

非晶 ZrO_2-SiO_2 系薄膜及微细图形的制备*

赵桂荣 赵高扬

(西安理工大学)

摘 要 采用溶胶-凝胶与化学修饰相结合的方法制备了 ZrO_2-SiO_2 系薄膜。研究了这种凝胶薄膜的 FT-IR 光谱特性及随紫外线照射时的变化。发现在 $1600\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ 之间有一些与含锆螯合物相关的峰。这些峰值随紫外线照射而减弱。表明这些螯合物发生分解。伴随着螯合物的分解。薄膜在乙醇中的溶解能力也发生变化。利用这种特性。紫外光通过掩膜照射凝胶薄膜。用有机溶剂溶洗后。获得凝胶薄膜的微细图形。再进行热处理。消除薄膜中的有机物就可得到非晶质 ZrO_2-SiO_2 系薄膜的微细图形。

关键词 溶胶-凝胶法 氧化锆-氧化硅薄膜 化学修饰 光吸收 微细图形

分类号 TB43, TB383

文章编号 1005-3093(2002)02-0168-04

PREPARATION OF AMORPHOUS ZrO_2-SiO_2 THIN FILMS AND THEIR FINE-PATTERNING

ZHAO Guirong ZHAO Gaoyang**

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

* Supported by The National Natural Science Foundation of China No. 50072018.

Manuscript received Apr 9, 2001; in revised form Oct 15, 2001

** To whom correspondence should be addressed, Tel:(029)2312172,

E-mail: zhaogy@xaut.edu.cn

ABSTRACT The $xZrO_2\cdot(100-x)SiO_2$ gel films obtained from zirconium tetra butoxide chemically modified with benzoylacetone and partly hydrolyzed silicon ethoxide have been studied, and the effects of UV irradiation on the FT-IR spectra and solubility were examined. The absorption peaks in FT-IR spectra ranging from 1600 to 1400 cm^{-1} correspond to the chelate rings, and they weaken after the UV irradiation. These findings show that the UV irradiation dissociates the chelate rings, at the same time, the solubility was changed in organic solvents as ethanol, and subsequently, the fine-patterning process of amorphous ZrO_2-SiO_2 thin films were examined on the basis of these data.

KEY WORDS sol-gel process, ZrO_2-SiO_2 thin films, chemical modification, optical absorption, fine patterning

近年来。随着光通讯事业的发展。基于溶胶-凝胶技术制作光波导器件的研究引起人们极大的关注^[1,2]。用溶胶-凝胶法制备高质量波导器件。先要制备出具有特定折射率、高透光率及低光损耗的薄膜。还要对这些薄膜进行微细加工以获得特定的波导图形。波导用薄膜通常采用透光率高、化学稳定性好的 SiO_2 。添加 TiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 等调整折射率^[1~3]。研究表明。 ZrO_2 薄膜有较大的折射率。良好的化学稳定性以及在非晶状态下具有良好的透光性^[4]。非晶 ZrO_2-SiO_2 系薄膜成膜温度低。具有高透

* 国家自然科学基金 50072018 及陕西省教育厅重点科技 99JK169 资助项目。

2001 年 4 月 9 日收到初稿; 2001 年 10 月 15 日收到修改稿。

本文联系人: 赵高扬。西安市 710048, 西安理工大学材料科学与工程学院

光率,可以在很大范围内调整薄膜的折射率.制作薄膜波导器件的难题之一是薄膜的微细图形化.传统的方法是先制备薄膜,再采用光刻或离子刻蚀等方法获得微细图形,难以达到所要求的精度.国外学者发展了模压法、激光加热扫描法等微细图形化方法. N.Thoge 应用化学修饰法使薄膜具有感光性,实现了用光对 ZrO_2 薄膜的微细加工^[5],本文作者研究了感光性 Al_2O_3 , $Al_2O_3-SiO_2$ 等凝胶薄膜及微细图形制备方法,并把这一方法用于高精密薄膜光栅的制作^[6,7].本文基于 Zr 易于和 β -二酮生成感光性螯合物的特点^[5],用化学修饰的含 Zr 螯合物与含 Si 有机物复合的办法制备具有感光性的 ZrO_2-SiO_2 二元系凝胶薄膜,并在其上获得微细图形.

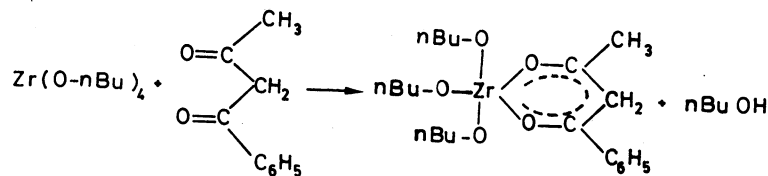
1 实验方法

分别以 4 丁醇锆 $Zr(OC_4H_9)_4[Zr(O-nBu)_4]$ 和正乙醇硅 $Si(OC_2H_5)_4$ (TEOS) 为原料,以无水乙醇 C_2H_5OH (Et-OH) 为溶剂,制备出溶液 A 和溶液 B,溶液 A 以苯酰丙酮 ($C_6H_5COCH_2COCH_3$) (BzAcH) 为化学修饰剂,溶液 B 以 HCl 为触媒.溶液 A 中各组分的比例为 $Zr(O-nBu)_4:BzAcH:Et-OH=1:1:20$;溶液 B 中各组分的比例为 $TEOS:H_2O:HCl:Et-OH=1:2:0.01:20$.按一定的比例将溶液 A 和溶液 B 混合,得到 7 种 ZrO_2 含量 (mol 分数, %) x 分别为 0, 20, 30, 40, 60, 80 和 100 的 $xZrO_2 \cdot (100-x)SiO_2$ 二元系溶液.用提拉法分别在不锈钢、硅基板及石英基板上制备凝胶薄膜,不锈钢基板薄膜用于 FT-IR 光谱测定,硅基板薄膜用于微细图形的制作,石英基板用于 X 射线衍射分析.把用提拉法制备的凝胶薄膜在 $400^\circ C$ 热处理 20 min,使紫外线通过掩膜照射在凝胶薄膜上,将照射后的薄膜置于有机溶剂中溶洗,结果是被紫外线照过的薄膜完整保留,而未被照过的部分完全溶解,在基板上得到凝胶薄膜的微细图形.将得到的有微细图形的凝胶薄膜在 $400^\circ C$ 热处理 20 min,以除去薄膜中的有机物,得到非晶 ZrO_2-SiO_2 二元系薄膜的微细图形.

红外光谱采用反射法,在 Perkin Elmer 公司的 Paragon1000 型 FT-IR 红外分光光度计上测定,X 射线衍射在 D/max-3c 自动衍射仪上进行.

2 结果与讨论

图 1 表明,纯 $SiO_2(x=0)$ 薄膜在 $1000\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ 附近有一个展宽的峰,这是由于 TEOS 没有充分水解,薄膜中有机物与 Si-O 及 Si-C 结合的各峰重叠的结果^[7].不含 $SiO_2(x=100)$ 的薄膜在 $1600\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ 之间有几个很强的峰,其中 1571 、 1374 及 1530 cm^{-1} 附近峰分别对应于 C=O 和 C=C 结合^[8,9], 1600 , 1489 和 1458 cm^{-1} 与 BzAc 中的苯环对应^[10].这表明在 ZrO_2 凝胶薄膜中形成化学式为



的螯合物.对于 $x=30, 40, 60, 80$ 的薄膜,随 x 增加,对应于 C=O 和 C=C 结合的 1571 、 1374 及 1530 cm^{-1} 附近的峰增强,而对应于 Si-O 结合结合的位于 $1000\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ 的峰减弱,可以看成是 $x=0$ 和 $x=100$ 按照所定比例的简单叠加,这说明在二元系中 BzAc 仍然保持了和 Zr 的配位,上式所示的螯合物没有因 Si 的加入而被破坏.薄膜在 $400^\circ C$ 热处理 20 min 后,位置在 $1600\sim 1530\text{ cm}^{-1}$ 之间与 C=C 和 C=O 结合相对应的吸收峰消失,说明与 Zr 形成的螯合物完全分解.不含 Si($x=100$) 的薄

膜在 $700\sim 800\text{ cm}^{-1}$ 之间形成一个展宽的吸收峰, 对应于 Zr-O 无机结合. 而不含 Zr($x=0$) 的薄膜在 $1000\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ 附近也形成一个展宽的与 Si-O 结合对应的吸收峰. 但对于 $x=30, 40, 60, 80$ 的薄

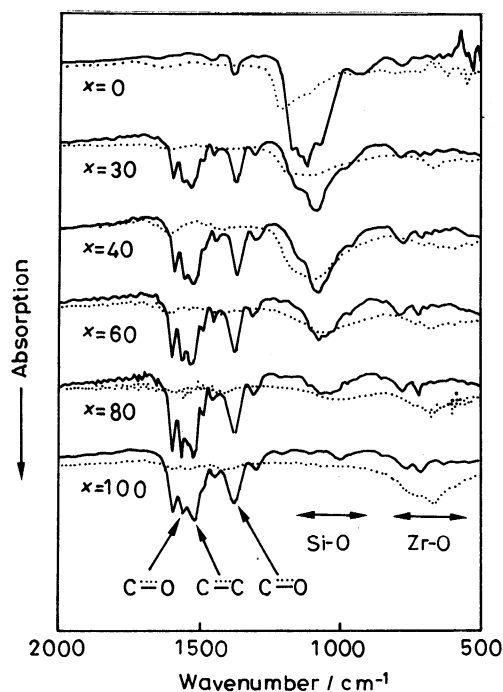


图 1 $x\text{ZrO}_2\cdot(100-x)\text{SiO}_2$ 凝胶薄膜的红外光谱 (实线) 和 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 、 20 min 热处理后的结果 (虚线)

Fig.1 FT-IR spectra for $x\text{ZrO}_2\cdot(100-x)\text{SiO}_2$ gel films (solid line) and films heat-treated at $400\text{ }^\circ\text{C}$ for 20 min (broken line)

膜, 随 x 增加, 与 Si-O 结合对应的峰向右移动, 并且展宽. 与 Zr-O 结合对应的峰向左移动. 这种现象可能与薄膜中形成的 Zr-O-Si 结合相关. 在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 下热处理 20 min 后薄膜中与有机结合相关的峰消失. X 射线衍射谱上没有出现结晶峰, 表明热处理后得到的是非晶薄膜.

$x > 30$ 的薄膜在紫外域也有明显的吸收峰. 用相应波长的紫外光照射时, 吸收峰随照射时间的延长而逐渐降低, 直至消失. 这一结果在文献 (11) 也有报道.

用同样波长的紫外线照射, 发现红外光谱也发生明显的变化. 由图 2 可见, 与 C=C 和 C=O 对应的峰值随着照射时间的延长逐渐降低, 这说明由

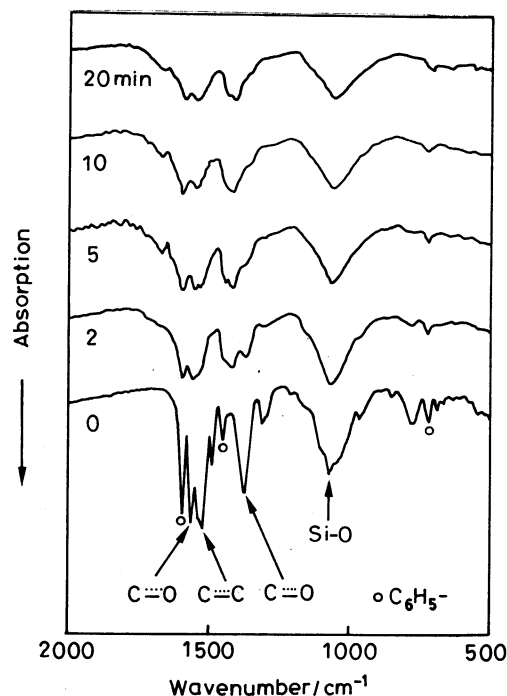


图 2 $40\text{ZrO}_2\cdot 60\text{SiO}_2$ 凝胶薄膜的红外光谱随紫外线照射时间的变化

Fig.2 Change in FT-IR spectra with UV-irradiation for $40\text{ZrO}_2\cdot 60\text{SiO}_2$ gel film

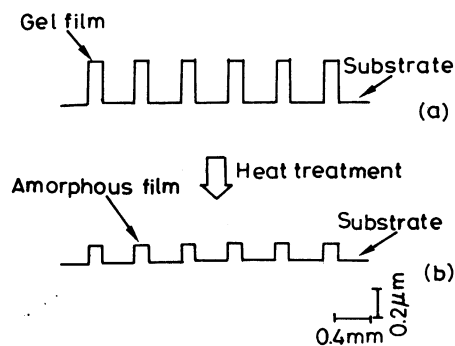


图 3 在 Si 基板上制备的 $40\text{ZrO}_2\cdot 60\text{SiO}_2$ 薄膜微观图形

Fig.3 Line profiles of the leached film on Si substrate before (a) and after (b) heat treatment at $400\text{ }^\circ\text{C}$ for 20 min

于光照薄膜中螯合物发生分解, 薄膜表现出明显的感光特性. x 大于 30 的薄膜均有此现象. 在无水乙醇中溶洗 1 min 后, 凝胶薄膜的厚度大约 $0.3 \mu\text{m}$. 紫外线照过的地方薄膜完整保留, 而未射的部分被完全溶解, 在基板上形成凝胶薄膜的微细图案. 紫外线照射时薄膜红外光谱的变化和溶解度的变化都反映了这种凝胶薄膜的感光特性 (图 3a). 热处理后, 薄膜中的有机物被除去, 膜厚度大幅度减少, 在基板上形成了和掩膜一致的非晶质薄膜图形, 厚度大约 $0.12 \mu\text{m}$ (图 3b). 当 ZrO_2 含量小于 30% 时, 由于化学修饰剂含量少, 在薄膜中难以形成稳定的感光螯合物, 因此也无法得到微细图形.

3 结 论

在用 BzAcH 化学修饰法制备的 ZrO_2 含量不小于 30% 的凝胶中能够形成以 Zr 为中心、以 BzAc 为配位体的螯合物. 紫外线的照射使这种螯合物分解, 使薄膜表现出明显的感光特性. 依据这一特性, 再经过热处理就可获得非晶质的 $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 二元系复合薄膜的微细图形.

参 考 文 献

- 1 M.A.Fardad, M.Fallahi, IEEE Photonics Technology Letters, **11**(6), 697(1999)
- 2 K.Tiefenthaler, V.Briguet, E.Buser, SPIE Vol.401-Thin Film Technologies, 165(1983)
- 3 Helmut Schmidt, Herbert Krug, SPIE Vol.1590, Submolecular Glass Chemistry and Physics, 36(1991)
- 4 HUANG Weimin(黄为民), SHU Jianlin(施剑林), Journal of Inorganic Materials, **15**(4), 722(2000)
- 5 N.TOHGE, K.SHINMOU, T.MINAMI, J.Sol-Gel Sci. Technol., **2**, 581(1994)
- 6 Gaoyang ZHAO, Noboru.TOHGE, Journal of the Ceramic Society of Japan, **103**, 1293(1995)
- 7 Gaoyang ZHAO, Noboru. TOHGE, Materials Research Bulletin, **33**, 21(1998)
- 8 Gaoyang ZHAO, Noboru.TOHGE, J. NISHII Jpn.J.Appl.Phys. 37, Pt.1,No.4A, 1842(1998)
- 9 Gaoyang ZHAO, Noboru.TOHGE, Japanese Journal of Polymer Science and Technology, **53**(3), 253(1996)
- 10 卯西昭信, 山口清司, 伊佐公男, 有机化合物の构造とスペクトル, 东京, 三共出版, 1994, p.61
- 11 ZHAO Gaoyang(赵高扬), ZHAO Guirong(赵桂荣), Symposia Proceedings of C-MRS, The New Progress on Material Science and Engineering (Beijing, The Chinese Materials Research Society, 2000) p.721