

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01L 21/208

C30B 28/04

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99126828.8

[43] 公开日 2001 年 6 月 20 日

[11] 公开号 CN 1300096A

[22] 申请日 1999.12.15 [21] 申请号 99126828.8

[71] 申请人 中国科学院长春光学精密机械研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 140 号

[72] 发明人 索 辉 刘 云 王立军 王庆亚

向思清 朱玉梅 王 兢

[74] 专利代理机构 中国科学院长春专利事务所

代理人 李恩庆

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 制备与硅平面工艺兼容的纳米晶 SnO₂ 薄膜的方法

[57] 摘要

本发明属于半导体材料工艺技术,是一种与硅平面工艺兼容的制备纳米晶 SnO₂ 薄膜的方法。采用溶胶—凝胶法,制备含有 Sn(OH)₄ 与聚乙二醇的溶胶,通过涂覆烘干预烧,高温烧结,形成纳米晶薄膜。制备溶胶的原料为无机盐 SnCl₄,加柠檬酸,用氨水滴定,形成的沉淀被聚乙二醇(PEG)包覆。在 pH 值为 6.0~8.0 或 1~3 条件下,形成 Sn(OH)₄ 胶体。本发明便于进行光刻,可与硅平面工艺兼容,制作各种薄膜图形。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

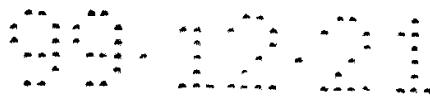
知识产权出版社出版

1、一种制备与硅平面工艺兼容的纳米晶 SnO_2 薄膜的方法，采用溶胶-凝胶法，其特征是用无机盐 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为原料，在 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的水溶液中加入少量柠檬酸，比例为10:1~100:1，用氨水滴定，形成 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 沉淀，离心洗涤除去氯离子，加入草酸降低PH值，使 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 沉淀变成水合胶体，加入包覆剂聚乙二醇（PEG），其量为5g~22g/250ml， $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 水合胶体成为有机溶胶，用乙醇调整浓度使胶体中 Sn^{4+} 离子含量为0.07~0.40摩尔/升，加入乙醇量为 $V_{\text{乙醇}}:V_{\text{水}}=1\sim1.5:1$ ；旋涂法涂覆，烘干、预烧、烧结，制成 SnO_2 纳米晶薄膜，烘干温度 80°C ，预烧温度 $230^\circ\text{C}\sim360^\circ\text{C}$ ，烧结温度 $450^\circ\text{C}\sim600^\circ\text{C}$ ，旋涂转速1000~6000rpm，旋涂时间10~15秒。

2、根据权利要求1所述的制备与硅平面工艺兼容的纳米晶 SnO_2 薄膜的方法，其特征是无机盐 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的起始浓度为0.1~0.2摩尔/升，氨水 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 浓度为0.2~1.2摩尔/升。

3、根据权利要求2所述的制备与硅平面工艺兼容的纳米晶 SnO_2 薄膜的方法，其特征是滴定结束时PH值为酸性，胶溶温度为 $40^\circ\text{C}\sim70^\circ\text{C}$ ，PH值为1.0~3.0。

4、根据权利要求1所述的制备与硅平面工艺兼容的纳米晶 SnO_2 薄膜的方法，其特征是滴定结束时PH值为碱性，胶溶温度为 $40^\circ\text{C}\sim70^\circ\text{C}$ ，PH值为6.0~8.0。



说明书

制备与硅平面工艺兼容的纳米晶 SnO_2 薄膜的方法

本发明属于半导体材料工艺技术领域，涉及一种采用溶胶-凝胶法制备与硅平面工艺兼容的纳米晶 SnO_2 薄膜。

SnO_2 是一种重要的半导体材料，目前主要用于各种有毒有害、易燃易爆气体以及气氛中湿度的检测与监测，目前市场上出售的商品化气敏元件大部分是烧结型 SnO_2 元件。近年来的研究表明， SnO_2 薄膜也具有较高的气敏性能，而且具有功耗小、响应快、一致性好等优点，特别是其在微型传感器器件方面表现出来的潜在的应用价值更引起人们的广泛关注。

近年来有关 SnO_2 薄膜的制备的报道比较多，制备方法主要有蒸发、溅射、化学气相沉积法、溶胶-凝胶法等。而且不同方法制备的薄膜气敏性质会有一些的区别。与其它方法比较，溶胶-凝胶法制备薄膜不仅工艺设备简单（蒸发、溅射、等离子生长、化学气相沉积法均需各种真空设备），用料少，成本低（原料低廉，如化学气相沉积法需要金属有机物为原材料），易于均匀掺杂（蒸发、溅射、等离子生长则不容易做到），而且用该方法制备的薄膜具有多孔状结构，表面积大，有利于在气敏方面的应用。

SnO_2 属于金红石结构，化学性质非常稳定，在通常情况下高阻材料不溶解于常规溶剂，因此在一般情况下，利用 SnO_2 薄膜制作气敏元件不能采用光刻方法形成器件图形，即无法利用常规的硅平面工艺制作 SnO_2 薄膜气敏元件，在一定程度上限制了可以与硅集成的气体传感器的制作。目前采用溅射、气相沉积、等离子生长等方法生长 SnO_2 薄膜制作气敏元件时，所需要的器件图形多采取直接用掩模板掩模等方法制成，不仅所需设备昂贵，而且当气敏薄膜图形需要与衬底芯片图形对准时，制作小尺寸器件（如微米量级器件）存在一定困难。采用溶胶-凝胶法制备 SnO_2 薄膜则无法利用掩模技术，必须采用光刻方法才能形成器件图形。现有技术中采用溶胶-凝胶法制备的 SnO_2 薄膜，所用的原料多为有机醇盐，原料毒性大，价格较贵；即使以无机盐为原料，工艺则很复杂，如需要用半透膜渗析或萃取、蒸馏等，而且形成的 SnO_2 颗粒大，不溶于常规溶液，难于光刻刻蚀。

为了解决高阻SnO₂薄膜的光刻问题，实现与硅集成工艺兼容，本发明提供一种用溶胶-凝胶法，无机盐（无机锡盐）为原料，聚乙二醇(PEG)为包覆剂和粘合剂，及柠檬酸等添加剂，制备易于光刻的，与硅平面工艺兼容的纳米晶SnO₂薄膜的方法。

纳米晶材料是90年代新兴的一种新型材料，具有颗粒小（一般颗粒直径在几纳米到几十纳米，而常规材料颗粒直径在微米量级）、比表面大，活性强的特点，常常用于催化反应的催化剂材料以及气敏材料，达到提高催化活性和反应速度、降低反应温度的目的。研究与应用中人们发现，作为气敏材料，SnO₂的粒径越小，其比表面积越大，活性越高，由此制成的元件灵敏度越高，功耗越低，响应时间越短，对气敏特性的开发越有利；而SnO₂薄膜的颗粒度越小，本身的化学性质越活泼，特别是采用本发明的溶胶-凝胶法制备的纳米晶SnO₂薄膜在有锌粉存在时，可以与一定浓度的盐酸反应，从而可以进行反应刻蚀，获得所需要的图形。

本发明光刻的腐蚀过程的化学反应如下：



这是一个热力学允许的反应过程，但是在无锌粉存在时，反应并不进行，显然受动力学限制。锌粉的加入一方面引起以下反应：



反应放热，使薄膜与盐酸接触部分温度升高；另一方面可能由于锌与盐酸反应过程中产生活性的H原子，使SnO₂与盐酸反应的活化能降低。使其成为动力学可能的反应。

本发明采用溶胶-凝胶法。先制作含有聚乙二醇(PEG)等的溶胶，通过涂胶机涂覆，然后烘干、预烧，最后高温烧结，制成纳米晶薄膜。

本发明的原料和试剂为：SnCl₄·5H₂O（或氯化亚锡）、氨水、柠檬酸、草酸（或其它可溶性弱有机酸）、聚乙二醇(PEG)、无水乙醇。以上均为分析纯试剂。

以SnCl₄·5H₂O为原料，在常温下向SnCl₄水溶液中加入少量柠檬酸，比例为10:1~100:1。在SnCl₄水溶液中加入柠檬酸，起一定的阻隔作用，防止沉淀颗粒过大。

用氨水滴定，获得Sn(OH)₄沉淀，加入氨水的量使SnCl₄完全产生沉淀。反应方程为：



将沉淀离心洗涤，除去氯离子后，向沉淀中滴加草酸（或其它有机弱酸）调节PH值，使之成水溶胶。实际上 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 可以在两个PH值范围形成透明液体。当水溶胶在 $\text{PII}=6.0\sim 8.0$ 时，形成的是 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 胶体；当 $\text{PH}=1.0\sim 3.0$ 时，则形成了配合物。

采用蒸发水分或加入去离子水调节胶体浓度后加入PEG，完全溶解后按一定比例加入乙醇，获得可以制膜的胶体。

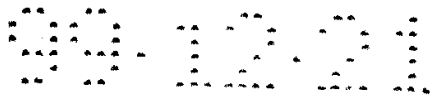
制膜时，胶体浓度(含 Sn^{4+})为0.07摩尔/升~0.40摩尔/升，PEG的量为5g~22g/250ml。乙醇和水的体积比 $V_{\text{乙醇}}:V_{\text{水}}=1\sim 1.5:1$ 。溶胶-凝胶工艺制备纳米晶的关键步骤之一是溶胶的调制。制取溶胶首先要求 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 沉淀必须颗粒均匀，粒度比较小，这与原料的起始浓度关系密切，除此以外影响溶胶调制的因素还包括胶溶PII值及溶胶温度等。影响薄膜制备的因素还包括胶体粘度（PEG用量来控制）、乙醇与水的比例、热处理温度等因素。除上述条件外，可以选择：

最佳起始浓度： $[\text{Sn}^{4+}]=0.1$ 摩尔/升~0.2摩尔/升， $[\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}]=0.2\sim 1.2$ 摩尔/升

最佳PH值：滴定结束时溶液为酸性时，胶溶时PH值1.0~3.0，温度40~70℃。胶体制备完成后经过过滤、离心等清洁过程后，反复利用涂胶机旋转涂覆、烘干、预烧，最后经高温烧结即获得所需要的 SnO_2 纳米晶薄膜。涂膜时，为得到一定厚度的薄膜，需进行几次或几十次的涂覆。但由于烘干后的凝胶在下一次涂胶时又会溶解，故需要预烧处理。即在涂膜烘干之后，在特定温度下预烧一定的时间，使膜中有机成分分解，再进行下一次的涂覆，这样可消除回溶现象。在达到所需厚度后，便在高温下烧结，得到目的产物的薄膜形态。

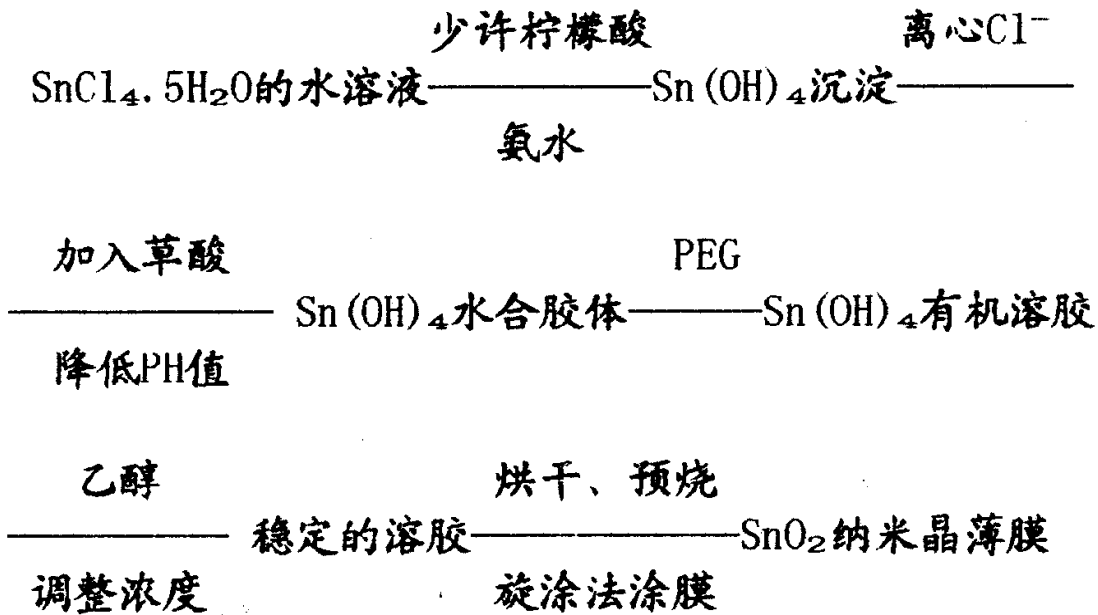
在涂膜时，旋涂时旋转速度为1000~6000rpm，旋涂时间为10~15秒(s)。烘干温度为80℃，预烧温度为230℃~360℃，烧结温度为450℃~600℃。

在上述条件下可以获得高质量的纳米晶薄膜。当然偏离最佳条件仍可以获得纳米晶 SnO_2 薄膜，只不过制备速度以及成膜的质量等受到一定的影响。特别需要提出的是，实际上 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 可以在两个PH值范围即6.0~8.0和1.0~3.0。我们认为PH值为6.0~8.0时，形成的是 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 胶体，在PH值为1.0~3.0条件下则是形成了配合物。所以制备 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 胶体时，最佳胶溶PH值为6.0~8.0或1.0~3.0。因此控制滴定结束时的PH值可以使胶溶在不同的条件下进行即滴定结束时溶液为碱性时，可以调整PH值到7左右，达到最佳胶溶值(有时无需加入有机酸亦可达



到): PH值6.0~8.0; 滴定结束时溶液为酸性时, 可以调整PH 值达到最佳胶溶值: PH值1.0~3.0。在其他条件相同时, 滴定结束时PH值为酸性与PH值为碱性相比, 获得的产物的粒径要略小, 具有较好的重复性、可控性, 而且旋涂薄膜时, 碱性胶体容易产生条纹等, 影响薄膜的质量, 因此一般应采用酸性胶体制备薄膜。但是由于某些掺杂元素可能在酸性条件下产生沉淀, 因此碱性胶体在某些特定条件下可能亦需要使用。

本发明的制备过程如下:



本发明的关键应是使用PEG作为溶胶的包覆剂, PEG 即聚乙二醇20000, 是一种表面活性剂, 吸附在胶粒表面的聚氧乙烯长链延伸入水相, 限制了胶粒的运动, 也阻挡了胶粒的聚结。由于热运动, 胶粒始终处于相互碰撞的状态, 因此PEG 必须有足够的粘附性以免发生解吸作用, 并且必须有足够的浓度以产生势垒, 防止由碰撞动能引起的胶粒聚结。但是当PEG用量过大时, 由于PEG在分解过程中产生大量的热能, 可能使局部温度过高, 相当于提高了烧结温度, 使产物粒径增大, 因此PEG用量也有一个最佳用量问题。

本发明采用PEG为包覆剂, 加入柠檬酸以降低沉淀颗粒, 使薄膜表面积增大, 活化能变小, 制备的纳米晶SnO₂薄膜, 不仅可以在薄膜制备完成后进行所需要的图形刻蚀, 而且制备过程温和, 不会对硅衬底产生损害, 因此说该方法是与硅平面工艺兼容的, 可以根据需要在硅器件上制作各种纳米晶SnO₂薄膜图形, 大大拓宽了纳米晶SnO₂薄膜的生产和应用前景。

采用该方法制备纳米晶 SnO_2 薄膜的另一个优点，可以根据需要进行必要的掺杂，达到材料改性的目的。

掺杂的纳米晶 SnO_2 薄膜的制备：只需要把掺杂元素溶解于水或乙醇中（要求最好保持酸性），与 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 水合胶体混合即可。需要注意的是胶体中各种成分不要形成沉淀物质。以掺杂La的纳米晶 SnO_2 合成方法为例：先在 La_2O_3 中加入少量水，按一定比例加入硝酸，制成 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 溶液，再与 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 水合胶体混合，由于La与草酸生成不可溶性络合物，这里必须用柠檬酸作胶溶剂，采用蒸发水分或加入去离子水调节胶体浓度后加入PEG，完全溶解后按一定比例加入乙醇，即获得可以制膜的胶体。以下步骤与纯纳米晶 SnO_2 薄膜的制备相同。