

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 20.09.01.

③⑦ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 21.03.03 Bulletin 03/12.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATO-
MIQUE Etablissement de caractère scientifique techni-
que et industriel — FR.

⑦② Inventeur(s) : BELLEVILLE PHILIPPE, BOY PHI-
LIPPE et MONTOUILLOUT YVES.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : BREVATOME.

⑤④ PROCEDE DE PREPARATION D'UN SOL STABLE DE ZIRCONO-TITANATE DE PLOMB ET PROCEDE DE
PREPARATION DE FILMS A PARTIR DUDIT SOL.

⑤⑦ L'invention concerne un procédé de préparation d'un
sol stable de zircono-titanate de plomb, dit PZT de formule
 $PbZr_xTi_{(1-x)}O_3$ avec $0,45 \leq x \leq 0,7$ comprenant successi-
vement les étapes consistant à préparer un sol concentré
dans un diol, ledit sol comprenant un précurseur à base de
titane, un précurseur à base de zirconium et un précurseur
à base de plomb, à placer le sol concentré à température
ambiante sans agitation, jusqu'à obtention d'une viscosité
constante en fonction du temps, à diluer le sol concentré par
un solvant compatible avec le diol utilisé dans l'étape de
préparation du sol concentré.

L'invention concerne également un procédé de prépara-
tion de films à base de PZT à partir dudit sol stable.

Application des films au domaine de l'électronique.



PROCEDE DE PREPARATION D'UN SOL STABLE DE ZIRCONO-
TITANATE DE PLOMB ET PROCEDE DE PREPARATION DE FILMS A
PARTIR DUDIT SOL
DESCRIPTION

5 **DOMAINE TECHNIQUE**

La présente invention a trait à un procédé de préparation d'un sol de zircono-titanate de plomb (communément désigné sous l'abréviation PZT) de formule $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_3$ avec $0,45 \leq x \leq 0,7$.

10 L'invention concerne également un procédé de préparation de films en matériaux céramiques à base de PZT à partir dudit sol. Ces matériaux, à base de PZT sont connus, entre autres, pour leurs propriétés diélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques et
15 trouvent leur application dans le domaine de la microélectronique, en particulier dans la conception d'actuateurs et de capteurs, de dispositifs de mémoires non-volatiles et de capacités.

ETAT DE LA TECHNIQUE ANTERIEURE

20 Il existe, dans la littérature de nombreuses descriptions de procédés de préparation de sols de PZT ainsi que des procédés de préparation de matériaux à base de PZT, sous forme de films, par la voie sol-gel.

Le document [1] : Integrated Ferroelectrics, 26,
25 1999, pp. 225-241 propose la synthèse d'un sol de PZT, permettant de préparer des empilements multi-couches d'épaisseur pouvant aller jusqu'à 5 micromètres avec des constantes diélectriques comprises entre 1100 et 1300. Cependant, la préparation dudit sol, à partir de
30 propoxyde de zirconium ou de titane, s'accompagne

quasi-systématiquement, selon les conditions opératoires, d'une formation de gels transitoires, ce qui génère, après traitement thermique, des films de mauvaise qualité. Ces films comportent, notamment, une
5 phase cristalline intermédiaire du type pyrochlore, venant polluer la phase majoritaire pérovskite. Pour compenser la diminution du caractère diélectrique due notamment à cette phase intermédiaire, les auteurs sont amenés à réaliser des films d'épaisseur supérieure à 2
10 micromètres.

Ce type de réalisation, par conséquent, ne peut trouver d'applications dans le domaine des mémoires non volatiles, qui nécessitent des épaisseurs, de préférence, inférieures à 0,2 micromètres.

15 Les références [2] : Journal of sol-gel science and technology, 2, 1994, pp.605-609, [3] : J.Mater.Res., 1996, 11, N°10, pp.2556-2564, [4] : J.Mater.Res., 1999, 14, N°5, pp.1852-1859 décrivent la
20 préparation de sols de PZT destinés à la fabrication de films, la préparation s'effectuant dans des diols. Toutefois, la préparation de tels sols, selon les conditions opératoires explicitées dans ces documents, ne permet pas d'obtenir à partir de ceux-ci des films minces dont les performances sont répétables et
25 reproductibles. Ces modes de préparation ne peuvent donc trouver leur application dans la production industrielle de dispositifs électroniques, nécessitant l'utilisation de matériaux à base de PZT.

La référence [5] : Journal of sol-gel science and
30 technology, 2000, 19, pp.671-676 examine la stabilité sur une période d'un an d'un sol de PZT, destiné à la

préparation de films minces présentant des propriétés électriques intéressantes, telles que des constantes diélectriques de l'ordre de 1500. Les auteurs mettent en avant l'utilisation de l'acétone comme solvant
5 responsable d'une stabilité à long terme du sol. Toutefois, l'étude du suivi de viscosité a laissé apparaître une évolution telle que l'épaisseur des films générés dans les mêmes conditions augmente de près de 14 % dans un intervalle de vieillissement de
10 l'ordre d'un an pour un sol donné. Cette variation d'épaisseur est incompatible avec la répétabilité nécessaire à un procédé de fabrication industrielle.

De plus, l'extrême dilution du sol fabriqué est incompatible avec la préparation de films épais
15 utilisés pour des actionneurs par exemple.

Il existe donc un besoin pour un procédé de préparation de sols de PZT, qui permettent d'obtenir des sols, qui présentent une stabilité à long terme,
20 sans qu'interviennent de variations de leurs caractéristiques physico-chimiques (viscosité, état de condensation...etc) au cours du temps.

Il existe, en outre, un besoin pour un procédé de préparation de films à base de PZT, à partir de sols de
25 PZT, qui permettent d'obtenir des films présentant des performances électriques répétables et reproductibles.

EXPOSÉ DE L'INVENTION

Le but de l'invention est donc de fournir un procédé de préparation de sols de PZT, qui réponde,
30 entre autres, au besoin mentionné ci-dessus, qui ne présente pas les inconvénients, désavantages, défauts

et limitations des procédés de préparation de l'art antérieur et qui résolve les problèmes inhérents aux procédés de préparation de l'art antérieur.

Le but de l'invention est encore de fournir un
5 procédé de préparation de films à base de PZT à partir dudit sol, qui soit entre autres, répétable et reproductible et d'une durée réduite, afin d'être applicable à une échelle industrielle.

Ce procédé doit permettre notamment l'obtention de
10 constantes diélectriques élevées de l'ordre de 800-900 pour de très faibles épaisseurs de films de l'ordre de 150 à 220 nm.

Par répétabilité, on entend, selon l'invention, un
15 procédé de réalisation de films, dont les propriétés électriques, entre autres, ne varient pas, lorsque lesdits films sont préparés à partir d'un même sol, à différents stades de vieillissement dudit sol.

Par reproductibilité, on entend, selon
20 l'invention, un procédé de réalisation de films, dont les propriétés électriques, entre autres, ne varient pas, lorsque lesdits films sont préparés à partir de différents sols, réalisés en respectant les mêmes conditions opératoires.

25

Ce but et d'autres encore sont atteints, conformément à l'invention, par un procédé de préparation d'un sol de zircono-titanate de plomb, dit PZT de formule $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_3$ avec $0,45 \leq x \leq 0,7$
30 comprenant successivement les étapes consistant à :

- préparer un sol concentré dans un diol, ledit sol comprenant un précurseur à base de titane, un précurseur à base de zirconium et un précurseur à base de plomb ;
- 5 - placer le sol concentré à température ambiante sans agitation, jusqu'à obtention d'une viscosité constante en fonction du temps ;
- diluer le sol concentré par un solvant compatible avec le diol utilisé dans l'étape de préparation du sol
- 10 concentré.

Par solvant compatible, on entend, selon l'invention, un solvant parfaitement miscible avec le solvant du type diol utilisé dans l'étape de préparation du sol concentré.

15

Ce procédé présente l'avantage de présenter une étape de stabilisation du sol de PZT. Cette stabilisation du sol est due notamment au fait de placer le sol concentré à température ambiante sans

20 agitation. Cette étape correspond à un mûrissement dudit sol concentré. Pendant cette phase de mûrissement, les précurseurs métalliques solubilisés condensent et se polymérisent jusqu'à un état d'équilibre. Cette polymérisation se traduit par une

25 augmentation de la viscosité du sol, jusqu'à atteindre une valeur constante en fonction du temps, lorsque l'état d'équilibre est atteint. Cette phase de mûrissement est suivie, selon l'invention, d'une dilution, qui a pour effet de figer définitivement à la

30 même valeur de viscosité le sol résultant en garantissant ainsi une reproductibilité des dépôts de

couches, à partir de sols réalisés dans les mêmes conditions opératoires ainsi qu'une répétabilité des dépôts de couches, du fait de la stabilité du sol obtenu. Le non-respect de cette phase de mûrissement se traduit, notamment, par une viscosité apparente du sol dilué, de manière prématurée, peu distincte de celle d'un sol dilué après respect de cette phase. Toutefois, lors du dépôt du sol peu mûri sous forme de couches minces, les épaisseurs générées sont moindres, par rapport à celles obtenues avec un sol mûri dilué de la même façon. En effet, le sol peu mûri présenterait de manière inéluctable, des espèces à plus faible degré de condensation/ramification que le sol mûri.

L'invention concerne également un procédé de préparation de films de zircono-titanate de plomb, dit PZT, de formule $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_3$ avec $0,45 \leq x \leq 0,7$, qui comprend successivement une étape de dépôt d'au moins une couche, d'un sol sur un substrat, ledit sol étant obtenu par le procédé précédemment décrit, une étape de séchage de la, au moins, une couche pendant une durée et une température efficaces pour permettre une gélification totale du sol, une étape de calcination de la, au moins, une couche à une température et une durée efficaces pour éliminer des produits organiques issus de la préparation du sol, une étape de recuit à une température et une durée efficace pour aboutir à une densification de la couche.

Par produits organiques, on entend, selon l'invention, les résidus de solvant issus de la préparation du sol, les espèces organiques issues de la réaction des précurseurs métalliques entre eux.

Ce procédé de fabrication de films PZT présente l'avantage d'être un procédé reproductible, c'est à dire donnant toujours les mêmes performances diélectriques de films pour les mêmes conditions de fabrication, et d'être un procédé répétable, c'est à dire reproductible dans le temps grâce à l'utilisation d'un sol mixte stabilisé. Le sol mixte issu du procédé décrit précédemment, dont les caractéristiques physico-chimiques (viscosité, état de condensation des espèces moléculaires en solution, etc) restent uniformes en fonction du temps, garantit une reproductibilité et une répétabilité des épaisseurs déposées sur substrat. Par conséquent, ce procédé, qui ne nécessite pas de réajustement des paramètres de fabrication pour garantir un résultat reproductible ou répétable, peut tout à fait s'envisager à un niveau industriel.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront mieux à la lecture de l'exposé détaillé et à la lecture des exemples de réalisation de l'invention donnés bien entendu à titre illustratif et non limitatif, en référence aux dessins annexés.

Brève description des dessins.

25

La figure 1 est un graphique, qui illustre les variations de la viscosité η (en centipoises cp) d'un sol de PZT ($\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$) à 26 % en équivalent massique PZT en fonction du temps de vieillissement t à température ambiante dudit sol (en semaines).

Exposé détaillé de l'invention.

Selon l'invention, le procédé de réalisation d'un sol de PZT comprend une succession d'étapes telles, qu'il permet d'obtenir, à son issue, un sol stable, dont les caractéristiques n'évoluent pas au cours du temps.

Pour ce faire, le procédé nécessite une première étape de préparation d'un sol concentré dans un diol, ledit sol comprenant un précurseur à base de titane, un précurseur à base de zirconium et un précurseur à base de plomb. La préparation de ce sol concentré peut être effectué par tout procédé connu. Par exemple un mode particulier de réalisation consiste à préparer un sol à base de plomb dans un diol, auquel on ajoute un sol mixte à base de titane et de zirconium, préparé dans le même diol. On précise, que le sol à base de plomb est, de préférence, initialement en excès de 10 % par rapport à la stoechiométrie, dans la mesure où on a constaté une perte d'oxyde de plomb du même ordre de grandeur lors du traitement thermique du sol de PZT déposé sous forme de couches. Le mélange desdits sols est ensuite porté à reflux, sous agitation, à une température avoisinant la température d'ébullition du mélange réactionnel. Le reflux permet d'assurer une homogénéisation des sols mélangés entre eux. De préférence, le diol utilisé pour la préparation du sol mixte à base de précurseurs métalliques est un alkylène glycol, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 2 à 5. Ce type de solvant contribue à faciliter la solubilisation des précurseurs

métalliques, notamment en jouant un rôle de chélatant en venant compléter la sphère de coordination du plomb, du titane et du zirconium.

Selon un mode particulier de réalisation de
5 l'invention, le diol utilisé est l'éthylène glycol.

Selon l'invention, les précurseurs à base de plomb, de titane et de zirconium peuvent être de divers types, mais on préfère des précurseurs, qui soient
10 disponibles dans le commerce et peu coûteux.

A titre d'exemple, on peut utiliser comme précurseur de plomb des sels de plomb organiques tels que des acétates, des sels de plomb minéraux tels que des chlorures ou encore des composés organométalliques
15 du plomb comme des alcoolates comportant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 4. De préférence, le précurseur de plomb utilisé, selon l'invention, est un sel organique hydraté tel que l'acétate de plomb trihydraté Ce précurseur présente l'avantage d'être
20 stable, très courant et bon marché. Toutefois, lors de l'utilisation d'un tel précurseur hydraté, il est nécessaire de procéder à la déshydratation de ce dernier. En effet, la présence d'eau lors du mélange des sols entre eux entraînerait une hydrolyse
25 prématurée des précurseurs métalliques suivie d'une polymérisation. Il résulterait de cette étape de mélange non plus un sol mixte à base de plomb, titane et zirconium mais un produit de mélange résultant sous forme de gel et, par conséquent, une impossibilité de
30 déposer le gel ainsi produit sous forme de films.

Par exemple, la déshydratation de l'acétate de plomb trihydraté s'effectue par distillation de ce dernier dans le diol utilisé pour effectuer le mélange des sols.

5 De préférence, les précurseurs de titane sont des alcoxydes, tels que l'isopropoxyde de titane. De même, les précurseurs de zirconium sont préférablement des alcoxydes, tels que le n-propoxyde de zirconium.

10 On note, qu'à l'issue de cette étape de préparation du sol de PZT concentré, on peut obtenir un sol dont la concentration va d'environ 20 à environ 40 % en équivalent massique PZT, de préférence de l'ordre de 26 %.

15 Une fois le mélange des précurseurs métalliques effectué, le sol concentré subit une période dite de mûrissement. Cette période consiste à placer, comme nous l'avons explicité précédemment, le sol à température ambiante, sans agitation, jusqu'à obtention
20 d'une viscosité constante en fonction du temps.

De préférence, le sol concentré est placé, à température ambiante, sans agitation, pendant une durée de 1 à 5 semaines.

Une fois atteinte une stabilisation de la
25 viscosité, le sol peut subir une dilution permettant d'accéder à des concentrations inférieures au sol concentré, facilitant ainsi l'utilisation ultérieure du sol. Par exemple, en partant d'un sol concentré à 26 % en équivalent massique PZT, on dilue ainsi ledit sol,
30 pour obtenir par exemple, un sol à 20 % en équivalent massique PZT. Cette dilution, à un taux déterminé,

permet d'une part de figer la viscosité à une valeur donnée et d'autre part d'utiliser ce sol pour effectuer, notamment des dépôts dudit sol sous forme de couches.

5 Selon l'invention, le solvant de dilution doit être compatible avec le solvant de préparation du sol concentré. Il peut être identique au solvant de préparation dudit sol ou peut être différent et choisi, de préférence, parmi des alcools.

10

 Selon l'invention, ce sol stable est destiné à être déposé sous forme de couches, pour constituer un film à base de PZT présentant notamment des propriétés diélectriques intéressantes.

15 La première étape consiste à déposer sur un substrat le sol stabilisé, préparé selon le procédé précédemment décrit, sous forme d'au moins une couche.

 Ce dépôt peut être effectué par toute technique permettant d'obtenir un dépôt sous forme de couches minces. Les épaisseurs de couches minces déposées, 20 selon l'invention, vont de 10 à 100 nm.

 De manière avantageuse, le dépôt est réalisé par la technique du trempage-retrait (appelée communément « dip-coating » en anglais) ou encore par la technique 25 de l'enduction centrifuge (appelée communément « spin-coating » en anglais). Ces techniques facilitent, notamment, un contrôle des épaisseurs déposées et également l'ajustement de la microstructure (porosité, cristallinité...) des dépôts. En ce qui concerne la 30 technique de l'enduction centrifuge, le substrat destiné au dépôt est plaqué sur un support tournant.

Ensuite, l'on dépose un volume de sol permettant de recouvrir ledit substrat. La force centrifuge étale le sol sous forme d'une couche mince. L'épaisseur de la couche est notamment fonction de la vitesse de centrifugation et de la concentration du sol. Le paramètre de la concentration du sol en équivalent massique de PZT , étant fixé, l'homme du métier peut aisément choisir une vitesse de centrifugation voulue pour une épaisseur de couche désirée.

10

Selon l'invention, le substrat destiné au dépôt peut être de divers types, mais ne doit pas contaminer la couche déposée, par migrations d'ions par exemple, lors du traitement thermique et doit permettre une bonne adhérence de la couche. Sa température de ramollissement doit être supérieure à la température de traitements thermiques des couches déposées et son coefficient de dilatation thermique doit être compatible avec celui desdites couches pour limiter les effets de contrainte lors du recuit.

Selon l'invention, le substrat est de préférence une tranche de silicium. Ce type de substrat présente avantageusement une bonne planéité et un excellent état de surface et permet, notamment, des recuits à haute température, sans subir d'altérations.

Il peut, entre autres, présenter une couche de métallisation, lorsqu'il est, notamment, destiné à entrer dans la constitution de semi-conducteurs. Il peut également être orienté, tel qu'une orientation [111] par exemple. Ceci favorise notamment une orientation préférentielle des couches déposées.

Une fois le dépôt de sol effectué sous forme d'une couche mince, cette dernière subit, selon l'invention, une étape consistant en une phase de séchage de la couche déposée à une température et à une durée
5 efficaces pour assurer une gélification de la couche. Cette étape est destinée à assurer l'évaporation à la fois du solvant du type diol et du solvant de dilution et éventuellement des produits secondaires, tels que des esters, issus des réactions entre les précurseurs
10 métalliques. A l'issue de cette étape, le sol déposé est transformé totalement en gel d'épaisseur constante adhérent à la surface du substrat. La température et la durée efficaces pour assurer la gélification peuvent être déterminées aisément, par l'homme du métier, à
15 l'aide, par exemple, de techniques de spectrophotométrie UV-visible.

Par exemple, l'étape de séchage, selon l'invention, peut être effectuée à température ambiante, pour une durée allant de 1 à 10 minutes.

20 Selon l'invention, le procédé de réalisation de films PZT comporte, à l'issue de l'étape de transformation totale du sol déposé en gel, un traitement thermique dudit gel.

Ce traitement thermique, selon l'invention, présente, en premier lieu, une étape de calcination
25 effectuée à une température et une durée propres à éliminer les produits organiques issus de la préparation du sol. La température de calcination est choisie de manière à permettre l'élimination des
30 composés organiques de la couche déposée et en particulier les solvants de préparation et de dilution

du sol et les composés générés par la réaction des précurseurs métalliques entre eux. La température minimum de calcination correspond à une température permettant d'obtenir une couche exempte, notamment, de groupements hydroxyles. La disparition de tels groupements est vérifiable par spectroscopie infrarouge, notamment par disparition de la bande large à environ 3500 cm^{-1} . La température maximum de calcination correspond à une température permettant d'obtenir une couche ne contenant plus que des composés inorganiques, c'est-à-dire une couche dont le spectre infrarouge ne présente plus de bandes d'espèces carbonées.

La durée de calcination pour une température donnée, correspond à une durée permettant l'obtention d'une épaisseur de couche constante. L'épaisseur de couche est contrôlée, par exemple, par des techniques de spectrophotométrie UV. L'étape de calcination est arrêtée à l'obtention d'une couche homogène en épaisseur et exempt de composés organiques.

De préférence, l'étape de calcination s'effectue à une température comprise entre environ 300 et environ 500 °C et pour une durée allant d'environ 2 à environ 15 minutes.

Le traitement thermique comprend, en second lieu, une étape de recuit à une durée et une température efficaces pour permettre la densification de la couche déposée. La densification de la couche correspond à l'obtention d'une couche d'épaisseur stabilisée et de structure cristallisée, du type pérovskite. La température et la durée de recuit sont choisies de

manière à obtenir cette cristallisation, vérifiable aisément par analyse structurale, telle que l'analyse par diffraction des rayons X. De préférence, le recuit est effectué à une température allant d'environ 600 à
5 environ 800 °C pour une durée comprise entre environ 1 et environ 5 minutes.

Le recuit peut être effectué par différentes techniques. De préférence, le recuit est réalisé par un mode de chauffage rapide, obtenu, par exemple, avec la
10 technique du « recuit thermique rapide » (communément désigné par l'abréviation RTA pour « Rapid Thermal Annealing »).

Selon l'invention, le film constitué par le dépôt d'au moins une couche, permet, à l'issue du procédé,
15 d'obtenir un film à base de PZT cristallisé dans un système unique pérovskite.

L'invention va maintenant être décrite en référence aux exemples suivants donnés à titre
20 illustratif et non limitatif.

EXEMPLE 1.

L'exemple qui suit illustre, dans un premier temps la préparation d'un sol de PZT de formule
25 $(\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3)$ à partir d'un précurseur à base de plomb, l'acétate de plomb et à partir de précurseur de titane et de zirconium, sous forme d'alcoxydes.

Les alcoxydes de zirconium et de titane utilisés sont le n-propoxyde de zirconium commercial de
30 concentration 70% en poids dans le propanol et

l'isopropoxyde de titane. L'acétate de plomb est sous forme de trihydrate.

La viscosité est suivie à l'aide d'un viscosimètre à tube capillaire ou à cylindre tournant pour une
5 température de l'ordre de 20°C.

Selon ce mode particulier de réalisation, la préparation dudit sol comporte une phase préliminaire de préparation d'un sol déshydraté à base de plomb.

10

a) Préparation du sol déshydraté à base de plomb.

Dans un ballon surmonté d'un montage de distillation, on pèse 751.07 g (1.98 mol) d'acétate de
15 plomb trihydraté et 330 g (5.32 mol) d'éthylène glycol. On homogénéise le mélange à environ 70 °C de manière à permettre une dissolution de l'acétate de plomb. La température de la solution homogène obtenue est alors augmentée pour déshydrater le précurseur à base de
20 plomb par distillation. On recueille 120 g de distillat et la concentration en plomb du sol est de l'ordre de 2.06 mol/kg.

b) Préparation du sol stabilisé de formule Pb
25 $Zr_{0.52}Ti_{0.48}O_3$.

Sous balayage d'argon, dans 264 g (330 ml) de n-propanol, on additionne sous agitation 225.13 g (0.792 mol) d'isopropoxyde de titane et on ajoute 401.52 g
30 (0.858 mol) de n-propoxyde de zirconium à 70 % dans du n-propanol puis 458.7 g (412.5 ml) d'éthylène glycol.

On laisse sous agitation 20 minutes à température ambiante.

Dans un tricol, on pèse 1.815 mol de sol de précurseur de plomb préalablement préparé soit un excès
5 de 10 % pour pallier la perte d'oxyde de plomb (PbO) lors du traitement thermique des films. Sous courant d'argon, on additionne rapidement le sol à base de Ti/Zr sous forte agitation (600 t/min). A la fin de l'addition, on place un réfrigérant surmonté d'une
10 garde dessicante et on arrête le balayage d'argon. On chauffe au reflux pendant 2 heures (101°C). Au cours de la montée en température, on diminue l'agitation à 250 tours/min. On obtient après reflux un sol mixte concentré qui a une concentration de l'ordre de 26 % en
15 équivalent massique PZT. Le sol mixte est conservé à température ambiante sans agitation, jusqu'à obtention d'une viscosité constante en fonction du temps de vieillissement. Dans cet exemple de réalisation, le précurseur est maintenu 1 semaine à température
20 ambiante sans agitation. Ensuite, le sol mixte concentré est dilué à 20 % en équivalent massique PZT, soit à une concentration de 0.75 M, par addition d'éthylène glycol.

Afin de confirmer la nécessité de respecter cette
25 période de mûrissement, la figure 1 montre l'évolution en fonction du temps de la mesure thermostatée (à 20 °C) de la viscosité de la solution PZT à 26 % en masse. Ainsi, on observe sur la figure 1 une nette évolution de la viscosité du sol PZT, en fonction du
30 temps. Cette évolution traduit, notamment, l'augmentation du degré de polymérisation des espèces

en solution avec le temps de mûrissement. Au delà d'une semaine de murissement, la viscosité du sol mixte tend à se stabiliser pour atteindre finalement une asymptote horizontale, correspondant à une viscosité constante de l'ordre de 74 centipoises. La solution peut alors être diluée, ce qui a pour effet de figer définitivement à la même valeur de viscosité la solution résultante.

EXEMPLE 2.

Cet exemple illustre la préparation d'un film de PZT par dépôt sur un substrat de trois couches du sol préparé préalablement. Le substrat choisi est une tranche de silicium orienté [111] d'un diamètre de 12.5 à 15 cm, ladite tranche étant métallisée par pulvérisation avec une couche de platine d'une épaisseur allant de 100 nm à 200 nm servant d'électrode inférieure. La technique de dépôt utilisé, dans cet exemple, est l'enduction centrifuge, qui permet d'ajuster, pour un sol de concentration donnée, l'épaisseur déposée en choisissant la vitesse de rotation adéquate du dispositif. Les dépôts sont réalisés en zone à empoussièrement contrôlé afin de limiter la présence d'inclusions particulières dans les films et en ambiance climatisée (température et hygrométrie contrôlées) afin de garantir la reproductibilité des conditions d'évaporation.

Le sol dilué à 20 % en masse de PZT est filtré sur filtre 0.2 μ m préalablement au dépôt sur tranche. La vitesse de rotation, pour effectuer le dépôt, est ajustée à 4000 tours/min, afin d'obtenir une épaisseur

finale par couche unitaire déposée allant de 60 à 70 nm.

La couche déposée est ensuite gélifiée par 8 minutes de séchage à température ambiante. Après le
5 séchage et le chauffage du dépôt, la couche subit une calcination à une température de 300 °C pendant 15 minutes.

Après calcination, la couche déposée subit un traitement de densification par recuit sous atmosphère
10 d'air, à une température de 800 °C pendant 5 minutes.

Dans cet exemple, l'opération de dépôt de couche suivi du traitement est réitéré trois fois, afin d'obtenir un film d'une épaisseur de l'ordre de 195 nm.

15 Le film ainsi réalisé est un matériau céramique présentant une épaisseur de l'ordre de 195 nm et une constante diélectrique de l'ordre de 820.

L'analyse structurale aux rayons X du film préparé révèle l'obtention d'une phase cristalline unique
20 pérovskite avec une orientation préférentielle correspondant à la direction [111] du substrat. Aucune phase parasite de type pyrochlore n'a jamais été détectée avec ce procédé de préparation.

25 **EXEMPLE 3.**

Dans cet exemple, on étudie la reproductibilité du procédé de réalisation de films à base de PZT.

Afin de mettre en évidence la reproductibilité des
30 performances diélectriques sur des films obtenus à partir des sols mixtes, selon l'exemple ci-dessus, 4

essais ont été effectués à partir de 4 sols préparés selon le procédé décrit, selon les mêmes conditions opératoires conformément aux exemples 1 et 2. Les films obtenus résultent d'un empilement de trois couches
5 déposées sur plaque de silicium.

Les résultats sont consignés dans le tableau ci-dessous.

Numéro d'essais	Épaisseur du film (en nm)	Capacité (nF/mm ²) à 0V/1kHz	Constante diélectrique A 0V/1kHz
1	195	37.2	816
2	195	38.4	846
3	190	36.9	813
4	195	37.3	821

10 On constate, au vu de ces résultats, que les épaisseurs de films obtenus dans les mêmes conditions de dépôt de sols préparés de la même façon sont similaires pour ces 4 essais, et que les performances diélectriques sont très comparables. De ce fait, ce
15 procédé, en raison de sa reproductibilité, est totalement compatible avec un procédé industriel de fabrication de composants électroniques par exemple.

Références citées

- [1] : Integrated Ferroelectrics, 26, 1999, pp. 225-241.
- [2] : Journal of sol-gel science and technology, 2,
5 1994, pp.605-609.
- [3] : J.Mater.Res.,1996,11, N°10, pp.2556-2564.
- [4] : J.Mater.Res., 1999, 14, N°5, pp.1852-1859.
- [5] : Journal of sol-gel science and technology, 2000,
19, pp.671-676.

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'un sol de zircono-
titanate de plomb, dit PZT, de formule $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_3$ avec
5 $0,45 \leq x \leq 0,7$, caractérisé en ce qu'il comprend la
succession d'étapes suivantes consistant à :
- préparer un sol concentré dans un diol, ledit sol
comprenant un précurseur à base de titane, un
précurseur à base de zirconium et un précurseur à base
10 de plomb ;
- placer le sol concentré à température ambiante sans
agitation, jusqu'à obtention d'une viscosité constante
en fonction du temps;
- diluer le sol concentré par un solvant compatible
15 avec le diol utilisé dans l'étape de préparation du sol
concentré.

2. Procédé de préparation selon la revendication
1, caractérisé en ce que le sol concentré a une
20 concentration allant d'environ 20 à environ 40 % en
équivalent massique PZT.

3. Procédé de préparation selon la revendication
2, caractérisé en ce que le sol concentré a une
25 concentration de l'ordre de 26 % en équivalent massique
PZT.

4. Procédé de préparation selon l'une quelconque
des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le diol
30 est un alkylène glycol, avec un nombre d'atomes de
carbone allant de 2 à 5.

5. Procédé de préparation selon la revendication 4, caractérisé en ce que le diol est l'éthylène glycol.

5 6. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le précurseur à base de plomb est choisi parmi les sels organiques de plomb tels que les acétates, les sels minéraux de plomb tels que les chlorures, les composés
10 organométalliques du plomb tels que les alcoolates comportant un nombre d'atomes de carbones allant de 1 à 4.

7. Procédé de préparation selon la revendication
15 6, caractérisé en ce que le précurseur de plomb est l'acétate de plomb trihydraté.

8. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le
20 précurseur de titane est un alcoxyde de titane.

9. Procédé de préparation selon la revendication 8, caractérisé en ce que le précurseur de titane est l'isopropoxyde de titane.

25

10. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le précurseur de zirconium est un alcoxyde de zirconium.

11. Procédé de préparation selon la revendication 10, caractérisé en ce que le précurseur de zirconium est le n-propoxyde de zirconium.

5

12. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le sol concentré est placé, à température ambiante, sans agitation, pendant une durée de 1 à 5 semaines.

10

13. Procédé de préparation d'un film en matériau céramique à base de zircono-titanate de plomb, dit PZT, de formule $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_3$ avec $0,45 \leq x \leq 0,7$, caractérisé en ce qu'il comprend successivement les étapes suivantes :

- une étape de dépôt d'au moins une couche, d'un sol sur un substrat, ledit sol étant obtenu par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12;
- une étape de séchage de la, au moins une couche à une température et une durée efficaces pour permettre une gélification totale de ladite couche;
- une étape de calcination de la, au moins, une couche à une température et une durée efficaces pour permettre une élimination de produits organiques issus de la préparation du sol ;
- une étape de recuit réalisée à une température et une durée efficaces pour aboutir à une densification de ladite couche.

14. Procédé de préparation selon la revendication 13, caractérisé en ce que le dépôt s'effectue par trempage-retrait.

5 15. Procédé de préparation selon la revendication 13, caractérisé en ce que le dépôt s'effectue par enduction centrifuge.

10 16. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 13 à 15, caractérisé en ce que le substrat est une tranche de silicium.

15 17. Procédé de préparation, selon l'une quelconque des revendications 13 à 16, caractérisé en ce que l'étape de séchage est effectuée à température ambiante, pour une durée allant de 1 à 10 minutes.

20 18. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 13 à 17, caractérisé en ce que l'étape de calcination est effectuée à une température d'environ 300 à environ 500 °C, pour une durée allant d'environ 2 à environ 15 minutes.

25 19. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 13 à 18, caractérisé en ce que l'étape de recuit est effectuée à une température allant d'environ 600 à environ 800°C, pour une durée allant d'environ 1 à environ 5 minutes.

1 / 1

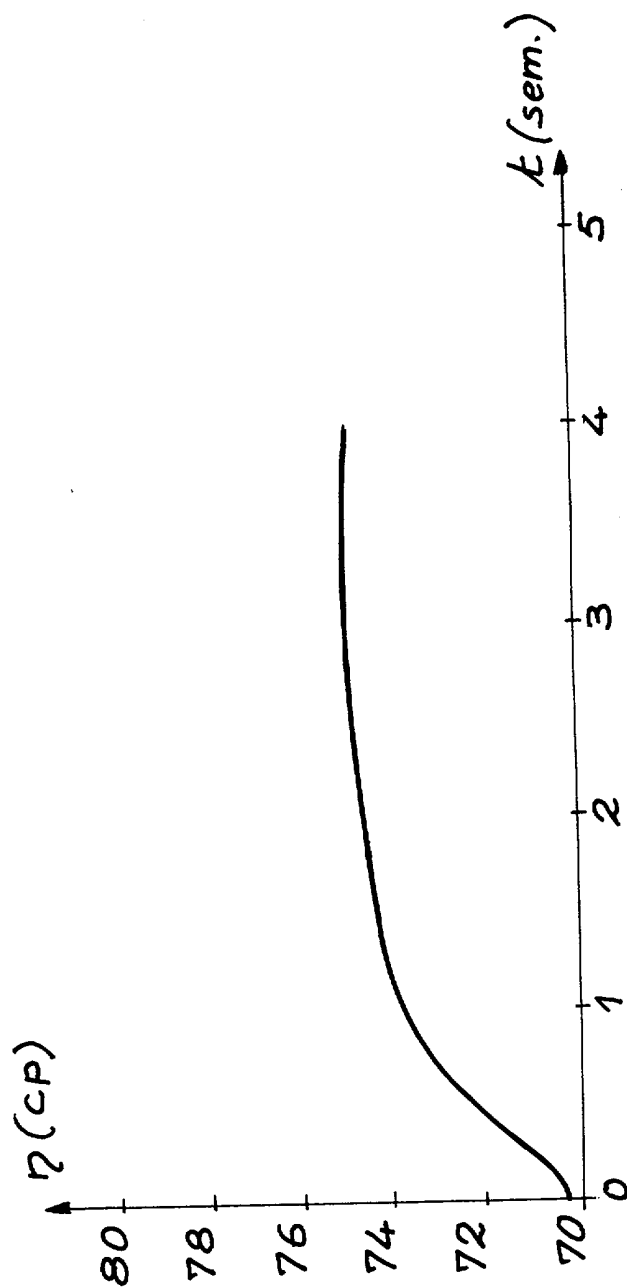


FIG. 1

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

FA 608662
FR 0112145

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	AIYING W ET AL: "Processing and Seeding Effects on Crystallisation of PZT Thin Films from Sol-Gel Method" JOURNAL OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, BARKING, ESSEX, GB, vol. 17, no. 12, 1997, pages 1443-1452, XP004097494 ISSN: 0955-2219 * page 1444, colonne de gauche, alinéa 4 - colonne de droite, alinéa 2; figure 1 * * page 1447, colonne de gauche, alinéa 3 - page 1448, colonne de droite, alinéa 4; tableau 2 *	1-19	C04B35/491 C04B35/624 H01L41/24
X	LIVAGE ET AL.: "Glycol-based sol-gel process for the fabrication of ferroelectric PZT thin films" J. SOL-GEL SCI. TECH., vol. 2, 1994, pages 605-9, XP000463613 * page 605, colonne de droite, alinéa 2 - page 606, colonne de droite, alinéa 3 *	1-19	
A	US 5 958 815 A (FRICKE JOCHEN ET AL) 28 septembre 1999 (1999-09-28) * revendication 1; exemple 1 *	1-19	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
			C01G C04B
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
14 juin 2002		Raming, T	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

ANNEXE AU RAPPORT D'ETUDE ET D'EXAMEN PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0112145 FA 608662

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 14-06-2002

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5958815 A	28-09-1999	DE 19622500 A1	11-12-1997
		DE 59702127 D1	14-09-2000
		EP 0811587 A1	10-12-1997