

文章编号: 1001-9014(2004)02-0091-04

## 一种新的铁电薄膜快速热处理工艺的研究

李建康, 姚 熹

(西安交通大学电子材料研究所, 陕西 西安 710049)

**摘要:**使用一种新的快速热处理的方法制备出  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$  (PZT) 薄膜, 该方法的主要设备为链式热处理炉, 它主要分为三部分, 即预热带、加热带和冷却带. 溶胶的配制采用先通过减压蒸馏的方法得到干凝胶, 再将干凝胶溶解在乙二醇甲醚中的方法得到. 对干凝胶作了 DSC-TG 分析; 对薄膜作了 X-射线衍射分析, 结果为纯的钙钛矿结构的晶相; 在 10kHz 时薄膜的相对介电常数为 235, 介质损耗小于 0.02; C-V 特性曲线以及 P-E 电滞回线显示薄膜具有良好的铁电性能.

**关键词:**快速热处理; 链式热处理炉; 减压蒸馏; 钙钛矿结构

中图分类号: TM221 文献标识码: A

## STUDY ON A NEW AND RAPID HEAT-TREATMENT PROCESS FOR FABRICATING LEAD ZIRCONATE TITANATE THIN FILM

LI Jian-Kang, YAO Xi

(Electronic Material Research Laboratory, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

**Abstract:** A new and rapid heat-treatment process for fabricating lead zirconate titanate,  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$  (PZT), ferroelectric thin films was developed. The main equipment of this heat-treatment process is termed caterpillar furnace. The furnace is composed of three parts, including preheating, heating and cooling. The precursor solution were prepared by using a modified sol-gel process, in which solid precursors of PZT were prepared through reduced pressure distillation first, and then the precursor was dissolved in 2-methoxyethanol (2-MOE) to form the sols for the spin-coating deposition. The precursor was investigated by DSC-TG, and the PZT thin film was investigated by XRD. XRD analysis shows that the thin film possesses single-phase perovskite-type structure. A dielectric constant and loss tangent of thin film were 235 and 0.02 at 10KHz, respectively. The capacitance-voltage (C-V) and Hysteresis loops of PZT films show that the films possess fine ferroelectric properties.

**Key words:** RTA; caterpillar furnace; reduced pressure distillation; perovskite structure

### 引言

铁电薄膜在光电子技术和其它高新技术领域中有着重要和潜在的应用前景. 例如, 铁电 PZT、PLZT 薄膜在非挥发铁电性随机存储器 (FRAM)、红外探测器、声表面波 (SAW) 器件、光开关、光调制器、二次谐波发生器和高容量电容器等器件中均有重要的应用<sup>[1-3]</sup>. 因此, 铁电薄膜的各种制备方法受到广泛的关注和重视, 溶胶-凝胶 (Sol-Gel)、金属有机化合

物热分解 (MOD)、磁控溅射、金属有机化合物气相沉积 (MOCVD) 和脉冲激光沉积 (PLD) 是目前制备铁电薄膜的几种常用方法. 其中 Sol-Gel 和 MOD 由于具有以下优点: 制备过程简单; 化学配比容易控制; 容易得到大面积的均匀薄膜以及成膜温度相对较低<sup>[4,5]</sup>, 目前成为铁电薄膜制备的重要方法.

Sol-Gel 和 MOD 法均要经过多层膜, 而且每层膜都要经过预处理, 以排除薄膜组分中的挥发份而形成非晶膜. 目前预处理的方法主要有常规热处理

收稿日期: 2003-08-07, 修回日期: 2003-11-28

Received date: 2003-08-07, revised date: 2003-11-28

基金项目: 国家重点基础研究发展计划 (2002CB613304) 和上海市重点学科建设资助项目

作者简介: 李建康 (1966-), 男, 山西运城人, 太原理工大学副教授, 博士, 主要从事铁电薄膜材料的研究.

(CFA)和快速热处理(RTA)二种.常规热处理是在马弗炉中以慢速升温( $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )、保温、自然降温的方式进行热处理,优点是薄膜结晶性好、不易开裂,但由于热处理时间过长,容易造成薄膜污染,特别是容易造成底电极元素向薄膜中扩散,增大薄膜的损耗;而快速热处理工艺可以缩短制膜周期、减少薄膜与底电极的热作用时间和环境对薄膜的污染、以及与微电子工艺相兼容等优点<sup>[6]</sup>.但目前所用的快速热处理炉一般是用卤钨灯为加热源的快速炉,升温速率一般在 $1800^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 左右,由于升温速率过快,退火过程中容易造成薄膜开裂,另外薄膜的结晶性能也不如常规热处理好.

本文针对上述二种热处理方法的特点,采用了一种新的快速热处理方法,制备了可用于非致冷红外探测器研究的锆钛酸铅(PZT)铁电薄膜,并用XRD对其进行了结构分析,用F20薄膜厚度测试仪测试了厚度,用HP4284对其进行了介电性能的测试,用RT66A测试系统对其进行了铁电性能的测试.

## 1 实验

### 1.1 溶胶配制

以乙酸铅、钛酸四丁酯以及四正丁氧基锆为原料,乙酰丙酮为熬合剂,乙二醇甲醚为溶剂,按照化学式 $\text{Pb}[\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}]\text{O}_3$ 进行称量、配料.首先将钛酸四丁酯和乙酰丙酮按摩尔比1:1混合,在常温下搅拌2h;加入乙酸铅在 $124^{\circ}\text{C}$ 下反应10min,冷却到 $80^{\circ}\text{C}$ 后加入四正丁氧基锆,然后在 $132^{\circ}\text{C}$ 下回流2h,冷却至 $80^{\circ}\text{C}$ 进行减压蒸馏4h,得到PZT的干凝胶.这样一方面可以便于保存,另一方面用制备好的干凝胶配置溶胶,有利于溶胶的结构和组分均匀一致<sup>[7]</sup>.

使用时将干凝胶溶解在乙二醇甲醚中,重量百分比为10%,经孔径为 $0.2\mu\text{m}$ 的过滤器进行过滤,

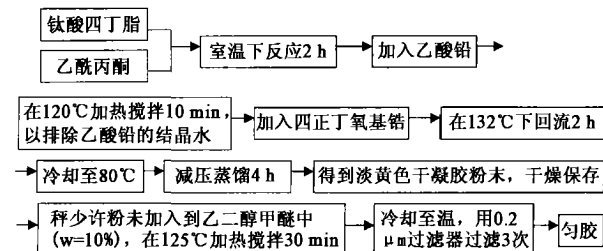


图1 PZT溶胶配置工艺流程图

Fig. 1 Flow chart for the preparation of PZT precursor solution

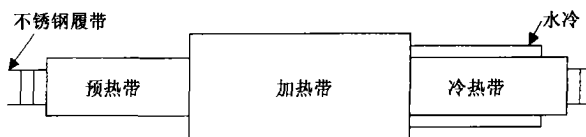


图2 链式炉结构简图

Fig. 2 The schematic diagram of the caterpillar furnace

即可供匀胶使用(工艺流程图见图1所示).

### 1.2 薄膜的制备

首先将单晶硅片按半导体工艺要求清洗干净,用直流溅射仪溅射Ti/Pt底电极,在 $600^{\circ}\text{C}$ 下热处理1h.在100级超净工作台上进行匀胶,匀胶机转速为 $3000\text{r}/\text{min}$ ,匀胶时间为20s.然后在链式热处理炉中进行预处理.链式炉的结构如图2所示,主要分为预热带、加热带和冷却带三个区域,加热带的温度控制在 $500^{\circ}\text{C}$ .样品放置在不锈钢履带上,从预热带进入,以一定的速度经过加热带和冷却带,整个过程为10min.接着甩第二层膜,如此重复8层,便得到具有一定厚度的非晶态薄膜.

要得到具有钙钛矿结构的铁电薄膜,还需要进行退火处理.对于PZT薄膜,在低温下首先形成焦绿石结构,随着退火温度的提高,焦绿石结构逐渐向具有铁电性能的钙钛矿结构转变,相转变温度在 $600^{\circ}\text{C}$ 左右.实验中将预处理好的薄膜放置在石英培养皿中,在马弗炉中进行退火处理,采用的升温速率为 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,退火温度为 $560^{\circ}\text{C}$ , $580^{\circ}\text{C}$ , $600^{\circ}\text{C}$ 和 $620^{\circ}\text{C}$ 保温时间均为1h,然后进行自然降温.

### 1.3 性能测试

用Netzsch STA 449C热分析仪对PZT先体的干凝胶进行了热分析,取约21mg的干凝胶,在空气气氛中以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率进行分析.薄膜的相结构分析采用德国D8-Advance X射线衍射仪,加速电压和电流分别为40kV、40mA,扫描速度 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .薄膜厚度用F20薄膜厚度测试仪测得.介电频谱和C-V曲线测试采用平行板电容器结构,用HP4274阻抗分析仪进行测量.铁电性能用RT66A测试系统进行了的测量.

## 2 结果与讨论

### 2.1 溶胶热分析

用型号为Netzsch STA 449C的热分析仪对所制备的干凝胶做了TG-DSC分析,结果如图3所示.加热速率为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ 坩埚.由TG曲线可以看出:在 $200^{\circ}\text{C} \sim 500^{\circ}\text{C}$ 之间有一个强烈的失重,这是

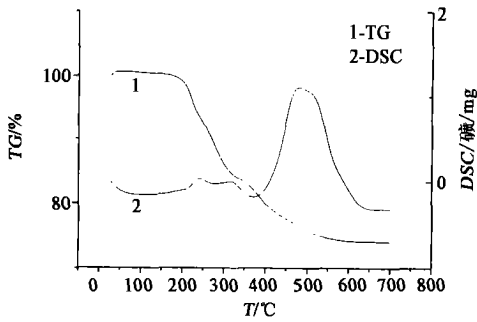


图3 PZT 干凝胶的 TG-DSC 分析曲线  
Fig.3 TG and DSC curves of PZT solid precursors

由于有机溶剂的分解和蒸发造成的,在 550°C 时失重基本停止,剩余产物 74.1%。由 DSC 曲线可以看出:50°C ~ 200°C 温区存在一个较缓的吸热峰,同时,热失重曲线有缓慢的下降,这一温区对应于残余有机溶剂和水的挥发;200°C ~ 370°C 温区有 2 个明显的放热峰出现,同时热失重曲线有明显的下降,这对应于通过水解聚合等反应形成含-Ti-O-、-Pb-O-、-Zr-O-键的分子长键及有机物燃烧生成 CO<sub>2</sub> 和水的过程;在 370°C 时 PZT 薄膜开始合成,477°C 合成反应最剧烈,到 600°C 左右合成反应基本结束。因此,在 477°C 附近有一明显的放热峰,该放热峰对应于 PZT 薄膜由非晶态向结晶态逐渐转变。

2.2 结构分析

用型号为 D8-Advance 的 X-射线衍射仪对经 550°C、580°C、600°C 及 620°C 不同退火温度处理的薄膜进行了结构分析,结果如图 4 所示。可以看出在 550°C 退火后,晶相结构中除了钙钛矿相之外,还含有一定的焦绿石相存在,在 580°C 退火后,焦绿石相已基本消失,温度升至 600°C 及 620°C 退火后,薄膜结构为纯的钙钛矿结构。这是由于焦绿石相的结晶活化能要比钙钛矿相低,所以焦绿石相在较低的温度下容易形成,但随着温度的升高,焦绿石相逐渐向

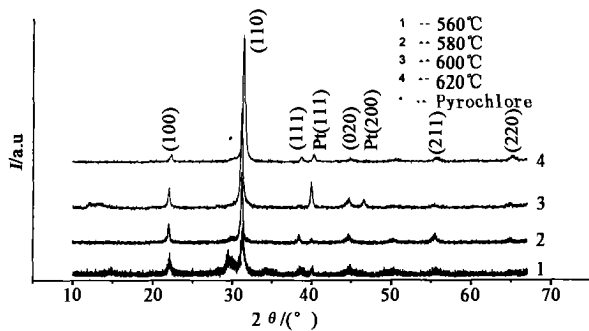


图4 不同退火温度处理 PZT 薄膜的 XRD 图  
Fig.4 XRD patterns of PZT thin films annealed at different temperature

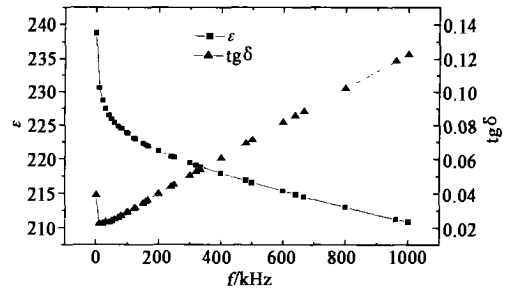


图5 经 600°C/1h 退火处理 PZT 薄膜的介电频谱  
Fig.5 The dielectric constant ( $\epsilon_r$ ) and loss ( $\tan\delta$ ) as a function of frequency for PZT thin film, annealed at 600°C for 1h

钙钛矿相转化,直到完全形成具有铁电性能的钙钛矿结构。

2.3 介电性能分析

首先用 F20 薄膜厚度测试仪对经 8 次甩膜,并在 600°C 进行退火处理得到的 PZT 薄膜进行了厚度测试,结果为 0.72 μm。然后在 PZT 薄膜的上表面通过一个用微晶玻璃制成的模板溅射一层上电极 Au, Au 电极的直径为 1mm,间距为 1mm,构成金属-铁电材料-金属 (M-F-M) 电容结构,这样便于进行电性能的测试。

用 HP4284 阻抗分析仪测试了样品相对介电常数和介质损耗随频率的变化,结果如图 5 所示。介电常数  $\epsilon$  随频率升高而下降,介质损耗随频率上升而增大,10KHz 时介电常数约为 235,介质损耗小于 0.02。基本上可以满足非致冷红外探测器对铁电薄膜在介电性能方面的要求,即介电常数适中、介质损耗较小。

2.4 铁电性能分析

用 HP4284 阻抗分析仪测试了 PZT 铁电薄膜的 C-V 特性,结果如图 7 所示。从中可以明显看出电容

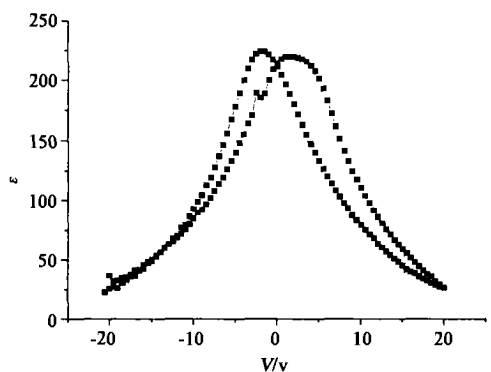


图6 经 600°C/1h 退火处理 PZT 薄膜的 C-V 特征曲线  
Fig.6 The C-V curve for PZT thin film, annealed at 600°C for 1h

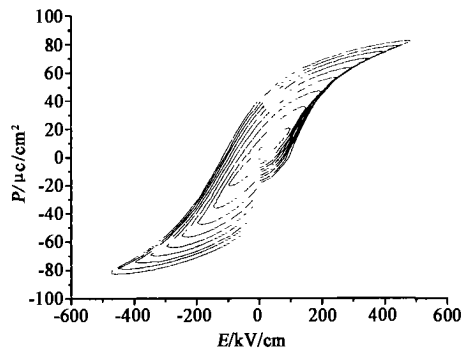


图7 经600℃/1h退火处理PZT薄膜的P-E电滞回线  
Fig.7 The hysteresis loop for PZT thin film, annealed at 600℃ for 1h

随电压呈现非线性。2条曲线分别对应偏置电压从正到负与从负到正扫描时电容的变化。图形呈现出明显的滞回性,但其形状并不完全对称,分析原因系电容上下不同电极材料铂、金与薄膜的接触势垒高度不同所致。

由C-V特性曲线的形状可以看出,制备的PZT薄膜非线性峰较窄,峰形陡峭。我们知道电容C的物理意义是P-V曲线斜率的变化,也就是说电畴随电压的增加定向的速度越快,即铁电开关响应越快时,非线性峰就越窄,峰形越陡峭<sup>[8]</sup>,因此可以说明所制备的薄膜样品铁电开关响应比较快,有利于红外探测器的应用<sup>[9]</sup>。

用RT66A测试系统测试了经600℃退火处理的PZT薄膜的电滞回线,结果如图7所示,表明薄膜具有良好的铁电性。在1KHz测试频率下,测得饱和极化强度 $P_s$ 为 $30.4\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,剩余极化强度 $P_r$ 为 $25.1\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,矫顽场强为 $98\text{Kv}/\text{cm}$ ,由C-V特性曲线测得的矫顽场强为 $46.7\text{Kv}/\text{cm}$ ,小于从P-E曲线上测得的矫顽场强值,说明测试方法对测试结果有影响,此结论与B M Meinick等人的研究结果是一致的,薄膜的C-V曲线和P-E电滞回线是从2个角度表征其铁电性能,从理论上讲对称性应该一样,但由于二者的测试信号不同,前者采用高频小信号,后者采用低频大信号,势必会造成二者在测试结果上的差异。

### 3 结语

通过链式炉的快速热处理方法,在Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si基片上制备出均匀、无开裂、致密的PZT薄膜。经XRD分析,在600℃退火处理1h后,可以得到纯的钙钛矿结构的晶相;经介电性能测试,PZT薄膜介电常数在10KHz时为235左右,介质损耗小于0.02;经C-V特性曲线及P-E电滞回线的测试,PZT薄膜显示铁电性能,并且铁电开关响应较快,有利于非致冷红外探测器的应用。

### REFERENCES

- [1] Myers, Susmita Bose, Amit Bandyopadhyay, *et al.* Micromachining of PZT MEMS[J]. *Am. Ceram. Soc.*, 2003, **82**: 30—35
- [2] Jenkins D F L, Clegg W W, Cattan E, *et al.* PZT Thin Film Bi-Layer Devices for Phase Controlled Actuation in MEMS[J]. *Journal of Electroceramics*, 2001, **7**: 5—11
- [3] Scott J, Paz C. De Araujo. Pyroelectric Devices and Materials[J]. *Rep. Phys.*, 1986, **49**: 1335—1386
- [4] Burill L A, Brook K G. Crystallization of sol-gel derived lead-zirconate-titanate thin films in argon and oxygen atmospheres[J]. *Appl. Phys.*, 1994, **75**(9): 4501—4509
- [5] Zeng Jianming, Song Shigeng, Wang Lianwei, *et al.* Sol-gel Preparation of Pb(Zr<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub> Ferroelectric Thin Films Using Zirconium Oxynitrate as the Zirconium Source[J]. *Am. Ceram. Soc.*, 1999, **82**: 461—466
- [6] Wu Xiao-Qing, Ren Wei, ZHANG Liang-Ying, *et al.* Relation between properties of PLT ferroelectric thin films and thermal annealing processes[J]. *Piezoelectrics and Acousto-optics*(吴小清,任巍,张良莹,等. 镧钛酸铅铁电薄膜的性能与热处理工艺的关系. *压电与声光*), 1997, **19**(5): 409—414
- [7] Weiguo Liu, Jong Soo Ko, Weiguang Zhu. Preparation and properties of multilayer Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub>/PbTiO<sub>3</sub> thin films for pyroelectric application[J]. *Thin Solid Films*, 2000, **371**: 254—258
- [8] Song Zhitang, Wei Ren, Wang Shixin. Structural and abnormal electrical properties of excess PbO-doped lead lanthanum titanate thin films[J]. *Phys. D: Appl. Phys.*, 2000, **33**: 764—772
- [9] Tomita Katsuhiko, Takamuro Daisuke, Samada Kazuaki. Electron emission type infrared imaging sensor using ferroelectric thin plate[J]. *Sensors and Actuator A*, 2002, **98**: 147—152