

钛酸锶钡薄膜微细图形的制备*

张卫华^{1,†} 赵高扬¹ 李 莺¹ 赵 卫²

(1 西安理工大学材料科学与工程学院, 西安 710048)
(2 中国科学院西安光学精密机械研究所, 西安 710068)

摘要: 采用化学修饰的溶胶凝胶工艺,制备了具有紫外光感应特性的钛酸锶钡 ($\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$) 溶胶及其凝胶薄膜. 提出了钛酸锶钡薄膜微细加工的新方法,即以苯酰丙酮 (BzAcH) 为化学修饰剂,乙酸钡、氯化锶、钛酸丁酯为原料,甲醇为溶剂,乳酸为催化剂,合成了具有螯合物结构的前驱溶胶体系. 其螯合物的特征吸收峰在 358nm 附近,该溶胶及其凝胶薄膜在室温下有较好的化学稳定性;高压汞灯产生的紫外光照射可以分解薄膜中的螯合物结构,伴随着这种螯合物结构的分解,薄膜在乙醇中的溶解性迅速降低,从而表现出紫外光感应特性. 利用这种光感应特性,采用紫外光通过掩膜照射薄膜,然后在乙醇中溶洗,获得了凝胶薄膜的微细图形,进一步通过 600 °C 晶化热处理,最后得到了具有钙钛矿相结构和铁电特性的钛酸锶钡薄膜的微细图形.

关键词: 钛酸锶钡; 铁电薄膜; 微细图形; 溶胶凝胶

PACC: 7780; 4270; 8270G

中图分类号: TN104. 2

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2006)09-1590-05

1 引言

具有钙钛矿结构的钛酸锶钡 ($\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$, BST) 材料具有优良的介电、热释电性能,在动态随机存储器和红外探测器方面具有广泛的应用前景^[1]. BST 铁电薄膜应用于微电子器件,其中一个关键的技术是对其进行微细加工以获得微细图形. 目前,国内外已有采用离子束刻蚀、等离子刻蚀和反应离子刻蚀等技术获得 PZT, BST 铁电薄膜的微细图形的研究报告^[2,3],然而,这些微细加工方法成本高、效率低. 作者采用光感应性溶胶-凝胶 (sol-gel) 工艺在制备 PZT, PLZT 等铁电薄膜微细图形方面进行了研究. 本文基于同样的光感应微细加工原理,利用 Ti 的金属醇盐易于和 β -二酮类螯合物发生螯合反应,结合 sol-gel 工艺,实现了不同基板上感光性 BST 凝胶薄膜的制备,利用紫外光谱、红外光谱分析探讨了薄膜的化学结构和感光机理,并借助图形掩膜,通过紫外光源照射制备得到了具有微细图形的 BST 薄膜,通过 XRD 衍射仪和铁电分析仪测试了薄膜晶体结构和铁电特性.

2 实验

2.1 感光性钛酸锶钡 ($\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$) 溶胶的制备

以乙酸钡 ($\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)、氯化锶 (SrCl_2)、钛

酸丁酯 ($\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$) 为原料,甲醇 (MeOH) 为溶剂,乳酸为催化剂,苯酰丙酮 (BzAcH) 为化学修饰剂,按 1 : 30 的摩尔比将乙酸钡溶于甲醇中,在催化剂乳酸 ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$, Kt) 作用下,25 °C 恒温搅拌,直至完全溶解,得到溶液 A;氯化锶按 1 : 30 的摩尔比溶于甲醇中搅拌直至完全溶解,得到溶液 B;将 BzAcH 溶于甲醇中,完全溶解后,再加入钛酸丁酯,室温下搅拌使其充分反应,得到溶液 C. 最后按照化学计量比 $\text{Ba}^{2+} : \text{Sr}^{2+} : \text{Ti}^{4+} = 0.8 : 0.2 : 1$ 将上述 A, B, C 三种溶液混合、搅拌,得到澄清稳定的 $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ (BST) 前驱溶胶.

2.2 BST 凝胶薄膜的光谱特性测试

采用浸渍-提拉法,分别以石英基板、硅基板、ITO 玻璃基板为衬底制备凝胶薄膜. 石英基板用于凝胶薄膜的紫外光谱测试 (普析通用 TU-1901),硅基板用于凝胶薄膜的红外光谱测试 (Shimadzu IR Prestige-21),ITO 玻璃基板用于 BST 薄膜铁电特性测试和结构表征.

2.3 BST 薄膜的微细图形加工

BST 薄膜的微细图形加工过程如图 1 所示. 紫外光 (高压汞灯光源) 通过掩膜照射凝胶薄膜;随后在有机溶剂中溶洗,未被紫外光照射的区域,薄膜完全溶解,照射过的区域,薄膜保留完整,得到凝胶薄

* 国家重点基础研究前期专项基金 (批准号: 2003CCA03300), 国家自然科学基金 (批准号: 90401009) 和陕西省自然科学基金 (批准号: 2004E102) 资助项目

† 通信作者. Email: zhwhxaut@xaut.edu.cn

2006-02-17 收到, 2006-04-24 定稿

膜的微细图形.再经热处理得到具有特定微细图形的钙钛矿相 BST 薄膜.

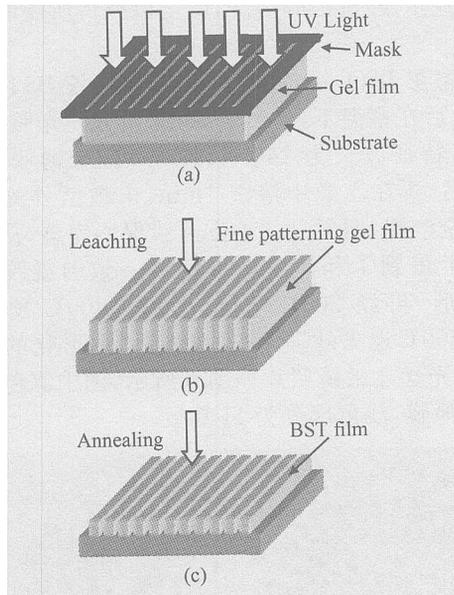


图 1 BST 薄膜微细加工工艺示意

Fig.1 Flow chart of fine patterning of BST films

3 实验结果分析

3.1 BST 凝胶薄膜的化学结构特性

苯酰丙酮的甲醇溶液 (BzAcH-MeOH) 的紫外图谱如图 2 曲线 a 所示,苯酰丙酮(BzAcH) 由一个苯环基团 (-C₆H₅) 和一个甲酰丙酮 (-C₄H₅O₂) 官能

团构成.其中甲酰丙酮官能团通常在有机溶剂中存在酮式结构和烯醇式结构两种共振结构.在本实验条件下,主要以烯醇式结构为主,其特征吸收峰约为 308nm,对应于其烯醇式结构中的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁,为 K 吸收带;248nm 附近的吸收峰,对应于其结构中的苯环结构^[9].图 2 曲线 b 为将 Ba(CH₃COO)₂, SrCl₂ 溶液与 BzAcH-MeOH 溶液相混合后的紫外图谱,其特征吸收峰在 308nm 附近,与图 2 曲线 a 相比没有发生变化,说明 Ba²⁺, Sr²⁺ 离子没有与化学修饰剂苯酰丙酮发生螯合反应.将 Ti(OC₄H₉)₄ 溶入 BzAcH-MeOH 溶液后,其溶液(胶)及其凝胶薄膜的紫外图谱如图 3 曲线 c 所示,特征吸收峰在 358nm 附近,与图 2 曲线 a 相比右移了 50nm,说明 Ti(OC₄H₉)₄ 与 BzAcH 中的甲酰丙酮官能团发生了螯合反应,随着这种螯合结构的形成,影响到 248nm 附近的苯环基团(-C₆H₅) 吸收峰也发生一定的红移,移至 253nm 左右^[9].其化学反应简式如(1)式所示,358nm 附近的吸收峰对应于(1)式 Ti⁴⁺ 与 BzAcH 所形成的螯合物结构中的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁^[4].

按 Ba²⁺ Sr²⁺ Ti⁴⁺ = 0.8 0.2 1 的化学计量比,将上述 A, B, C 溶液混合,构成了前驱溶胶,该溶胶及其凝胶薄膜的紫外吸收光谱如图 2 曲线 d 所示,其特征吸收峰依然在 358nm 处,与图 2 曲线 c 的峰位置一致,说明在合成 BST 的前驱溶胶及其制备凝胶薄膜的过程中,(1)式所示的螯合物结构(Ti-BzAc) 被完整地保留下来,没有发生分解破坏.

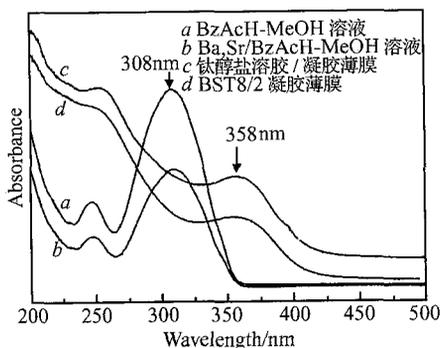
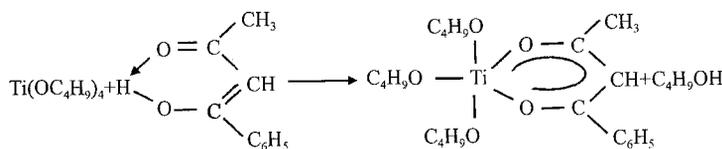


图 2 溶液-凝胶薄膜的 UV-Vis 光谱

Fig.2 UV-Vis spectra of solution and gel films

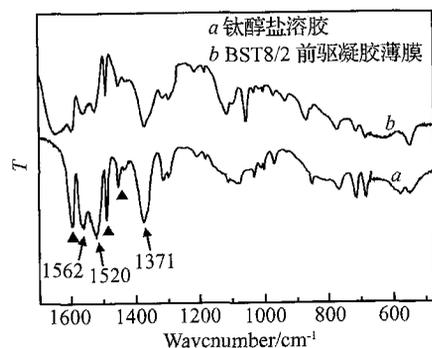


图 3 凝胶薄膜的红外图谱

Fig.3 FTIR spectra of gel films

进一步考察 $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 和 SrCl_2 的添加对反应 (1) 式的影响: 分别测试 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 的 BzAcH-MeOH 的溶液(图 3 曲线 a) 及 BST 凝胶薄膜(图 3 曲线 b) 的红外图谱. 由图 3 曲线 a 可知: Ti^{4+} 的凝胶薄膜在 $1600\text{cm}^{-1} \sim 1300\text{cm}^{-1}$ 之间有几个很强的峰, 其中 $1562, 1371, 1520\text{cm}^{-1}$ 附近峰分别对应于 Ti-BzAc 螯合物结构中的烯醇式共轭的 $\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{C}=\text{C}$ 键的振动吸收峰^[5-8], $1597, 1488, 1451\text{cm}^{-1}$ 附近峰对应于 BzAcH 中的苯环特征峰^()^[6,8], 这证实了凝胶薄膜中存在着稳定的 Ti-BzAc 螯合物结构. 对比图 3 曲线 b 可知, 对应于 $\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{C}=\text{C}$ 结合的 $1562\text{cm}^{-1}, 1520\text{cm}^{-1}$ 附近的振动吸收峰和对应于 BzAcH 中的苯环特征峰^() $1597, 1488, 1451\text{cm}^{-1}$ 没有发生变化, 说明在 BST 整个体系中 BzAcH 仍然保持了和 Ti^{4+} 的配位, $\text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$ 的添加并没有影响反应式 (1) 所示的螯合物的形成, 这一结论与 BST 凝胶薄膜紫外吸收图谱讨论的结论一致.

3.2 BST 凝胶薄膜的感光特性

将 BST 凝胶薄膜分别在室温、可见光、大气环境中放置, 随时间延长, 其 358nm 处的紫外特征吸收峰没有明显变化, 说明此螯合物结构在室温空气中具有良好的化学稳定性.

当采用相应波长的紫外光照射凝胶薄膜时, 358nm 处的特征吸收峰会随照射时间的延长逐渐降低, 如图 4 所示, 当照射时间为 120min 时, 基本消失. 这说明在紫外光辐照下, 薄膜中 BzAcH 所形成的螯合物结构发生分解, 形成了新的金属氧桥键 O-Ti-O 结合^[4-7], 薄膜表现出对紫外光的感光特性.

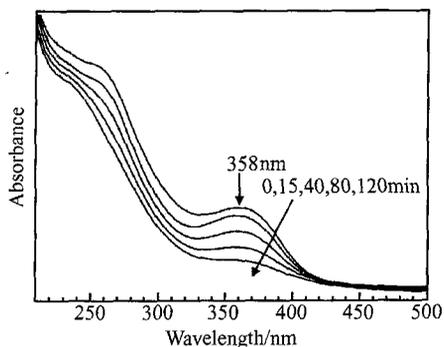


图 4 BST 凝胶薄膜吸光度随紫外光辐照时间变化曲线

Fig. 4 Irradiation time dependence of absorption curves of BST gel films

3.3 光感应性 BST 凝胶薄膜的微细加工

由于经过光照, 薄膜中的螯合物发生分解, 转变为新的 O-M-O (式中: $\text{M}=\text{Ti}^{4+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$) 无机结合, 导致 BST 凝胶薄膜在乙醇等有机溶剂中的溶解

度大大降低. 当紫外光经过掩膜照射薄膜, 未经光照和光照区域的 BST 薄膜在乙醇溶剂中溶解度存在明显的差异, 经过乙醇溶洗, 就可以获得所需的微细图形.

首先在 ITO/石英和 Si 衬底上制备 BST 凝胶薄膜, 然后在室温下, 借助于掩膜, 用紫外光照射(高压汞灯: 特征波长为 $240 \sim 460\text{nm}$) 凝胶薄膜 $20 \sim 25\text{min}$ 后, 再在乙醇中溶洗 1min , 未被紫外光照射薄膜完全溶解, 照射过的地方薄膜保留完整, 从而在 Si 基板上得到了和掩膜图形负像一致的凝胶薄膜微细图形. 再经 200°C 干燥 10min , 400°C 预处理 10min , 600°C 退火处理 1h 后, 得到了图形化的 BST 薄膜, 其光学显微镜照片如图 5 所示, 图中深色部分为 BST 薄膜, 浅色部分为 Si 基板.

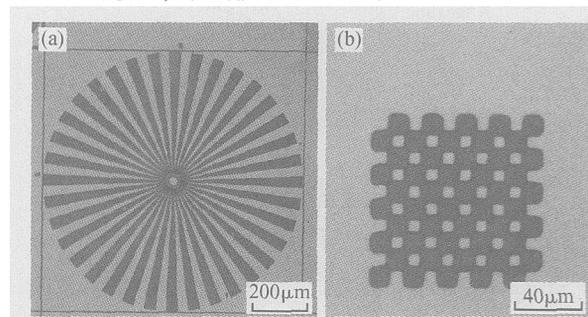


图 5 BST 薄膜微细图形的光学显微镜照片

Fig. 5 Photographs of fine patterns of BST thin films

3.4 微细加工的 BST 薄膜结构表征及性能测试

采用相同的制备工艺, 在 ITO/石英衬底上制备了 BST 薄膜, 其中图形掩膜为了便于重合对准和后续溅射顶电极, 采用圆点图形阵列(圆点直径为 3mm , 间距为 5mm) 图形掩膜, 制膜过程重复 7 次, 热处理后薄膜厚度约为 450nm (Surfrecord 3500, 日本小坂制作所). 采用 XRD-7000-X 射线衍射仪(日本岛津)进行结构测试, 结果如图 6 所示, 其 XRD 衍射峰呈现明显的锐峰, 说明薄膜结晶状况良好. 其中 $2\theta = 31.74^\circ, 39.17^\circ, 45.56^\circ, 56.44^\circ$ 分别对应于

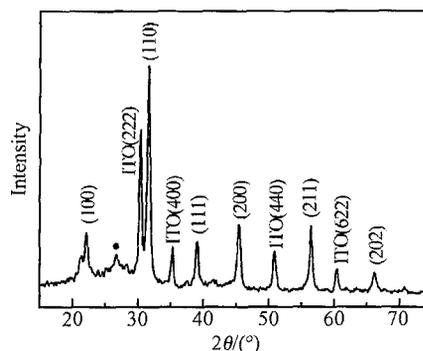


图 6 BST 薄膜的 XRD 图谱

Fig. 6 XRD pattern of BST thin films

BST($\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$) 钙钛矿结构的 (110), (111), (200), (211) 晶面, 黑点所对应的 $2\theta = 26.75^\circ$, 为未完全转变的中间过渡相 BaO_2 杂峰. 说明所制备的薄膜为钙钛矿结构 BST 薄膜.

顶电极采用真空溅射仪溅射, 采用直径为 1mm, 间距为 5mm 的铜网孔掩膜, 使沉积 Pt 电极位于薄膜图形的中心, 在 TF ANALYZER 2000 铁电测试仪 (FE-Module, aixACCT) 进行薄膜的铁电特性测试. 测试结果如图 7 所示. 由于底电极采用 ITO 面电极, 而顶电极采用铂 (Pt) 顶电极, 测试电滞曲线不完全对称^[9], 故结果表征采用其平均值计算. 测试电压为 7V, 频率为 50Hz 时, 平均剩余极化 P_r 约为 $3.3\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 平均矫顽场强 E_c 约为 $61\text{kV}/\text{cm}$.

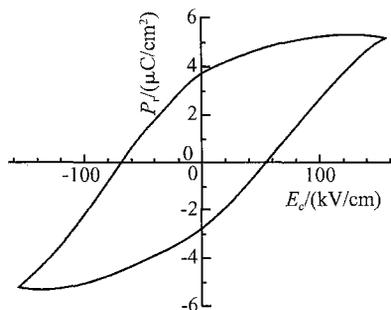


图 7 BST 薄膜的 $P-E$ 电滞回线

Fig. 7 $P-E$ hysteresis loops of BST thin films

4 结论

(1) 以乙酸钡、氯化锶、钛酸丁酯为原料, 甲醇为溶剂, 乳酸为催化剂, 苯酰丙酮为化学修饰剂. 利用苯酰丙酮与钛醇盐形成的螯合物化学结构, 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, 利用其感光特性, 可以获得与掩膜一致的 BST 薄膜微细图形.

(2) 将以上微细图形化的凝胶薄膜进行 600 热处理后, 除去薄膜中的有机物, 得到具有钙钛矿结构 $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ 薄膜的微细图形. 这种微细图形化的铁电薄膜能表现出完整的电滞回线特性, 具有铁电特性.

参考文献

- [1] Wu D, Li A D, Ling H Q, et al. Preparation of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ thin films by sol-gel method with rapid thermal annealing. *Appl Surf Sci*, 2000, 165:309
- [2] Liu Qin, Lin Yinyin. Magnetically enhanced reactive ion etching of ferroelectric $\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3$ thin film. *Chinese Journal of Semiconductors*, 1999, 20(11):1044 (in Chinese) [刘秦, 林殷茵. 铁电 $\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3$ 薄膜的磁增强反应离子刻蚀. *半导体学报*, 1999, 20(11):1044]
- [3] Shi Peng, Yao Xi, Wu Xiaoqing, et al. Advances of PZT ferroelectric thin films in etching techniques. *Piezoelectrics & Acoustooptics*, 2003, 25(5):386 (in Chinese) [史鹏, 姚熹, 吴小清, 等. PZT 薄膜的刻蚀研究进展. *压电与声光*, 2003, 25(5):386]
- [4] Zhang Weihua, Zhao Gaoyang. Preparation of yttrium-stabilized zirconia films and their fine patterning. *Journal of Inorganic Materials*, 2004, 19(2):424 (in Chinese) [张卫华, 赵高扬. 钇稳定锆薄膜的制备及其微细加工. *无机材料学报*, 2004, 19(2):424]
- [5] Lim T Y, Yang K H, Kim B H, et al. Fabrication and characterization of direct patterning ferroelectric $\text{Sr}_{0.9}\text{Bi}_{2.1}\text{Ta}_2\text{O}_9$ thin films by photosensitive sol-gel solution. *Thin Solid Films*, 2005, 471:12
- [6] Zhao Guirong, Zhao Gaoyang. Preparation of amorphous $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ thin films and their fine-patterning. *Chines Journal of Materials Research*, 2002, 16(2):168 (in Chinese) [赵桂荣, 赵高扬. 非晶 $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 系薄膜及微细图形的制备. *材料研究学报*, 2002, 16(2):168]
- [7] Zhang W H, Zhao G Y, Chon Z M. Photosensitive PZT gel films and their preparation for fine patterning. *Materials Science and Engineering*, 2003, B99:168
- [8] Jin Chengyu, Ding Yongping, Meng Zhongyan. Study on the chemical mechanism of $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ ferroelectric thin films by sol-gel method. *Journal of Inorganic Materials*, 2000, 15(2):287 (in Chinese) [金承钰, 丁永平, 孟中岩. Sol-Gel 法制备 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ 铁电薄膜化学机制讨论. *无机材料学报*, 2000, 15(2):287]
- [9] Wang Peiyong, Yu Danian, Liu Meidong, et al. Effect of electrodes on properties of PZT ferroelectric thin films. *Piezoelectrics & Acoustooptics*, 1998, 20(1):54 (in Chinese) [王培英, 余大年, 刘梅冬, 等. 电极对 PZT 铁电薄膜性能的影响. *压电与声光*, 1998, 20(1):54]
- [10] Zhao G Y, NoBoru T. Effects of sensitizers on the photosensitivity of chemically modified Al_2O_3 gel films. *Journal of Ceramic Society of Japan*, 1998:106

Photosensitive Barium Strontium Titanate Gel Films and Their Fine-Patterning^{*}

Zhang Weihua^{1,†}, Zhao Gaoyang¹, Li Ying¹, and Zhao Wei²

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

(2 Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710068, China)

Abstract : A method is developed to fabricate fine patterns of BST films. With methanol as solvent, barium acetate, strontium chloride, and tetrabutyl titanate as starting materials, lactic acid as catalyzer, and Benzoylacetone (BzAcH) as chemical modifier, the photosensitive BST sols and their gel films with a chelate structure of Ti-BzAc are prepared, both of which have good chemical stability at room atmosphere. The UV absorption peak of the chelate structure is located at about 358nm. The chelate structure can be dissociated using UV light from a high-pressure mercury lamp to irradiate the gel films, which shows the photosensitivity of the gel films. Due to the dissociation of the chelate structure, the solubility of the gel films in alcohol is remarkably decreased. Utilizing the photosensitivity, the BST gel films are irradiated by UV light through a pattern mask and leached by alcohol. The fine patterning of BST gel film is thus prepared. After annealing at 600 °C, the fine patterning of BST films with perovskite structure and ferroelectric properties can be obtained.

Key words : barium strontium titanate; ferroelectric films; fine patterning; sol-gel

PACC : 7780; 4270; 8270G

Article ID : 0253-4177(2006)09-1590-05

^{*}Project supported by the Special Pre-Research of the State Key Development Program for Basic Research of China(No. 2003CCA03300), National Natural Science Foundation of China (No. 90401009), and the Natural Science Foundation of Shanxi Province (No. 2004E102)

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