。因此,所用磷酸浓度的升高,增加了这种 Grotthuss 链的形成,从而增强了 SiO₂ 多孔薄膜的质子导电特性。这种质子电导率随酸性溶液浓度变化的特性,将在 pH 传感器领域有很好的应用前景。

2.3 磷酸浓度对 SiO₂ 薄膜 EDL 电容和漏电流的影响

图 3(a)为 SiO₂ 薄膜在频率为 1.0 Hz~10 MHz 区

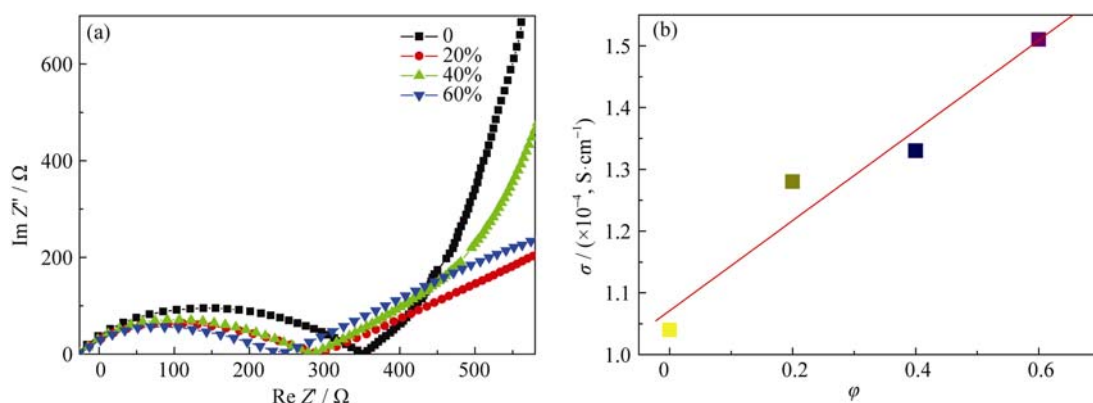


图 2 不同浓度磷酸处理的 SiO₂ 薄膜的 Cole-Cole (a)和质子电导(b)图

Fig. 2 Typical Cole-Cole plots (a) and proton conductivity (b) of SiO₂ proton conductor treated by H₃PO₄ solution with different concentrations

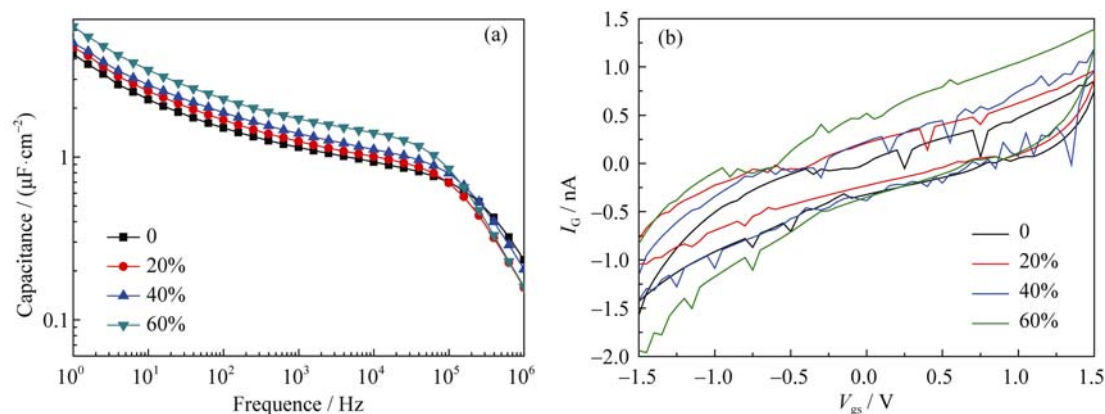


图 3 不同浓度磷酸处理的 SiO₂ 薄膜的电容-频率曲线(a)和漏电流曲线(b)

Fig. 3 Specific capacitance vs frequency characteristics (a) and gate leakage current (b) curves of SiO₂ proton conductor treated by H₃PO₄ solution with different concentrations

间的单位面积电容。四条电容-频率曲线均呈现出典型的 EDL 电容特征: 由于质子-电子的耦合作用, SiO₂ 薄膜在低频区具有较大的 EDL 电容, 并随着频率的上升电容逐渐下降, 最后失去 EDL 效应^[19]。当频率为 1 Hz 时, 经过 60% 磷酸处理的 SiO₂ 薄膜 EDL 电容为 6.33 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$, 比传统电容理论计算结果 ($C = \epsilon_0 \epsilon_r / d = 6.8 \text{ nF}/\text{cm}^2$) 大三个数量级。图中可见 60% 磷酸处理的 SiO₂ 薄膜 EDL 电容为未经处理 (4.29 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$) 的 1.5 倍。随着磷酸浓度升高, 电容在低频区 (<1 kHz) 清晰地呈现出逐渐增大的趋势, 即使在较高的频率 (10 kHz), 60% 磷酸处理的 SiO₂ 薄膜仍有 1.4 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ 的 EDL 电容, 而未经处理的则低于 1 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ 。磷酸处理后 SiO₂ 薄膜 EDL 电容的增大, 最主要原因不仅是由于质子电导率增加, 而且是由于 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ 电离产生更多的 H^+ 在栅电压驱动下漂移至栅介质/沟道界面处形成累积电荷, 界面电荷密度的增加导致了 EDL 致密的 Helmholtz 层的缩小, 从而导致了 EDL 电容的增大。这些结果与引入质子能够使得离子液在电解质/栅极和电解质/半导体的界面的 EDL 电容增加的结果一致^[20]。图 3(b) 为 SiO₂ 薄膜在栅极偏压为 -1.5 V~1.5 V 区间内的漏电流曲线。从图中可以看出, 不同浓度的磷酸处理后漏电流很低, 均在 2 nA 以内, 远小于 TFTs 的工作电流。这保证了磷酸处理导致的漏电流变化对 TFTs 的电学性能影响甚微。

2.4 磷酸处理 SiO₂ 薄膜对 EDL-TFTs 电学性能的影响

图 4(a) 为以 60% 磷酸处理 SiO₂ 为栅介质的 EDL-TFTs 的输出特性曲线 $I_{\text{ds}}-V_{\text{ds}}$ 。曲线随着 V_{gs} 从 -0.4 V 变化到 1 V 的过程逐渐向电流增大的方向移动, 说明器件为典型的 n 型 TFTs。较高的 V_{ds} 下器件显示出了良好的电流饱和特性, 而在较低的 V_{ds} 下器件显示出了良好的线性特性, 说明 TFTs 源漏极和沟道之间具有良好的欧姆接触。 $V_{\text{gs}}=1 \text{ V}$ 和 $V_{\text{ds}}=1.2 \text{ V}$ 下器件具有较高的饱和电流 (~1.4 mA), 器件工作电压为 1.2 V。图 4(b) 展示了器件的转移特性曲线, 测量过程中源漏电压 V_{ds} 控制在 1.2 V。如图所示, 60% 磷酸处理 SiO₂ 薄膜为栅介质的 TFTs 在栅压为 1.2 V 达到源漏电流最大值 0.75 mA, 此时 TFTs 处于完全开启状态。而在栅压为 -0.45 V, 源漏电压为最小值 0.18 nA, 此时 n 型沟道完全耗尽。 ΔV_{gs} 仅为 1.65 V, 开关比高达 4×10^6 , 这归功于 60% 磷酸处理 SiO₂ 薄膜极高的 EDL 电容 (取 6.33 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$)。阈值电压由 $I_{\text{ds}}^{1/2}-V_{\text{gs}}$ 线性区切线与横轴的交点得出, 如图所示为 0.27 V, 说明器件为增

强型 TFTs。饱和区 ($V_{\text{gs}} \geq V_{\text{gs}} - V_{\text{th}}$) 场效应迁移率由公式 $I_{\text{ds}} = \frac{\mu_{\text{fe}} C_i W}{2L} (V_{\text{gs}} - V_{\text{th}})^2$ 拟合, 结果为 20 $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 。

图 4(c) 为不同浓度磷酸处理 SiO₂ 为栅介质 EDL-TFTs 的转移特性曲线。未经磷酸处理, 以及 20% 和 40% 磷酸处理后, 器件的工作电压分别为 1.5 V、1.5 V 和 1.3 V。其中未经磷酸处理的 SiO₂ 薄膜为栅介质的 EDL-TFTs, ΔV_{gs} 为 2.45 V, 开关比为 5×10^5 。随着磷

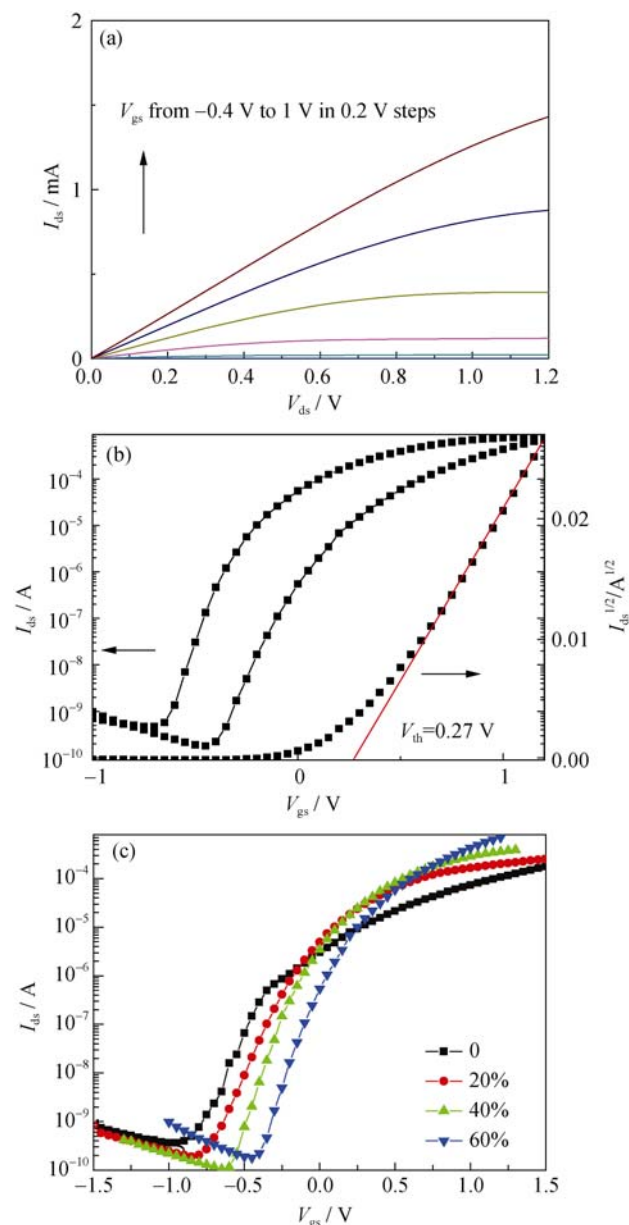


图 4 以 60% 磷酸处理的 SiO₂ 薄膜为栅介质的 EDL-TFTs 的输出特性(a), 转移特性(b)和不同浓度磷酸处理的 SiO₂ 薄膜为栅介质的 EDL-TFTs 的转移特性(c)曲线

Fig. 4 Electrical characteristics of the EDL-TFTs gated by SiO₂ proton conductor treated by 60% H_3PO_4 solution (a) Output characteristics; (b) Transfer characteristics; (c) Transfer characteristics of the EDL-TFTs gated by SiO₂ proton conductor treated by H_3PO_4 solution with different concentrations

酸浓度的升高,器件可以在更小的栅压变化范围内由关态向开态转变,工作电压和电流开关比分别相应地降低和提高,这是由于磷酸处理后 EDL 电容增大导致了栅极和沟道之间耦合增强,使得栅极电压能感应更多的沟道电子,从而降低了工作电压,提高了电流开关比。特别地,据 Guo 等^[21]报道,环境湿度对 EDL 电容和 EDL-TFT 的电学特性影响很大。因此,样品测试环境的相对湿度始终维持在 45%。

3 结论

本研究用不同浓度的磷酸溶液对 PECVD 法制备的多孔 SiO₂ 薄膜进行浸泡处理,对于磷酸处理直接影响多孔 SiO₂ 质子导电特性,从而作用于 EDL 电容及 EDL-TFTs 电学特性等方面进行了系统研究,结果表明:

1) 多孔 SiO₂ 薄膜的质子电导率随磷酸溶液浓度的升高而线性上升,60%磷酸处理的 SiO₂ 薄膜具有最高的质子电导率(1.51×10^{-4} S/cm),为未经处理的 1.5 倍。

2) 多孔 SiO₂ 薄膜的 EDL 电容在低频区(<1 kHz)随磷酸溶液浓度的升高而增大。频率为 1 Hz 时,60%浓度磷酸处理的 SiO₂ 薄膜具有最大的 EDL 电容($6.33 \mu\text{F}/\text{cm}^2$),为未经处理的 1.5 倍。

3) 随着磷酸浓度的升高,EDL-TFTs 的工作电压降低,并且,电流开关比也变大。60%浓度磷酸处理的 SiO₂ 薄膜作为栅介质的 IZO-TFTs 工作电压仅为 1.2 V,场效应迁移率为 $20 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$,电流开关比高达 4×10^6 。

参考文献:

- [1] SHIMOTANI H, ASANUMA H, IWASA Y. Electric double layer transistor of organic semiconductor crystals in a four-probe configuration. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2007, **46**(6A): 3613–3617.
- [2] CHO J H, LEE J, XIA Y, *et al.* Printable ion-gel gate dielectrics for low-voltage polymer thin-film transistors on plastic. *Nat. Mater.*, 2008, **7**(11): 900.
- [3] HERLOGSSON L, CRISPIN X, ROBINSON N D, *et al.* Low-voltage polymer field-effect transistors gated via a proton conductor. *Adv. Mater.*, 2007, **19**(1): 97–101.
- [4] PANZER M J, NEWMAN C R, FRISBIE C D. Low-voltage operation of a pentacene field-effect transistor with a polymer electrolyte gate dielectric. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **86**(10): 103503–1–3.
- [5] PANZER M J, FRISBIE C D. Polymer electrolyte gate dielectric reveals finite windows of high conductivity in organic thin film transistors at high charge carrier densities. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**(19): 6960–6961.
- [6] SAID E, CRISPIN X, HERLOGSSON L. Polymer field-effect transistor gated via a poly(styrenesulfonic acid) thin film. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89**(143507): 143507–1–3.
- [7] CHO J H, LEE J, HE Y, *et al.* High-capacitance ion gel gate dielectrics with faster polarization response times for organic thin film transistors. *Adv. Mater.*, 2008, **20**(4): 686–690.
- [8] CHEN Y B, THORN M, CHRISTENSEN S, *et al.* Enhancement of anhydrous proton transport by supramolecular nanochannels in comb polymers. *Nat. Chem.*, 2010, **2**(6): 503–508.
- [9] LORENZ M, VON WENCKSTERN H, GRUNDMANN M. Tungsten oxide as a gate dielectric for highly transparent and temperature-stable zinc-oxide-based thin-film transistors. *Adv. Mater.*, 2011, **23**(45): 5383–5386.
- [10] ZHANG H L, GUO L Q, WAN Q. Nanogranular Al₂O₃ proton conducting films for low-voltage oxide-based homojunction thin-film transistors. *J. Mater. Chem. C*, 2013, **1**(15): 2781–2786.
- [11] LU A X, SUN J, JIANG J, *et al.* Microporous SiO₂ with huge electric-double-layer capacitance for low-voltage indium tin oxide thin-film transistors. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, **95**(22): 222905–1–3.
- [12] ZENG J, HE B B, LAMB K, *et al.* Phosphoric acid functionalized pre-sintered meso-silica for high temperature proton exchange membrane fuel cells. *Chem. Commun.*, 2013, **49**(41): 4655–4657.
- [13] KIM D R, LEE C H, ZHENG X L. Probing flow velocity with silicon nanowire sensors. *Nano Lett.*, 2009, **9**(5): 1984–1988.
- [14] JIANG J, SUN J, LU A X, *et al.* Self-assembled ultralow-voltage flexible transparent thin-film transistors gated by SiO₂-based solid electrolyte. *IEEE Electron Dev. Lett.*, 2011, **58**(2): 547–552.
- [15] GRUZD A S, TROFIMCHUK E S, NIKONOROVA N I, *et al.* Novel polyolefin/silicon dioxide/H₃PO₄ composite membranes with spatially heterogeneous structure for phosphoric acid fuel cell. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2013, **38**(10): 4132–4143.
- [16] JIN Y, QIAO S Z, DA COSTA J C D, *et al.* Hydrolytically stable phosphorylated hybrid silicas for proton conduction. *Adv. Funct. Mater.*, 2007, **17**(16): 3304–3311.
- [17] AGMON N. The Grothuss mechanism. *Chem. Phys. Lett.*, 1995, **244**(5/6): 456–462.
- [18] VILCIAUSKAS L, TUCKERMAN M E, BESTER G, *et al.* The mechanism of proton conduction in phosphoric acid. *Nat. Chem.*, 2012, **4**(6): 461–466.
- [19] LARSSON O, SAID E, BERGGREN M, *et al.* Insulator polarization mechanisms in polyelectrolyte-gated organic field-effect transistors. *Adv. Funct. Mater.*, 2009, **19**(20): 3334–3341.
- [20] YUAN H T, SHIMOTANI H, TSUKAZAKI A, *et al.* Hydrogenation-induced surface polarity recognition and proton memory behavior at protic-ionic-liquid/oxide electric-double-layer interfaces. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**(19): 6672–6678.
- [21] GUO L Q, YANG Y Y, ZHU L Q, *et al.* Effects of humidity on performance of electric-double-layer oxide-based thin-film transistors gated by nanogranular SiO₂ solid electrolyte. *AIP Advances*, 2013, **3**(7): 072110–1–9.