

Fabrication of Photosensitive YBCO Gel Film by Sol-gel Process

Gui-rong Zhao, Gao-yang Zhao, Huang-li Zhang

School of Material Science & Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an, China

Email: zhaogy@xaut.edu.cn

Abstract: YBCO superconducting film has attracts great attentions and has wide applications in the field of electronics such as filters, infrared detectors, THz antennas, etc. In the application of YBCO films, the preparation of its fine patterns with high performance plays a key role. In the paper, The photosensitive chelates are formed in YBCO gel films by chemical modification, Based on the photosensitivity of the YBCO gel films, YBCO patterned films were fabricated by irradiating the gel film with UV light through a mask followed by dissolving the non-irradiated area in a suitable solvent. After the patterned YBCO gel films were heat treated, patterned YBCO superconducting films were obtained.

Keywords: YBCO film; chemical modification; photosensitivity; fine pattern

溶胶-凝胶法制备感光性YBCO凝胶薄膜的研究

赵桂荣, 赵高扬, 张黄莉

西安理工大学, 材料科学与工程学院, 西安, 中国, 710048

Email: zhaogy@xaut.edu.cn

摘 要: YBCO薄膜在红外探测、THz等领域具有十分诱人的应用前景, 但要将其应用于具体的元器件, 薄膜的微细图形是关键技术之一。该研究试图采用化学修饰的方法合成具有紫外感光性的金属配位化合物, 再以这些配位化合物为出发原料制备具有紫外感光性的YBCO溶胶和凝胶薄膜, 基于薄膜自身的感光性, 紫外线通过掩膜照射薄膜, 再通过有机溶洗, 就可得到YBCO凝胶薄膜的微细图形, 最后通过热处理就可获得YBCO薄膜的微细图形。

关键词: 钇钡铜氧薄膜; 化学修饰; 感光性; 微细图形

1 引言

YBCO薄膜具有较高的临界转变温度、较低的表面电阻, 在微电子领域有重要的应用前景。但要制备YBCO薄膜的微电子器件, 还要对其进行微细加工以获得特定的微细图形。传统的干法或湿法刻蚀往往会导致薄膜超导性能的下降^[1], 因此, 近年来针对高温超导薄膜的特点开发了一些新的微细图形方法, 如扫描探针法、微掩膜法, 高能粒子辐射法等^[2-4]。另一方面, 由于溶胶-凝胶法技术的发展, 采用溶胶-凝胶法制备YBCO薄膜的基础日益成熟^[5-6], 结合溶胶-凝胶法制备YBCO的特点, 开发一种新的微细图形方法对促进YBCO薄膜在微电子领域的应用具有重要作用。该论文作者曾就含钇、含铜螯合物进行了研究^[7-8], 在此基础上拟制备具有紫外感光性的YBCO凝胶薄膜, 进而对其进行微细加工以获得其微细图形。

2 试验

以醋酸钇 $[Y(AC)_3 \cdot H_2O]$ 为起始原料, 苯酰丙酮 $[BzAcH]$ 为化学修饰剂, 二乙烯三胺 $[DETA]$ 作为络合剂, 甲醇 $[CH_3OH]$ 作为溶剂配制含钇溶液 (记为 A 溶液, 详见文献^[7])。以醋酸铜 $[Cu(AC)_2 \cdot H_2O]$ 为起始原料, 苯酰丙酮 $[BzAcH]$ 为化学修饰剂, α -甲基丙烯酸 $[C_3H_5COOH]$ 作为络合剂, 甲醇 $[CH_3OH]$ 作为溶剂配制含铜溶液, 记为 B 溶液, 详见文献^[8])。再将醋酸钡、乳酸和甲醇按 1: 3: 20 的比例混合搅拌直至完全溶解, 得到含钡溶液, 记为溶液 C。将 A、B、C 三种溶液按照 Y:Ba:Cu=1:2:3 的比例混合、搅拌, 让其充分反应就得到 YBCO 溶胶。再采用浸渍提拉法就可在各种基板上制备 YBCO 凝胶薄膜。

3 结果与讨论

3.1 凝胶薄膜感光性能研究

苯酰丙酮(BzAcH)通常有酮式和烯醇式两种结构,在甲醇中主要以烯醇式结构存在^[7],在紫外光谱中有两个吸收峰即250 和310 nm。250 nm对应苯环的吸收,而310 nm对应其烯醇式结构中的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁。但当BzAcH和醋酸钪发生反应后,与 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁对应的吸收峰从310nm红移到330nm,说明BzAc和钪形成了配位化合物。同样,当BzAcH和醋酸铜发生反应后,与 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁对应的吸收峰也从310nm红移到330nm,说明BzAc和铜形成了配位化合物。但是用同样方法将醋酸钡与BzAcH混合反应,与烯醇式结构中的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁对应的吸收峰没有发生红移,仍然是310nm,说明Ba与YBCO之间没有形成配位化合物。

将含铜、含钪和含钡的3种溶液混合就可形成的YBCO溶胶,用YBCO溶胶在石英基板上制备的凝胶薄膜的紫外光谱如图1所示,其330nm处的吸收峰和Cu/BzAc、Y/BzAc一致,说明含铜配合物与含钪配合物能稳定地存在于YBCO凝胶之中,进一步将凝胶薄膜至于紫外灯下,330nm处的吸收峰随照射时间延长而下降,由此说明在紫外光照射下,含铜配合物与含钪配合物发生了分解,薄膜对紫外光具有明显的感光性。

3.2 YBCO凝胶薄膜微细图形制备

用提拉法在 Si 基板上制得 YBCO 凝胶薄膜,在薄膜表面放置具有特定图形的掩膜,让紫外光通过掩膜照射凝胶薄膜,就会发现,光照部分和未被光照的部分薄膜的厚度和颜色发生微小变化,光照部分薄膜的厚度明显变薄,薄膜更为致密,如果将通过掩膜照

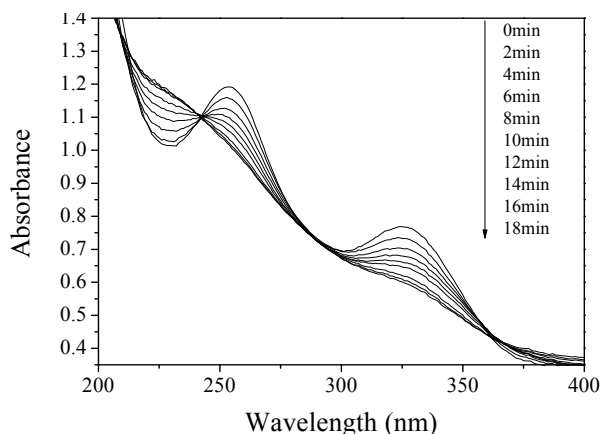


Figure1. Change in optical absorption spectra with UV-irradiation for YBCO gel films

图 1. YBCO 凝胶薄膜光谱随紫外光照射的变化

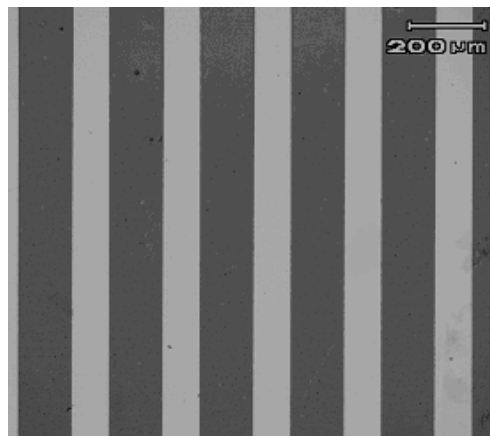


Figure.2 Optical photograph of patterned YBCO gel film on Si substrate

图2. 在Si基板上的YBCO凝胶薄膜微细图形的光学照片

射过的薄膜放入有机溶剂中溶洗,未被紫外光照射的区域溶解,经光照的区域完整保留在基板上,从而得到YBCO凝胶薄膜的微细图形。图2即为薄膜的微细图形,图中深色部分为YBCO凝胶薄膜,浅色为Si基板。由此可以看出采用感光溶胶-凝胶法能制备出质量较好的YBCO薄膜的微细图形。进一步,用同样方法在LaAlO₃基板上制备YBCO凝胶薄膜的微细图形,再通过热处理就可获得YBCO薄膜的微细图形。

4 结论

本文以 BzAcH 作为化学修饰剂合成了感光性的YBCO/BzAc 溶胶,通过紫外-可见分光光度计研究了 YBCO/BzAc 溶胶及其凝胶薄膜的紫外感光特性,以及利用感光的 Sol-Gel 工艺制备 YBCO 薄膜微细图形的可行性。结论如下:

1) 以 Y/ BzAc、Cu/ BzAc、钡的三氟乙酸盐为前驱原料,甲醇为溶剂,能够合成稳定 YBCO/ BzAc 溶胶。

2) Y/ BzAc、Cu/ BzAc 金属配位螯合物结构可稳定的存在于 YBCO/ BzAc 溶胶中,使其在 333nm 附近出现对应于与 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的吸收峰,该吸收峰随紫外光照射而减小,薄膜表现出明显的感光性。

3) 利用溶胶的这种紫外感光特性可制备 YBCO/ BzAc 凝胶薄膜微细图形,获得与掩膜负相一致的图形。

References (参考文献)

- [1] Lin Kang, Yanbin Zheng, et al. A wet etching technology for high temperature superconducting thin films[J]. Chinese journal

- of low temperature physics.1995, 17(1):44.
康琳,郑延斌等.高温超导薄膜的一种湿刻技术[J].低温物理学报,1995, 17(1):44.
- [2] Hyeong-Gon Kang, Seong Kyu Kim, Haeseong Lee. The analysis of superconducting thin films modified by AFM lithography with a spectroscopic imaging technique [J]. Surface Science, 2006, 600 (18): 3673-3676.
- [3] M. D. Strikovski, F. Kahlmann et al. Fabrication of YBa₂Cu₃O_x thin-film flux transformers using a novel microshadow mask technique for in situ patterning [J]. Appl. Phys. Lett., 1995, 66 (25):3521-3523.
- [4] Archana Lakhani, V. Ganesan, Suja Elizabeth, H.L. Bhat, R. Singh, D. Kanjilal. Surface modifications in single crystal surfaces of YBa₂Cu₃O_{7-δ} upon high energy ion irradiation[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2006, 244: 120-123.
- [5] Yuanqing Chen, Gaoyang Zhao, Li Lei and Xiaomei Liu. High rate deposition of thick YBa₂Cu₃O_{7-x} superconducting films using low-fluorine solution[J]. Supercond. Sci. Technol. 2007, 20: 251-255.
- [6] Gaoyang Zhao, Yuanqing Chen, Li Lei, and Renzhong Xue. Fabrication of YBa₂Cu₃O_{7-x} Superconducting Films Using Low-Fluorine-Content Solution[J]. IEEE Transaction on Applied Superconductivity, 2007, 17: 40-43.
- [7] Gaoyang Zhao, Huangli Zhang, Renzhong Xue. Preparation of Chelate Complex with Y Ions and Their Photosensitivity[J]. Chinese journal of rare metals, 2006, 30:35-39.
赵高扬,张黄莉,薛人中.含钇螯合物制备及感光性研究[J].稀有金属, 2006, 30(专辑):35-39.
- [8] Huangli Zhang, Gaoyang Zhao, Renzhong Xue, Haijun Peng. Study on Photosensitive Copper Chelates and the CuO Film Fine-patterning[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2008, 37 : 464-467.
张黄莉,赵高扬,薛人中,彭海军.含铜螯合物制备及感光性与CuO的微细图形研究[J].稀有金属材料与工程, 2008,37: 464-467.