

文章编号: 1000-324X(2008)05-0886-05

直接感光法制备钛酸锶钡图形化薄膜及其性能研究

张卫华, 袁媛, 石春梅, 赵高扬
(西安理工大学 材料科学与工程学院, 西安 710048)

摘要: 采用改进的化学修饰的溶胶-凝胶工艺, 以聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 为薄膜开裂抑制剂, 以乙酰丙酮为化学修饰剂, 利用乙酰丙酮可以与金属盐形成的配位螯合物的特性, 制备了具有紫外光感光特性的钛酸锶钡 ($\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$) 前驱溶胶及其凝胶薄膜; 结合直接感光法, 首先制备图形化凝胶薄膜, 再通过后续热处理, 在 Pt/ TiO_2 / SiO_2 /Si 衬底上最终得到了具有钙钛矿结构的钛酸锶钡图形化薄膜, 其图形厚度约为 793nm, 相对介电常数约为 600, 介电损耗约为 0.03.

关键词: BST 薄膜; 感光性; 微细图形; 溶胶-凝胶工艺

中图分类号: TN104, TN305 **文献标识码:** A

BST Patterned Films Prepared by Direct Patterning Process and Their Properties

ZHANG Wei-Hua, YUAN Yuan, SHI Chun-Mei, ZHAO Gao-Yang

(The Faculty of Material Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

Abstract: The ultraviolet light photosensitive $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ (BST) sol and gel films were prepared by using chemical modification and modified sol-gel process with polyvinylpyrrolidone (PVP) as crack-suppressing agent, and acetylacetone (AcAcH) as chemical modifier agent which can associate metal-salt to form coordination chelate. The BST patterned gel films were prepared by direct patterning process. Then the BST patterned films with perovskite structure on Pt/ TiO_2 / SiO_2 /Si substrate were obtained after subsequent heat treatment. The thickness of the BST patterned film is about 793nm, the dielectric constant and dielectric loss of the BST patterned film are about 600 and 0.03, respectively.

Key words: BST Thin Film; photosensitivity; fine patterning; sol-gel process

1 引言

钛酸锶钡 ($(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$, BST) 薄膜材料具有介电常数高, 击穿场强大, 介电损耗低, 漏电流小, 较好的介电可调性和热释电性等特性, 广泛应用到铁电随机存储器、热释电红外探测器、介质移相等铁电集成器件中, 成为极具应用前景的无铅环保型铁电薄膜材料^[1-3]. BST 薄膜材料与 Si 半导体器件相结合的铁电器件制备过程中, BST 薄膜的图形化是其关键技术之一^[4]. 目前铁电薄膜图形化通

常采用常规的湿法化学刻蚀和离子束刻蚀方法, 但对于多组元的铁电薄膜, 各组元耐蚀性不同, 这些刻蚀方法难以消除边缘效应、难以获得清晰规整的图形, 因此, 铁电薄膜图形化技术成为铁电薄膜研究领域的热点, 目前围绕铁电薄膜及其图形化发展起来的技术主要有电子束直写 (EBDW)、纳米压印 (NIL) 和直接感光法 (DP) 等方法, 其重要的特征就是将薄膜图形化过程提前到薄膜的凝胶膜阶段完成, 通过随后的热处理工艺实现铁电薄膜晶化和图形化的同步制备^[5].

收稿日期: 2007-10-15, 收到修改稿日期: 2007-12-28

基金项目: 陕西省自然科学基金 (2004E102); 西安应用材料创新基金 (XA-AM-200611); 陕西省电工材料与溶 (浸) 渗技术重点实验室基金

作者简介: 张卫华 (1965-), 男, 副教授. E-mail: zhwhxaut@xaut.edu.cn

其中, 直接感光法 (DP) 工艺采用化学修饰法与溶胶 - 凝胶法相结合, 通过溶胶 - 凝胶阶段的化学修饰剂的配位螯合反应, 直接在胶团粒子中形成特定波长 (紫外) 敏感的光感基团, 对其凝胶薄膜采用掩模曝光, 得到图形化的凝胶薄膜, 经过随后的晶化热处理, 直接得到图形化的铁电薄膜^[6,7]. 该方法能够实现铁电薄膜制备和图形制备同步完成, 成本较低、与 Si 器件兼容性好、图形清晰规整、易于工业生产, 受到很大的关注. 但是常规的溶胶 - 凝胶工艺需要多次重复“提拉制膜 - 热处理”过程以得到与器件所需膜厚相一致的薄膜, 这就形成了目前直接感光法在图形化铁电薄膜应用中的障碍. 因此, 采用直接感光法溶胶 - 凝胶工艺单次制备膜厚与器件需求相一致的铁电、介电性能良好的铁电图形化薄膜, 是直接感光法的技术关键和“瓶颈”.

针对这一问题, 本工作在化学修饰的溶胶 - 凝胶工艺的基础上, 进一步引入 PVP 改性剂, 针对 BST 器件应用的薄膜厚度需求 (0.2~2.0 μm), 采用直接感光法, 研究了单次制备铁电介电性能良好的 BST 图形薄膜的可行性, 同时对比分析所制备的图形的形貌、结构和电学性能.

2 实验方法

感光性溶胶 - 凝胶工艺合成 BST 前驱溶胶主要以乙酸钡 ($\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、乙酸锶 ($\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) 或氯化锶 (SrCl_2)、钛酸丁酯 ($\text{Ti}(\text{OBu})_4$) 为出发原料, 以甲醇 (MeOH)、冰乙酸 (HAc) 为溶剂, 以乙酰丙酮 (AcAcH) 为化学修饰剂, 首先把单一出发原料分别溶于溶剂形成溶液, 再按不同化学计量比混合上述溶液, 形成 BST 溶胶. 这样, 受到出发原料在溶剂中饱和浓度的制约, 通常为 0.1~0.3 mol/L, 不利于合成高浓度的 BST 前驱溶胶, 所制备的 BST 薄膜的单次厚度 (热处理后) 约为 50~100 nm^[7]. 为了进一步提高薄膜厚度, 直接的方法是提高溶胶浓度, 而常规采用的加热挥发、减压浓缩等溶胶浓缩工艺在本实验条件下, 易于导致溶胶丧失感光性、甚至沉淀. 为此, 改进了常规的溶胶合成路线, 如图 1 所示, 首先将乙酸钡溶于乙酸 (摩尔比 $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \text{HAc} = 1:20$), 再将乙酸锶直接加入到乙酸钡的乙酸溶液中, 和乙酸钡一起共享同一份乙酸溶剂; 同时将钛酸丁酯溶于甲醇 - 乙酰丙酮混合溶液 (摩尔比 $\text{Ti}(\text{OBu})_4 : \text{AcAcH} : \text{MeOH} = 1:2:20$), 最后按化学计量比 Ba^{2+} :

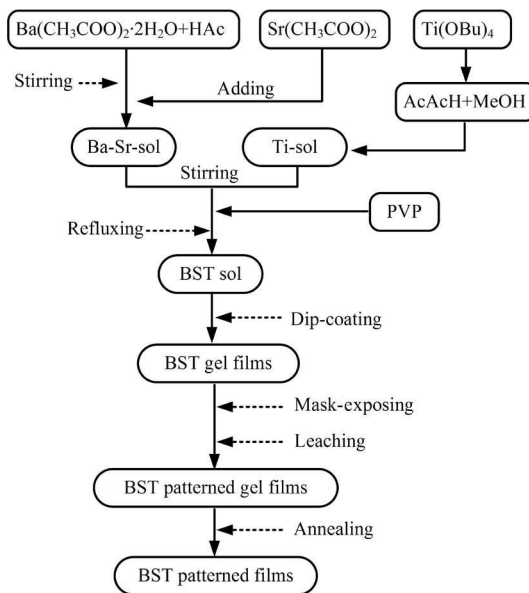


图 1 BST 感光性前驱溶胶合成及其薄膜图形化工艺路线图

Fig. 1 Flow chart of preparation of photosensitive BST sol and the film patterning

$\text{Sr}^{2+}:\text{Ti}^{4+}=0.8:0.2:1.0$ 混合上述溶液, 回流搅拌, 使溶液中的出发原料适度的进行水解聚合反应, 得到橙黄色透明溶胶. 为了抑制 BST 薄膜热处理过程中的开裂倾向和薄膜粉化剥落等问题, 在上述溶胶合成过程中引入了 PVP 作为开裂抑制添加剂^[8,9]. 考虑到 PVP 的引入应兼顾到凝胶薄膜的感光性和可溶洗性要求, 实验确定的合适的 PVP 加入量约为 PVP: 溶胶 (质量比)=1:15~1:20. 所合成的溶胶的摩尔浓度可达到 0.7~0.8 mol/L, 在密封和室温大气环境下可以放置 2 周以上, 感光性能稳定.

采用浸渍提拉法, 通过一次提拉, 在 Pt/TiO₂/SiO₂/Si 衬底上制备 BST 凝胶薄膜. 利用 BST 凝胶薄膜的紫外感光特性, 采用紫外光 (USHIO, SP7-250DB) 通过圆点图形阵列掩模 (圆孔直径为 0.7 mm, 阵列间距为 1 mm) 照射凝胶薄膜, 使其感光, 然后在乙醇 - 甲醇混合溶洗液中溶洗 30~60 s, 未受紫外光照射的区域, 薄膜迅速溶解, 基板上完整保留下紫外光照射的感光区域, 得到图形化的凝胶薄膜; 进一步在马弗炉中对得到的 BST 图形化凝胶薄膜进行 400°C 预处理 30 min 和 700°C 热处理 30 min 后, 得到钙钛矿结构的 BST 图形化薄膜; 然后采用同周期的圆点图形阵列 (圆孔直径为 0.5 mm, 阵列间距为 1 mm), 用真空溅射仪 (JEOL, JFC-1600) 溅射 Pt 顶电极, 得到测试晶体结构和电学性能样品.

3 实验结果分析

化学修饰剂乙酰丙酮在溶液体系中主要以烯醇式结构为主,其紫外-可见光(UV-Vis)吸收光谱特征吸收峰约为 273nm,对应于其烯醇式结构中的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁, K 吸收带^[5]. 在本实验条件下,乙酰丙酮主要与钛酸丁酯发生配位螯合反应,相应的螯合物结构特征吸收峰约为 325nm^[5]. 通过溶胶中适度的水解-聚合反应,形成含有上述螯合物的、以 -O-Ba-O-Sr-O-Ti-O 为结构特征的胶团粒子^[7],其凝胶薄膜的特征紫外吸收峰仍位于 325nm 附近,如图 2 所示.

所制备的感光性 BST 凝胶薄膜在室温、可见光、大气环境中放置,其 325nm 处的紫外特征吸收峰没有明显变化,当采用含相应波长的紫外光源照射凝胶薄膜时, 325nm 处的特征吸收峰会随照射时间的延长逐渐降低,如图 2 所示,当照射时间为 20min 以上时, 325nm 处的特征吸收峰基本消失,峰形基本不再变化. 说明紫外光照射下,薄膜中化学修饰剂 AcAcH 与金属盐所形成的螯合物结构发生分解,从而使凝胶薄膜表现出紫外光感光特性. 同时,紫外光照射后的凝胶薄膜在乙醇-甲醇混合溶剂中溶解度明显降低,利用这种溶解度变化,在该混合溶液中溶洗即可得到 BST 凝胶的图形化薄膜,热处理后 BST 图形化薄膜的光学显微照片(OLYMPUS, BX51)如图 3 所示,

BST 图形化薄膜的表面轮廓曲线(Kosaka, SE-3500)测量结果如图 4(a)所示,薄膜的厚度约为 800nm. 相应的图形单元的断面 SEM(JEOL, JSM-6700)照片如图 4(b)所示,膜层厚度约为 793nm,

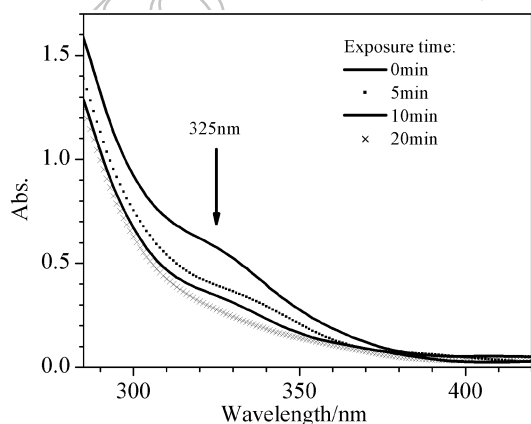


图 2 不同曝光时间下的 BST 凝胶薄膜的紫外吸收光谱图

Fig. 2 UV-Vis absorption spectra of BST gel film with different exposure times

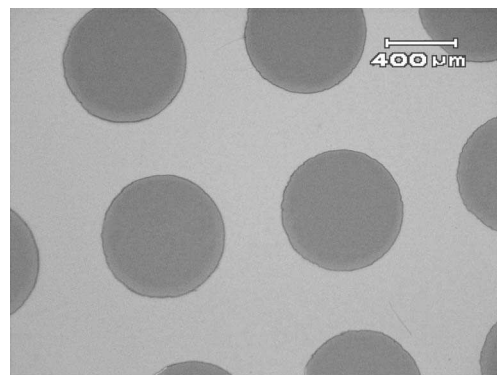


图 3 BST 图形化薄膜光学照片

Fig. 3 Optical photo of the BST patterned film

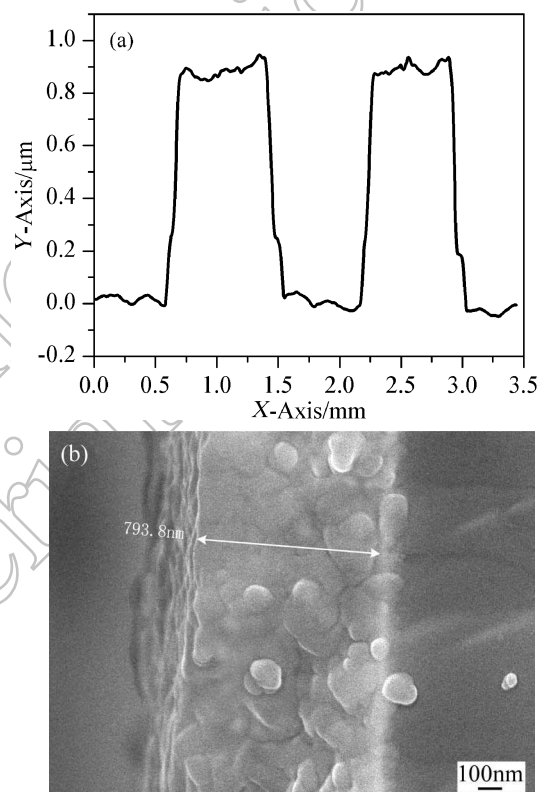


图 4 图形化薄膜的表面轮廓测试曲线 (a) 及其断面 SEM 照片 (b)

Fig. 4 Profile curves (a) and cross section SEM image (b) of the BST patterned film

与轮廓曲线测试结果基本一致,同时可以看出,所制备的图形化薄膜较为致密,晶粒尺寸约为 50~100nm.

Pt/TiO₂/SiO₂/Si 衬底上的 BST 图形化薄膜的 XRD 图谱(SHIMADZU, XRD-7000S)如图 5 所示,除了强的 Pt 衬底峰值外,在 $2\theta=21.9^\circ$, 31.6° 及 56.2° 出现了明显的 BST 的特征峰,分别对应于 Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃ 的 (100)、(101)、(211) 晶面(参照 PDF: 44-0093),表明图形化薄膜具有典型的钙钛矿结构.

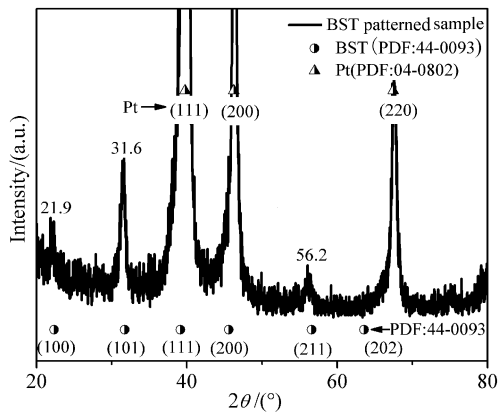


图 5 BST 图形化薄膜的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD pattern of BST patterned film

对图形单元的铁电特性 (aixACCT, TF-Analyzer2000) 和介电特性 (同惠电子, TH2816-LCR 数字电桥) 的测试结果如图 6 所示. 在测试频率为 20kHz 时, 其相对介电常数约为 600, 介电损耗约为 0.03. 其剩余极化强度 P_r 约为 $0.15 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 矫顽场强 E_c 约为 $31.5 \text{ kV}/\text{cm}$.

与 BST 块体材料相比, BST 薄膜材料与衬底和电极之间存在的低介电常数的界面扩散层的影响更为显著, 因为这种界面层的存在, 在测试电路中与 BST 薄膜一起构成串联电容结构, 测试得到的表观介电系数 ε_m 与薄膜、界面层的实际介电系数 (ε_f , ε_i) 及其厚度 (d_f , d_i) 可近似用式 (1) 表示:

$$\frac{d_i + d_f}{\varepsilon_m} = \frac{d_i}{\varepsilon_i} + \frac{d_f}{\varepsilon_f} \quad (1)$$

由式 (1) 可知, 当界面层厚度一定时, 薄膜厚度 d_f 越大, 界面层的影响越小, 测试得到的表观介电系数越接近薄膜实际介电系数, 这也是导致 BST 块体材料文献报道的相对介电常数 (2000~10000) 高于相应薄膜材料的主要原因之一 [1,2,10]. 同样原因, 低介电常数的界面层和 BST 薄膜构成的串联型电容结构, 也会导致测试的表观介电损耗的增大 [1]. 相似组分下的 BST 薄膜的文献报道的数据, 其相对介电常数大致介于 300~800 之间, 介电损耗大致介于 0.01~0.08 之间 [2,9], 与本研究的数据基本一致, 也说明采用本工艺制备的单层 BST 图形化薄膜具有和常规溶胶凝胶工艺多次 (层) 制备的 BST 薄膜一致的介电特性.

另外, 影响 BST 薄膜的铁电性能的因素除了 BST 薄膜材料的组分之外, 薄膜的晶粒尺寸、薄膜生长的取向性和晶体结构的完整性等对 BST 薄膜的铁电性能有显著影响. 文献 [10] 研究了 $\text{Ba}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{TiO}_3$ 块体的晶粒细化对其铁电性能的

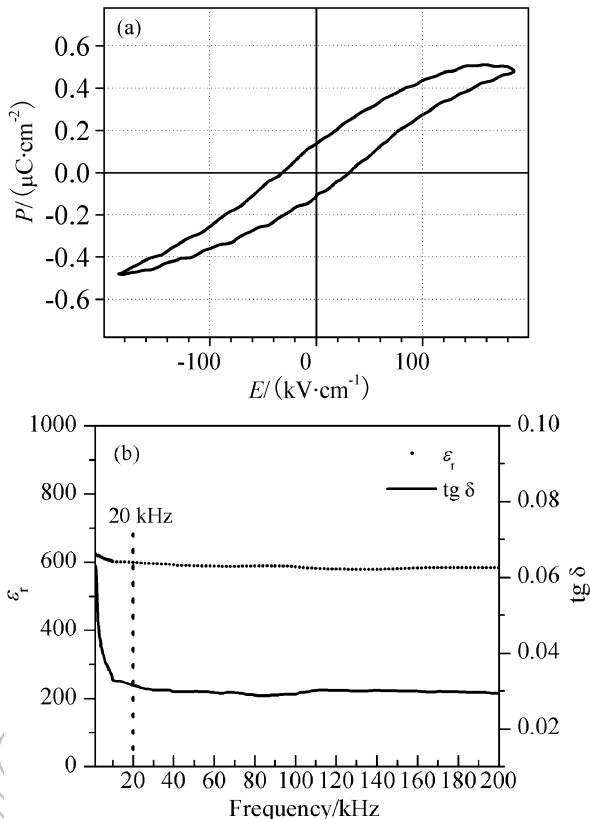


图 6 BST 图形化薄膜的电滞回线 (a) 和介电曲线 (b)

Fig. 6 P-E hysteresis loop (a) and frequency-dielectric curve (b) of BST patterned films

影响, 表明晶粒细化会导致 BST 块体剩余极化强度和矫顽场强减小. 文献 [8] 对比研究了溶胶 - 凝胶工艺 PZT 单层薄膜和常规多次 (层) 制备的薄膜的铁电性能, 也得到了相同的结论. 本文研究的 BST 薄膜晶粒细小 (约 50~100nm), 没有出现垂直于衬底的取向性的柱状晶组织 (图 4(b)) [8], 其微观形貌和组织类似于 BST 块体材料, 这也导致其铁电性能低于相近条件下的多次 (层) 制备的 BST 膜文献报道的数据: 矫顽场强约为 40~60kV/cm、剩余极化强度约为 $1.4 \sim 3.4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ [7,11]. 因此, 通过控制热处理方式、气氛、包括采用高晶格匹配度的衬底层, 提高薄膜的晶粒尺寸、结晶取向性, 以达到和多次 (层) 制备的 BST 膜相当的铁电性能等方面的工作尚有待进行.

4 结论

通过改进化学修饰的溶胶 - 凝胶工艺, 在引入 PVP 开裂抑制剂的基础上, 研究了单次提拉直接制备介电性能良好的 BST 图形化薄膜的可行性, 主要结论如下:

1) 以乙酸钡、乙酸锶、钛酸丁酯为原料, 乙酰

丙酮为化学修饰剂, PVP 为薄膜开裂抑制剂, 利用乙酰丙酮与金属盐形成的配位螯合物结构, 可以合成具有紫外光感应特性的 $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ 前驱溶胶及其凝胶薄膜, 采用直接感光法, 可以获得 BST 图形化薄膜.

2) 在本实验条件下, 单次制备的钙钛矿结构的 BST 图形化薄膜, 膜厚约为 793nm, 其相对介电常数约为 600, 介电损耗约为 0.03, 并具有明显的铁电特性. 结果表明: 单次提拉直接制备介电性能良好的 BST 图形化薄膜是可行的.

参考文献

- [1] 朱小红, 朱建国, 郑东宁, 等 (ZHAU Xiao-Hong, *et al*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2003, **18** (5): 989-997.
- [2] 陈宏伟, 杨传仁, 符春林, 等. 功能材料, 2004, **35** (5): 615-617.
- [3] Ramesh R, Aggarwal S, Auciello O. *Materials Science and Engineering*, 2001, **32** (6): 191-236.
- [4] 包定华, 张良莹, 姚 熹. 硅酸盐通报, 1998, **3** (3): 59-63.
- [5] Tohge N, Takama Y. *Journal of Materials Science: Materials in Electronic*, 1999, **10** (4): 273-277.
- [6] Alexe M, Harnagea C, Hesse D. *Journal of Electroceramics*, 2004, **12** (1): 69-88.
- [7] 张卫华, 赵高扬, 李 莺, 等. 半导体学报, 2006, **27** (9): 1590-1594.
- [8] Xinghua P, Weigen L, Aili D, *et al*. *Materials Research Bulletin*, 2001, **36** (7): 1471-1478.
- [9] Zheyao W, Jianshe L, Tianling R, *et al*. *Sensors and Actuators*, 2005, **117** (2): 293-300.
- [10] 杨 文, 常爱民, 庄建文, 等 (YANG Wen, *et al*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2004, **12** (1): 69-88.
- [11] 叶 杨, 丁爱丽, 唐新桂, 等 (YE Yang, *et al*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2002, **17** (1): 125-130.