



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104072133 A

(43) 申请公布日 2014. 10. 01

(21) 申请号 201410055655. 9

(22) 申请日 2014. 02. 19

(30) 优先权数据

2013-073150 2013. 03. 29 JP

(71) 申请人 三菱综合材料株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 土井利浩 樱井英章 曾山信幸

野口毅

(74) 专利代理机构 北京德琦知识产权代理有限公司

公司 11018

代理人 康泉 王珍仙

(51) Int. Cl.

C04B 35/491 (2006. 01)

C04B 35/622 (2006. 01)

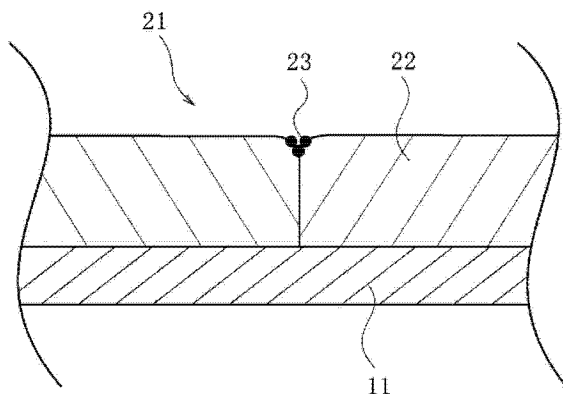
权利要求书1页 说明书11页 附图2页

(54) 发明名称

PZT 系铁电薄膜及其形成方法和复合电子组件

(57) 摘要

本发明提供一种 PZT 系铁电薄膜及其形成方法和复合电子组件。所述 PZT 系铁电薄膜通过如下来形成,即在具有下部电极的基板的该下部电极上涂布一次或两次以上 PZT 系铁电薄膜形成用组合物并进行预烧结之后,通过烧成使其结晶,其中,薄膜由从薄膜表面测定时的平均粒径在 500 ~ 3000nm 的范围的 PZT 系粒子构成,在薄膜表面上的晶界的一部分或全部中析出有平均粒径为 20nm 以下的与上述 PZT 系粒子不同性质的微粒。



1. 一种 PZT 系铁电薄膜,其通过如下来形成,即在具有下部电极的基板的所述下部电极上涂布一次或两次以上 PZT 系铁电薄膜形成用组合物并进行预烧结之后,通过烧成使其结晶,所述 PZT 系铁电薄膜的特征在于,

所述薄膜由从所述薄膜表面测定时的平均粒径在 500 ~ 3000nm 的范围的 PZT 系粒子构成,

在所述薄膜表面的晶界的一部分或全部中析出有平均粒径为 20nm 以下的与所述 PZT 系粒子不同性质的微粒。

2. 根据权利要求 1 所述的 PZT 系铁电薄膜,其中,

每次涂布的所述薄膜的厚度在 100 ~ 400nm 的范围。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的 PZT 系铁电薄膜,其中,

所述薄膜的总厚度在 100 ~ 5000nm 的范围。

4. 一种 PZT 系铁电薄膜的形成方法,其在具有下部电极的基板的所述下部电极上涂布一次或两次以上含有 PZT 前驱体的 PZT 系铁电薄膜形成用组合物并进行预烧结之后,通过烧成使其结晶,从而在所述下部电极上形成 PZT 系铁电薄膜,所述形成方法的特征在于,

相对于所述组合物中所含的 Ti 及 Zr 的总计 100mol,所述组合物包含 105 ~ 115mol 的 Pb,

相对于 1 摩尔的所述 PZT 前驱体,所述组合物包含以单体换算计为 0.15 ~ 0.50 摩尔的高分子化合物。

5. 根据权利要求 4 所述的 PZT 系铁电薄膜的形成方法,其中,

以每次涂布的所述薄膜的厚度为 100 ~ 400nm 范围的方式设定所述组合物的单次涂布量。

6. 根据权利要求 4 或 5 所述的 PZT 系铁电薄膜的形成方法,其中,

通过涂布一次或两次以上所述组合物来得到总厚度在 100 ~ 5000nm 范围的 PZT 系铁电薄膜。

7. 一种具有权利要求 1 至 3 中任一项中所述的 PZT 系铁电薄膜或以权利要求 4 至 6 中任一项所述的方法形成的 PZT 系铁电薄膜的薄膜电容器、电容器、集成无源器件、DRAM 存储器用电容器、层叠电容器、晶体管的栅极绝缘体、非易失性存储器、热释电型红外线检测元件、压电元件、电光元件、执行器、谐振器、超声波马达、电气开关、光学开关或 LC 噪声滤波器元件的复合电子组件。

PZT 系铁电薄膜及其形成方法和复合电子组件

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于薄膜电容器的介质层等的 PZT 系铁电薄膜及其形成方法。更详细而言,涉及一种电特性及寿命特性优异的 PZT 系铁电薄膜,而且量产性也优异的 PZT 系铁电薄膜及其形成方法。

[0002] 本申请对 2013 年 3 月 29 日申请的日本专利申请第 2013-73150 号主张优先权,并将其内容援用于此。

背景技术

[0003] 通过溶胶-凝胶法形成铁电薄膜时,通常在溶胶-凝胶法中会经过预烧结或烧成之类的高温工艺,因此若欲通过增加单次涂布量来得到更厚的膜,则会产生进行烧成等时在膜中产生的拉伸应力增大且在形成后的膜中产生龟裂的问题。

[0004] 若在形成后的膜中产生龟裂,则铁电薄膜的电特性等会降低,因此,以往在溶胶-凝胶法中,能够通过单次涂布形成的膜的厚度的极限为 100nm 左右,形成具有厚度的铁电薄膜时,采用反复多次进行组合物的涂布或烧成等的方法。但是,该方法会降低生产效率且使制造成本上升。因此,盛行对材料方面的改善,即,对不会产生龟裂就能够使通过单次涂布形成的膜厚更厚的原料溶液的研究和开发。

[0005] 并且,作为通过溶胶-凝胶法形成铁电薄膜时的课题之一,可举出薄膜的长寿命化。例如,T. Noguchi, et. al. Key. Eng. Mater. In press (2013)“Influence of Film Texture on Reliability of Sol-gel Derived PZT Thin-film Capacitors”中报告有如下内容,即通过层叠添加有特异性有机掺杂剂的溶胶-凝胶液,能够制作使晶粒生长的 PZT 铁电薄膜,所得到的薄膜与以往的以小粒子形成的薄膜相比显示出长寿命。而且,日本特开 2012-9800 号公报(权利要求 1、[0012] 段落)中公开有如下铁电薄膜,即着眼于铁电薄膜的膜组织,采用控制薄膜的微细组织的结构,由此提高寿命可靠性。该日本特开 2012-9800 号公报中示出的铁电薄膜,采用在 PZT 系的复合金属氧化物 A 中以规定摩尔比混合 Bi 或 Si 等金属氧化物 B 的混合复合金属氧化物的形态,层叠 2 ~ 23 层的烧成层而构成,并构成为烧成层的厚度 t 为 45 ~ 500nm,存在于烧成层中的晶粒的定方向最大径的平均 x 为 200 ~ 5000nm,在任一烧成层中均满足 $1.5t < x < 23t$ 的关系。该日本特开 2012-9800 号公报中示出的铁电薄膜中,将存在于各烧成层中的晶粒的粒径设为大于以往的通过 CSD 法制作的薄膜中存在的晶粒的粒径,且层叠多个烧成层来向膜内引入界面,其结果提高薄膜电容器等中的寿命可靠性。

[0006] 另一方面,上述日本特开 2012-9800 号公报中示出的铁电薄膜中,向膜内导入提高寿命可靠性的界面,因此必须将烧成层设为多个烧成层,制造工序非常繁杂。并且,上述“Influence of Film Texture on Reliability of Sol-gel Derived PZT Thin-film Capacitors”等中,为了得到规定膜厚的铁电薄膜,不得不为了防止成膜后产生龟裂而减少每次涂布量,需要多次的涂布工序等,由此尤其在量产性等方面要求进一步改善。

发明内容

[0007] 本发明的目的在于提供一种龟裂的产生较少且具有致密的膜结构的、电特性及寿命特性优异,并且即使增加每次涂布量,龟裂的产生也较少的量产性方面优异的PZT系铁电薄膜及其形成方法。

[0008] 本发明的第1观点为一种PZT系铁电薄膜,其通过如下来形成,即在具有下部电极的基板的该下部电极上涂布一次或两次以上PZT系铁电薄膜形成用组合物并进行预烧结之后,通过烧成使其结晶,其中,薄膜由从薄膜表面测定时的平均粒径在500~3000nm的范围的PZT系粒子构成,在薄膜表面上的晶界的一部分或全部中析出有平均粒径为20nm以下的与上述PZT系粒子不同性质的微粒。

[0009] 本发明的第2观点为基于第1观点的发明,其中,进一步优选每次涂布的薄膜的厚度在100~400nm的范围。

[0010] 本发明的第3观点为基于第1或第2观点的发明,其中,进一步优选薄膜的总厚度在100~5000nm的范围。

[0011] 本发明的第4观点为一种PZT系铁电薄膜的形成方法,其在具有下部电极的基板的该下部电极上涂布一次或两次以上含有PZT前驱体的PZT系铁电薄膜形成用组合物并进行预烧结之后,通过烧成使其结晶,由此在上述下部电极上形成PZT系铁电薄膜,其中,相对于该组合物中所含的Ti及Zr的总计100mol,上述组合物包含105~115mol的Pb,相对于1摩尔的所述PZT前驱体,上述组合物包含以单体换算计为0.15~0.50摩尔的高分子化合物。

[0012] 本发明的第5观点为基于第4观点的发明,其中,进一步优选以每次涂布的薄膜的厚度成为100~400nm范围的方式设定组合物的单次涂布量。

[0013] 本发明的第6观点为基于第4或第5观点的发明,其中,进一步优选通过涂布一次或两次以上组合物来得到总厚度在100~5000nm范围的PZT系铁电薄膜。

[0014] 本发明的第7观点为具有第1至第3观点的PZT系铁电薄膜或以第4至第6观点的方法形成的PZT系铁电薄膜的薄膜电容器、电容器、集成无源器件、DRAM存储器用电容器、层叠电容器、晶体管的栅极绝缘体、非易失性存储器、热释电型红外线检测元件、压电元件、电光元件、执行器、谐振器、超声波马达、电气开关、光学开关或LC噪声滤波器元件的复合电子组件。

[0015] 本发明的第1观点的PZT系铁电薄膜通过如下来形成,即在具有下部电极的基板的该下部电极上涂布一次或两次以上PZT系铁电薄膜形成用组合物并进行预烧结之后,通过烧成使其结晶,其中,薄膜由从薄膜表面测定时的平均粒径在500~3000nm的范围的PZT系粒子构成,在薄膜表面上的晶界的一部分或全部中析出有平均粒径为20nm以下的与上述PZT系粒子不同性质的微粒。由此,本发明的PZT系铁电薄膜,其龟裂的产生非常少且具有致密的膜结构,因此电特性及寿命可靠性优异。并且,通过相对介电常数的提高,能够作为薄膜电容器而提高容量密度。

[0016] 本发明的第2观点的PZT系铁电薄膜中,每次涂布的薄膜的厚度在100~400nm的范围。由此,能够在薄膜表面上的晶界的一部分或全部中析出平均粒径为20nm以下的与上述PZT系粒子不同性质的微粒。并且,由于可如此通过单次涂布得到数百nm以上的膜厚,因此量产性也优异。

[0017] 本发明的第 3 观点的 PZT 系铁电薄膜中,薄膜的总厚度在 100 ~ 5000nm 的范围。该薄膜与以往的通过溶胶-凝胶法得到的 PZT 系铁电薄膜相比,虽然涂布次数等制造工序数较少,但是电特性及寿命可靠性仍优异,且为具有一定厚度的膜,因此量产性非常优异。

[0018] 本发明的第 4 观点的 PZT 系铁电薄膜的形成方法中,在具有下部电极的基板的该下部电极上涂布一次或两次以上含有 PZT 前驱体的 PZT 系铁电薄膜形成用组合物并进行预烧结之后,通过烧成使其结晶,由此在上述下部电极上形成 PZT 系铁电薄膜,其中,相对于该组合物中所含的 Ti 及 Zr 的总计 100mol,上述组合物包含 105 ~ 115mol 的 Pb,相对于 1 摩尔的所述 PZT 前驱体,上述组合物包含以单体换算计为 0.15 ~ 0.50 摩尔的高分子化合物。由此,能够形成龟裂的产生较少,且具有致密的膜结构的电特性优异,而且能够实现大幅度的长寿命化的 PZT 系铁电薄膜。

[0019] 本发明的第 5 观点的 PZT 系铁电薄膜的形成方法中,以每次涂布的薄膜的厚度成为 100 ~ 400nm 的范围的方式设定组合物的单次涂布量。由此,能够在薄膜表面上的晶界的一部分或全部中析出平均粒径为 20nm 以下的与上述 PZT 系粒子不同性质的微粒。能够以较高的生产效率形成上述 PZT 系铁电薄膜。

[0020] 本发明的第 6 观点的 PZT 系铁电薄膜的形成方法中,通过涂布一次或两次以上组合物来得到总厚度在 100 ~ 5000nm 的范围的 PZT 系铁电薄膜。本发明的形成方法中,与以往基于溶胶-凝胶法的 PZT 系铁电薄膜的形成方法相比,能够以较少的涂布次数形成电特性及寿命可靠性优异且具有一定厚度的膜,因此能够大幅提高生产效率。

[0021] 本发明的第 7 观点的薄膜电容器等具备龟裂的产生极少且具有致密的膜结构的上述本发明 PZT 系铁电薄膜或以上述本发明的方法形成的 PZT 系铁电薄膜,因此电特性和寿命可靠性优异,而且量产性优异。

附图说明

[0022] 图 1 是本发明实施方式的 PZT 系铁电薄膜的剖面示意图。

[0023] 图 2 是以 SEM (Scanning Electron Microscope、扫描型电子显微镜)观察通过实施例 1-1 得到的 PZT 系铁电薄膜的表面时的照片。

[0024] 图 3 是以 SEM 观察通过比较例 1-2 得到的 PZT 系铁电薄膜的表面时的照片。

[0025] 图 4 是表示本发明实施方式的薄膜形成时的高温工艺中的温度分布的一例的曲线图。

具体实施方式

[0026] 接着,根据附图对用于实施本发明的方式进行说明。

[0027] 如图 1 所示,本实施方式的 PZT 系铁电薄膜是对通过如下来形成的 PZT 系铁电薄膜 21 的改良,即在具有下部电极 11 的基板的该下部电极 11 上涂布一次或两次以上 PZT 系铁电薄膜形成用组合物并进行预烧结之后,通过烧成使其结晶。成为其特征的结构中,由从薄膜 21 的表面测定时的平均粒径在 500 ~ 3000nm 的范围的 PZT 系粒子 22 构成薄膜 21,并形成每次涂布的薄膜厚度成为 100 ~ 400nm 的范围,因此由于 PZT 晶粒会结晶生长,并由如后述那样与以往相比将铅量设为较少,在薄膜 21 表面上的晶界的一部分或全部中析出有平均粒径为 20nm 以下的与上述 PZT 系粒子 22 不同性质的微粒 23。

[0028] 本实施方式的PZT系铁电薄膜21形成每次涂布的薄膜的厚度成为100～400nm的范围。若小于100nm,则PZT晶粒不会生长,在薄膜21表面上的晶界的一部分或全部中不析出与上述PZT系粒子22不同性质的微粒23。并且,若超过400nm,则需要大量的高分子化合物,生产率较差。并且,若通过单次涂布形成的薄膜的厚度超过上限值,则膜会疏松(ポーラス),由此显示出相对介电常数降低,寿命特性也降低的倾向。另一方面,若小于下限值,则晶粒变细而无法得到寿命可靠性。并且,无法期待生产率的提高,因此并不优选。如此,本实施方式的PZT系铁电薄膜21,其龟裂的产生较少,而且通过单次涂布形成的薄膜的厚度为数百nm,因此与以往通过溶胶-凝胶法形成的薄膜相比,在生产效率方面等非常优异。其中,尤其优选每次涂布的薄膜的厚度在150～300nm的范围。另外,本发明中,每次涂布的薄膜的厚度是指,烧成后形成的PZT系铁电薄膜的总厚度除以组合物的涂布次数的厚度。

[0029] 本实施方式的PZT系铁电薄膜21由从薄膜21的表面测定时的平均粒径在上述范围的PZT系粒子22构成,由此可得到提高寿命特性的效果。PZT系铁电薄膜21由锆钛酸铅(PZT)等具有含有Pb的钙钛矿型结构的复合金属氧化物构成,上述PZT系粒子22是指通过晶界分隔的一个晶粒。将构成薄膜21的PZT系粒子22的从薄膜表面测定时的平均粒径限定为上述范围是因为,若该平均粒径小于下限值,则无法充分得到提高寿命特性的效果,另一方面,若超过上限值,则在包含于一个电容器中的粒子数上产生偏差,因此产生元件特性的偏差变大的不良情况。其中,优选上述平均粒径在1000～2000nm的范围。能够通过调整后述的组合物中所含的高分子化合物的添加量来进行粒径控制。另外,本发明中,PZT系粒子的从薄膜表面测定时的平均粒径是指,对通过薄膜表面的SEM图像观察的50个PZT系粒子的粒径进行平均化的值。就此时的各粒子的粒径而言,对于球形粒子是指其直径,对于除此以外的形状的粒子,是指粒子中的最长边与相对该最长边为直角且最大的边的平均值,或者粒子中的最长径和与该最长径正交的线段中最长的线段的平均值。

[0030] 本实施方式的PZT系铁电薄膜21中除了PZT之外,包含对PZT添加了La元素的PLZT,并以所希望的金属原子比包含Pb、Zr、Ti等金属。具体而言,Pb相对于Ti及Zr的总计100mol为105～115mol。即,例如以通式: $(\text{Pb}_x\text{La}_y)(\text{Zr}_z\text{Ti}_{1-z})\text{O}_3$ 表示时的x的值可取 $1.05 \leq x \leq 1.15$ 的范围。而且,本实施方式的PZT铁电薄膜21中,通过将Pb的比例限定为上述范围,在已生长的PZT系粒子22的晶界析出作为晶粒的不同性质的微粒23(焦绿石相)。

[0031] 即,如图1所示,本实施方式的PZT系铁电薄膜21具有在薄膜21的表面上的晶界的一部分或全部中析出平均粒径为20nm以下的与上述PZT系粒子22不同性质的微粒23的结构。认为该不同性质的微粒23发挥提高寿命特性的作用,由此,实现薄膜21所具有的电特性的大幅度的长寿命化。已知若焦绿石相原本形成于薄膜中等,会使介电薄膜的电特性下降,但是本实施方式中,在薄膜21的上述特定部位析出焦绿石相即不同性质的微粒23,且控制其粒径,由此提高薄膜21的寿命特性。另外,优选不同性质的微粒23在薄膜表面上在整个晶界至少存在约30个以上。由此,可充分得到上述的效果。

[0032] 将Pb的比例设为上述范围是因为,若超过上限值,则上述不同性质的微粒23不会析出于晶界,无法得到寿命特性的提高效果。另一方面,若小于下限值,则虽然会析出不同性质的微粒23,但是相对介电常数下降,降低作为电容器的功能等。其中,优选相对于Ti及

Zr 的总计 100mol 含有 107 ~ 110mol 的 Pb。另外,优选 y 的值为 $0 \leq y \leq 0.1$ 的范围,z 的值为 $0.1 < z < 0.9$ 的范围。并且,本实施方式的 PZT 系铁电薄膜 21 中除 PZT 之外,还包含添加有 Mn 元素的 PMnZT 或添加有 Nb 元素的 PNbZT 等。关于 PZT 系铁电薄膜中的这些的金属原子比的调整,能够通过调整在形成薄膜 21 时使用的后述组合物中的 PZT 前驱体的配合比来进行。

[0033] 并且,将不同性质的微粒 23 的粒径限定为 20nm 以下是因为,若粒径超过 20nm,则会产生漏泄电力密度增大的不良情况。其中,优选不同性质的微粒 23 的粒径为 5 ~ 15nm 的范围。不同性质的微粒 23 的成分主要为 $Pb_2Ti_2O_7$ 即焦绿石相,粒径控制能够通过改变上述通式中的 x 的值来进行。并且,向上述特定部位的析出能够通过调整膜中的有机掺杂剂的量来进行。另外,本发明中,不同性质的微粒的粒径是指,对通过薄膜表面的 SEM 图像观察的 50 个不同性质的微粒的粒径进行平均化的值。此时的各粒子的粒径是指粒子中的最长边与相对该最长边为直角且最小的边的平均值,或者粒子中的最长径和与该最长径正交的线段中最短的线段的平均值。

[0034] 并且,优选薄膜 21 的总厚度在 100 ~ 5000nm 的范围。若总厚度小于 100nm 则会变成生产率差的膜,并且有时会产生漏泄电流密度变高等特性方面的不良情况。另一方面,若超过上限值,则存在易产生龟裂的倾向。其中,尤其优选总厚度在 300 ~ 3000nm 的范围。

[0035] 接着,对本实施方式的 PZT 系铁电薄膜的形成方法进行说明。首先,在具有下部电极的基板的该下部电极上涂布一次或两次以上 PZT 系铁电薄膜形成用组合物,从而形成具有所希望的厚度的涂膜(凝胶膜)。如上述,优选将此时的组合物的单次涂布量设定成每次涂布的薄膜的厚度成为 100 ~ 400nm 的范围。关于涂布法并未特别限定,可举出旋涂法、浸涂法、液态源雾化化学沉积法(LSMCD, Liquid Source Mist Chemical Deposition)法或旋转喷涂法等。形成铁电薄膜的基板根据其用途等而不同,但是例如形成薄膜电容器等的介质层时,使用形成有下部电极的硅基板或蓝宝石基板等耐热性基板。作为形成于基板上的下部电极,使用 Pt 或 Ir、Ru 等具有导电性且不与铁电薄膜发生反应的材料。另外,还能够使用在基板上经由粘附层或绝缘体膜等形成下部电极的基板等。具体而言,可举出具有 Pt/Ti / SiO_2 /Si、Pt / TiO_2 / SiO_2 / Si、Pt / IrO / Ir/ SiO_2 / Si、Pt / TiN/ SiO_2 / Si、Pt / Ta / SiO_2 / Si、Pt / Ir / SiO_2 / Si 的层叠结构(下部电极 / 粘附层 / 绝缘体膜 / 基板)的基板等。并且,压电元件和热释电型红外线检测元件等中,能够使用硅基板、 SiO_2 /Si 基板、蓝宝石基板等耐热性基板。

[0036] PZT 系铁电薄膜形成用组合物为用于形成 PZT 系铁电薄膜的原料溶液,由如下有机金属化合物溶液构成,即以所希望的比率将形成后的铁电薄膜中用于构成上述复合金属氧化物等的原料(PZT 前驱体)适当地溶解于溶剂中,并调整为适于涂布的浓度。

[0037] 优选 PZT 前驱体为有机基经由其氧或氮原子结合于 Pb、La、Zr 或 Ti 等各金属元素的化合物。例如,例示选自金属醇盐、金属二醇络合物、金属三元醇络合物、金属羧酸盐、金属 β -二酮络合物、金属 β -二酮酯络合物、金属 β -亚氨基酮络合物及金属氮络合物中的一种或两种以上。尤其优选的化合物为金属醇盐、其部分水解物及有机酸盐。

[0038] 具体而言,作为 Pb 化合物、La 化合物可举出乙酸铅 :Pb (OAc)₂、乙酸镧 :La (OAc)₃ 等乙酸盐或二异丙氧基铅 :Pb (OiPr)₂、三异丙氧基镧 :La (OiPr)₃ 等醇盐。作为 Ti 化合物,可举出四乙氧基钛 :Ti (OEt)₄、四异丙氧基钛 :Ti (OiPr)₄、四正丁氧基钛 :Ti (OnBu)₄、

四异丁氧基钛： $\text{Ti}(\text{OiBu})_4$ 、四叔丁氧基钛： $\text{Ti}(\text{OtBu})_4$ 、二甲氧基二异丙氧基钛： $\text{Ti}(\text{OMe})_2(\text{OiPr})_2$ 等醇盐。作为 Zr 化合物，优选与上述 Ti 化合物相同的醇盐类。金属醇盐可直接使用，但是也可为了促进分解而使用其部分水解物。并且，作为 Mn 化合物，可举出 2-乙基己酸锰、环烷酸锰或乙酸锰、等。并且，作为 Nb 化合物，可举出 2-乙基己酸铌或五乙醇铌等。

[0039] PZT 系铁电薄膜形成用组合物中，通过在制备组合物时调整他们的比例，以赋予上述所希望的金属原子比的比例含有 Ti、Zr、Pb。即，组合物中相对于 Ti 及 Zr 的总计 100mol 包含 105 ~ 115mol 的 Pb，优选包含 107 ~ 110mol。这是因为，若组合物中的 Pb 的比例偏离上述范围，则形成后的薄膜中的 Pb 的比例也偏离上述范围，会产生上述的不良情况。

[0040] 优选组合物 100 质量 % 中所占的上述 PZT 前驱体的比例设为以氧化物换算计为 15 ~ 35 质量 %。将 PZT 前驱体的比例设为上述范围是因为，若小于下限值，则难以通过单次涂布得到充分的膜厚，另一方面，若超过上限值，则存在易产生龟裂的倾向。另外，以氧化物换算计的比例是指，假设组合物中所含的金属元素已全部成为氧化物时，组合物 100 质量 % 中所占的金属氧化物的比例。

[0041] 就用于制备组合物的溶剂而言，根据所使用的原料适当决定，但是通常能够使用羧酸、醇（例如乙醇或 1-丁醇、作为多元醇的丙二醇、乙二醇等）、酯、酮类（例如，丙酮、丁酮）、醚类（例如，二甲醚、二乙醚）、环烷类（例如，环己烷、环己醇）、芳香族系（例如，苯、甲苯、二甲苯）、以及四氢呋喃等，或者他们的两种以上的混合溶剂。

[0042] 作为羧酸，具体而言优选使用正丁酸、 α -甲基丁酸、异戊酸、2-乙基丁酸、2,2-二甲基丁酸、3,3-二甲基丁酸、2,3-二甲基丁酸、3-甲基戊酸、4-甲基戊酸、2-乙基戊酸、3-乙基戊酸、2,2-二甲基戊酸、3,3-二甲基戊酸、2,3-二甲基戊酸、2-乙基己酸、3-乙基己酸。

[0043] 并且，作为酯，优选使用乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸正丁酯、乙酸仲丁酯、乙酸叔丁酯、乙酸异丁酯、乙酸正戊酯、乙酸仲戊酯、乙酸叔戊酯、乙酸异戊酯，作为醇，优选使用 1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、异丁醇、1-戊醇、2-戊醇、2-甲基-2-戊醇、2-甲氧基乙醇。

[0044] 并且，上述组合物中包含聚乙烯吡咯烷酮(PVP)或聚乙二醇等高分子化合物。例如为了调整组合物中的溶液粘度而包含聚乙烯吡咯烷酮及聚乙二醇。聚乙烯吡咯烷酮能够通过 k 值决定并调整相对粘度。其中，k 值为与分子量相关的粘性特性值，是将通过毛细管粘度计测定的相对粘度值(25℃)适用于下述 Fikentscher 式来计算出的值。

[0045] $k \text{ 值} = (1.5 \log \eta_{\text{rel}} - 1) / (0.15 + 0.003c)$

[0046] $+ (300c \log \eta_{\text{rel}} + (c + 1.5c \log \eta_{\text{rel}})^2)^{1/2} / (0.15c + 0.003c^2)$

[0047] 上述式中，“ η_{rel} ”表示聚乙烯吡咯烷酮水溶液相对于水的相对粘度，“c”表示聚乙烯吡咯烷酮水溶液中的聚乙烯吡咯烷酮浓度(wt%)。

[0048] 优选组合物中所含的聚乙烯吡咯烷酮的 k 值为 15 ~ 90。为了形成具有厚度的铁电薄膜，在向基板等涂布组合物时，所涂布的涂膜(凝胶膜)为了维持其厚度，需要充分的粘度，但是若 k 值小于下限值，则难以得到充分的粘度。另一方面，若超过上限值，则粘度变得过高，很难均匀地涂布组合物。并且，使用聚乙二醇时，优选使用聚合度为 200 ~ 1000 的聚乙二醇。这是因为，若聚合度小于下限值，则难以充分得到上述粘度，另一方面，若聚合度超过上限值，则粘度变得过高，很难均匀地涂布组合物。并且，聚乙烯吡咯烷酮的龟裂抑制效

果较大,因此尤其优选。

[0049] 聚乙烯吡咯烷酮或聚乙二醇等高分子化合物的比例设为相对于 1 摩尔的上述 PZT 前驱体以单体换算计为 0.15 ~ 0.50 摩尔的范围。若小于下限值,则存在易产生龟裂的倾向,另一方面,若超过上限值,则存在易产生孔隙的倾向。并且,若高分子化合物的比例偏离该范围,则 PZT 系粒子的平均粒径偏离上述所希望的范围,由此显示出产生上述的不良情况的倾向。

[0050] 另外,在此,以单体换算计的摩尔值是指以构成高分子的单体的分子量为基准的摩尔值,相对于 1 摩尔的 PZT 前驱体的单体换算计的摩尔值是指以构成高分子的单体的分子量为基准的相对于 1 摩尔的 PZT 前驱体的摩尔值。

[0051] 并且,除上述成分以外,根据需要还可以添加以(稳定剂分子数)/(金属原子数)计为 0.2 ~ 3 左右的 β -二酮类(例如,乙酰丙酮、2,2-二甲基-6,6,7,7,8,8,8-七氟-3,5-辛二酮、二叔戊酰甲烷、三氟乙酰丙酮、苯甲酰丙酮等)、 β -酮酸类(例如,乙酰乙酸、丙酰乙酸、苯甲酰乙酸等)、 β -酮酯类(例如,上述酮酸的甲基、丙基、丁基等的低级烷基酯类)、含氧酸类(例如,乳酸、羟基乙酸、 α -羟基丁酸、水杨酸等)、上述含氧酸的低级烷基酯类、羟基酮类(例如,二丙酮醇、乙偶姻等)、二醇、三元醇、高级羧酸、烷醇胺类(例如,二乙醇胺、三乙醇胺、单乙醇胺)、多元胺等来作为稳定剂。

[0052] 优选上述组合物含有 β -二酮类及多元醇类。其中,作为 β -二酮类尤其优选乙酰丙酮,作为多元醇尤其优选丙二醇。

[0053] 而且,优选上述组合物中包含甲酰胺系溶剂等极性溶剂作为有机掺杂剂。甲酰胺系溶剂优选使用甲酰胺、N-甲基甲酰胺或 N,N-二甲基甲酰胺中的任一个。根据与上述聚乙烯吡咯烷酮等的组合,能够形成龟裂进一步较少且具有致密的膜结构的膜。并且,在涂布组合物时能够形成更加均匀的涂膜,而且更加提高使烧成时的溶剂脱离变良好的效果。作为除上述甲酰胺系溶剂以外的有机掺杂剂,可举出单乙醇胺和二乙醇胺等乙醇胺类,还可与上述甲酰胺系溶剂共同使用,他们具有配位于金属醇盐来提高溶液的保存稳定性的效果。因此优选。优选包含甲酰胺系溶剂的有机掺杂剂的比例设为组合物 100 质量 % 中为 3 ~ 15 质量 % 的比例。

[0054] 为了制备上述组合物,首先,分别准备上述的 Pb 化合物等的 PZT 前驱体,以成为赋予上述所希望的金属原子比的比例的方式对这些进行称重。将已称重的上述 PZT 前驱体及丙二醇等溶剂投入到反应容器内并进行混合,优选通过在氮气氛中以 150 ~ 160℃ 进行 0.5 ~ 3 小时的回流并使其反应来制备合成液。回流后,优选通过蒸馏或蒸发等方法进行脱溶剂。并且,添加乙酰丙酮等稳定剂时,优选在脱溶剂后的合成液中添加这些,并在氮气氛中以 150 ~ 160℃ 的温度进行 0.5 ~ 3 小时的回流。

[0055] 之后,通过进一步添加并混合溶剂来进行浓度调整之后,添加包含甲酰胺系溶剂的有机掺杂剂,进一步添加醇等其他溶剂并进行搅拌来稀释,由此将组合物中所占的各成分浓度调整为上述的所希望的浓度。其中,以成为所希望的比例的方式添加聚乙烯吡咯烷酮等高分子化合物,优选在室温下搅拌 0.5 ~ 3 小时来使其均匀地分散。由此,可得到本实施方式的 PZT 系铁电薄膜形成用组合物。

[0056] 另外,优选在制备组合物之后,通过过滤处理等去除粒子,从而设为粒径为 0.5 μm 以上(特别是 0.3 μm 以上,尤其是 0.2 μm 以上)的粒子的个数在每 1mL 组合物中为 50 个 /

mL 以下。若组合物中的粒径为 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上的粒子的个数超过 50 个/mL, 则长期保存稳定性较差。该组合物中的粒径为 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上的粒子的个数越少越优选, 尤其优选 30 个/mL 以下。

[0057] 对以成为上述粒子个数的方式处理制备后的组合物的方法并未特别限定, 但是例如可举出如下方法。作为第 1 方法, 是使用市售的孔径为 $0.2\ \mu\text{m}$ 的薄膜过滤器并以注射器压送的过滤法。作为第 2 方法, 是组合市售的 $0.05\ \mu\text{m}$ 孔径的薄膜过滤器与加压罐的加压过滤法。作为第 3 方法, 是组合了在上述第 2 方法中使用的过滤器与溶液循环槽的循环过滤法。

[0058] 在任意方法中, 由于组合物的压送压力, 基于过滤器的粒子捕捉率均不同。压力越低捕捉率越高是通常周知的内容, 尤其, 在第 1 方法、第 2 方法中, 为了实现将粒径为 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上的粒子的个数设为 50 个以下的条件, 优选使组合物以低压并非常缓慢地通过过滤器。

[0059] 将如此得到的组合物涂布于下部电极上, 形成涂膜之后, 对该涂膜进行预烧结, 进一步通过烧成使其结晶。优选预烧结中使用加热板或快速加热处理 (RTA) 等, 并在大气气氛中以 $150\sim 450^\circ\text{C}$ 进行 $1\sim 10$ 分钟。优选从室温至预烧结温度为止的升温速度设为 $2.5\sim 50^\circ\text{C}/\text{秒}$ 。预烧结是为了去除溶剂的同时热分解或水解金属化合物来使其转化为复合氧化物而进行的, 因此优选在空气中、氧化气氛中或含水蒸气气氛中进行。即使在空气中加热, 通过空气中的湿气仍可充分确保水解所需的水分。该加热可以以用于去除溶剂的低温加热及用于分解有机金属化合物的高温加热这两个阶段实施。

[0060] 另外, 从涂布至预烧结为止的工序可分别进行一次, 但优选反复多次进行至预烧结为止的工序, 并在最后统一进行烧成, 以便成为所希望的膜厚。

[0061] 烧成是用于以结晶温度以上的温度烧成预烧结后的涂膜来使其结晶的工序, 由此可得到铁电薄膜。该结晶工序的烧成气氛优选为 O_2 、 N_2 、 Ar 、 N_2O 或 H_2 等或这些的混合气体等。烧成以 $600\sim 700^\circ\text{C}$ 进行 $1\sim 5$ 分钟左右。烧成可通过快速加热处理 (RTA 处理) 进行。通过 RTA 处理进行烧成时, 优选将其升温速度设为 $2.5\sim 100^\circ\text{C}/\text{秒}$ 。

[0062] 通过以上工序, 可得到 PZT 系铁电薄膜。该形成方法中, 虽然涂布等成膜时的工序数较少, 并且能够比较简单地形成厚膜, 但是所得到的膜中龟裂极少。并且, 由于具有致密的膜结构, 电特性非常优异, 而且可实现大幅度的长寿命化。

[0063] 因此, 通过本实施方式的方法得到的 PZT 系铁电薄膜能够适当地用作制造薄膜电容器、电容器、集成无源器件、DRAM 存储器用电容器、层叠电容器、晶体管的栅极绝缘体、非易失性存储器、热释电型红外线检测元件、压电元件、电光元件、执行器、谐振器、超声波马达、电气开关、光学开关或 LC 噪声滤波器元件的复合电子组件时的构成材料。

[0064] [实施例]

[0065] 接着, 与比较例一同对本发明的实施例进行详细说明。

[0066] < 实施例 1-1 >

[0067] 首先, 以金属原子比成为 115/52/48 (Pb/Zr/Ti) 的方式, 作为 PZT 前驱体分别称量三水合乙酸铅 (Pb 源)、四异丙氧基钛 (Ti 源)、四丁氧基锆 (Zr 源), 将这些添加到反应容器内的丙二醇来制备合成液。在氮气氛中以 150°C 的温度对该合成液进行 60 分钟的回流之后, 通过蒸馏进行脱溶剂。之后, 作为稳定剂添加乙酰丙酮。

[0068] 接着, 对上述合成液添加丙二醇, 由此进行稀释直至 PZT 前驱体的浓度成为以氧

化物换算计为 35 质量 %。而且,添加乙醇及 N- 甲基甲酰胺,进行稀释直至 PZT 前驱体的浓度成为以氧化物换算计为 25 质量 %。接着,以相对于 1 摩尔的 PZT 前驱体成为 0.30 摩尔的方式添加聚乙烯吡咯烷酮(k 值 =30),在室温下搅拌 24 小时。其中,以相对于合成液成为 7 质量 % 的浓度的方式添加 N- 甲基甲酰胺并搅拌 2 小时之后,在室温下稳定 24 小时,由此得到 PZT 铁电薄膜形成用组合物。对于该组合物,使用市售的孔径为 0.2 μm 的薄膜过滤器并以注射器压送并过滤,由此粒径为 0.5 μm 以上的粒子个数在为每 1mL 溶液中分别为 3 个。

[0069] 在安装于旋转涂布机上的 Pt/TiO₂/SiO₂/Si 基板的 Pt (下部电极) 上滴下所得到的组合物,并以 2000rpm 的转速进行 60 秒钟的旋涂,由此在上述下部电极上行形成涂膜(凝胶膜)。

[0070] 另外,以图 4 所示的温度分布对形成于上述基板上的涂膜进行预烧结及烧成,由此形成 PZT 铁电薄膜。具体而言,首先在进行预烧结及烧成之前,利用加热板在大气中以 175℃ 的温度将形成有涂膜的上述基板保持 1 分钟,由此去除低沸点溶剂和所吸附的水分子。

[0071] 接着,如图 4 所示,使用 RTA 在氧气氛中,以 30℃ / 秒的升温速度从室温升温至 450℃,并保持 3 分钟,由此进行预烧结之后,以 30℃ / 秒的升温速度升温至 700℃,并保持 1 分钟,由此进行烧成。由此,在上述基板的下部电极上形成 PZT 铁电薄膜。

[0072] <实施例 1-2 ~ 1-4 及比较例 1-1, 1-2 >

[0073] 如以下的表 1 所示,改变组合物中所含的各 PZT 前驱体的比例、组合物的涂布量或聚乙烯吡咯烷酮的添加量,除此以外,设为与实施例 1-1 相同来制造组合物并形成 PZT 铁电薄膜。

[0074] <实施例 2-1, 2-2 >

[0075] 如以下的表 1 所示,改变组合物中所含的各 PZT 前驱体的比例、组合物的涂布量或涂布次数以及聚乙烯吡咯烷酮的添加量,除此以外,设为与实施例 1-1 相同来制造组合物并形成 PZT 铁电薄膜。另外,实施例 1-2 中,反复进行 4 次从上述涂膜的形成至预烧结为止的工序之后进行一次烧成,由此形成为所希望的总厚度。

[0076] <实施例 3-1, 3-2 及比较例 2-1, 2-2 >

[0077] 如以下的表 1 所示,改变组合物中所含的各 PZT 前驱体的比例及聚乙烯吡咯烷酮的添加量,除此以外,设为与实施例 1-1 相同来制造组合物并形成 PZT 铁电薄膜。

[0078] <比较试验及评价>

[0079] 对于实施例 1-1 ~ 实施例 3-2 及比较例 1-1 ~ 比较例 2-2 中形成的 PZT 铁电薄膜,评价膜厚、膜组织(PZT 系粒子的平均粒径、不同性质的微粒的平均粒径、有无龟裂)、平均破坏寿命及电特性(相对介电常数)。将这些结果示于以下的表 1。

[0080] (1) 膜厚:通过分光偏振光分析测定装置(J.A. Woollam 公司制造、型号:M-2000D1)测定所形成的铁电薄膜的剖面厚度(总厚度)。另外,表 1 所示的每次涂布的厚度是该总厚度的值除以涂布次数的值。

[0081] (2) 膜组织:通过上述膜厚测定中使用的扫描型电子显微镜并根据 SEM 图像观察膜表面及膜剖面的组织。将此时观察到的实施例 1-1、比较例 1-2 的膜表面的照片作为代表图分别示于图 2、图 3。并且,测定根据 SEM 图像观察的 50 个 PZT 系粒子的粒径,将他们的平均值作为 PZT 系粒子的平均粒径。此时,对于球形粒子将其直径作为该粒子的粒径,对于

球状以外的形状的粒子,将粒子中的最长边与相对该最长边为直角且最大的边的平均值或者将粒子中的最长径和与该最长径正交的线段中最长的线段的平均值作为该粒子的粒径。

[0082] 并且,测定根据 SEM 图像观察的 50 个不同性质的微粒的粒径,将其平均值作为不同性质的微粒的平均粒径。此时,将粒子中的最长径和与该最长径正交的线段中最短的线段的平均值作为各不同性质的微粒的粒径。并且,根据 SEM 图像观察有无龟裂。

[0083] (3) 高加速破坏试验:为了调查所得到的膜的电气可靠性,通过在高温、高电压下施加恒压来进行高加速破坏试验。将如下薄膜电容器用作试验用样品,即在所形成的 PZT 铁电薄膜的表面通过溅射法形成 $200\mu\text{m}\Phi$ 的电极之后,使用 RTA 在氧气气氛中以 700°C 的温度进行 1 分钟的损伤恢复退火的薄膜电容器。对于这些试验用样品,将测定温度设为 160°C 并施加 $0.52\text{MV}/\text{cm}$ 的电场强度,测定漏泄电流的经时变化直至所有的样品绝缘破坏。按各实施例、比较例分别制作 22 个上述试验用样品,通过威布尔统计处理将 63.2% 的样品绝缘破坏的时间作为平均破坏时间。绝缘破坏时间定义为漏泄电流达到 $100\mu\text{A}$ 的时间。

[0084] (4) 相对介电常数:使用铁电体评价装置(aixACCT 公司制造、TF-analyzer2000)测定。具体而言,与上述高加速破坏试验相同地将如下薄膜电容器用作试验用样品并测定他们的相对介电常数,即在所形成的 PZT 铁电薄膜表面通过溅射法形成 $200\mu\text{m}\Phi$ 的电极之后,使用 RTA 在氧气气氛中以 700°C 的温度进行 1 分钟的损伤恢复退火的薄膜电容器。

[0085] [表 1]

[0086]

	金属原子比 [摩尔]			高分子 化合物的 比例 [摩尔]	涂布 次数 [次]	膜厚[nm]		PZT系 粒子的 平均粒 径[nm]	不同性 质粒子 的平均 粒径 [nm]	有 无 龟 裂	平均破坏 时间[sec]	相对 介电 常数
	Pb	Zr	Ti			单次 涂布	总厚 度					
实施例1-1	115	52	48	0.30	1	300	300	1000	10	无	6.1×10^3	1520
实施例1-2	107	52	48	0.32	1	300	300	1200	16	无	1.01×10^4	1550
实施例1-3	105	52	48	0.15	1	300	300	500	20	无	1.32×10^4	1300
实施例1-4	115	52	48	0.24	1	400	400	800	10	无	8.5×10^3	1370
比较例1-1	103	52	48	0.28	1	300	300	1000	22	无	4.2×10^3	1230
比较例1-2	117	52	48	0.36	1	300	300	1700	-	无	4.3×10^3	1650
实施例2-1	110	52	48	0.50	4	100	400	3000	15	无	9.2×10^3	1750
实施例2-2	110	52	48	0.24	1	400	400	800	15	无	7.4×10^3	1410
实施例3-1	110	52	48	0.25	1	300	300	500	15	无	9.3×10^3	1320
实施例3-2	110	52	48	0.50	1	300	300	3000	15	无	1.26×10^4	1690
比较例2-1	110	52	48	0.13	1	300	300	480	15	无	2.8×10^3	1200
比较例2-2	110	52	48	0.60	1	300	300	3200	15	无	5.9×10^3	1700

[0087]

[0088] 从表 1 明确可知,薄膜中析出的不同性质的微粒的平均粒径超过 20nm 的比较例 1-1 中,与实施例 1-1 ~ 实施例 1-4 相比,平均破坏时间变短,尤其相对介电常数大幅降低。并且,薄膜中未析出不同性质的微粒的比较例 1-2 中,平均破坏时间大幅缩短。

[0089] 并且,PZT 系粒子的平均粒径小于 500nm 的比较例 2-1 中,与实施例 3-1 相比,平均破坏时间大幅缩短,相对介电常数也降低。并且,PZT 系粒子的平均粒径超过 3000nm 的比较例 2-2 中得到了较高的相对介电常数,但是与实施例 3-1 相比,平均破坏时间大幅缩短。

[0090] 相对于此,实施例 1-1 ~ 实施例 3-2 中,能够以较高生产效率得到无龟裂的产生且电特性及寿命可靠性优异的薄膜。

[0091] 以上,对本发明的优选实施例进行了说明,但是本发明并不限于这些实施例。在不脱离本发明的宗旨范围内,可进行结构的附加、省略、置换及其他变更。本发明并不限于前述的说明,仅受限于所附加的权利要求的范围。

[0092] 产业上的可利用性

[0093] 本发明能够利用于薄膜电容器、电容器、集成无源器件、DRAM 存储器用电容器、层叠电容器、晶体管的栅极绝缘体、非易失性存储器、热释电型红外线检测元件、压电元件、电光元件、执行器、谐振器、超声波马达,电气开关、光学开关或 LC 噪声滤波器元件的复合电子组件的制造。

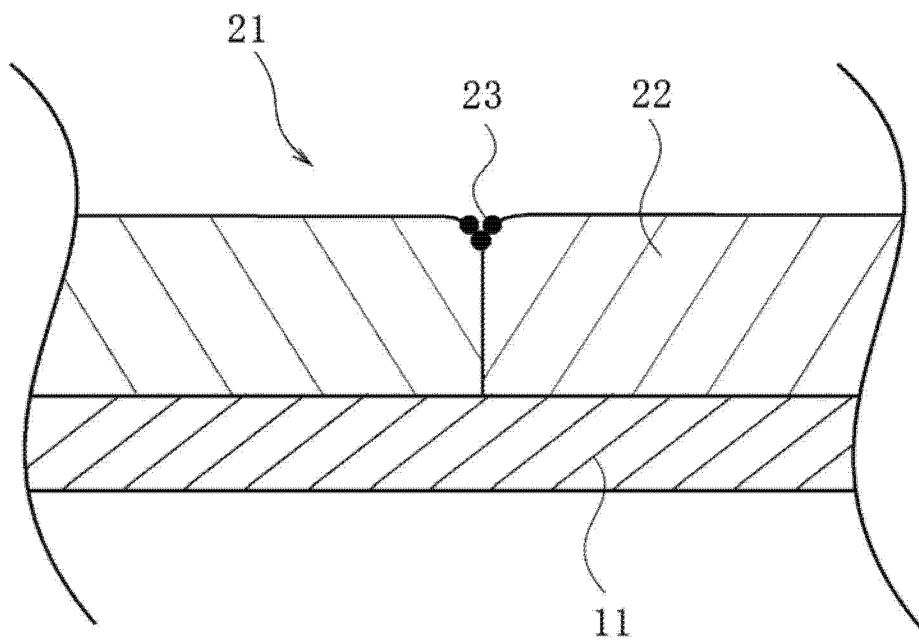


图 1

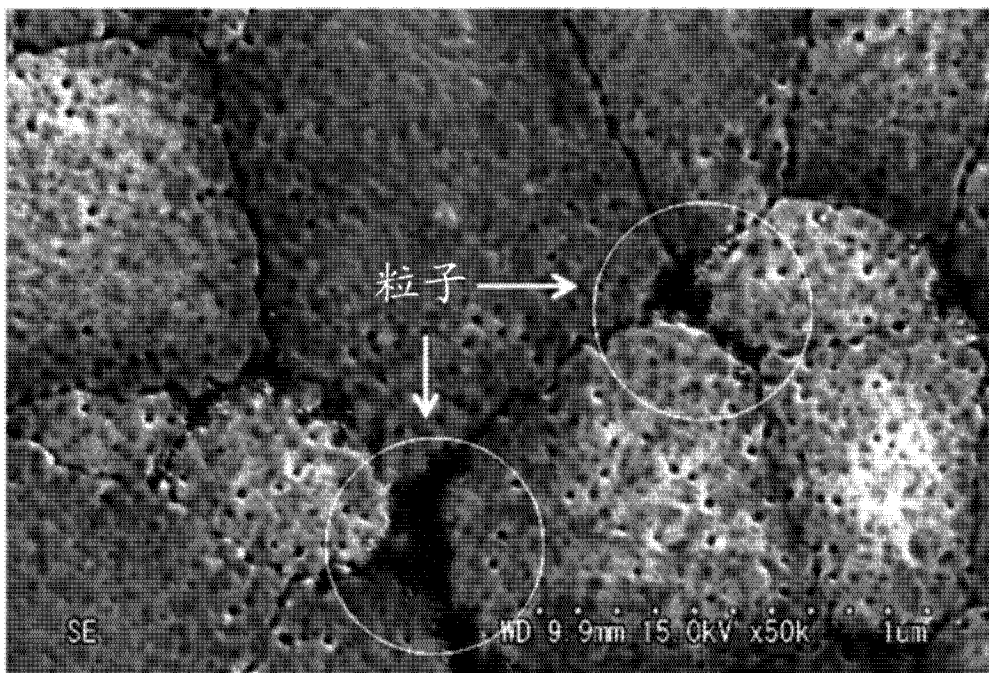


图 2

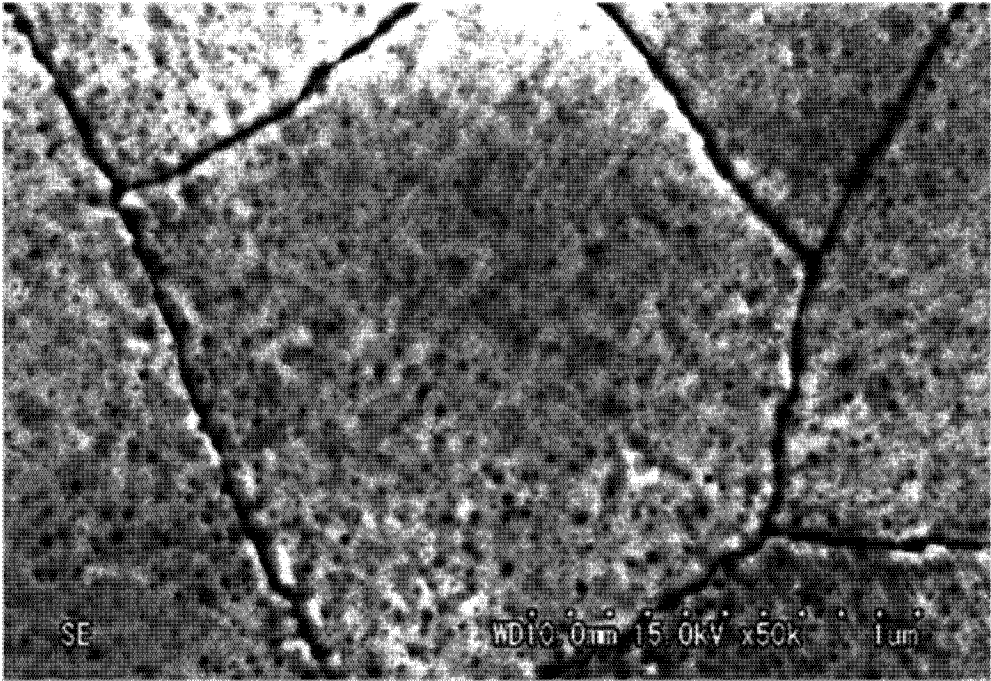


图 3

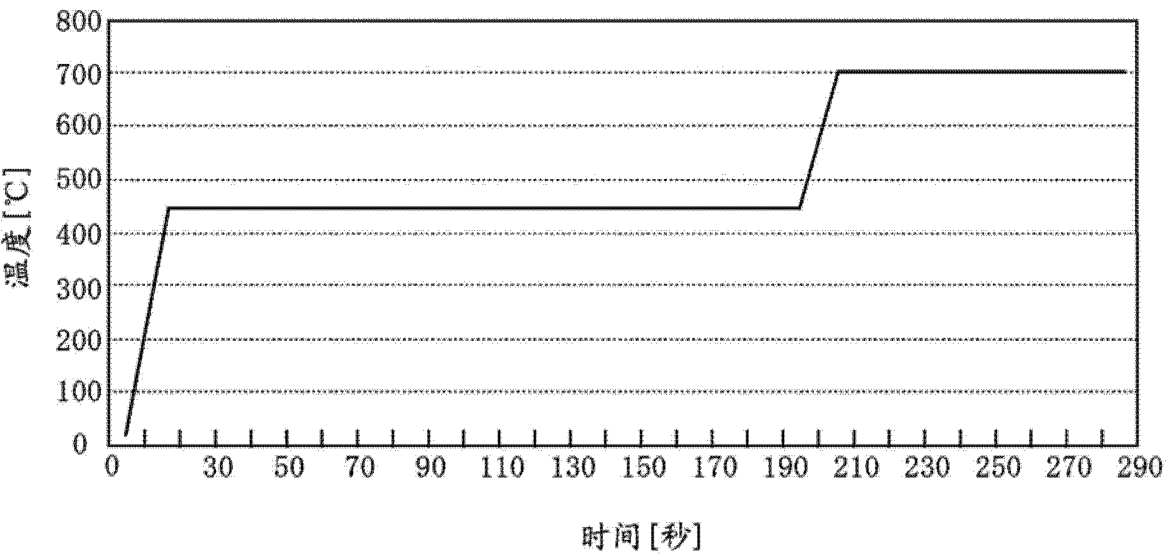


图 4