

聚乙烯吡咯烷酮为稳定剂的PZT厚膜制备与性能

车俊, 姚熹, 史鹏

(西安交通大学电子材料研究所, 陕西西安 710049)

摘要:介绍了通过添加聚乙烯吡咯烷酮(PVP)制备PZT厚膜的方法。采用溶胶凝胶工艺,在700℃快速热处理4层即可获得厚度为1μm,表面平整没有裂纹的PZT厚膜。对PVP的作用机理进行分析,同时对厚膜的结构形貌和电性能进行研究测试。厚膜呈完全钙钛矿相多晶结构,而且具有良好的铁电性能。

关键词: PZT; 厚膜; 铁电性能; PVP; 溶胶-凝胶

中图分类号: TN3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-3516(2005)03-0082-03

射频微机电系统是最近几年刚刚兴起的崭新的研究领域^[1]。而压电厚膜在已经实现的RF MEMS器件中得到较为广泛的应用,如体声波微谐振器、相控阵天线等,都用到了PZT、ZnO、BST等压电厚膜^[2-3]。为能与IC集成,压电厚膜一般制备在硅衬底上,形成Si/SiO₂/压电厚膜,或者Si/SiO₂/Ti/Pt/压电厚膜的结构形式。

通常制备压电厚膜的方法包括:射频溅射^[4]、金属有机化学淀积^[5]、电子束镀膜^[6]、溶胶-凝胶^[7]等。在这些方法中,由于溶胶-凝胶具有重复性好、成本低、过程简单以及与IC制造工艺兼容等优点而得到了广泛的应用。然而,溶胶-凝胶法在制备厚度超过1μm的压电厚膜时,会因为容易出现裂纹而导致失败。因此,很多研究者提出了各种用溶胶-凝胶制备PZT和BaTiO₃厚膜的改进方法。其中一种比较有效的增加膜厚的方法是在溶液中添加PZT和BaTiO₃粉末^[8],但是这种方法会导致厚膜表面粗糙度上升,影响其他MEMS加工工艺。最近,Kozuka提出了通过添加聚乙烯吡咯烷酮来抑制BaTiO₃厚膜裂纹产生的新方法^[9]。

1 实验过程

以醋酸铅、钛酸四丁酯和锆酸四丁酯为原料,乙二醇甲醚为溶剂,并且加入平均分子量为30 000的聚乙烯吡咯烷酮(K30,上海试剂公司)和适量的冰醋酸作为稳定剂,经过充分搅拌合成PZT前驱体溶液。20.86g醋酸铅溶于85ml乙二醇甲醚中,加热至85℃溶解,将20ml冰醋酸和5.96g聚乙烯吡咯烷酮加入溶液中搅拌,充分混合。最后将8.55ml钛酸四丁酯和11.28g锆酸丁酯加入到溶液中,85℃充分搅拌2h得到淡黄色透明PZT前驱体溶液。

采用旋转匀胶技术制备PZT厚膜,衬底为Pt/Ti/SiO₂/Si(100),匀胶转速为3 500 rpm,时间30 s,得到的湿膜直接在700℃快速退火处理20 min后继续甩下一层,重复4次后,得到PZT厚膜。

采用NETZSCH STA449C型差热分析(DSC-TGA)仪对前驱体干凝胶的差热和失重进行了分析。用JSM5510型扫描电镜(SEM)、DI Nanoscope III型原子间力显微镜(AFM)和Rigaku D/Max型X射线衍射(XRD)仪分析了PZT厚膜的表观形貌和晶化品质,利用RT6000型铁电测试仪分析了PZT厚膜的铁电特性。

2 结果与讨论

2.1 PVP抑制膜裂纹的机理分析

收稿日期:2004-09-16

基金项目:“973”计划资助项目(2002CB613305)

作者简介:车俊(1962-),男,湖北汉川人,博士生,主要从事纳米复合及薄膜的制备研究;
姚熹(1935-),男,上海人,中科院院士,主要从事铁电与介电材料等研究。

热处理过程中溶剂挥发、有机物分解都会在膜的内部产生缩孔和应力。由于膜的稠化也会导致膜内部产生很大的应力。当膜的强度无法承受这些应力时就会引起裂纹。聚乙烯吡咯烷酮是含有氨基的有机聚合物,是较为复杂的两极性分子结构,含有极性的氨基基团以及非极性的亚甲基和次甲基基团^[10]。已经证明PVP中所含有的C=O能够与溶液中的O-H基进行分子级别的氢键合,因此能够增加膜的弹性,减小缩孔时应力产生裂纹的可能性。另外有机聚合物的热分解是在很高的温度下完成的,对抑制溶液的缩合反应过程、延缓结构松弛过程都有好处。因此添加PVP能减小厚膜中的应力,抑制热分解和结晶过程中裂纹产生。

2.2 差热-热失重分析

图1为添加PVP稳定剂的PZT干凝胶的差热和热失重曲线。该曲线是由NETZSCH公司STA449C型多功能热分析仪器作出的,升温速率为20℃/min,最高温度为800℃。DSC曲线中80℃附近的吸热峰为C₄H₁₀O(由Ti(OC₄H₉)₄水解生成)和水的挥发引起的。305℃处为有机物燃烧生成CO₂和H₂O的放热峰,483℃的放热峰对应于PZT合成及PVP燃烧分解。由TGA曲线可以看出,在305℃以前重量损失约25%对应于有机溶剂的挥发;305℃到550℃的重量损失为15%,对应于PZT的合成和相结构的转变;而550℃以后基本没有重量损失,表明PZT相已经形成并且稳定存在。因此,我们选择快速热处理温度为700℃。

2.3 厚膜的结晶特性

图2给出了PZT厚膜的XRD曲线。从图中可以看出,厚膜呈现钙钛矿相多晶结构,而且在(110)方向优先取向,没有其它晶相出现。由于热处理时间较短,衍射峰强度较低,晶粒较小,引起衍射峰的宽化。

2.4 SEM和AFM分析

图3是PZT厚膜表面的AFM图像。采用Tapping模式扫描,频率为1.489 Hz,线数为512线,高度范围是80 nm,扫描区域是5 μm × 5 μm。测试的结果表明,厚膜表面的均方根粗糙度(rms)为21 nm,表面由直径在200-300 nm范围内的圆球形颗粒组成。

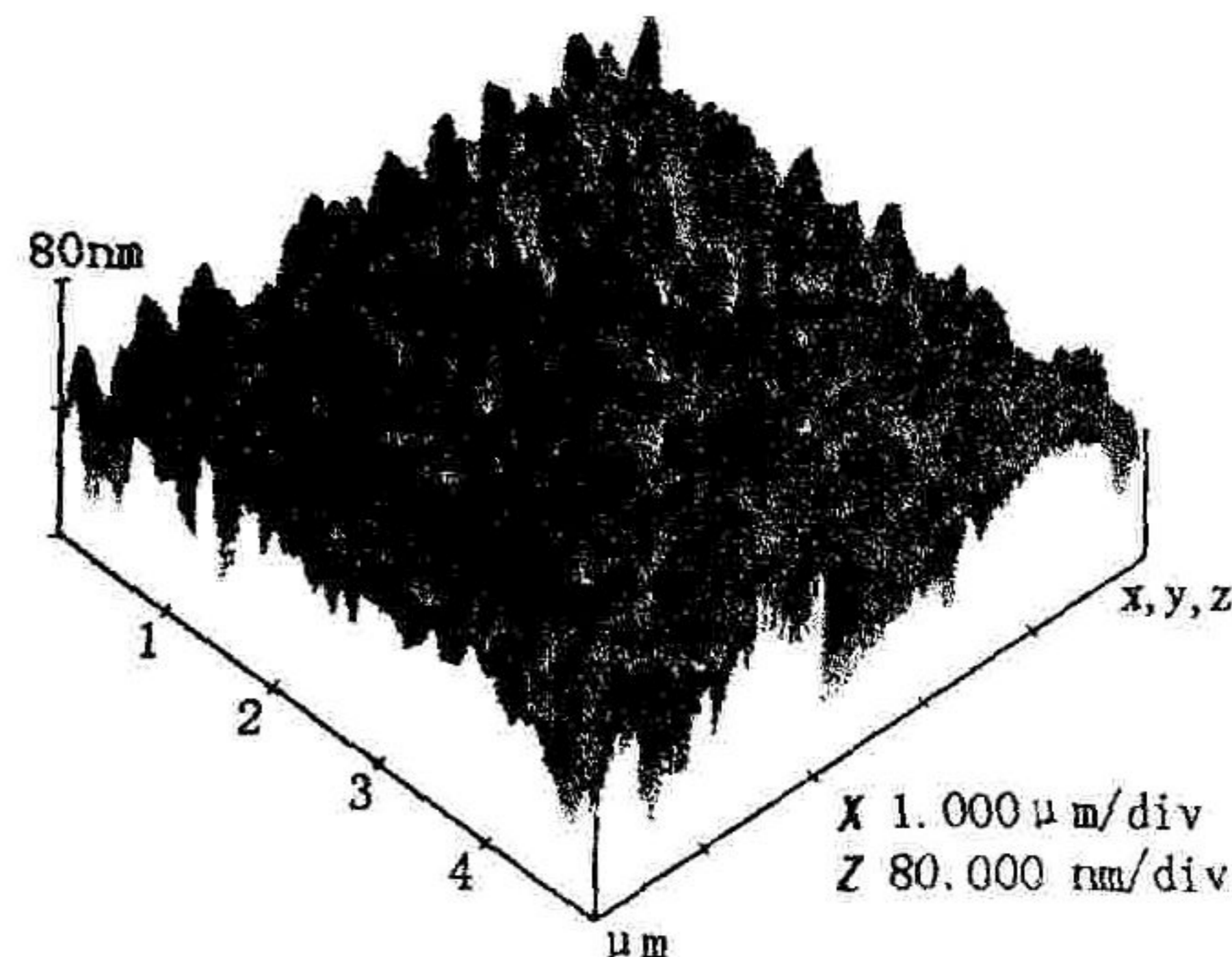
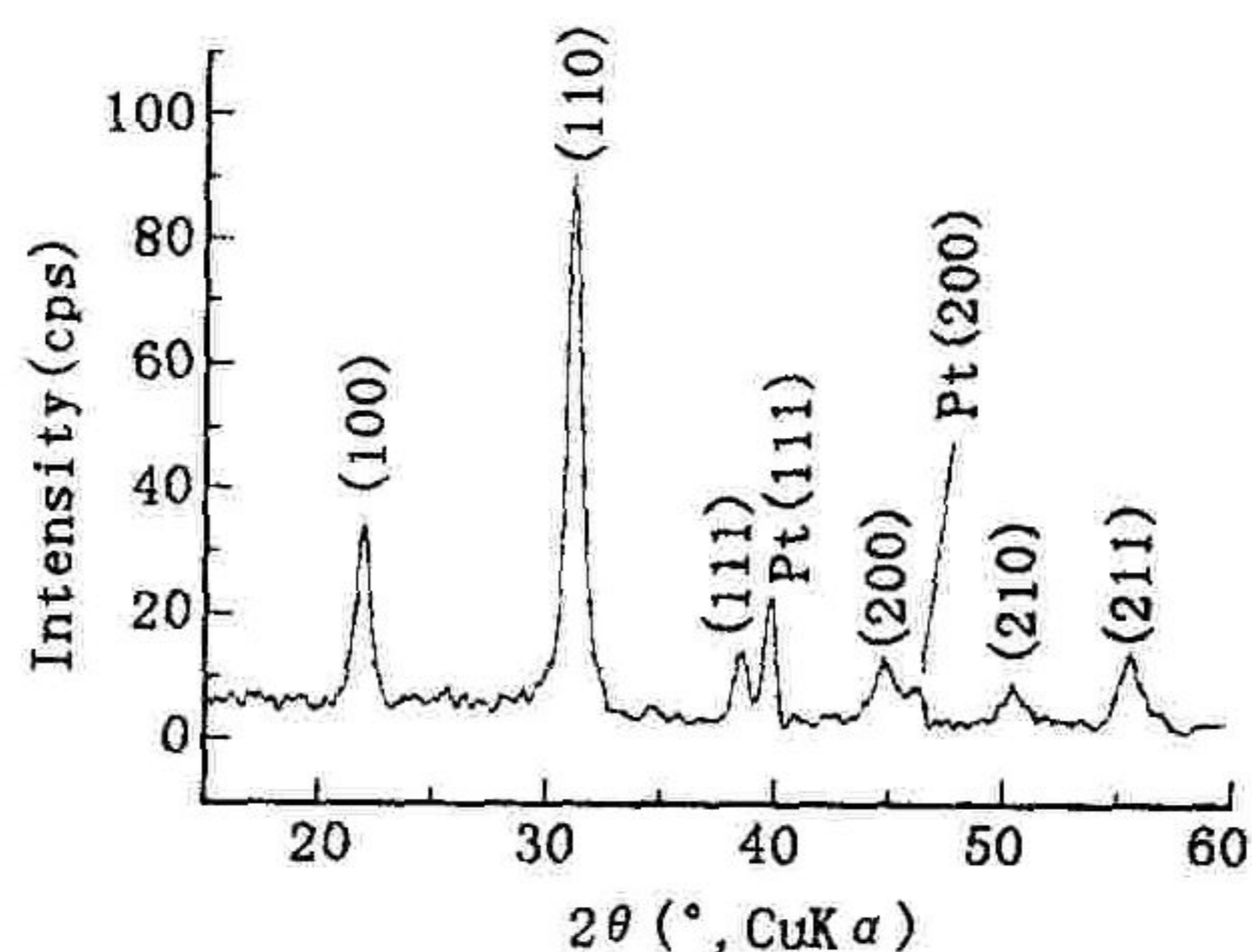
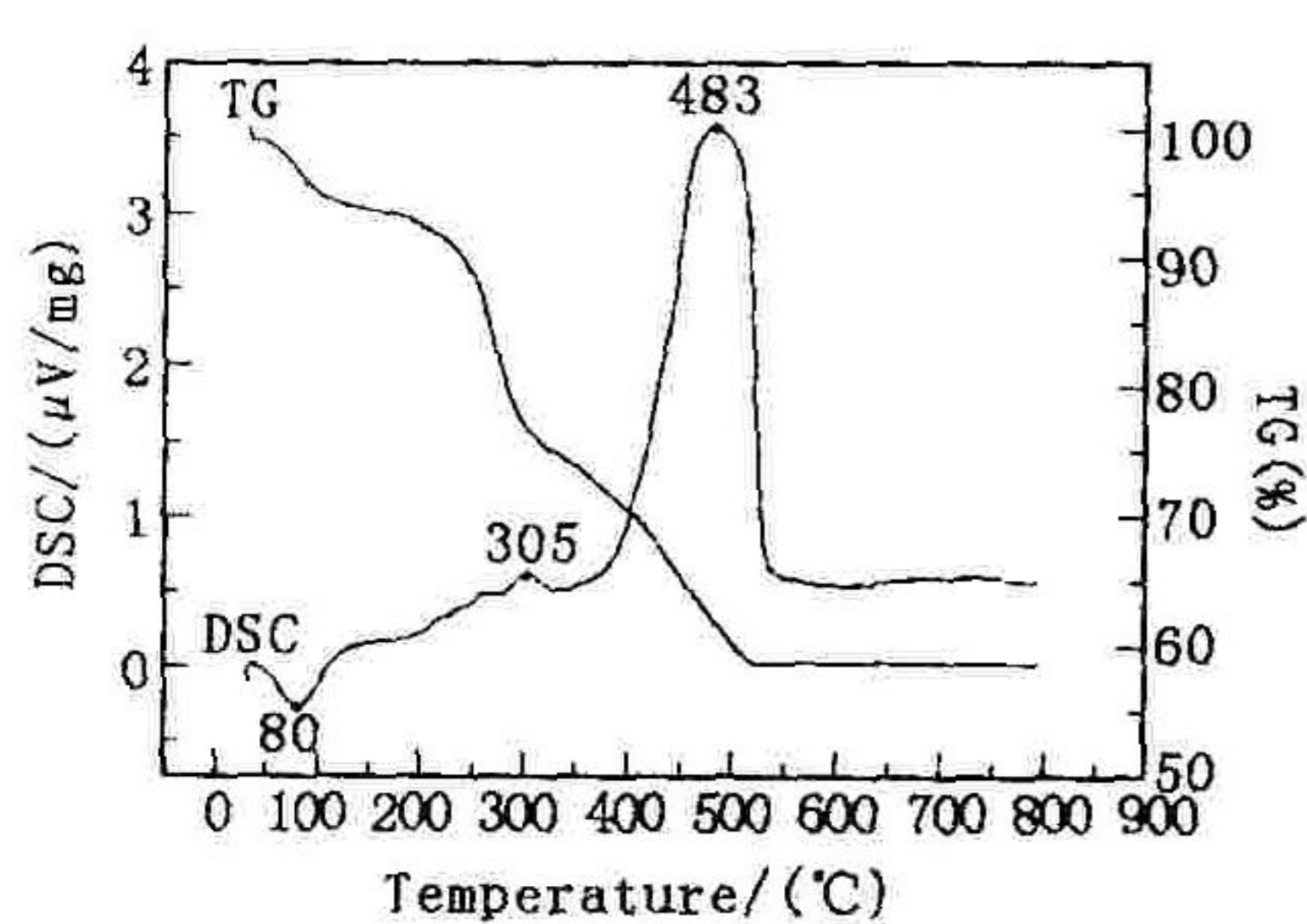


图1 PZT干凝胶的DSC-TGA曲线

图2 PZT厚膜的XRD图

图3 PZT厚膜表面的AFM图

图4为用JSM5510型扫描电镜(SEM)观察得到的PZT厚膜的断面结构形貌。由图中可知,膜的厚度约为1 μm,而且厚度均匀,呈现沿垂直于膜面的纵向柱状生长。没有出现蓬松多孔结构。表明选用的高聚物含量和工艺是合理的。

2.5 电滞回线

图5是采用RT6000型铁电测试仪测量得到的PZT厚膜的电滞回线。图中分别示出驱动电压从30 V到95 V时的电滞回线。当采用35 V驱动电压时,测得厚膜矫顽场强为86 kV/cm,剩余极化为4 μC/cm²,饱和极化为10 μC/cm²;当采用的驱动电压为95 V时,矫顽场强为184 kV/cm,剩余极化为9.5 μC/cm²,饱和极化为16.8 μC/cm²。随着驱动电压的升高,逐渐增加。同时发现,当驱动电压较高时,电滞回线上会出现一些细小的噪音信号,这是由于表面出现的异常放电行为所造成的。由测试的结果可以看出,PZT厚膜的电性能能够满足制备厚膜器件的要求,表现出良好的铁电性能。

3 结论

本文讨论了利用聚乙烯吡咯烷酮对传统PZT溶胶进行改性,在700℃快速处理20 min,重复4次制备厚度超过1 μm,完全钙钛矿结构的PZT厚膜。膜的表面平整光滑,均方根粗糙度为21 nm左右。通过对厚膜的铁电性能研究发现,当驱动电压为35 V时厚膜的矫顽场强为86 kV/cm,剩余极化为4 μC/cm²,饱和极

化为 $10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$; 当采用的驱动电压为 95 V 时, 矫顽场强为 $184 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 剩余极化为 $9.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 饱和极化为 $16.8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。表现出良好的铁电性能。可以满足厚膜器件的应用。

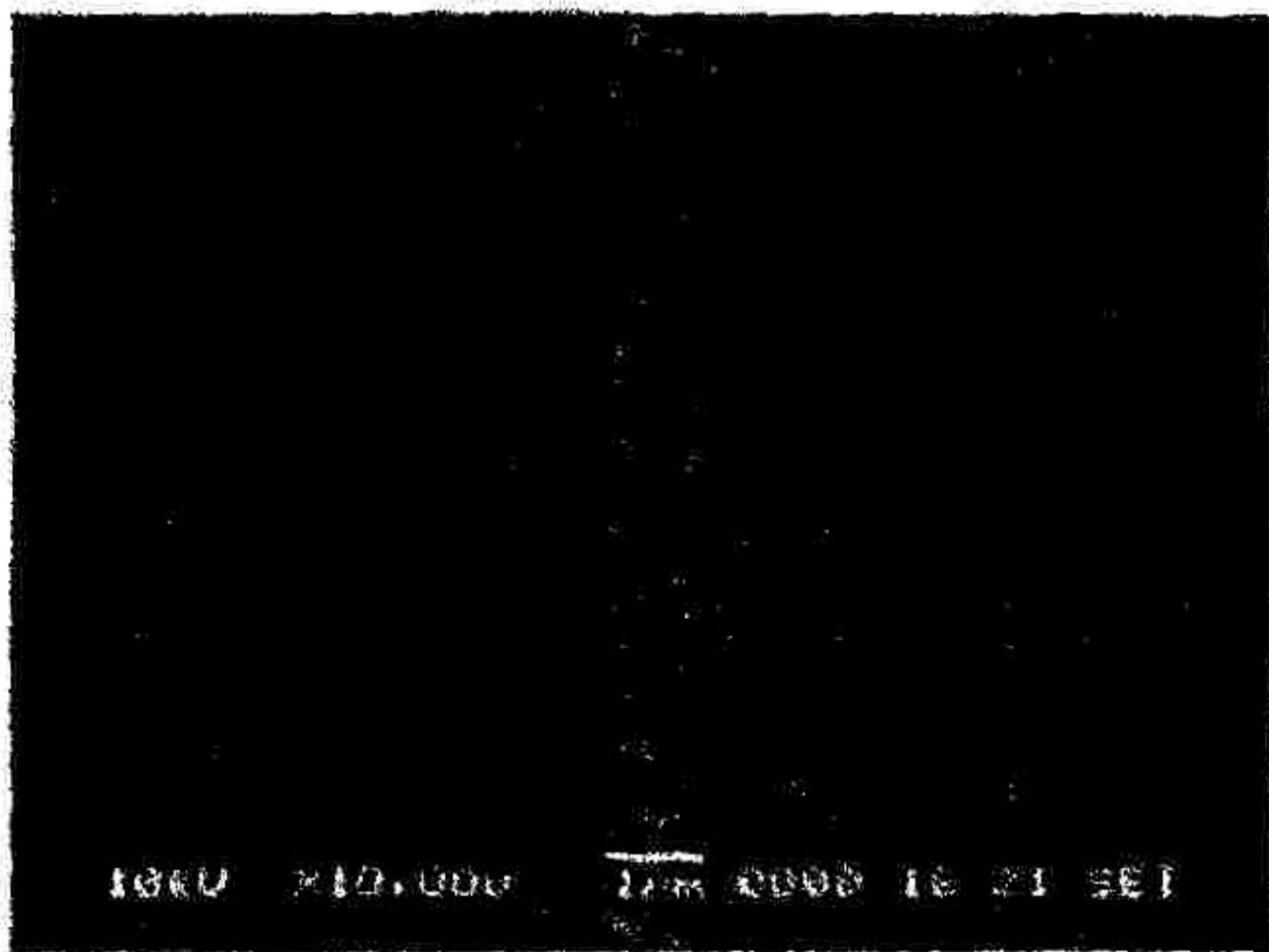


图 4 PZT 厚膜的断面 SEM 形貌结构图

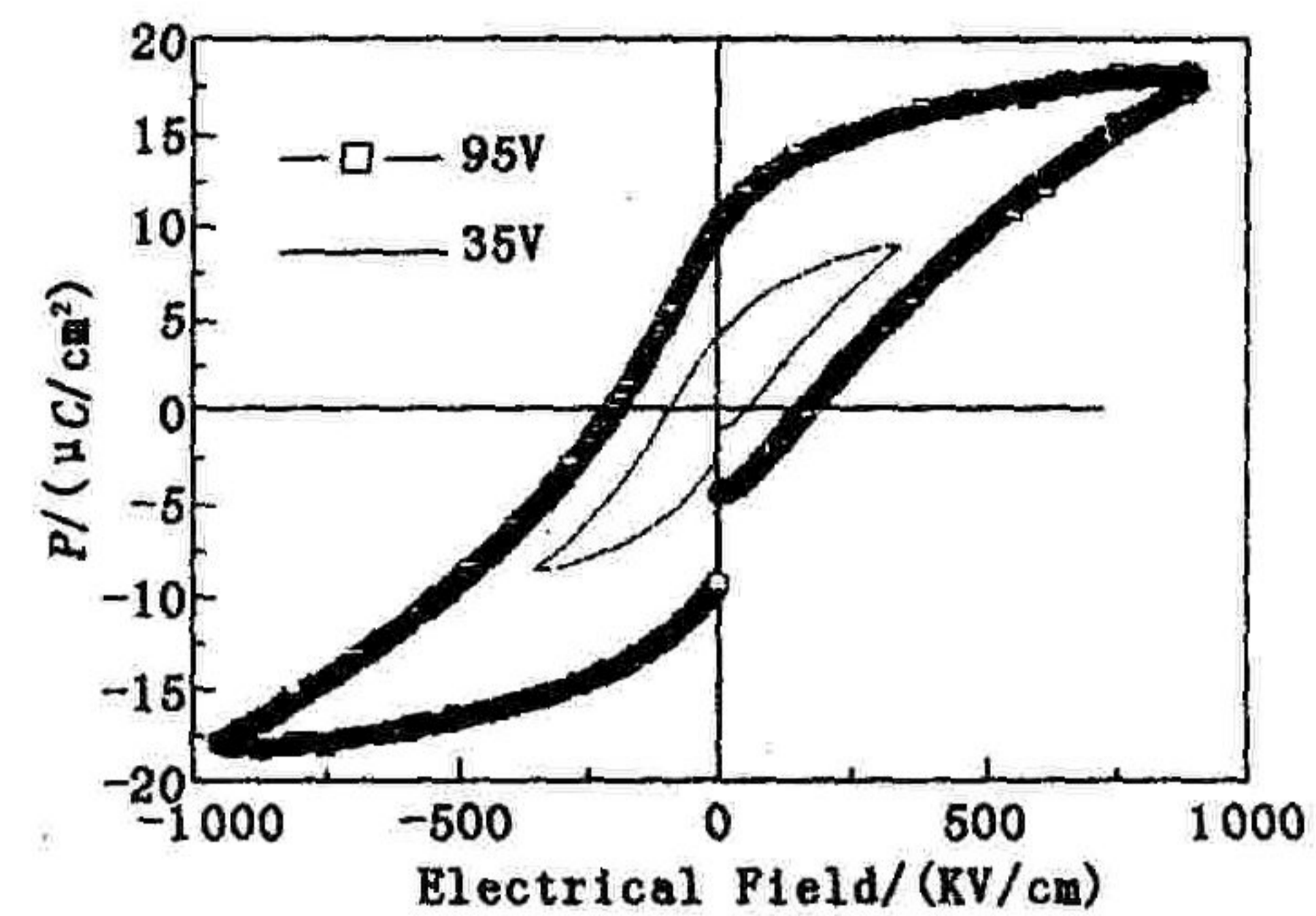


图 5 PZT 厚膜的电滞回线

参考文献:

- [1] Brown R. RF - MEMS Switches for Reconfigurable Integrated Circuits [J]. IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques, 1998, 46(11): 1868 - 1871.
- [2] Nguyen C T, Katehi L, Rebeiz G. Micromachined Devices for Wireless Communications [J]. Proceedings of the IEEE, 1998, 86(8): 1756 - 1768.
- [3] Wang S X, Rabson T A, Su Q X, et al. Deposition of LiNbO₃ Thin Films on Diamond/Si(100) Substrates for High Frequency Surface Acoustic Wave Filter Applications [J]. Integrated Ferroelectrics, 1999, 25: 37 - 39.
- [4] Fujimoto K, Kobayashi Y, Kubota K. Growth of BaTiO₃ - SrTiO₃ Thin Films by rf Magnetron Sputtering [J]. Thin Solid Films, 1989, 169(2): 249 - 252.
- [5] Kwak B S, Zang K, Boyd R P, et al. Metalorganic Chemical Vapor Deposition of BaTiO₃ Thin Films [J]. J Appl Phys 1991, 69: 767 - 770.
- [6] Song Z T, Lin C L. Microstructure and Electrical Properties of Pb(Zr_{0.48}Ti_{0.52})O₃ Ferroelectric Films on Different Pt Bottom Electrodes [J]. Applied Surface Science, 2000, 158(1): 21 - 24.
- [7] Zhou Q F, Chan H L, Choy C L. Nanocrystalline Powder and Fibres of Lead Zirconate Titanate Prepared by the Sol - gel Process [J]. Journal of Materials Processing Technology, 1997, 639(1 - 3): 281 - 285.
- [8] Barrow D A, Petroff T E, Tadon P R. Characterization of Thick Lead Zirconate Titanate Films Fabricated Using a New Sol Gel Based Process [J]. J. Applied Physics, 1997, 81(2): 876 - 881.
- [9] Kozuka H, Kajimura M. Single - Step Dip Coating of Crack - Free BaTiO₃ Films > 1 μm Thick; Effect of Poly(vinylpyrrolidone) on Critical Thickness [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2000, 83(5): 1056 - 1058.
- [10] Molyneux P. Water - Soluble Synthetic Polymers: Properties and Behavior Vol. I [M]. Boca Raton: CRC Press, 1987.

(编辑: 姚树峰)

Preparation and Characteristics of PZT Thick Films Fabricated Using

PVP as Stabilized Agent

CH Jun, YAO Xi, SHI Peng

(Electric Materials Research Laboratory, Xi'an Jiaotong University, Xi'an, Shaanxi 710049, China)

Abstract: A modified Spin - coating method for PZT thick film is introduced. In order to improve the properties, an organic macromolecule polyvinyl pyrrolidone (PVP), which has the hybrid effects, is dispersed uniformly into the sol - gel precursor solution of PZT. The films are coated by repetitive spin - coating and then annealed at a proper temperature. Then the microstructure and electrical properties are measured respectively. PZT thick films are of polycrystalline and perovskite structure.

Key words: PZT; thick film; ferroelectric; PVP; sol - gel