

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02802957.7

[51] Int. Cl.

C01G 23/00 (2006.01)

C01G 21/00 (2006.01)

C01G 25/00 (2006.01)

C04B 35/491 (2006.01)

C04B 35/624 (2006.01)

C04B 35/622 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 3 月 15 日

[11] 授权公告号 CN 1245332C

[22] 申请日 2002.9.19 [21] 申请号 02802957.7

[30] 优先权

[32] 2001.9.20 [33] FR [31] 01/12145

[86] 国际申请 PCT/FR2002/003206 2002.9.19

[87] 国际公布 WO2003/024871 法 2003.3.27

[85] 进入国家阶段日期 2003.5.19

[71] 专利权人 法国原子能委员会

地址 法国巴黎

[72] 发明人 P·贝勒维勒 P·博伊

Y·蒙托伊罗特

审查员 史卫良

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 段晓玲 罗才希

权利要求书 2 页 说明书 10 页 附图 1 页

[54] 发明名称

制备钛酸铅锆的稳定溶胶的方法和由该溶胶制膜的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种制备钛酸铅锆即 PZT 溶胶的方法, 钛酸铅锆的通式为 $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_3$, 其中 $0.45 \leq x \leq 0.7$, 相继包括下面的步骤: (a) 在二醇中制备浓溶胶, 所述溶胶含有钛基前体、锆基前体和铅基前体; (b) 将所述的浓溶胶置于环境温度, 不搅拌, 直至获得具有随时间变化恒定的粘度; (c) 用与步骤(a)中采用的二醇相容的溶剂稀释(b)中得到的溶胶。 本发明还涉及一种由所述的稳定溶胶制备 PZT 基膜的方法。 还涉及该膜用于电子领域的用途。

1、一种钛酸铅锆溶胶的制备方法，钛酸铅锆的通式为 $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_3$ ，其中 $0.45 \leq x \leq 0.7$ ，相继包括下面的步骤：

5 (a) 在二醇中制备浓溶胶，所述溶胶含有钛基前体、锆基前体和铅基前体；

(b) 将所述的浓溶胶置于环境温度，不搅拌，直至获得恒定粘度；

(c) 用与步骤 (a) 中采用的二醇相容的溶剂稀释 (b) 中得到的溶胶。

10 2、根据权利要求 1 的制备方法，其特征在于步骤 (a) 的浓溶胶的浓度以钛酸铅锆单位等价质量计为 20 - 40 %。

3、根据权利要求 2 的制备方法，其特征在于步骤 (a) 的浓溶胶的浓度以钛酸铅锆单位等价质量计为 26 %。

4、根据权利要求 1 - 3 的任意一项的制备方法，其特征在于二醇是具有 2 - 5 个碳原子的烷撑二醇。

15 5、根据权利要求 4 的制备方法，其特征在于二醇是乙二醇。

6、根据权利要求 1 - 3 的任意一项的制备方法，其特征在于铅基前体选自有机铅盐 and 无机铅盐。

7、根据权利要求 6 的制备方法，其中所述有机铅盐为乙酸盐。

8、根据权利要求 6 的制备方法，其中所述无机铅盐为氯化物。

20 9、根据权利要求 1 - 3 的任意一项的制备方法，其特征在于铅基前体为有机金属铅化合物。

10、根据权利要求 9 的制备方法，其中所述的有机金属铅化合物为含有 1 - 4 个碳原子的醇盐。

25 11、根据权利要求 6 的制备方法，其特征在于该铅基前体为乙酸铅三水合物。

12、根据权利要求 1 - 3 任意一项的制备方法，其特征在于钛基前体是烷氧基钛。

13、根据权利要求 12 的制备方法，其特征在于钛基前体是异丙醇钛。

30 14、根据权利要求 1 - 3 任意一项的制备方法，其特征在于锆基前体是烷氧基锆。

15、根据权利要求 14 的制备方法，其特征在于锆基前体是正丙醇

锆。

16、根据权利要求 1-3 任意一项的制备方法，其特征在于将步骤 (a) 之后得到的浓溶胶放置于环境温度下 1-5 星期，不搅拌。

17、一种钛酸铅锆膜的制备方法，钛酸铅锆的通式为 $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_3$ ，其中 $0.45 \leq x \leq 0.7$ ，相继包括下面的步骤：

(d) 将溶胶在基体上沉积至少一层的步骤，所述溶胶通过权利要求 1-12 任意一项的方法制备；

(e) 在可有效使溶胶凝胶化的时间和温度下干燥该至少一层的步骤；

10 (f) 在可有效消除溶胶制备中形成的有机产物的温度和时间下焙烧该至少一层的步骤；

(g) 在可有效使该至少一层致密化的温度和时间下进行退火的步骤。

15 18、根据权利要求 17 的制备方法，其特征在于沉积是通过浸涂进行。

19、根据权利要求 17 的制备方法，其特征在于沉积是通过旋涂进行。

20、权利要求 17-19 任意一项的制备方法，其特征在于基体是硅片。

20 21、权利要求 17-19 任意一项的制备方法，其特征在于干燥步骤是在环境温度下进行 1-10 分钟。

22、权利要求 17-19 任意一项的制备方法，其特征在于焙烧是在 $300-500^\circ\text{C}$ 进行 2-15 分钟。

25 23、权利要求 17-19 任意一项的制备方法，其特征在于退火步骤在 $600-800^\circ\text{C}$ 下进行 1-5 分钟。

制备钛酸铅锆的稳定溶胶的方法和由该溶胶制膜的方法

技术领域

- 5 本发明涉及一种制备钛酸铅锆的稳定溶胶的方法,钛酸铅锆通常缩写为PZT,通式为 $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_3$,其中 $0.45 \leq x \leq 0.7$ 。

本发明还涉及一种由该溶胶制备PZT膜的方法。这些PZT膜因其介电性、铁电体性和压电性而著称,另外,还发现可用于微电子领域,特别是用于致动器和传感器、非易失性存储器和电容器领域。

10 背景技术

在文献中已经记载了许多制备PZT溶胶的方法以及通过溶胶凝胶法制备膜状PZT基材料的方法。

- 文献1: Integrated Ferroelectrics, 26, 1999, 第225-241页,提出了合成PZT溶胶的方法,能够制备厚度达5微米的多层体,其介电常数为1100到1300。但是,采用丙醇锆或丙醇钛来制备所述溶胶在该文献记载的工艺条件下通过形成过渡凝胶是准体系地进行,这种情况在热处理后出现,产生劣质膜。这些膜具体地包括烧绿石型的中间结晶相,该相污染了钙钛矿主相。为了弥补特别是由于该中间相造成的介电特性的下降,该作者欲生产厚度大于2微米的膜。

- 20 结果,这类实施方案无法用在非易失性存储器领域,因为这类存储器需要的膜厚优选小于0.2微米。

- 参考[2]: Journal of sol-gel science and technology, 2, 1994, 第605-609页;参考[3]: J.Mater.Res., 1996, 11, No.10, 第2556-2564页;参考[4]: J.Mater.Res., 1999, 14, No.5, 第1852-1859页;记载了用于生产膜的PZT溶胶的制备方法,该制备是在乙醇中进行。但是,该溶胶的制备方法按照在这些文献中记载的工艺条件不能使得可重复地并且再现性良好地由该溶胶制备薄膜。因此发现这些制备方法也不能用于工业上生产必须使用PZT基材料的电子设备上。

- 30 参考[5]: "Journal of sol-gel science and technology", 2000, 19, 第671-676,研究了经过一年PZT溶胶的稳定性,该溶胶用以制备具有电子有利特性的薄膜,例如,介电常数为1500。作者使

用丙酮作为溶剂来保证溶胶的长期稳定性。但是，该粘度的研究表明，在同样的条件下产生的膜厚在用于制备溶胶的一年期间的老化间隔中提高了将近 14%。这种厚度上的变化与工业生产方法中所需要的可重复性不相容。

- 5 这样就需要一种制备 PZT 溶胶的方法，使得所获得到溶胶具有长期稳定性，而在此期间其物理化学性质（粘度、凝聚状态等）不发生变化。

还需要一种制备 PZT 基膜的方法，以 PZT 溶胶作原料，该方法使所制备的膜具有可重复的和可再现的电子性能。

10 发明概述

本发明的目的在于提供一种制备 PZT 溶胶的方法，该方法除了满足上述需要之外，还没有现有技术制备方法的缺点、缺陷和限制，并且解决了现有技术制备方法中固有的问题。

- 15 本发明的另一个目的是提供了一种由所述溶胶制备 PZT 膜的方法，其具有可重复性、可再现性，尤其是还原耐久性(durée réduite)，以用于工业规模生产。

该方法特别是能够以 150 - 200nm 的非常低的膜厚获得 800 - 900 的高介电常数。

- 20 本发明的“可重复性”可被理解为，一种膜的制备方法，在老化该溶胶的不同阶段，由该溶胶制备所述膜时其介电性质不发生变化。

本发明的“可再现性”可被理解为，一种膜的制备方法，由在相同工艺条件下制备的不同溶胶制备所述膜时，其介电性质不发生变化。

- 25 本发明的该目的和其他目的通过制备钛酸铅锆即 PZT 的溶胶的方法来达到，通式为 $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_3$ ，其中 $0.45 \leq x \leq 0.7$ ，相继包括下面的步骤：

(a) 在二醇中制备浓溶胶，所述溶胶含有钛基前体、锆基前体和铅基前体；

(b) 将所述的浓溶胶置于环境温度下，不搅拌，直至获得具有随时间变化的恒定粘度；

- 30 (c) 用与步骤 (a) 中采用的二醇相容的溶剂稀释 (b) 中得到的溶胶。

换言之，根据本发明的制备方法，在第一时间通过在二醇中混合钛

基前体、锆基前体和铅基前体制备具有第一浓度的溶胶。应该注意到，这些前体在混合到二醇中之前可以任选地预先溶解在与所述二醇相同或者不同的溶剂中，该溶剂必须与所说的二醇混溶。在第二时间，将得到的溶胶置于环境温度下不搅拌，测定该溶胶随时间变化的粘度。

- 5 一旦发现该粘度稳定在一个基本上恒定的数值，就用与第一步骤中使用的二醇相容的溶剂稀释，稀释生成的溶胶具有低于上述第一浓度的第二浓度。

本发明的“相容的溶剂”可以理解为是一种与步骤(a)中使用的二醇相同或者不同的溶剂，该溶剂可与该方法步骤(a)中采用的二醇
10 混溶。

本发明的“环境温度”可以理解为是与进行制备的环境相应的温度，该温度与平均温度为20℃的温度范围相应。换言之，是指步骤(b)不需要任何额外加热。

根据本发明，浓度用PZT单位等价质量(en équivalent massique)来表述，即通式为 $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_3$ 的产物相对于溶胶总质量的质量百分
15 数。

根据本发明，恒定数值可理解为是指基本上恒定的值。

该方法的优点为具有稳定PZT溶胶的步骤(相当于步骤(b))。该溶胶的稳定特别是基于将步骤(a)制备的溶胶置于环境温度而不搅拌下经历足以获得稳定粘度的溶胶的时间。该步骤相当于老化
20 (mûrissement)浓溶胶。在该老化阶段，溶解的金属前体(即，基于铅、钛和锆的前体)凝聚并聚合，直至达到平衡状态。该聚合作用表现为通过溶胶粘度升高直至在达到平衡状态时其获得了随时间变化恒定的值。根据本发明，该老化阶段之后接着进行稀释，其作用是明确地凝固具有一粘度值的溶胶，从而确保了在相同的工艺条件下由所形成的溶胶进行层沉积的可再现性，以及由于通过该方法制备的溶胶的稳定性确保了层沉积的可重复性。不考虑该老化阶段的结果尤其是，以过早方式稀释的溶胶的表观粘度与在考虑该阶段之后稀释的溶胶的粘度只稍有不同。但是，在以薄层形式沉积稍微老化的溶胶过程中(即，
25 没有考虑本发明方法的老化阶段或者步骤(b)的溶胶)，发现产生的厚度小于使用根据本发明老化并且以同样方式稀释的溶胶获得的厚度。的确，稍微老化的溶胶出乎意料地含有比老化溶胶缩合/支化程度
30

更小的组分。

本发明还涉及一种制备通式为 $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_3$ ($0.45 \leq x \leq 0.7$) 的钛酸铅锆 (称为 PZT) 的膜的方法, 该方法相继包括:

5 (d) 将溶胶在基体上沉积至少一层的步骤, 所述溶胶通过上述方法制备;

(e) 在可有效使溶胶完全凝胶化的时间和温度下干燥该至少一层的步骤;

(f) 在可有效消除溶胶制备中形成的有机产物的温度和时间下焙烧该至少一层的步骤;

10 (g) 在可有效使该至少一层致密化的温度和时间下进行退火的步骤。

本发明的“有机产物”可理解为由溶胶制备产生的溶剂残留物和金属前体相互作用产生的有机物质。

15 制备 PZT 膜方法的优点为可再现的方法, 即, 针对制备溶胶的相同条件, 通常生成具有相同介电性能的膜, 并且还是可重复的方法, 即, 由于使用了稳定的混合溶胶, 可再现结果。由上述方法制造的并且具有随时间不变的物理化学特征(粘度、溶液中分子组分的凝聚状态)的混合溶胶确保了在基体上沉积厚度的再现性和重复性。结果, 该方法不需要调整生产参数来保证再现性或重复性结果, 可以完全适应工业需求。

20 本发明的其他特征和优点通过参照附图阅读本发明的详细描述和实施例更加清楚, 当然只是说明并不是限制。

附图说明

25 图 1 是说明浓缩至 PZT 单位等价质量为 26% (所述溶胶是该方法步骤 (a) 产生的) 的 PZT 溶胶 ($\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$) 随时间 t (单位星期) 变化, 其粘度 η (单位为厘泊) 的变化, 粘度测定在环境温度下进行。

发明详述

根据本发明, 制备 PZT 溶胶的方法包括相继的步骤以便最终获得稳定的溶胶, 该溶胶的特性经时不变。

30 为此, 该方法需要通过在二醇中混合钛基前体、锆基前体和铅基前体在该二醇中制备浓溶胶的第一步骤 (步骤 (a))。制备该浓溶胶可以采用任何已知的方法进行。例如, 一个具体的实施方案包括: 通过

在二醇中溶解铅基前体在该二醇中制备铅基溶胶，往其中加入钛基和锆基的混合溶胶，所说的混合溶胶可通过将锆基前体和钛基前体溶解在与该二醇相同或相容的溶剂（即可与所说二醇混溶的溶剂）中来制备，在这种情况下是醇，具体是丙醇。具体地说，铅基溶胶优选开始以相对于化学计量过量 10%，这是因为已经发现在加热处理层状沉积的 PZT 溶胶过程中会损失相同程度的氧化铅。然后可将所述溶胶的混合物在反应混合物的沸点附近在搅拌下进行回流。回流可有利地确保已经混合在一起的溶胶的均化。用于制备基于金属前体的混合溶胶的二醇优选是具有 2-5 个碳原子的烷撑二醇。这类溶剂有助于金属前体的溶解，特别是通过完成铅、钛和锆的配位范围起到配位体的作用。

根据本发明的特定实施方案，所使用的二醇是乙二醇。

根据本发明，基于铅、钛和锆的前体可以是各种各样的，优选工业上可获得的和廉价的前体。

在实施例 15 中，铅前体可以是有机铅盐，例如乙酸盐，无机铅盐，例如氯化物，或者有机金属铅化合物，例如含有 1-4 个碳原子的醇化物 (alcoholates)。根据本发明，优选所使用的铅前体是水合的有机铅盐，例如乙酸铅三水合物。该前体的优点是稳定、容易获得并且价格低。但是，在使用这种水合前体过程中，优选进行脱水。的确，在将溶胶混合在一起的过程中存在水，会使金属前体在聚合之前过早水解。该混合步骤的结果不再是基于铅、钛和锆的混合溶胶，而是混合产生的凝胶状产物，并且，最终难以呈膜状沉积所形成的凝胶。

例如，乙酸铅三水合物的脱水是通过将其在用于进行溶胶混合的二醇中进行蒸馏来完成。

25 钛前体优选是烷氧基钛 (alkoxydes)，例如异丙醇钛。类似地，锆前体优选是烷氧基锆，例如正丙醇锆。

应该注意到，在该浓 PZT 溶胶制备步骤（步骤（a））的最后，可以有利地获得浓度大于 PZT 单位等价质量为 20% 的溶胶，优选约 20% 到约 40%，例如 26%。

30 一旦已经完成金属前体的混合，就对在本发明第一步骤结束时得到的溶胶进行一个所谓老化的阶段。该阶段包括如上所述将该溶胶置于环境温度，不搅拌，直至获得随时间变化粘度恒定的溶胶。

优选将在第一步骤（步骤（a））中获得到溶胶置于环境温度下 1

- 5 星期，不搅拌。

一旦发现溶胶的粘度恒定，将所述的溶胶稀释，直至低于该浓溶胶的浓度，这特别利于后面该溶胶的使用。因此，由浓度大于 PZT 单位等价质量为 20% 的溶胶为原料，将所述溶胶稀释可以获得例如浓度为 PZT 单位等价质量为 1 - 20% 的溶胶。例如，以浓度 26% 的溶胶为原料，所述的溶胶由该方法第二个步骤产生，该溶胶可被稀释，以便得到 PZT 单位等价质量为 20% 的溶胶。一方面稀释到一定程度使得粘度被固定在一个给定值，另一方面，使得该溶胶可用于完成特别是该溶胶的层状沉积。

10 根据本发明，稀释的溶剂应该与用于制备浓溶胶的溶剂相容。其可以与用于制备所述溶胶的溶剂相同或者不同，并优选选自醇。

根据本发明，将这种根据上述方法制备的稳定溶胶以层状沉积，经过适当的处理后，形成尤其具有有利介电性质的 PZT 膜。

15 第一个步骤包括在基体上沉积至少一层根据上述方法制备的稳定溶胶。

该沉积可以通过任何能使所得到的沉积为薄层的技术进行。根据本发明，沉积薄层的厚度可以为 10 到 100nm。

沉积通过浸涂(英文为 dip-coating)或者通过旋涂(英文为 spin-coating)进行是有利的。这些技术特别利于控制沉积的厚度和调节沉积物的微结构(孔隙度、结晶度等)。对于旋涂技术，将用于沉积的基体放置在旋转支持体的平台上。沉积一定体积的溶胶以覆盖所述基体。离心力以薄层形式扩展溶胶。层厚尤其取决于离心的速度和溶胶的浓度。根据确定溶胶浓度以 PZT 单位等价质量计的参量，本领域技术人员可以很容易地选择针对所要求层厚需要的离心速度。

25 根据本发明，用于沉积的基体可以是各种类型的，优选在热处理过程中不污染沉积层的，例如通过离子迁移，并且优选使层具有良好粘性的。其软化温度应大于沉积层的热处理温度，并且其热膨胀系数应该与所述的层相应，以限制在退火过程中应力的影响。

30 根据本发明，基体优选是硅片。这类基体有利地是具有良好的平度和优良的表面条件，特别能使退火在高温下进行，而不会有所改变。

除此之外，在特别旨在进入半导体元件的结构中时，它可以具有金属化的层。它还可以是取向的，例如具有 [111] 取向。这特别有利于沉

积层的优选取向。

根据本发明，一旦完成了溶胶以薄层状沉积，就要进行下面的步骤，在可确保该层凝胶化的温度和时间下干燥该沉积层。这个步骤是为了确保一部分二醇类溶剂、一部分稀释溶剂以及可能的第二种产品（例如由金属前体反应产生的酯）的蒸发。该步骤结束时，该沉积的溶胶已完全转变成恒定厚度的凝胶层并附着在基体的表面上。本领域的技术人员能够很容易地确定可有效确保凝胶化的温度和持续时间，例如通过使用 UV - 可见光分光光度法。

本发明的干燥步骤例如可以在环境温度下进行 1 - 10 分钟。

10 本发明的形成 PZT 膜的方法包括在将沉积的溶胶转变成凝胶之后对凝胶热处理的步骤。

本发明的该热处理首先具有在适合于消除由溶胶制备产生的有机物的温度和时间下进行焙烧的步骤。选择焙烧温度使之能完全去除沉积层的有机化合物、特别是溶胶制备和稀释的溶剂以及金属前体之间反应产生的化合物。有效的温度和时间可以由本领域技术人员很容易地通过例如 IR（红外）光谱确定。最小的计算温度相应于能使得到的层不含特别是羟基的温度。该基团的消失可通过红外光谱确定，特别是由在约 3500cm^{-1} 处宽带的消失来确定。最大计算温度相应于使制成的层只含有无机化合物的温度，即为红外光谱显示没有含碳物质谱带的层。

20 在给定温度下焙烧的时间相应于能获得恒定层厚的时间。层厚通过例如 UV 分光光度技术监控。焙烧步骤在获得均匀厚度并不含有机化合物的层时停止。

25 焙烧步骤优选在约 300°C 到约 500°C 的温度下进行约 2 到约 15 分钟。

热处理还包括在能使沉积层致密化的温度和时间下退火的步骤。该层的致密化相应于获得稳定厚度和钙钛矿类结晶结构的层。选择退火温度和时间以便得到该结晶度，这可很容易地通过结构分析证实，例如 X - 射线衍射分析。退火优选在约 600°C - 约 800°C 进行约 1 到 5 分钟。

30 退火可以通过各种技术完成。退火优选通过例如采用“快速热退火（RTA）”的技术获得的快速热模式进行。

根据本发明，在该方法热处理结束时，由沉积至少一层构成的膜可

以获得相应于钙钛矿体系的独特体系中结晶的 PZT 膜。

本发明参考下面给出的用于说明而非限制性实施例来进行说明。

实施例 1

下面的实施例首先说明由铅基前体乙酸铅和烃氧基金属形式的钛
5 前体和锆前体制备通式为 $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ 的 PZT 溶胶的方法。

采用的烃氧基钛和烃氧基锆是市售的、在丙醇中的浓度为 70% 重量的正丙醇锆和异丙醇钛。乙酸铅是三水合物形式的。

粘度采用毛细管或者转筒粘度计在约 20℃ 下测定。

在该具体实施方案中,所述溶胶的制备包括制备脱水的铅基溶胶的
10 准备阶段。

(a) 铅基脱水溶胶的制备

在装配有蒸馏系统的烧瓶中加入 751.07 克 (1.98 摩尔) 乙酸铅三水合物和 330 克 (5.32 摩尔) 乙二醇。将该混合物在约 70℃ 下均化使
15 乙酸铅溶解。然后将所得均匀溶液的温度提高到通过蒸馏使铅基前体脱水的温度。收集 120 克馏出物,溶胶中的铅浓度为 2.06 摩尔/千克。

(b) 制备通式为 $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ 的稳定溶胶

在氩气吹扫下于 264 克 (330 毫升) 正丙醇中,搅拌下加入 225.13 克 (0.792 摩尔) 异丙醇钛和 401.52 克 (0.858 摩尔) 在正丙醇中的
20 浓度为 70% 的正丙醇锆,再加入 458.7 克 (412.5 毫升) 乙二醇。在环境温度下持续搅拌 20 分钟。

该三口烧瓶中加入 1.815 摩尔预先制备的铅前体溶胶,过量 10% 以弥补在膜的热处理过程中氧化铅 (PbO) 的损失。在氩气流下和强搅拌 (600rpm) 下快速加入 Ti/Zr 基溶胶。加入结束后,在上面放置带有干燥剂保护的冷凝管并停止氩气吹扫。在回流下加热 2 个小时 (101
25 ℃)。在温度升高时,将搅拌降低至 250rpm。回流后,获得浓缩的混合溶胶,其浓度为 PZT 单位等价质量计为 26%。将混合的溶胶保持环境温度并且不搅拌,直至获得随着时间变化恒定的粘度。在该实施例中,将混合溶胶保持在环境温度 1 星期,同时不搅拌。接着将浓缩的混合溶胶稀释至 PZT 单位等价质量为 20%,即通过加入乙二醇的浓度
30 为 0.75M。

图 1 表示随时间变化恒温测定 (20℃) 26% 质量 PZT 溶液 (在该方法第一步骤后得到) 的粘度的过程。因此,在图 1 中可以看出 PZT

- 溶胶随时间变化粘度的明确进展。该进展表明，溶液中物质聚合的程度随着老化时间提高。在老化一个星期之后，混合溶胶的粘度趋于稳定，最终达到相应于约 74 厘泊恒定粘度的水平渐近线。接着可以将该溶液稀释（在该方法的最后步骤），其具有将生成的溶液明确固定在给定粘度值的作用。

本发明溶胶的制备方法能够制备经过非常长的时间仍很稳定的溶胶。

为了强调根据本发明制备的溶胶的稳定性，随时间变化的粘度的测定是针对根据实施例 1 制备的溶胶进行。

- 在根据实施例 1 稀释之后获得的溶胶具有 33.4 厘泊（在 20℃ 下测定）的初始粘度。同一溶胶新粘度的测定在老化 12 个月后进行。粘度为 33.25 厘泊（在与初始相同的条件下进行测定），即变化完全可忽略并且不重要。结果可以总结出该溶液在这个阶段的化学改性可以忽略，并且根据本发明方法制备的溶胶具有随时间变化完美的稳定性。该结果的可再现性可针对两个都根据上述操作模式完成的不同制备方法验证。

实施例 2

- 该实施例说明通过在基体上沉积三层预先制备的溶胶来制备 PZT 膜的方法。所选的基体是硅片，取向为 [111]，直径为 12.5-15 厘米，所说的硅片通过用作较低电极的、厚度 100nm 到 200nm 的铂层的溅射来敷金属。用在实施例中的沉积技术是旋涂，它可针对溶胶给定的浓度通过选择设备合适的旋转速度来调整沉积的厚度。沉积是在控制粉尘区进行的，以限制在膜和有空气调节环境（温度和相对湿度控制）中存在夹杂的颗粒，以保证蒸发条件的可再现性。

- 在沉积到硅片上之前，将稀释到 PZT 单位等价质量的量为 20% 的溶胶在 0.2 微米过滤器上过滤。将旋转的速度调节到 4000rpm 来完成该沉积，以获得每个沉积单元层的最终厚度为 60-70nm。

接着通过在环境温度下干燥 8 分钟来使沉积的层凝胶化。干燥并加热该沉积物之后，将该层在 300℃ 下焙烧 15 分钟。

- 焙烧之后，将该沉积层通过在空气中在 800℃ 的温度下进行退火 5 分钟来进行致密化处理。

在该实施例中，接着上述处理将层沉积操作重复三次，以获得厚度

约为 195nm 的膜。

这样生产的膜是厚度约为 195nm、介电常数约为 820 的陶瓷材料。

所制备的膜的 X-射线结构分析表明,获得了带有相应于基材[111]方向的优选取向的独特钙钛矿结晶相。采用该制备方法检测不出烧绿石型的附加结晶相。

5 实施例 3

在该实施例中,研究制备 PZT 基膜的方法的可再现性。

为了说明由混合溶胶按照上述实施例获得的膜的介电特性的可再现性,在与实施例 1 和 2 相同的操作条件下,由根据上述方法制备的 4 个溶胶进行 4 个试验。制成的膜在硅片上堆积成三个沉积层。

在下表中表示结果。

试验编号	膜厚 (nm)	在 0V/1kHz 的 容量 (nF/mm ²)	在 0V/1kHz 的 介电常数
1	195	37.2	816
2	195	38.4	846
3	190	36.9	813
4	195	37.3	821

由这些结果可见,对这四个试验而言,在相同的沉积条件下以相同的方式制备的溶胶的膜厚接近,并且,介电性能也非常相当。因此,该方法由于其可再现性而完全能用于例如工业电子元件的制造工艺。

15 引用的参考文献

[1]: Integrated Ferroelectrics, 26, 1999, 第 225 - 241 页;

[2]: Journal of sol-gel science and technology, 2, 1994, 第 605 - 609 页;

[3]: J.Mater.Res., 1996, 11, No.10, 第 2556 - 2564 页;

20 [4]: J.Mater.Res., 1999, 14, No.5, 第 1852 - 1859 页;

[5]: Journal of sol-gel science and technology, 2000, 19, 第 671 - 676。

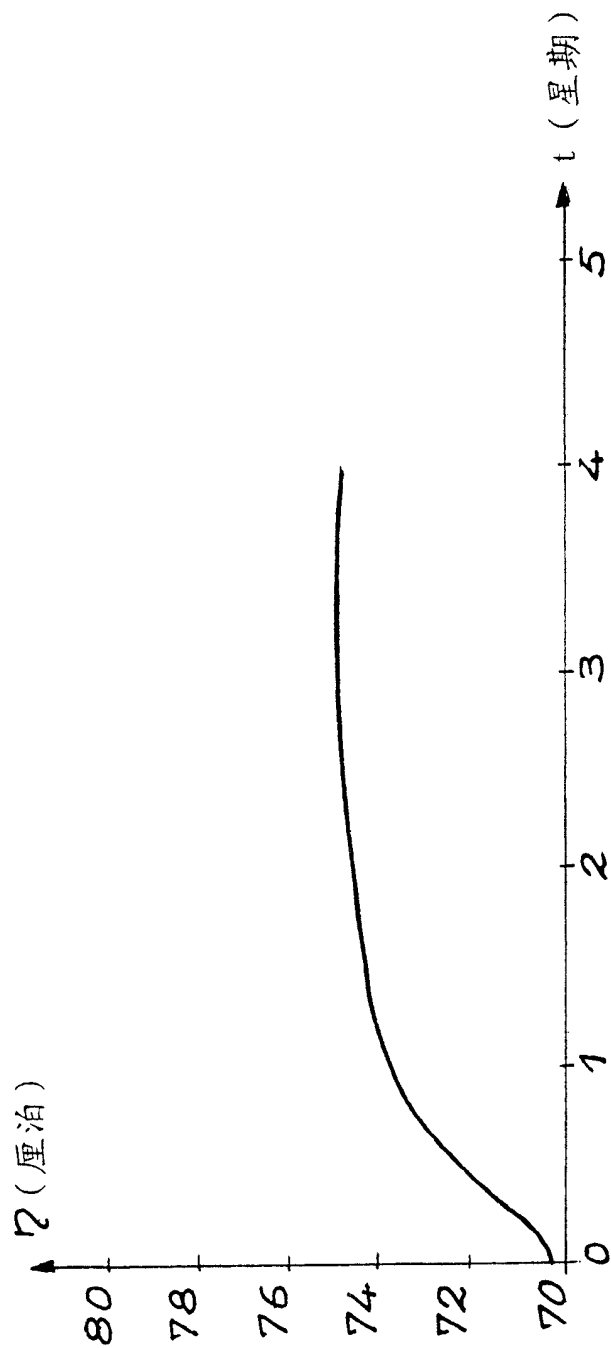


图 1