

LaFeO₃ 纳米晶薄膜及其气敏特性的研究

赵善麒 才 宏 彭作岩^①

赵 纯 徐宝琨 赵慕愚^①

(吉林大学电子工程系, 化学系^①, 长春 130023)

邢建力

(东北微电子研究所, 沈阳 110032)

本文采用溶胶—凝胶方法, 经过 550℃、1 小时的固相反应, 得到粒径为 40~45nm, 均匀性良好的 LaFeO₃ 纳米晶薄膜。将这一成膜技术与集成电路平面工艺相结合, 首次研制出了 NCF-OSFET 气敏元件, 它对乙醇具有较高的灵敏度和良好的选择性。

关键词: LaFeO₃ 溶胶—凝胶法 纳米晶薄膜 MOS 场效应晶体管 气敏元件

纳米晶固体材料是由粒径小于 100nm 的微晶颗粒聚集而成的块状或者薄膜人工固体⁽¹⁾, 它具有与传统材料极不相同的特殊性能⁽²⁾, 被视为二十一世纪最有发展前途的功能材料⁽³⁾, 有着广阔的应用前景。本文采用溶胶—凝胶方法⁽⁴⁾制备 LaFeO₃ 纳米晶薄膜, 并与集成电路平面工艺相结合, 首次研制出了用纳米晶薄膜作为栅控制极的 MOS 场效应晶体管型乙醇敏感元件, 研究了该新型元件的气敏特性。

实 验 部 分

一. LaFeO₃ 纳米晶薄膜的制备

用溶胶(sol)—凝胶(gel)方法制备 LaFeO₃ 纳米晶薄膜, 其工艺流程见图 1 所示。选用分析纯的 Fe(NO₃)₃·9H₂O、HNO₃、柠檬酸和聚乙二醇(PEG)。La₂O₃ 的纯度大于 99.9%, 用 HNO₃ 溶解后得到 La(NO₃)₃。按一定化学计量比称取硝酸铁和硝酸镧, 用高纯去离子水将它们溶解后, 加入适量的柠檬酸。混合均匀后加入 PEG, 经充分搅拌混合, 最后形成了透明的溶胶。该溶液的 pH 值一般控制在 2.5~4.2 之间, pH 值过大或过小, 溶液均会产生浑浊或沉淀, 无法用它制备均匀透明薄膜。溶液配好后, 用甩胶的方法将其甩涂到已清洗干净的带有 Si₃N₄ 和 SiO₂ 膜的硅片衬底上, 为使膜厚均匀和适中, 匀胶机的转速一般控制为 3000~5000rpm。液相膜前烘温度为 100~120℃, 坚膜温度为 300~350℃左右, 恒温时间由 PEG 的含量和溶液浓度决定。若 PEG 含量大, 溶液较粘稠, 形成的液相膜中的有机溶剂被包裹得紧, 不易挥发, 通常需要较长的时间和较高的温度。另外, 坚膜时通少量氧气, 有利于有机成分的分解。如果要增加薄膜的厚度, 可重复上述过程, 制备多层薄膜。为使薄膜具有一定图形, 需先用 1450J 正性胶对 LaFeO₃ 薄膜进行光刻, 再用湿法腐蚀。最后, 在 550℃ 以上的温度下对薄膜进行烧结, 用日本理学 D/MAX-γA 型阳极转靶 X 光衍射仪分析灼烧产物的

本文于 1993 年 12 月 29 日收到。

高等学校博士学科点专项科研基金资助课题和集成光电子学国家重点联合实验室资助课题一部分。

结构与粒径, 用美国产 α -100 型台阶仪测量薄膜厚度。

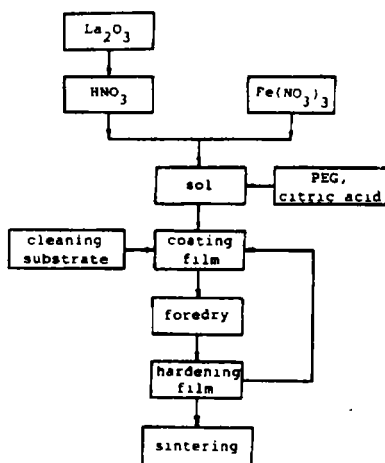


图 1 溶胶—凝胶技术制备 LaFeO_3 薄膜工艺流程图

Fig. 1 Process of LaFeO_3 films prepared by sol-gel method

二. 气敏元件的制备

用纳米晶薄膜(nanocrystalline film 简称为 NCF) 代替 MOSFET 器件中的 Al 栅电极, 形成一种新结构的 NCF-OSFET 气敏元件, 如图 2 所示。OSFET 衬底的制备过程是: 在电阻率为 $1 \sim 3 \Omega\text{cm}$ 的 $\langle 100 \rangle$ N 型 Si 单晶片上, 注入硼形成 P 阱区, 在 P 阱内选择性注入高浓度的磷, 形成 FET 的源区(S)和漏区(D), 再在源漏之间的栅区(G)注入少量的砷杂质, 形成 N 型沟道, 最后在栅区上生长一层厚度约为 50nm 的 SiO_2 和 75nm 的 Si_3N_4 , 形成 OSFET 结构。衬底准备好后, 再在其上制备纳米晶薄膜, 光刻去掉栅极以外的薄膜, 最后形成了 NCF-OSFET 结构。

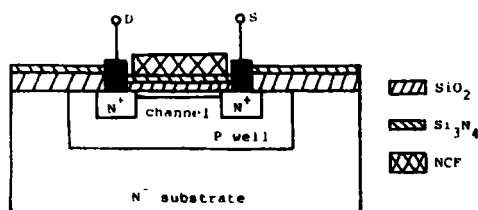


图 2 NCF-OSFET 气敏元件结构示意图

Fig. 2 Structure of NCF-OSFET gas sensor

结 果 与 讨 论

为检验用 sol-gel 方法制备的纳米晶薄膜厚度的均匀性, 在直径为 50mm 的硅片上甩涂 LaFeO_3 薄膜 4 层, 烧结后对样品均匀分散的 5 点测量, 测得其平均膜厚为 280nm, 膜厚不均匀度在 10% 以下^[5]。说明这种方法制备薄膜不仅工艺简单, 热处理温度低, 而且成膜面积大, 薄膜的均匀性好。图 3 是 LaFeO_3 薄膜的 X 光衍射图, 样品在 550°C 已形成具有良好热稳定性的钙钛矿型单晶的 LaFeO_3 纳米晶薄膜(经由 JCPDS 标准卡 15—148 确定)。根据 X 射

线衍射谱中(111)峰半高宽度, 利用 Scherrer 公式计算得到薄膜的平均晶粒尺寸为 40~45nm, 这与纳米晶薄膜 SEM 所得结果相吻合(见图 4 所示)。

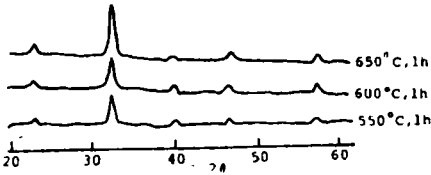
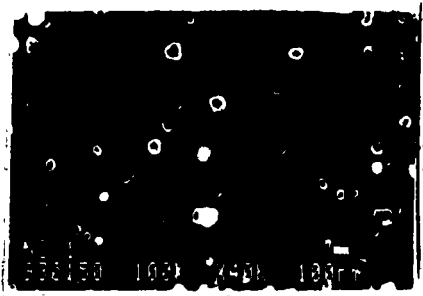


图 3 LaFeO₃纳米晶薄膜X光衍射图谱

Fig. 3 XRD patterns of LaFeO₃ nanocrystalline films

图 4 在 550°C, 1 h 烧结后, LaFeO₃ 纳米晶薄膜的 SEM 照片

Fig. 4 SEM photograph of LaFeO₃ nanocrystalline films after heating at 550°C for 1h



在室温下测量 NCF-OSFET 气敏特性, 发现乙醇对该器件的漏电流 I_{DS} 有明显的影响, 而其他气体, 如汽油、异丁烷、CO、H₂S, 即使在较高的浓度下(2000ppm)对 I_{DS} 也没有明显的影响, 元件具有很好的选择性。图 5 给出了 NCF-OSFET 在漏电压 V_{DS} 一定的条件下, I_{DS} 随乙醇浓度变化的曲线。图 6 是元件在不同乙醇浓度下, I_{DS} 与 V_{DS} 之间的关系曲线。这两条曲线分别类似于 MOSFET 的转移特性曲线和输出特性曲线, 只是用乙醇浓度的变化代替铝栅电压的变化, 随着气体浓度的增大, I_{DS} 变大, 而且, 元件具有较高的灵敏度。

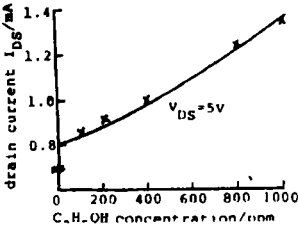


图 5 NCF-OSFET 的漏电流随乙醇浓度变化曲线

Fig. 5 Drain current versus C₂H₅OH concentration of a NCF-OSFET

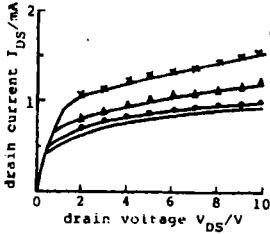


图 6 NCF-OSFET 的漏电流与漏电压之间的关系曲线

Fig. 6 Drain current versus drain voltage of a NCF-OSFET

致谢: 李熙博士、孙良彦教授、张东庄和李婉莹高级工程师, 对本实验工作提出了许多宝贵意见, 李天望、顾长志、卢革宇、索辉同志在实验中给予了具体的帮助, 在此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] Cowen, J. A. et al, *J. Appl. Phys.*, **67**, 3317(1987).
[2] Andres, R.F. et al, *J. Mater. Res.*, **14**(3), 104(1989).
[3] Venkatesan, T., *Thin Solid Films*, **216**, 52(1992).
[4] Gugliemi, M. et al, *J. Non-Crystalline Solids*, **121**, 303(1990).
[5] 赵善麒等, 高等学校化学学报, **14**(10), 1437(1993).

STUDIES ON LaFeO_3 NANOCRYSTALLINE THIN FILMS AND ITS GAS-SENSITIVE PROPERTIES

Zhao Shanqi Cai Hong Peng Zuoyan^① Zhao Chun Xu Baokun Zhao Muyu^②

(Department of Electronic Engineering, Chemistry^①, Jilin University, Changchun, 130023)

Xing Jianli

(Northeast Microelectronics Institute, Shenyang 110032)

The precursors of LaFeO_3 were prepared by sol-gel method and nanocrystalline film of the LaFeO_3 were obtained by a solid phase reaction at about 550°C for 1 hour. The thicknesses of the nanocrystalline film are uniformly distributed, and their crystal sizes are $40\sim 45\text{nm}$. Combining this thin film technology with planar technique of integrated circuit, we have developed NCF-OSFET gas sensor for the first time. This device not only has good sensitivity to ethanol, but also has excellent selectivity.

Keywords: lanthanum ferrite sol-gel method nanocrystalline thin film
MOS field effect transistor gas sensor