

直接感光法制备锆钛酸铅镧薄膜图形及其性能*

张卫华[†] 石春梅 袁 媛 赵高扬 盛淑月

(西安理工大学材料科学与工程学院, 西安 710048)

摘要: 采用化学修饰溶胶凝胶工艺,以 PVP 为薄膜开裂抑制剂,以苯酰丙酮为化学修饰剂,利用其与金属盐形成的配位螯合物结构,合成了具有紫外光感应特性的锆钛酸铅镧($\text{Pb}_{0.91}\text{La}_{0.09}(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})\text{O}_3$, PLZT)前驱溶胶;对单次提拉得到的凝胶薄膜进行直接感光法图形制备;通过后续热处理,在 Pt/TiO₂/SiO₂/Si 衬底上得到了具有钙钛矿结构的 PLZT 薄膜图形,其最终热处理后的膜厚约为 260nm,剩余极化强度约为 6.7 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$,矫顽场强约为 77kV/cm,相对介电常数约为 356,介电损耗约为 0.02,漏电流密度小于 10⁻² $\mu\text{A}/\text{cm}^2$,极化疲劳特性可达 10⁷ 以上。

关键词: 锆钛酸铅镧薄膜; 溶胶凝胶; 微细图形; 感光性

PACC: 7780; 4270; 8270G

中图分类号: TN104.2

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2008)06-1189-05

1 引言

锆钛酸铅镧(PLZT)薄膜具备优良的铁电、介电性能以及压电效应、光电效应等物理性能,在与 Si 器件集成开发新的功能型器件方面具有巨大的应用前景,是目前铁电集成器件研究的热点之一。铁电薄膜与 Si 器件集成,不仅要求铁电薄膜与 Si 器件的制备工艺过程有较好的工艺兼容性,而且需要铁电薄膜具有一定的厚度(以 DRAM, FeRAM 应用为例,膜厚大致在 0.25 μm 左右)和特定的图形^[1~3]。因此,铁电薄膜单层厚度的提高及其微细图形制备技术,是目前溶胶凝胶法制备 PLZT 铁电薄膜的研究热点之一。

对于多组元的 PLZT 薄膜,各组元耐蚀性不同,常规的刻蚀方法难以消除边缘效应,从而很难获得清晰规整的图形。而围绕铁电薄膜图形制备发展起来的技术如电子束直写(electron beam direct write, EBDW)、纳米压印(nanoimprint lithograph, NIL)和直接感光(direct patterning, DP)等,共同的特征之一是将薄膜图形的制备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的同步制备。其中,直接感光(DP)工艺采用化学修饰法与溶胶凝胶法相结合,利用凝胶薄膜的紫外感光特性,采用掩模曝光,得到薄膜图形,结合随后的晶化热处理,直接得到铁电薄膜图形。直接感光法不仅能够实现铁电薄膜制备与其图形制备同步完成,而且具备成本低、与 Si 器件兼容性好、图形清晰规整、易于工业生产等优点,受到越来越多的关注。与需要多次重复“提拉制膜-热处理”过程以得到所需膜厚的溶胶凝胶工艺相比较,如何采用直接感光法-溶胶凝胶工艺,一次制备与器件应用需求相一致铁电、

介电性能良好的 PLZT 铁电图形薄膜,是其技术关键^[4~6]。本研究针对这一问题,引入 PVP 作为薄膜开裂抑制剂,采用改进的化学修饰溶胶凝胶工艺,针对 FeRAM, DRAM 器件应用的薄膜厚度需求($\sim 0.25\mu\text{m}$),采用直接感光法,选择组分为 $\text{Pb}_{0.91}\text{La}_{0.09}(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})\text{O}_3$ 的 PLZT 薄膜材料,研究了单次制备铁电、介电性能良好的 PLZT 图形薄膜的可行性,同时对比分析了所制备的图形薄膜形貌、结构和电学性能。

2 实验

为了提高薄膜单次制备的厚度,对于溶胶凝胶工艺,提高溶胶浓度,减少溶胶中有机物含量是必需的,常规的溶胶凝胶工艺,通常先把单一出发原料分别溶于溶剂形成出发溶液,再按不同化学计量比混合上述出发溶液,形成 PLZT 前驱溶胶。这样,受到出发原料在溶剂中饱和浓度(极限溶解度)的制约,不利于合成高浓度的 PLZT 前驱溶胶,而常用的高温蒸馏、减压浓缩等溶胶浓缩方法在本实验条件下,易于导致溶胶丧失感光性、不稳定,甚至沉淀。

本研究利用最终溶胶中出发原料之间的水解、聚合、交联反应以及共享溶剂,采用改进了的溶胶合成路线:以乙酸铅($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、硝酸镧($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)、乙酰丙酮锆($\text{Zr}(\text{CH}_3\text{COCH}=\text{C}(\text{O})-\text{CH}_3)_4$, $\text{Zr}(\text{AcAc})_4$)、钛酸丁酯($\text{Ti}(\text{OBU})_4$)为出发原料,以乙二醇甲醚($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, MOE)、冰乙酸(CH_3COOH , HAc)为溶剂,以苯酰丙酮($\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{COCH}_3$, BzAcH)为化学修饰剂,以聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为薄膜开裂抑制剂。首先,将乙二醇甲醚、冰乙酸和化学修饰剂苯酰丙酮按摩尔比 20:8:1

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

[†] 通信作者. Email: zhwhxaut@xaut.edu.cn

2007-10-12 收到,2007-11-26 定稿

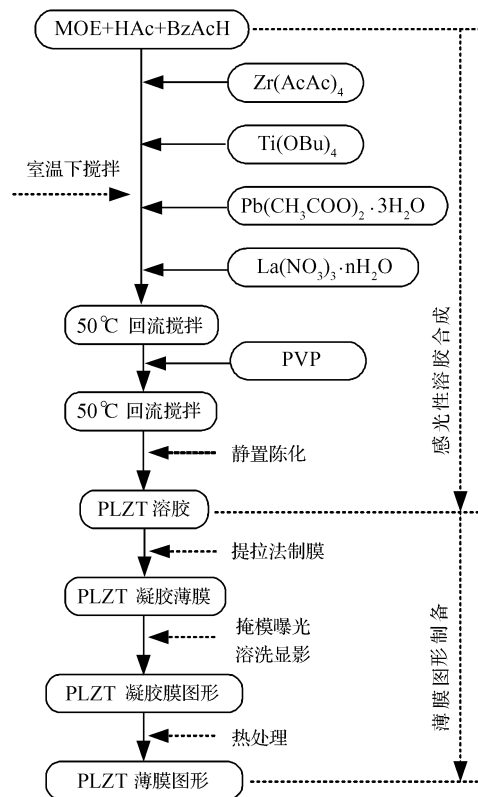


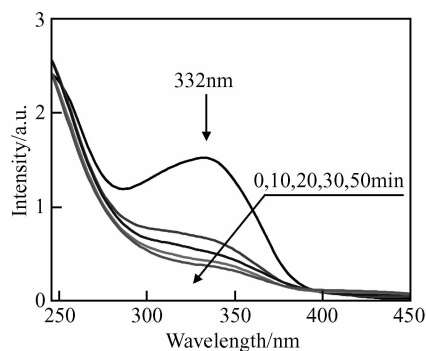
图 1 PLZT 感光性溶胶合成及制备其图形薄膜的工艺路线图

Fig.1 Flow chart for the preparation of PLZT sol and the films patterning

混合形成初始溶液, 然后加入乙酰丙酮铅, 室温下搅拌形成透明溶液. 同样的步骤, 进一步依次加入钛酸丁酯、乙酸铅、硝酸镧, 按 $\text{Pb}_{0.91}\text{La}_{0.09}(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})\text{O}_3$ 组分控制出发原料的加入化学计量比, 最后恒温 50°C , 回流搅拌 8h, 静置陈化 12h 后, 得到淡黄色、澄清透明的 PLZT 溶胶, 溶胶的摩尔浓度控制在 $0.6\sim 0.7\text{M}$. 其溶胶的合成过程如图 1 所示. 为了抑制缺铅焦绿石相的形成, 溶胶中铅过量 10%.

伴随着单次制备薄膜厚度的增加, 薄膜粉化问题和热处理过程中的开裂等问题也需要进行控制. 聚乙烯吡咯烷酮(PVP)分子链中含有 $-\text{C}=\text{O}$ 基和 $-\text{OH}$ 基, 能与 PLZT 溶胶中的胶团粒子上的 $-\text{OH}$ 基形成氢键键合, 从而增加膜的弹、韧性, 减小 PLZT 薄膜在干燥、预处理过程中溶剂挥发, 有机物热解时产生的收缩应力和抑制裂纹, 因此, PVP 作为开裂控制剂近年来被广泛应用于 PZT, PLZT, BST 系铁电厚膜制备研究中^[3,7]. 研究发现 PVP 加入量过多, 致使凝胶薄膜的感光性和可溶洗性变差, 在本研究条件下, 实验确定的最佳 PVP 加入量约为 PVP: 溶胶(质量比) = 1: 15~1: 20, 此条件下可以得到最终热处理后表面致密、无裂纹的薄膜.

采用浸渍提拉法, 在石英基板、Pt/TiO₂/SiO₂/Si 基板上分别制备 PLZT 凝胶薄膜. 其中石英基板制备的 PLZT 凝胶薄膜用于进行紫外-可见吸收光谱测试分析, Pt/TiO₂/SiO₂/Si 基板上制备的 PLZT 薄膜用于薄膜图形制备和晶体结构、电学性能测试分析.

图 2 PLZT 凝胶膜在紫外光辐照下的 UV 光谱随曝光时间的变化曲线
Fig.2 UV-spectra of PLZT gel film dependence on UV-light exposure time

3 结果与讨论

3.1 PLZT 凝胶膜图形的制备

化学修饰剂苯酰丙酮(BzAcH)在溶胶体系中主要以烯醇式结构为主, 其紫外-可见光(UV-Vis.)吸收光谱的特征吸收峰约为 309nm , 对应于其烯醇式结构中的 $\pi\rightarrow\pi^*$ 电子跃迁, K 吸收带. 在本实验条件下, 苯酰丙酮主要与钛酸丁酯和乙酰丙酮铅发生配位螯合反应^[8], 再通过溶胶合成过程中的水解、聚合反应过程, 形成含有上述螯合物为特征基团的胶团粒子, 其溶胶、凝胶薄膜的特征紫外吸收峰为上述两种螯合物的特征峰值叠加的结果, 约位于 332nm 附近, 见图 2(0min 曲线). 所制备的感光性 PLZT 凝胶薄膜在室温、可见光、大气环境中放置, 其 332nm 处的紫外特征吸收峰没有明显变化, 当采用相应波长的紫外光源照射凝胶薄膜时, 332nm 处的特征吸收峰会随照射时间的延长逐渐减弱, 如图 2 所示. 当照射时间为 30min 以上时, 332nm 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 BzAcH 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感光特性. 同时发现, 紫外光照射后的凝胶薄膜在乙醇-甲醇混合溶剂中的溶解度明显降低, 利用这种溶解度变化, 在该混合溶液中溶洗 30~60s, 即可得到具有掩模负像的 PLZT 凝胶薄膜图形.

3.2 PLZT 薄膜图形的形貌、结构表征

利用 PLZT 凝胶薄膜的光敏感特性, 在 Pt/TiO₂/SiO₂/Si 基板上制备 PLZT 凝胶薄膜, 为了进行原位 PLZT 薄膜图形的结构性能测试, 便于后续溅射顶电极时电极和 PLZT 薄膜图形的重合对准, 采用圆点图形阵列掩模(圆孔点直径为 0.7mm , 阵列间距为 1.5mm)做为图形掩模, 通过紫外光(高压汞灯光源)照射凝胶薄膜, 使其感光, 然后在乙醇-甲醇溶液中溶洗 30~60s, 未受紫外光照射的区域, 薄膜迅速溶解, 基板上完整保留紫外光照射的感光区域, 得到具有掩模负像的凝胶薄膜图形. 进一步对得到的 PLZT 凝胶薄膜图形在 200°C 下

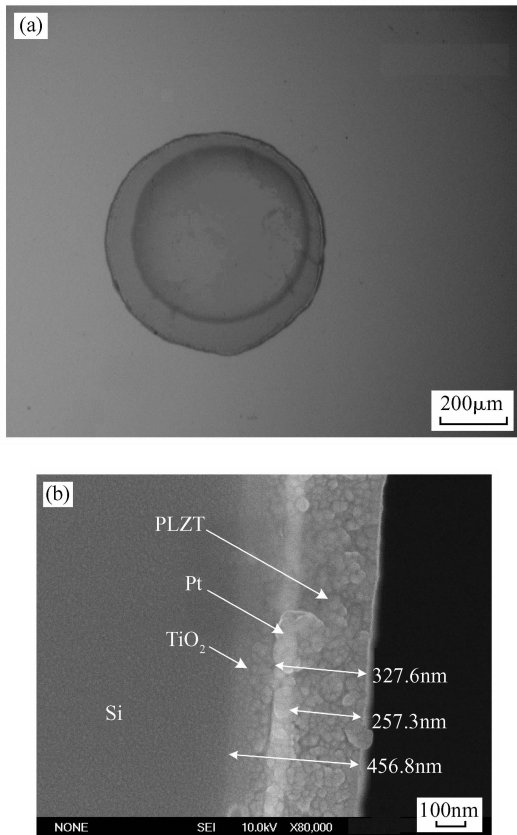


图 3 Pt/TiO₂/SiO₂/Si 基板上 PLZT 薄膜图形的光学显微照片(a)和 SEM 扫描照片(b)

Fig.3 Optics-microgram (a) and SEM (b) patterns of PLZT films on Pt/TiO₂/SiO₂/Si substrates

烘干 20min 后,在 400℃ 预处理 20min,然后在 650℃ 终处理 40min,得到钙钛矿结构的 PLZT 薄膜图形.溅射时掩模采用同周期的圆点图形阵列(圆孔点直径为 0.5mm,阵列间距为 1.5mm),利用真空溅射仪(日本电子, JFC-1600 型)溅射 Pt 顶电极,用于晶体结构和电学性能测试.

热处理后,溅射了 Pt 顶电极的 PLZT 薄膜图形的光学显微照片(OLYMPUS, BX51 型)如图 3(a)所示,中心深色圆斑为 Pt 顶电极,周围暗色圆斑为电极下方的 PLZT 薄膜图形,浅色的区域为 Pt/TiO₂/SiO₂/Si 基板.其断面 SEM(日本电子株式会社, JSM-6700 型)照片如图 3(b)所示,从左到右依次为 Si 基板、TiO₂ 隔离层、Pt 底电极、PLZT 单层膜图形和 Pt 顶电极.由图可知 PLZT 图形膜致密,晶粒尺寸约为 20~40nm,其单次制备厚度约为 260nm.

相应的 PLZT 薄膜及其薄膜图形的 X 射线衍射图谱如图 4(a)和(b)所示.由图 4(a)可知, $2\theta = 21.73^\circ$, 30.92° , 38.06° , 44.28° , 54.92° 均出现了明显的 PLZT 特征峰,分别对应了 PLZT9/65/35 钙钛矿结构的 (110), (111), (200), (210), (211) 晶面(PDF: 46-0336).由于溶胶合成过程中有 10% 的铅过量,在 XRD 谱中存在 PbO(PDF:65-1471)的衍射峰部分.图 4(b)为所制备的薄膜图形的 XRD 谱,由于在样品的测试面积内,PLZT 薄膜图形和 Pt 衬底的面积比约为 1:3,而且

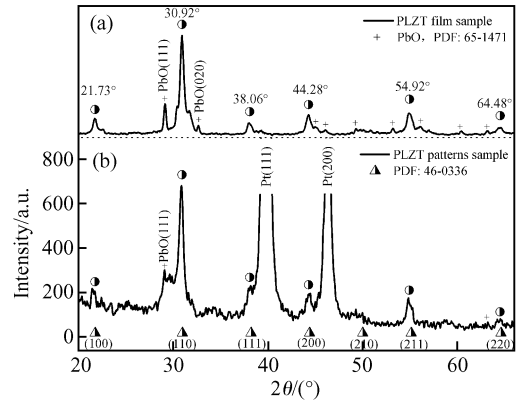


图 4 Pt/TiO₂/SiO₂/Si 基板上 PLZT 薄膜图形的 XRD 衍射谱

Fig.4 XRD patterns of PLZT thin films on Pt/TiO₂/SiO₂/Si substrates

薄膜图形上又制备有 Pt 顶电极,因此,与图 4(a)相比,图 4(b)出现了强的 Pt 峰,导致 PLZT 薄膜图形的衍射峰相对强度变低和背底噪音增加,但是对比图 4(a)和(b),仍然能够清楚地看出 $2\theta = 21.73^\circ$, 30.92° , 44.28° , 54.92° 附近的衍射峰和 PbO(111) 衍射峰,也说明薄膜图形样品和薄膜样品一样具有典型的钙钛矿结构.

3.3 PLZT 薄膜图形的电学性能测试

分别在 TF-2000 型铁电分析仪和 TH2816 型 LRC 数字电桥上测试薄膜图形的铁电特性和介电特性, Pt/TiO₂/SiO₂/Si 基板制备 PLZT 薄膜图形直接测得的电滞回线及其极化疲劳如图 5(a)和(b)所示.剩余极化强度 P_r 约为 $6.7\mu\text{C}/\text{cm}^2$,矫顽场强 E_c 约为 $77\text{kV}/\text{cm}$,在 10^7 极化循环后,未见明显变化;当测试频率为 10kHz 时,其相对介电常数约为 356,介电损耗约为 0.02,如图 5(c)所示.同时,在外加电场小于 9V 时,在上述 Pt/TiO₂/SiO₂/Si 不同基板上制备的 PLZT 薄膜图形的漏电流密度不超过 $10^{-2}\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

制备方法不同、衬底不同、工艺不同,PLZT(Pb_{0.91}-La_{0.09}(Zr_{0.65}Ti_{0.35})O₃)膜的铁电特性和介电特性数据也不尽相同,来自文献[6,9,10]报道相近组分的 PLZT 薄膜的剩余极化强度的大致范围为 $3.3\sim 14\mu\text{C}/\text{cm}^2$,矫顽场强的大致范围约为 $40\sim 80\text{kV}/\text{cm}$,在 10kHz 时相对介电常数和介电损耗的大致范围约为 264~440 和 0.04~0.1.本实验的相应数据与文献中报道基本相符,这进一步表明:直接感光法单次制备 PLZT 薄膜图形的方法并不明显影响 PLZT 薄膜图形的晶体结构和电学性能.

4 结论

本文在引入 PVP 改性剂的基础上,通过改进的化学修饰的溶胶凝胶工艺,研究了采用直接感光法,一次制备铁电、介电性能良好的 PLZT 图形薄膜的可行性,结论如下:

(1)以乙酸铅、硝酸镧、乙酰丙酮铅、钛酸丁酯为原

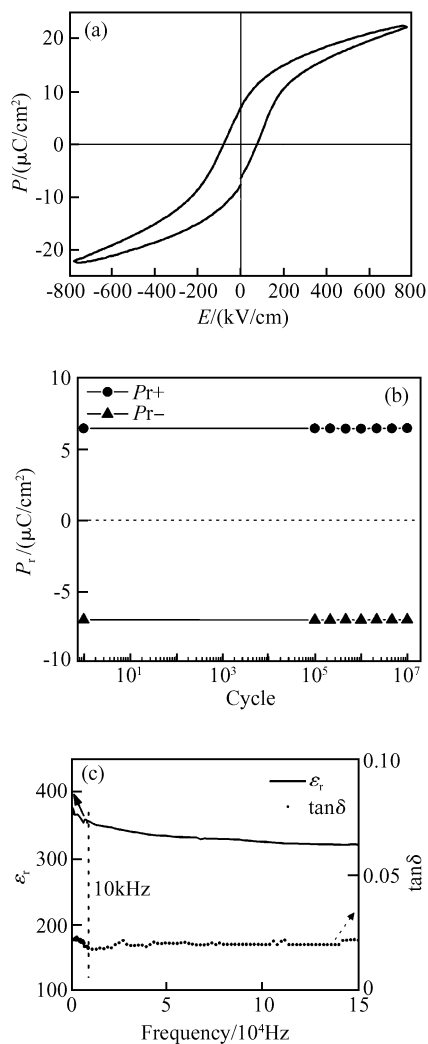


图5 在 Pt/TiO₂/SiO₂/Si 衬底上制备的 PLZT 薄膜图形的电滞回线 (a)、疲劳曲线 (b) 和介电曲线 (c)

Fig. 5 Hysteresis loops (a), fatigue behavior (b), and dielectric property (c) of the PLZT films on Pt/TiO₂/SiO₂/Si substrates

料, 苯酰丙酮为化学修饰剂, PVP 为薄膜开裂抑制剂, 利用苯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光特性的 $\text{Pb}_{0.91}\text{La}_{0.09}(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})\text{O}_3$

前驱溶胶及其凝胶薄膜. 采用直接感光法, 可以获得与掩模负像一致的 PLZT 薄膜图形.

(2) 在本实验条件下, 制备的钙钛矿结构的 PLZT 薄膜图形, 膜厚可以达到 260nm 左右, 其剩余极化强度 P_r 约为 $6.7\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 矫顽场强 E_c 约为 $77\text{kV}/\text{cm}$, 相对介电常数约为 356, 介电损耗约为 0.02, 漏电流密度小于 $10^{-2}\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 极化疲劳特性可达 10^7 以上, 表明本文作者所提出的直接感光法单次制备 PLZT 薄膜图形的方法是可行的.

参考文献

- [1] Haertling G H. Ferroelectric ceramics: history and technology. *J Am Ceram Soc*, 1999, 82(4): 797
- [2] Hwang J S, Kim W S, Park H H, et al. Preparation of $0.5\mu\text{m}$ thick self-patternable PZT films by sol-gel procedure for applying to the micro-detection system. *Microelectron Eng*, 2003, 70(1): 73
- [3] Kozuka H, Kajimura M, Hirano T, et al. Crack-free, thick ceramic coating films via non-repetitive dip-coating using polyvinylpyrrolidone as stress-relaxing agent. *J Sol-Gel Sci Tech*, 2000, 19(1~3): 205
- [4] Alexe M, Harnagea C, Hesse D. Non-conventional micro- and nanopatterning techniques for electroceramics. *J Electroceramics*, 2004, 36(1/2): 69
- [5] Kololoma T, Hiltunen J, Tuomikoski M, et al. Directly UV-photopatternable PLZT thin films prepared with the sol-gel technique. *Integrated Optics*, 2004, 5355: 33
- [6] Tohge N, Takama Y. Direct fine-patterning of PZT thin films using photosensitive gel films derived from chemically modified metal-alkoxides. *J Mater Sci*, 1999, 10(4): 273
- [7] Du Z H, Ma J. The effect of PVP on the critical thickness and properties of PLZT ceramic films. *J Electroceramics*, 2006, 16(4): 565
- [8] Zhao G Y, Zhang W H, Du Z H. Preparation of $\text{Pb}_{0.98}\text{La}_{0.02}(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})\text{O}_3$ films and their fine patterning. *Mater Res Bul*, 2004, 39(3): 449
- [9] Thomas R, Mochizuki S, Mihara T, et al. PZT (65/35) and PLZT (8/65/35) thin films by sol-gel process a comparative study on the structural, microstructural and electrical properties. *Thin Solid Films*, 2003, 443(1/2): 14
- [10] Liu K S, Chen Y J, Jamn G. $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)\text{O}_3$ patterns on Pt-coated silicon prepared by pulsed laser deposition process. *Appl Phys Lett*, 1999, 75(17): 2647

Pattern Fabrication on PLZT Films and Their Properties by a Direct Patterning Process*

Zhang Weihua[†], Shi Chunmei, Yuan Yuan, Zhao Gaoyang, and Sheng Shuyue

(School of Materials Science & Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

Abstract: The photosensitive $\text{Pb}_{0.91}\text{La}_{0.09}(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})\text{O}_3$ (PLZT) precursor sols are prepared by a modified sol-gel process with benzoylacetone as chemical modification to form a coordination chelate structure of metal-salt with PVP as an addition agent for suppressing film cracks. The patterns of PLZT gel films are prepared by direct patterning process and single dip-coating, and the PLZT film patterns with perovskite structure on Pt/TiO₂/SiO₂/Si substrate are obtained after heat-treatment. The PLZT film's pattern thickness is about 260nm, of which the remnant polarization, coercive field, and fatigue behavior are about $6.7\mu\text{C}/\text{cm}^2$, $77\text{kV}/\text{cm}$, and 10^7 respectively. The dielectric loss and dielectric constant are 0.02 and 356 at 10kHz, respectively.

Key words: PLZT films; sol-gel; fine-patterning; photosensitivity

PACC: 7780; 4270; 8270G

Article ID: 0253-4177(2008)06-1189-05

* Project supported by the Natural Science Foundation of Shaanxi Province (No.2004E102), the Xi'an Applied Materials Innovation Fund, and the Shaanxi Province Key Laboratory of Electrical Engineering Material & Infiltration Technology

[†] Corresponding author. Email: zhwhxaut@xaut.edu.cn

Received 12 October 2007, revised manuscript received 26 November 2007

©2008 Chinese Institute of Electronics