

文章编号: 1005-8893 (2000) 01-0001-04

钛酸锶钡溶胶制备研究*

李坤¹, 陈王丽华², 蔡忠龙², 李金华¹

(1. 江苏石油化工学院 功能材料实验室, 江苏 常州 213016; 2. 香港理工大学 应用物理系 智能材料研究中心, 香港 九龙)

摘要: 用锶、钡的有机酸盐和钛酸丁酯为原料, 以溶胶-凝胶法制备了钛酸锶钡溶胶。考察了有机酸分子量、溶胶的水解方法对溶胶亲润性、湿敏性、二氧化碳敏感性、成膜均匀性、热解性等的影响。实验得出: 先将钛酸丁酯的乙酸乙酯溶液部分水解, 然后与锶、钡的正辛酸盐、2-乙基己酸盐或壬酸盐的乙酸乙酯溶液充分混合, 所得的溶胶具有较好的综合性能。

关键词: 溶胶-凝胶法; 薄膜; 钛酸锶钡

中图分类号: O 631. 2; TN 213

文献标识码: A

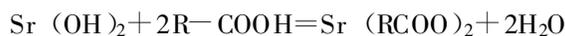
钛酸锶钡 BST 是一种性能优良的陶瓷材料。它具有高的介电常数, 在计算机的高密度动态随机存储器方面有广泛的应用前景。BST 薄膜的溶胶-凝胶法研究一般有两种: 一种以醇盐原料^[1,2], 另一种为水基溶胶法。锶、钡的醇盐对水蒸汽和二氧化碳都比较敏感, 制备工艺相当繁琐。以乙酸为溶剂、乙酸盐为原料的水基溶胶-凝胶法有制备 BST 的报道^[3], 但由于用乙酸为溶剂, 旋转涂膜法成膜时, 易析出乙酸盐颗粒。成膜的稳定性欠佳。本研究小组尝试了以锶、钡的其他有机酸盐和钛酸丁酯为原料制备 BST 溶胶, 对原料进行筛选, 并结合涂膜情况对配胶工艺进行了研究, 制备出了性能较好的 BST 薄膜。该膜已经用于 MIS 电容器 (Metal-Insulator-Semiconductor capacitor) 的研制。

1 实验

1.1 原料制备

功能陶瓷薄膜的制备对原料的纯度要求较高。除钛酸丁酯外, 其它锶和钡的有机酸盐均为自制。 $Ba(RCOO)_2$ 和 $Sr(RCOO)_2$ [R = C₅H₁₁,

C₆H₁₃, C₇H₁₅, C₈H₁₇, C₅H₁₁(CH₂)_n (平均分子量为 285-315)] 的简要合成方法如下:



将提纯的 Ba(OH)₂ 和 R-COOH 按摩尔比 1:(2.1-2.5) 放入反应瓶中, 搅拌下, 加热反应物。当 Ba(OH)₂ [或 Sr(OH)₂] 固体几乎完全溶解时, 将装置改为减压蒸馏装置, 并进行减压蒸馏, 以除去反应生成的水。蒸至有少量油状物馏出时, 停止蒸馏, 进行冷却。

加入适量的溶剂 (如: 苯、氯仿、四氢呋喃、乙酸乙酯、乙酸异戊酯等) 将其溶解。过滤后用硫酸盐重量法分析溶液中钡 [或锶] 含量。

1.2 溶胶的制备

方法一: 准确称取所需量的钡和锶的有机酸盐溶液于碘量瓶中, 混合均匀备用。准确称取所需量的钛酸丁酯于反应瓶中, 加入相应溶剂, 混合均匀。在适当加热下, 鼓入从 50℃ 水面流过的潮湿空气进行水解。到一定粘度时, 停止鼓气, 并与碘量瓶中溶液充分混合均匀, 即得所需溶胶。

方法二: 准确称取所需量的钡和锶的有机酸盐

* 收稿日期: 1999-12-06

作者简介: 李坤 (1962-), 男, 陕西兴平人, 现在香港理工大学攻读博士。

溶液和所需量的钛酸丁酯于反应瓶中，搅拌、回流一段时间。用毛细管通入潮湿空气，同时减压蒸出低沸点溶剂，得到透明粘稠胶状物。用溶剂溶解。即得所需溶胶。

方法三：准确称取所需量的钡和锶的有机酸盐溶液和所需量的钛酸丁酯于反应瓶中，加入适量大分子液体有机酸（如亚油酸、环烷酸）。搅拌、回流一段时间。用毛细管通入潮湿空气，同时减压蒸出低沸点溶剂，得到透明粘稠胶状物。用适当溶剂溶解。即得所需溶胶。

1.3 溶胶性能试验

1.3.1 亲润性能

用旋转涂膜法试验以上所配溶胶在 $\langle 100 \rangle$ Si 基片和玻璃基片上的成膜性能。观察溶胶被甩开后的收缩情况。溶胶的亲润性能好，胶被甩开后成均匀薄膜；否则，胶膜很快收缩成团块。另外，将涂好的膜放在 500—1 000 倍显微镜下，观察其均匀性和开裂情况。结果如表 1。

表 1 不同原料和制备条件所得溶胶的性能比较

方法	锶、钡原料中的 R 基团	溶剂	浓度/ (mol/L)	成膜性能	对湿气敏感性	450 °C 热解膜
方法一	C_3H_{11} , C_6H_{13}	乙酸乙酯或乙酸异戊酯 与己酸混合	0.1	亲润性好，但膜中有 颗粒析出，易开裂	敏感	不含碳
	$n-C_7H_{15}$, $2-C_4H_9CH(C_2H_5)$, C_8H_{17}	乙酸乙酯或 乙酸异戊酯	0.1	亲润性好，成膜均匀， 单层小于 300 nm 时不开裂	较敏感	不含碳
	$C_5H_{11}-(CH_2)_n$ 平均 分子量为 285—315	苯，氯仿， 四氢呋喃	0.1	膜的均匀性不好， 不开裂	不敏感	含碳
	C_3H_{11} , C_6H_{13}	乙酸乙酯或乙酸异戊酯 与己酸混合	0.1	亲润性较好，膜中有 颗粒析出，稍开裂	敏感	不含碳
方法二	$n-C_7H_{15}$, $2-C_4H_9CH(C_2H_5)$, C_8H_{17}	乙酸乙酯或 乙酸异戊酯与 少量辛酸	0.1	亲润性稍好， 但膜中有颗粒析出， 稍开裂	较敏感	不含碳
	$C_5H_{11}-(CH_2)_n$ 平均 分子量为 285—315	苯，氯仿， 四氢呋喃	0.1	亲润性不好， 不开裂	不敏感	含碳
	C_3H_{11} , C_6H_{13}	苯，氯仿， 四氢呋喃	0.1	膜中颗粒少，不开裂， 但亲润性不好	不敏感	含碳较少
方法三	$n-C_7H_{15}$, $2-C_4H_9CH(C_2H_5)$, C_8H_{17}	乙酸乙酯或 乙酸异戊酯与 少量辛酸，苯，氯仿	0.1	膜中无颗粒， 不开裂， 但亲润性不好	不敏感	含碳较少

1.3.2 对湿空气的敏感性

将装有溶胶样品的烧杯敞开放在恒湿器中，温度保持在 25 °C。观察溶胶变混浊所需时间。一天之内变混浊，说明溶胶对湿空气敏感。五天以上不变混浊，说明溶胶对湿空气不敏感。

1.3.3 热解温度

将上述三种方法所得的各种溶胶分别在减压下蒸掉溶剂，得到透明粘稠胶状物，冷却后为透明固体凝胶。将其进行差热分析，升温速率：10 °C/min。并观察在硅片上薄膜热解后的含碳情况。有于含碳数为 5—8 的有机酸盐所配溶胶热解曲线基本相同，图中只绘出一条曲线——线 1，线 2 和线 3 分别对应于方法 2 和方法 3。可以看出热解情况只与有机酸的分子量有关，酸分子量小，相对放热集中，且放热较强，结合观察在硅片上薄膜热解情况，说明其热解比较完全。结果如图 1。

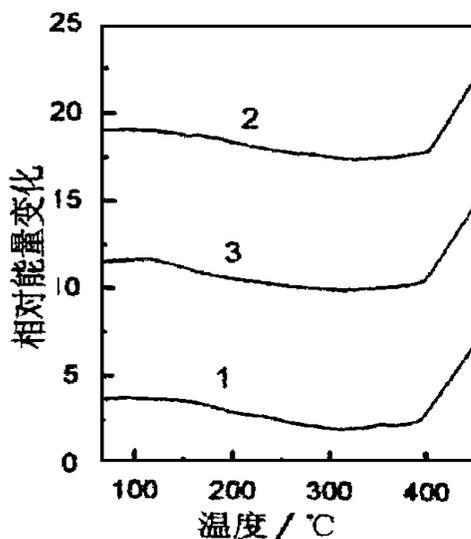


图 1 三种方法所得凝胶的热分解情况

1.3.4 X-射线分析

图 2 为用方法 1 配制的溶胶在 $n-\langle 100 \rangle$ Si

衬底上制备的 BST 膜于不同温度退火后的 X-射线衍射谱, 说明膜为纯的钙钛矿相。温度为 750 °C 时, 膜的结晶已经比较完全。

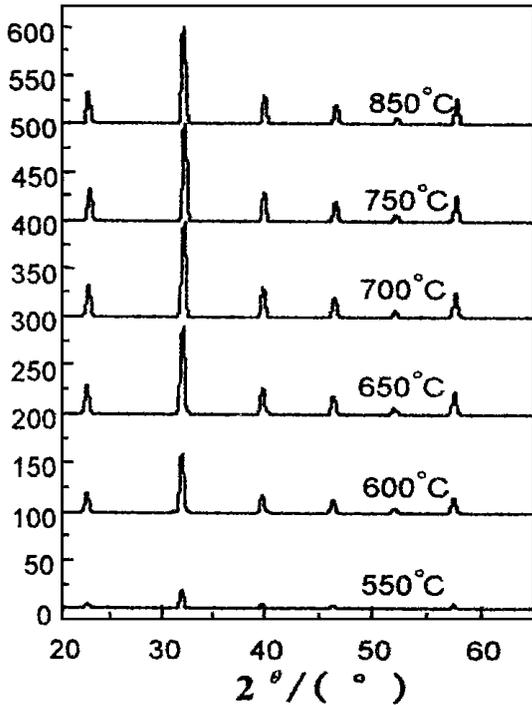


图2 $n\text{-Si}\langle 100\rangle$ 衬底上 BST 的 X-射线衍射谱

1.4 BST 薄膜 MIS 电容

由于 BST 溶胶在成膜结晶时不含易于挥发且对集成电路制造系统有污染的铅成分, 另外, BST 陶瓷薄膜的介电常数较高, 漏电很小, 许多人研究用 BST 薄膜研制 MIS 电容以满足动态随机存储器 (DRAM) 的潜在需要。我们也作了这方面的研究以检验所配制 BST 溶胶的性能。具体方法如下:

将 $N\langle 100\rangle$, $(2-4)\ \Omega\text{cm}$ 的单晶 Si 片在 $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2 = 5:1$ 的混合液中浸泡 30 min, 用去离子水冲洗干净, 然后在 $\text{HF}:\text{H}_2\text{O} = 1:10$ 的溶液中浸泡 1 分钟以去除表面氧化层。基片经去离子水冲洗后再用氮气吹干, 立即用旋转涂胶法, 将 0.5 mol/L 的 BST 溶胶在硅片表面以 3 000 r/min 的转速涂布, 每次涂布所成干膜厚度约 80 nm。快速退火分三步进行, 即: (1) 150 °C, 300 s; (2) 400 °C, 200 s; (3) (700-850) °C, 300 s。第三步为每二次涂膜后退火一次, 退火气氛分别采用氧气和氮气。铂衬底上的成膜及退火与上相同, 但因 Pt 表面无硅氧化层, 清洗相对简单。成膜的总厚度约 0.56 μm 。退火完毕后用蒸发沉积面积约 $8 \times 10^{-3}\ \text{cm}^2$ 的铝上电极。用高频 C-V 测试仪 ($f =$

1 MHz), 测硅-BST-铝电容中 BST 膜的介电常数。膜的厚度由数字式 α 台阶仪测定。用阻抗分析仪测定铂-BST-铝电容中 BST 膜的介电常数。用 HP4140B 高精度 PA 表测样品的漏电流。结果如表 2。

表2 Pt/BST/Al 电容和 Si/BST/Al 电容性能

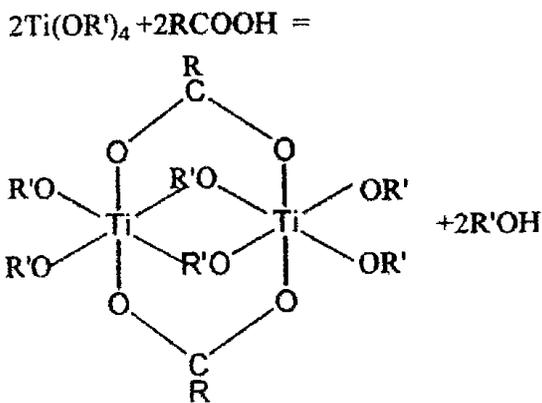
样品号	结构	结晶处理温度	气氛	介电常数	漏电/ (A/cm^2)
1	Pt/BST/Al	800 °C	O_2	286	8×10^{-9}
2	Pt/BST/Al	800 °C	N_2	282	1×10^{-8}
3	Pt/BST/Al	700 °C	O_2	280	7×10^{-9}
4	Si/BST/Al	850 °C	O_2	60	6×10^{-9}
5	Si/BST/Al	750 °C	O_2	74	8×10^{-9}
6	Si/BST/Al	700 °C	N_2	96	9×10^{-9}

说明: BST 膜厚 0.56 μm , 漏电测试电压 100 kV/cm, 室温测试。

2 讨论

溶胶的制备采用了三种方法、分别以五种有机酸的盐为原料制备溶胶。从表 1 可以看出: (1) 用前两种方法制胶时, 以己酸盐、庚酸盐为原料制备的溶胶对水敏感, 且涂膜时易析出颗粒状物质, 该颗粒经原子吸收光谱和元素分析表明, 其主要成分为钡和锶的有机酸盐。这主要是由于有机酸的分子量越小, 其盐越容易结晶。(2) 当加入适量低凝固点的大分子有机酸时, 可以改善颗粒的析出, 但由于大分子有机酸为油性物质, 自身含有的能与金属结合的基团 (这里是一 COOH) 的相对比例较小, 所以, 胶对基片的亲润性变差。(3) 适当提高有机酸的分子量有利于改善颗粒的析出 (如用辛酸、2-乙基己酸、壬酸等的盐类)。但有机酸的分子量过大, 溶胶的亲润性也变差。(4) 在原料相同的情况下, 方法一所制备溶胶比其它两种方法制备的溶胶性能好。这可能由于方法一中, 钛酸丁酯在混合前已经部分水解, 形成了胶链或网状结构^[4,5]。与锶、钡的有机酸盐混合后, 锶、钡的有机酸盐分子或离子被束缚于链团或网状结构之中, 成膜时, 由于网的作用, 锶、钡的有机酸盐不易结晶析出。另外, 钛酸丁酯形成的胶链或网状结构中也同时存在大量 -OH 基团, -OH 基团有很强的配位能力, 因而溶胶也有较好的亲润性。而在方法二、三中, 因制备锶、钡的有机酸盐时, 加入了过量的有机酸。水解时可能发生如下反应^[5] (见下页)。

可以通过隔绝湿气情况下, 钛酸丁酯与有机酸的混合物加热时, 有大量低沸点的正丁醇生成而证实上述反应的发生。因而在溶液的水解过程中, 钛



链上部分连接了相对稳定的 RCOO— 基团。使胶的亲油性增加,也使得胶链或网状结构中—OH 基团的数量减少,从而使胶的亲润性变差。(5)从表 1 中热解情况可以看出,小分子有机酸的盐所配溶胶容易热解,大分子有机酸盐所配溶胶热解不完全,这可能是由于有机酸分子量小易于被氧化完全,而分子量太大,尤其当有机酸平均分子量约 300 时,氧化反应不易进行完全,膜中有碳滞留。(6)从表 1 中溶剂与亲润性的对应关系可以看出,溶剂的极性越强,胶的亲润性越好。(7)溶胶对水的敏感性也与溶剂的极性有关。以苯、氯仿等非极性或非极性物质为溶剂,胶对水的敏感性较小;而用乙酸乙酯为溶剂时,胶对水的敏感性增大。这主要是由于水在极性溶剂中的溶解度大,而在非极性溶剂中的溶解度小之故。(8)表 2 结果显示, Pt/BST/Al 电容中 BST Sol—Gel 薄膜的性能与其它方法研制的 BST 薄膜性能相似^[3]。Si/BST/Al 电容中 BST 膜介电常数的降低原因在于 Si/BST/界面在退火过程

中产生了 SiO₂, Si/BST/Al 电容实际上成了 Si/SiO₂/BST/Al 电容。SiO₂ 与 BST 薄膜串联成为电容介质膜,由于 SiO₂ 的介电常数 (ε=3.8) 远低于 BST 的介电常数,从而使串联膜的等效介电常数降低。降低退火温度和改氧气为氮气气氛后,等效介电常数的提高证实了这一点。

3 结 论

以锶、钡的正辛酸盐、2—乙基己酸盐或壬酸盐和钛酸丁酯为原料,通过方法一所配制的溶胶具有较好的综合性能。制备的钛酸锶钡陶瓷薄膜具有良好的均匀性和介电性。

参 考 文 献

- [1] Hazen A, Kahn M. Strontium—Barium—Titanate Thin Films by Sol—Gel Processing [J]. Journal of Materials Science Letters, 1995, 14: 1 085—1 088.
- [2] Takashi H, Takashi T. Preparation and Dielectric Properties of SrTiO₃/BaTiO₃ Multilayer Thin Films by Sol—Gel Method [J]. Jpn J Appl Phys, 1995, 34: 5 100—5 104.
- [3] 齐兵,何夕云,丁爱丽,等.水基溶胶—凝胶法制备 Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ 薄膜及其介电性能研究 [J].无机材料学报,1998,13 (3): 389—395.
- [4] Livage J, Sanchez C, Henry M, et al. The Chemistry of the Sol—Gel Process [J]. Solid State Ionics, 1989, 32—33: 633—638.
- [5] Doeuff S, Henry M, Sanchez C, et al. Hydrolysis of Titanium Alkoxides: Modification of the Molecular Precursor by Acetic Acid [J]. J Non—crystal Solids, 1987, 89: 206—216.

Preparation and Properties of (Sr_{0.2}Ba_{0.8}) TiO₃ Solution

LI Kun¹, H. L. W. Chan², C. L. Choy², LI Jin—hua¹

(1. Functional Materials Laboratory, Jiangsu Institute of Petrochemical Technology, Changzhou 213016, China; 2. Smart Materials Research Centre, Hong Kong Polytechnic University, Kowloon, Hong Kong)

Abstract: Using organic salts of strontium and barium with titanium butoxide as precursors, the solution of Sr—modified BaTiO₃ were prepared successfully. The effect of organic acid and the preparing procedures on the properties (such as stickiness, moist—sensitivity, CO₂—sensitivity) of solutions was detected. The results show that the qualified solutions could be prepared by hydrolyzing titanium butoxide in ethyl acetate partially and then mixing the former with the Ba and Sr organic salts (C_xH_{2x}COO⁻, x=7—8) in the same solvent sufficiently. Using the solutions, Pt/BST/Al capacitor and Si/BST/Al capacitor were prepared. The dielectric constant of BST is about 280 on Pt and 96 on Si. The leakage current of capacitors is lower than 10⁻⁸A/cm² for 0.56 μm BST film.

Key words: Sol—Gel; film; (Sr_{0.2}Ba_{0.8}) TiO₃