

OTS 自组装单层膜诱导定向生长 SrTiO_3 功能陶瓷薄膜

刘 剑 谈国强 苗鸿雁* 贺中亮 夏 傲

(陕西科技大学材料科学与工程学院, 西安 710021)

摘要: 采用自组装单层膜技术,以三氯十八烷基硅烷(octadecyl-trichloro-silane, OTS)为模版,在玻璃基片上成功制备了钛酸锶晶态薄膜。改性基板的亲水性测定与金相显微镜测试表明,紫外光照射使基板由疏水转变为亲水,OTS 单分子膜对薄膜的沉积具有诱导作用;X 射线衍射(XRD)与扫描电镜(SEM)表征显示,制备成功的钛酸锶薄膜结晶良好,样品表面均匀,在垂直基板表面方向上呈花状生长;EDS 能谱测试为钛酸锶薄膜的化学组成提供了有力的证据;同时探讨了自组装单层膜和钛酸锶薄膜的形成机理。

关键词: 自组装单层膜; 钛酸锶; 薄膜; 形成机理

中图分类号: TB43; TQ132.3+3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)03-0517-05

Orientation Growth of SrTiO_3 Functional Ceramic Thin Film Directed by OTS Self-Assembled Monolayer

LIU Jian TAN Guo-Qiang MIAO Hong-Yan* HE Zhong-Liang XIA Ao

(School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021)

Abstract: OTS as stencil, SrTiO_3 thin film was successfully prepared on glass wafers with self-assembled monolayers technique. Hydrophilic characteristic measurement of glass wafers and photographs of metallographic microscope indicated that the hydrophobe substrate changed into hydrophile by UV irradiation, and an induction of deposition SrTiO_3 thin film by OTS-SAM. XRD and SEM results show that successfully prepared SrTiO_3 thin film with well-crystalline and homogeneous. The prepared SrTiO_3 thin film with flower-like morphology was growth vertical on the glass substrate. EDS spectrum test provided strong evidence for the chemical composition of strontium titanate thin film. The formation mechanism of OTS-SAM and SrTiO_3 thin film was carefully discussed.

Key words: self-assembled monolayer; SrTiO_3 ; thin film; formation mechanism

SrTiO_3 具有典型的钙钛矿型结构,其薄膜材料是一类重要的功能陶瓷材料,是电子陶瓷的重要原料,其制品具有高介电常数(300~2 000)、低介质损耗、化学热稳定性好和良好的绝缘性能等优点,被广泛应用于 PTC 热敏电阻、加热元件、晶界层陶瓷电容器、微波及消磁元器件、压电陶瓷材料、绝缘半导体材料、存储材料等,如动态随机存取存储器(DRAM)^[1]、高温超导器件基板^[2]、互补金属氧化物半导体(CMOS)^[3]等。

自组装单层膜(self-assembled monolayers, SAMs)技术是在传统液相沉积法基础上,结合仿生合成理论所形成的新的制膜方法,具有原位自发形成、成键高度有序排列、缺陷少、结合力强、呈“结晶态”等特点。目前,利用 SAMs 技术诱导制备无机材料的主要研究方向包括:无机结构材料水合醋酸钙、碳酸钙材料^[4,5]的仿生合成;生物医学功能材料羟基磷灰石^[6]的仿生合成;功能陶瓷材料 FeOOH ^[7,8]、 CdS ^[9]、 TiO_2 ^[10-13]、 ZrO_2 ^[14]、 SrTiO_3 ^[15,16]、 ZnO ^[17-19]、 SnO_2 ^[20]等。

收稿日期:2008-11-11。收修稿日期:2008-12-24。

国家自然科学基金(No.50672055、50872077)、国家科技支撑计划(No.2006BAF02A28)、陕西科技大学研究生创新基金资助项目。

*通讯联系人。E-mail: mhy@sust.edu.cn

第一作者:刘 剑,男,25岁,硕士研究生;研究方向:功能陶瓷薄膜材料。

当前 SrTiO_3 薄膜的制备工艺主要集中在溅射沉积^[21,22]、化学气相沉积^[23]、原子层堆积^[24]、分子束外延^[25]、脉冲激光轰击^[26]等方法,此外还有溶胶-凝胶法^[27]、水热法^[28]等,但是这些 SrTiO_3 薄膜的制备工艺通常需要复杂的设备、真空高温制备条件,都不能实现工艺简单、节约能源及环境友好的目标。SAMs 技术的出现,出色地解决了以上难题,它是一种极具应用前景的新型、清洁、节能、高效的绿色制膜技术。本实验采用 SAMs 技术,在三氯十八烷基硅烷模版上,成功制备了 SrTiO_3 晶态薄膜。

1 实验部分

1.1 主要原料

$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (分析纯,天津市巴斯夫化工有限公司); $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ (化学纯,上海三爱思试剂有限公司); H_3BO_3 (分析纯,天津市化学试剂三厂);十八烷基三氯硅烷(98%,WESLEY STREET OLD GLOSSOP, DERBYS, SK13 7RY);甲苯(99.9%,上海化学试剂三厂)。

1.2 OTS-SAM 修饰与 SrTiO_3 薄膜制备

首先将玻璃基片分别置于丙酮、无水乙醇、去离子水中超声清洗 10 min,干燥后的洁净基片在配置有低压汞灯的光表面处理机(PL16-110,Sen Lights Corporation,Japan)中照射 30 min 后浸泡于甲苯-OTS 混合溶液(OTS 体积分数为 1%)中 30 min, N_2 吹干后将附着有 OTS-SAM 的基片在 120℃下烘烤 5

min,然后再将基片进行紫外照射 30 min,最后将功能化的基片放入预先配置好的浓度为 $0.025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,原料配比为 $n_{(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6}:n_{\text{Sr}(\text{NO}_3)_2}:n_{\text{H}_3\text{BO}_3}=1:1:3$ 的薄膜前驱溶液中,沉积温度控制在 50℃,沉积时间控制在 4~8 h。沉积好的薄膜在不同温度下煅烧。

1.3 测试与表征

采用接触角仪(Contact Angle Meter, SL200B, Solon Tech. (Shanghai) Inc., Ltd. Shanghai)对前期处理的基片进行表面润湿性测定,每次滴加水量为 1 μL 。采用日本理学自动 X 射线衍射仪(XRD, D/Max2550VB+/PC, Japan)对制备成的薄膜进行物相鉴定, 2θ 的测量范围为 $15^\circ \sim 70^\circ$ 。采用扫描电镜(SEM, JSM6700F, JEOL, Japan)二次电子像(SEI)和金相显微镜(CM-55E, Shanghai Changfang Optical Instrument Co. Ltd, Shanghai)对薄膜表面微观形貌进行观察。采用 EDS 能谱仪(EDAX-TSL)对薄膜进行表面元素测定。

2 结果与讨论

2.1 OTS-SAM 改性基板对薄膜沉浸的影响

对附着有 OTS 单层膜物质的基板进行紫外照射,对照射前后的基板做亲水性测定,测量结果如表 1 所示。紫外照射前,基板对蒸馏水的接触角达到 108.77° ,整个水滴“站立”在基板表面(图 1a)。由 OTS 的分子式 $\text{Cl}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$ 可知,单分子与基板表面羟基水解脱 Cl,并缩合在一起,形成一个末

表 1 基板接触角测量

Table 1 Contact angle measurement of glass wafers treated by UV irradiation

Sample	Contact angle / ($^\circ$)	Measurement liquid	Measurement method	Temperature / $^\circ\text{C}$	Surface tension / ($\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$)
Before UV irradiation	108.77	Distilled water	Beetling drip	20	72.80
After UV irradiation	10.24	Distilled water	Beetling drip	20	72.80

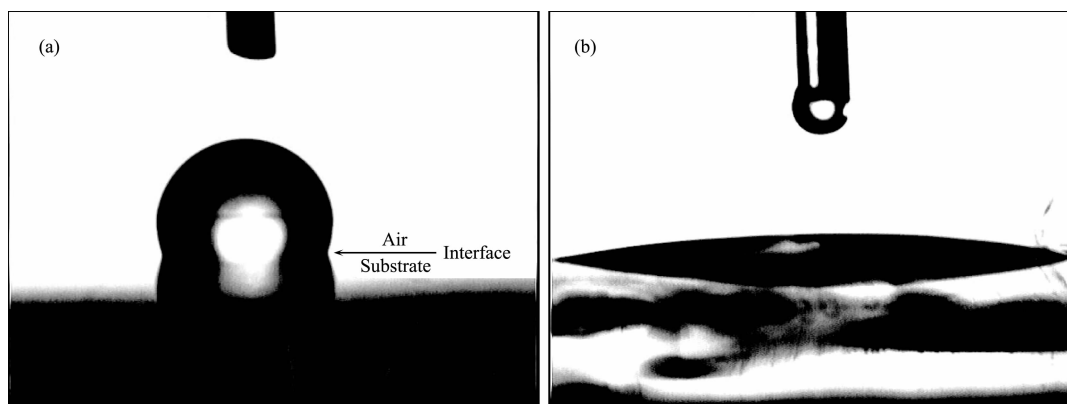


图 1 紫外光照射前后基板对蒸馏水的接触角变化图(a 为照射前;b 为照射后)

Fig.1 Contact angle photographs of glass wafers covered with OTS-SAM: before (a) and after (b) UV irradiation

端带有 $-\text{CH}_3$ 的单分子层, 紧密地团结在基板表面。图 2a 为 OTS-SAM 在基板表面形成过程示意图, 因 $-\text{CH}_3$ 是典型的憎水基团, 故蒸馏水不能润湿基板。

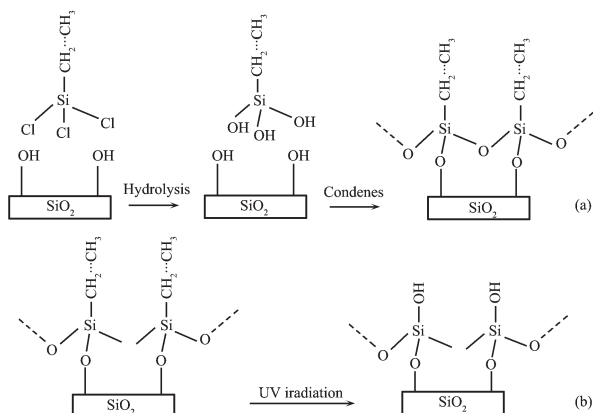


图 2 OTS-SAM 在玻璃基板表面形成机理示意图

Fig.2 Schematic description of OTS-SAM formation processes on glass wafer

紫外光对附着有 OTS 单层膜物质的基板照射 30 min 后, 基板对蒸馏水的接触角骤降为 10.24° , 整个水滴“平躺”在基板表面(图 1b)。高能量的紫外光使得 $\text{Si}-\text{C}$ 键断裂形成不稳定的产物, 随后单层膜表面裸露的 Si 原子立即与溶液中的 $-\text{OH}$ 结合, 反应生成极性功能化的硅烷醇($\text{Si}-\text{OH}$)组群(图 2b)。由于单分子层末端转变为亲水基团 $-\text{OH}$, 故蒸馏水能够在基板上平铺。

通过 OTS-SAM 处理后的基片, 具有极强的亲水性, 使得薄膜前驱液能够在基板表面充分地润湿, 有利于陶瓷先驱粒子在基板表面的吸附与生长。沉积后的薄膜在金相显微镜下观察(图 3b), 其表面平整、光滑、均一, 无明显的缺陷存在; 普通玻璃基片沉积出来的效果却大相径庭(图 3a), 大颗粒在薄膜表面堆积, 异常长大现象严重, 而且颗粒生长不均匀。表征结果证明, OTS 自组装单层膜对 SrTiO_3 薄膜的沉积具有积极的指导作用。

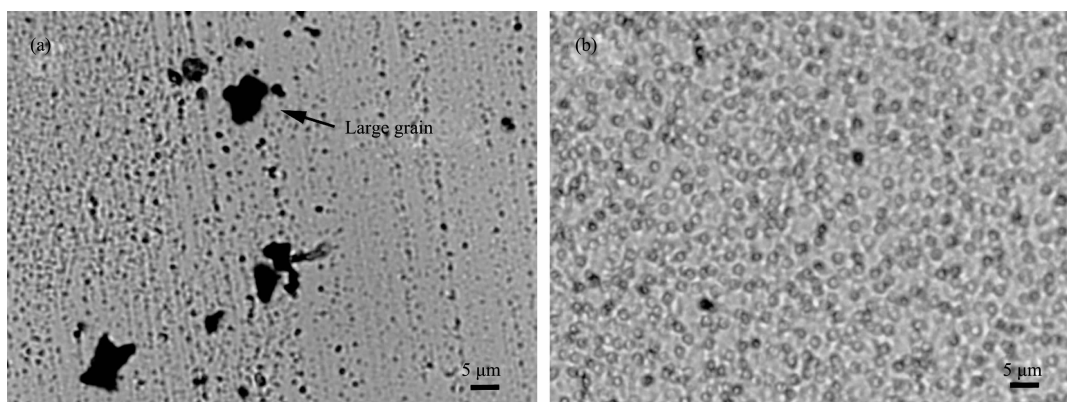


图 3 沉积薄膜样品的金相显微镜照片(a 为采用普通基片沉积; b 为采用 OTS-SAM 处理后的基片沉积)

Fig.3 Metallographic microscope photographs of SrTiO_3 thin film deposited on normal glass wafer (a) and on OTS-SAM (b)

2.2 SrTiO_3 薄膜的 XRD、EDS 与 SEM 表征

图 4 为采用 OTS-SAM 处理后的基片在 50°C 的薄膜前驱液中沉积 6 h 后, 在不同温度下煅烧 2 h 后所得样品的 XRD 图谱。初始沉积和 400°C 煅烧后的薄膜基本无衍射峰出现, 表明薄膜仍处于非晶的状态, 或是向晶态转化的一个中间状态, 不存在完整的 SrTiO_3 晶相。 500°C 煅烧样品图谱中只在 (110)、(200) 晶面出现微弱的衍射峰, 表明 SrTiO_3 薄膜在 500°C 的温度下已经处于晶化的过程中, 但晶化程度并不完全, 需要进一步提高煅烧温度。与 JCPDS 标准卡片比较, 600°C 煅烧样品图谱中的衍射峰与 SrTiO_3 标准衍射峰几乎一致, 并且衍射峰尖锐, 结晶良好, 无明显的其他杂质峰存在。另外,

(110) 晶面衍射峰强度很大, 表明 SrTiO_3 薄膜纯度较高。不同煅烧温度的薄膜 XRD 图谱比较说明, 随着煅烧温度的增加, 薄膜逐渐进入晶化状态, 600°C 保温 2 h 后, SrTiO_3 特征峰基本全部出现, 薄膜实现了由非晶态向晶态的转化过程。

对采用自组装单层膜技术, 50°C 的薄膜前驱液中沉积 6 h, 600°C 下煅烧 2 h 的薄膜样品进行 EDS 能谱测试, 结果如表 2、图 5 所示。能谱图中元素 Sr 、 Ti 、 O 全部出现, 并且做为主峰和次峰出现的 Sr 、 Ti 特征峰尖锐突出, 强度很大, 表明被测薄膜样品中 Sr 、 Ti 元素含量较大, 无明显的其他杂质。将表 2 中 Sr 、 Ti 、 O 3 种元素按照原子个数比换算为 $\text{SrTi}_{1.199}\text{O}_{2.715}$, 基本符合 SrTiO_3 化学式中元素比要求。样品 EDS 能谱测

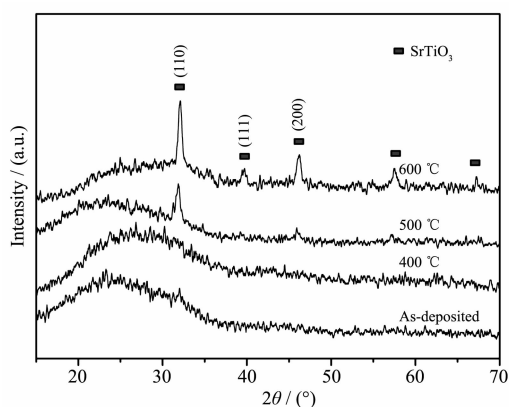


图 4 OTS-SAM 诱导沉积所得 SrTiO_3 薄膜样品在不同煅烧温度下的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of SrTiO_3 thin film deposited on OTS-SAM and annealed at different temperatures

试充分证明了所制得薄膜化学成份组成为 SrTiO_3 , 并为 XRD 测试结果提供了有力证明。

表 2 SrTiO_3 薄膜样品 EDS 能谱测试分析

Table 2 EDS analysis of SrTiO_3 thin film

Element	Wt / %	At / %
O	23.04	55.25
Sr	46.48	20.35
Ti	30.47	24.40

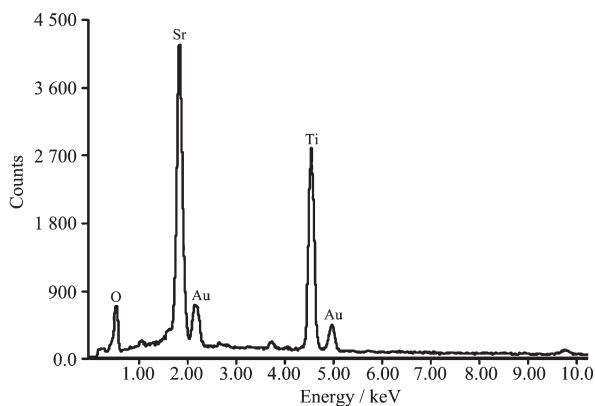


图 5 SrTiO_3 薄膜样品的 EDS 能谱图

Fig.5 EDS pattern of SrTiO_3 thin film

具有超亲水性的基板在 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下沉积到薄膜前驱液中 6 h , $600\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 2 h 后, 薄膜已基本覆盖整个基板表面, 出现了有趣的现象: 在温和的前驱反应溶液中, 反应生成的 SrTiO_3 会在基板表面自组装成为如图 6 所示的花状聚集体, 制备得到的薄膜是垂直基板表面方向生长的, 呈纤维簇状。OTS-SAM 处理后的基板表面呈现大量带负电电荷的 -OH 基团, 在静电力的作用下会吸附前驱液中的 Sr^{2+} 离子, 从而使得以 Sr^{2+} 离子为末端基团的基板进一

步吸附 $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ 水解产物 $[\text{TiF}_{6-n}(\text{OH})_n]^{2-}$, 呈现 Sr^{2+} 离子与 $[\text{TiF}_{6-n}(\text{OH})_n]^{2-}$ 离子不断吸附的薄膜定向生长过程; 为了降低整个体系的能量, 在静电力的诱导下, SrTiO_3 薄膜最终会自组装为稳定的、具有规则外形的、有中心的花状聚集体。

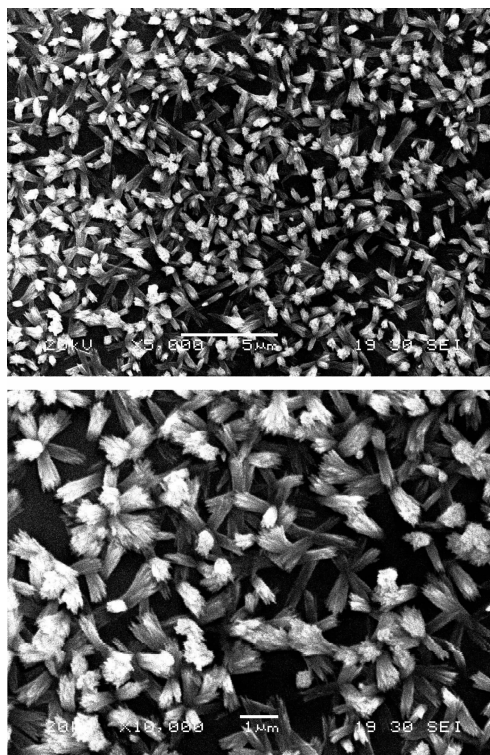
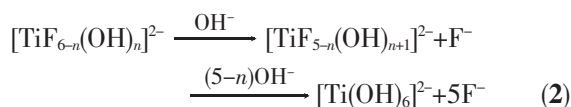


图 6 OTS-SAM 诱导沉积所得 SrTiO_3 薄膜样品的 SEM 图

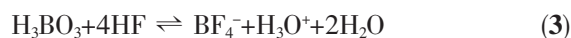
Fig.6 SEM photographs of SrTiO_3 thin film deposited on OTS-SAM

2.3 SrTiO_3 薄膜的形成机理

$(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ 水解: $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ 在水溶液中解离的 TiF_6^{2-} 处于一个相对稳定的状态, 部分少量的 TiF_6^{2-} 会与 H_2O 发生水解反应, 生成 $[\text{TiF}_{6-n}(\text{OH})_n]^{2-}$ 配离子, 在水溶液中相对稳定存在。

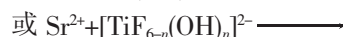


H_3BO_3 溶液与 $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ 水解产生的 HF 发生反应生成 BF_4^- , 不断地消耗前驱溶液中的 F^- 。作为水解反应 F-消耗剂的 H_3BO_3 的加入, 会促使 $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ 水解反应进一步向右进行。

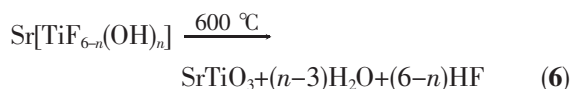


SrTiO_3 薄膜先驱体的生成: 反应前驱液中 F^- 大量被消耗, 促使 $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ 不断水解, 使得薄膜前驱液

中[TiF_{6-n}(OH)_n]²⁻的含量不断增加。Sr²⁺与[TiF_{6-n}(OH)_n]²⁻在静电力的诱导下,会在基板表面不断地吸附,以Sr[TiF_{6-n}(OH)_n]或Sr[TiF_{6-n}O_{m/2}(OH)_{n-m}]²⁻的形式在基板表面生长。



SrTiO₃ 薄膜先驱体晶化: 基板表面生长的先驱体在空气气氛中, 600 °C 条件下煅烧发生脱水脱氟反应, 实现了 SrTiO₃ 薄膜由非晶态向晶态的转化过程。



3 结 论

采用自组装单层膜技术, 以 Sr(NO₃)₂、(NH₄)₂TiF₆ 和 H₃BO₃ 为主要起始反应物配制前驱液, 以三氯十八烷基硅烷为自组装模版, 在沉积温度为 50 °C, 沉积时间为 6 h, 煅烧温度为 600 °C 的条件下, 成功地在玻璃基板表面沉积制备了晶态 SrTiO₃ 薄膜。紫外光对 OTS-SAM 的照射实现了基板表面浸润性在超疏水与超亲水之间的相互转换。OTS-SAM 能够积极诱导 SrTiO₃ 薄膜在基板表面均匀定向生长, 沉积成功的薄膜微观形貌呈现规则有中心的花状聚集体。

参考文献:

- [1] Rozhansky I V, Zakheim D A. *Microelectronic Engineering*, **2005**, **81**:494~502
- [2] Speller S C. *Materials Science and Technology*, **2003**, **19**:1~14
- [3] Robertson J, Peacock P W. *Microelectronic Engineering*, **2004**, **72**:112~120
- [4] Han Y J, Joanna A. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, **125**(14):4032~4033
- [5] Aizenberg J, Black A J, Whitesides G M. *Nature*, **1999**, **398**:495~498
- [6] Qing L, Jiang D, Francis K M, et al. *Biomaterials*, **2002**, **23**:3103~3111
- [7] Peter C R, Brian D M, Laurie L W, et al. *Langmuir*, **1995**, **11**(1):318~326
- [8] Peter C R, Barbara J T, Laurie L W, et al. *Langmuir*, **1994**, **10**(3):619~622
- [9] Peter C R, Susan B B. *Chem. Mater.*, **1993**, **5**:43~53
- [10] Masuda Y, Jinbo Y, Yonezawa T, et al. *Chem. Mater.*, **2002**, **14**:1236~1241
- [11] Niesen T P, Bill J, Aldinger F. *Chem. Mater.*, **2001**, **13**:1552~1559
- [12] Gao Y F, Masuda Y, Koumoto K. *Chem. Mater.*, **2004**, **16**:1062~1067
- [13] Koumoto K, Seo S, Sugiyama T, et al. *Chem. Mater.*, **1999**, **11**:2305~2309
- [14] Ritley K A, Just K P, Schreiber F. *J. Mater. Res.*, **2000**, **15**(12):2706~2713
- [15] Gao Y F, Masuda Y, Yonezawa T, et al. *Chem. Mater.*, **2002**, **14**:5006~5014
- [16] Gao Y F, Masuda Y, Koumoto K. *Chem. Mater.*, **2003**, **15**:2399~2410
- [17] Turgeman R, Gershevit O, Palchik O, et al. *Crystal Growth & Design*, **2004**, **4**(1):169~175
- [18] Saito N, Haneda H, Seo W S, et al. *Langmuir*, **2001**, **17**:1461~1469
- [19] Lee J Y, Yin D H, Horiuchi S. *Chem. Mater.*, **2005**, **17**:5498~5503
- [20] Naoto S, Yoshitake M, Tetsu Y. *Langmuir*, **2002**, **18**:10379~10385
- [21] LI Jin-Long(李金隆), ZHANG Ying(张 鹰), WEI Xian-Hua(魏 贤 华), et al. *J. the Chinese Ceramic Society (Guisuanyan Xuebao)*, **2004**, **32**(9):1073~1077
- [22] Baba S, Numata K, Miyake S. *Science and Technology of Advanced Materials*, **2000**, **1**:211~217
- [23] JI Hui-Ming(季惠明), XU Ting-Xian(徐廷献), XU Ming-Xia(徐 明 霞). *J. the Chinese Ceramic Society (Guisuanyan Xuebao)*, **2002**, **30**(3):398~401
- [24] Kosola A, Putkonen M, Johansson L S, et al. *Applied Surface Science*, **2003**, **211**:102~112
- [25] Bhuiyan M N K, Kimura H, Tambo T, et al. *Applied Surface Science*, **2005**, **249**:419~424
- [26] LIU Yu-Rong(刘玉荣), LI Guan-Qi(李观启), HUANG Mei-Qian(黄美浅), et al. *J. South China University of Technology (Natural Science Edition) (Huanan Ligong Daxue Xuebao (Ziran Kexue Ban))*, **2001**, **29**(3):35~38
- [27] ZHAO Sun-Chuan(赵苏串), WEI Min-Min(魏敏敏). *Electronic Components and Materials (Dianzi Yuanjian Yu Cailiao)*, **2000**, **19**(1):5~8
- [28] BI Jian(毕 剑), LAI Xin(赖 欣), ZHANG Shu(张 姝), et al. *J. Sichuan Normal University(Natural Science)(Sichuan Shifan Daxue Xuebao(Ziran Kexue Ban))*, **2004**, **27**(4):395~398