

PZT 薄膜的制备及其与 MEMS 工艺的兼容性*

李俊红[†] 汪承灏 黄 歆 徐 联

(中国科学院声学研究所, 北京 100080)

摘要: 用溶胶-凝胶技术在 Pt/Ti/SiO₂/Si 上制备了 PZT 薄膜, 并采用剥离技术与热处理的方法解决了 Pt 电极的图形化, 在结晶热处理前, 利用 PZT 腐蚀液对 PZT 进行图形化腐蚀. 分别用 SEM, XRD, EDX 对电极和 PZT 薄膜的相貌、相结构以及化学组分进行了分析. 结果表明: 所制备的 PZT 薄膜具有完全的钙钛矿型结构; 这种图形化的工艺方法大大改善了电极和 PZT 的图形化条件, 在不影响电极和 PZT 性能的同时, 提高了电极和 PZT 的图形质量; 底电极和 PZT 的图形化过程, 避免了强酸长时间的腐蚀, 大大提高了 PZT 薄膜的制备与 MEMS 工艺的兼容性.

关键词: PZT 薄膜; 溶胶-凝胶法; 兼容性; 图形化

EEACC: 2520

中图分类号: TN104.2

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2006)10-1776-05

1 引言

锆钛酸铅(PZT)材料是一种性能优良的铁电材料, 具有较好的铁电、压电、热释电、声光性能, 被广泛应用于非挥发性铁电存储器^[1]、微传感器^[2,3]、微执行器^[4]、微压电超声成像换能器^[5]等方面. 近年来, 随着微电子机械系统(MEMS)的发展, PZT 薄膜被越来越多地应用在微传感器和微执行器中.

目前, PZT 薄膜的制备方法主要有: 溶胶-凝胶法(Sol-Gel)^[6]、金属有机物分解法(MOD)^[7]、溅射法^[8]、金属有机化学气相沉积法(MOCVD)^[9]、脉冲激光沉积法(PLD)^[10]、水热法^[11]等. 由于溶胶-凝胶法能精确控制薄膜的组分, 可以制备大面积高质量的薄膜; 组分具有高度的均匀性, 可以达到微米级甚至纳米级; 制备条件与半导体工艺兼容性好; 设备简单成本低, 适合于大批量生产; 可通过对先驱体溶液的成分调节, 制备出各种掺杂的复杂固溶体 PZT, 因而被广泛应用于 MEMS. 目前 PZT 薄膜及其电极的图形化主要有干法刻蚀和湿法腐蚀两种. 干法刻蚀由于刻蚀终点难以控制等原因, 所以与 MEMS 工艺的兼容性不是十分理想. 湿法腐蚀由于 PZT 薄膜的底电极以及 PZT 薄膜本身的图形化需要强酸长时间腐蚀等原因, 所以也造成了 PZT 薄膜的制备工艺与 MEMS 工艺兼容性差. 为此, 我们采用先图形化后热处理的方法较好地解决了这一问题. 本文采用直流磁控溅射设备在 SiO₂/Si 上制备了 Pt/Ti 底电极, 并在其上继续用溶胶-凝胶法制备了 PZT 薄膜, 用热蒸发法制备了上电极 Au. 主要研究了 PZT

与底电极的图形化与 MEMS 工艺的兼容性问题.

2 实验

首先在 SiO₂/Si(100) 上用正性光刻胶, 用负性铬版作为掩膜光刻. 然后在显影后的光刻胶上, 利用直流磁控溅射设备溅射金属 Ti 以及 Pt, 其中金属 Ti 的作用主要是为了增强金属与基片的附着性. 把溅射后的基片放入丙酮中, 利用反刻剥离技术图形化底电极, 并对图形化后的底电极进行结晶热处理, 热处理的条件是在 700°C 保温 30min 然后随炉冷却, 这样可以使底电极获得较好的结晶效果.

采用溶胶-凝胶法在底电极上制备 PZT 薄膜, 实验中使用丙醇锆、异丙醇钛、乙酸铅作为先驱体原料, 乙酸和正丙醇作溶剂. 首先把丙醇锆和异丙醇钛混合并及时利用超声进行分散, 然后加入去结晶水的乙酸铅, 并加入乙酸、正丙醇和水, 最后使整个溶液在回流装置中进行反应. 配胶过程在氮气保护气氛下进行. 所配的胶体透明、均匀、稳定, 并具有明显的丁达尔现象. 配胶过程如图 1 所示.

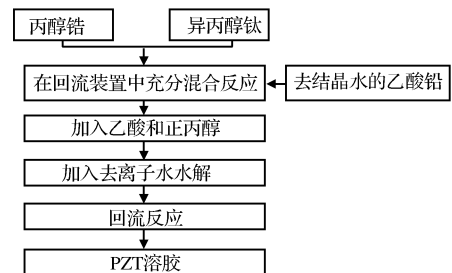


图 1 PZT 溶胶的制备流程

Fig.1 Flow diagram for preparation of PZT sol

* 国家自然科学基金资助项目(批准号: 10204021, 90207003, 90607003)

[†] 通信作者. Email: ljh@mail.ioa.ac.cn

2006-04-05 收到, 2006-05-16 定稿

利用匀胶机在 Pt/Ti/SiO₂/Si 上制备 PZT 湿膜,匀胶速度为 3000r/min,匀胶时间为 40s.对制备的 PZT 湿膜在 400℃保温 20min 进行预结晶处理.由于 PZT 的腐蚀较为困难,所以我们采用在预结晶后,结晶前对 PZT 薄膜图形化,避免了使用强酸长时间的腐蚀,较好地改善了工艺条件.PZT 薄膜的

最终结晶热处理是利用快速热处理的方式在 680℃保温 10min.整个工艺的流程如图 2 所示.用 X 射线衍射仪对热处理前后的底电极、结晶后的 PZT 薄膜进行了相结构分析.利用 X 射线能谱仪对 PZT 薄膜的成分进行了分析.用扫描电子显微镜对 PZT 薄膜的微观相貌进行了测试.

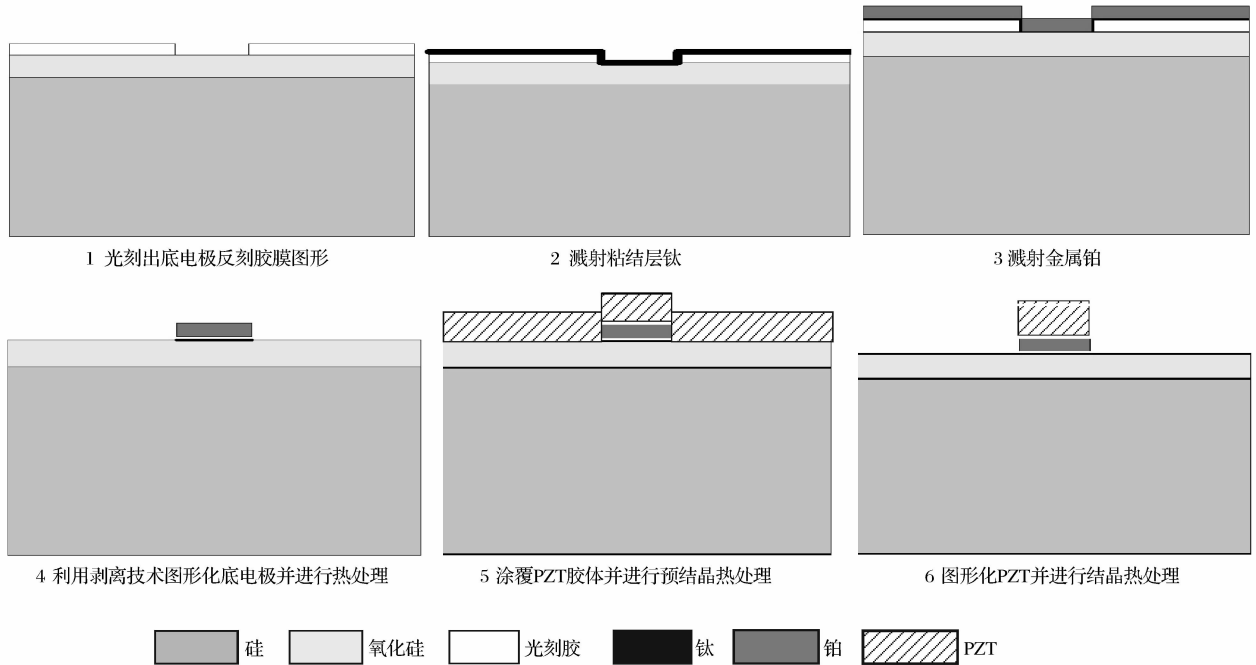


图 2 工艺流程

Fig.2 Flow diagram for process

3 结果与讨论

图 3 为反刻底电极热处理前后的 X 射线衍射图.从图中可以看出,由于反刻技术中,为了防止光刻胶的焦化,金属 Pt/Ti 的溅射温度不能超过

100℃,所以反刻后的电极结晶程度很差,并表现出一定的非晶态.通过对反刻后电极的热处理,可以看到,电极的结晶状况得到改善,金属晶体表现出一定的择优取向.可见通过反刻后再退火的方法,可以实现不用强酸而使电极图形化,同时,电极的晶体取向也比较好.

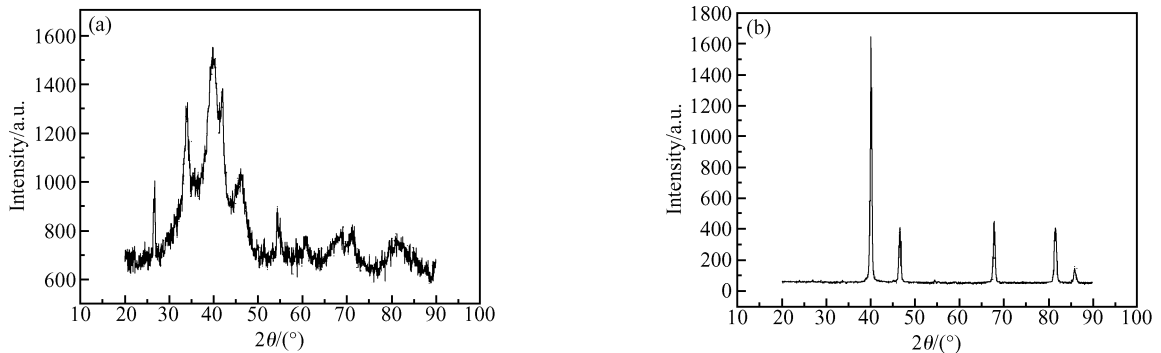


图 3 (a)热处理底电极前的 PZT 薄膜的 X 射线衍射图;(b)热处理底电极后的 PZT 薄膜的 X 射线衍射图

Fig.3 XRD patterns of bottom electrode

图 4 为在不同底电极上 PZT 的微观相貌图. 从图中可以看到, 在没有热处理的底电极上制备的 PZT 薄膜上出现了大量的裂纹, 而在热处理后的底电极上制备的 PZT 薄膜致密无裂纹. 这是因为, 在薄膜的制备过程中基体材料与薄膜材料的热膨胀系数的差异是造成裂纹产生的重要原因之一, 由于没有热处理过的电极结晶状况较差, 一方面会使电极材料与薄膜的热膨胀系数的差异加大, 引起薄膜的应力增加, 另一方面差的结晶状况会加大电极材料与薄膜的晶格失配度, 引起晶格畸变应力加大, 并且会增加 PZT 薄膜在电极上的形核能量, 因此, 在同样的工艺条件下, PZT 薄膜的晶体缺陷就会增加, 致密度降低.

图 5 为高温溅射制备底电极和低温溅射后热处理制备底电极的图形化效果图. 从图 5(a)中可以看出所制备的底电极边缘参差不齐. 这是由于铂的湿法腐蚀中腐蚀液采用王水, 并且腐蚀速率较慢, 所以造成底电极的湿法图形化很困难. 在腐蚀过程中发



图 5 底电极的图形化效果图 (a)高温溅射制备的底电极; (b), (c)低温溅射后热处理制备的底电极

Fig.5 Images of electrodes shaped

图 6 为预结晶后进行腐蚀然后再热处理的 PZT 薄膜的 X 射线衍射图. 从图中可以看出, 所制备出的薄膜为完全钙钛矿型的压电薄膜, 这种工艺方法对 PZT 薄膜的质量没有任何影响. 图 7 为所制备出的 PZT 薄膜的 X 射线能谱图. 从图中可以看出, 所制备出的 PZT 薄膜的化学组分与设计时的一致. 因此, 采用预结晶前对 PZT 薄膜进行图形化腐蚀, 使工艺条件得到了很大改善. 实验显示在使用酸性较弱的情况下, 这种方法比结晶后再图形化的腐蚀速率还要大 24 倍左右, 可以使 $0.8\mu\text{m}$ 厚的 PZT 在 10s 的时间内完成. 同时, 这种方法对 PZT 薄膜的相结构和化学组分都没有任何影响, 在改善工艺条件的同时保证了 PZT 薄膜的质量.

图 8 所示为结晶后图形化和预结晶后图形化所制备的 PZT 的图形化效果图. 从图 8(a)中可以看到, 所制备的 PZT 边缘参差不齐, 并且在部分 PZT 没有完全腐蚀掉的情况下, 电极触头已基本完全剥落. 这是由于结晶后的 PZT 腐蚀较为困难, 需要腐

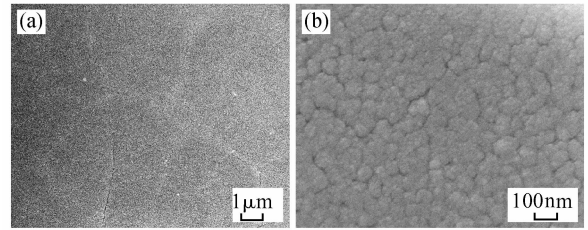


图 4 (a)热处理前底电极上的 PZT 相貌图; (b)热处理后底电极上的 PZT 相貌图

Fig.4 SEM images of the PZT films

现由于腐蚀时间较长所以钻蚀现象严重, 另外由于强酸的长时间腐蚀, 造成在腐蚀过程中光刻胶大量脱落, 使胶膜图形边缘很不整齐. 从图 5(b)和(c)中可以看出所制备的电极图形边缘整齐. 由此可见, 采用低温溅射后热处理的方法可以大大提高底电极的图形化质量, 同时由于避免了强酸的长时间使用, 较好地改善了电极图形化的工艺条件, 提高了电极图形化与 MEMS 的工艺兼容性.

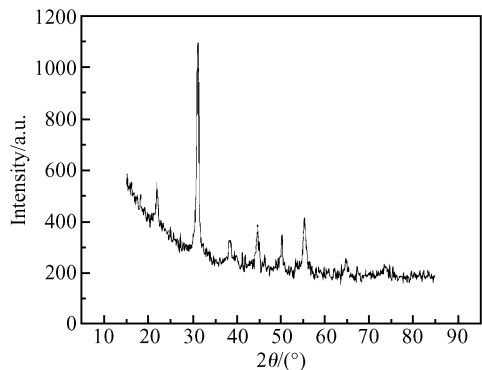


图 6 PZT 薄膜的 X 射线衍射图

Fig.6 XRD patterns of PZT films

蚀较长时间, 并且各部分 PZT 的腐蚀速率并不完全一致, 所以造成图形边缘不整齐, 并且在 PZT 完全腐蚀掉的同时, 电极往往会有一定脱落. 从图 8(b)中可以看到, 所制备的 PZT 图形边缘整齐, 且电极

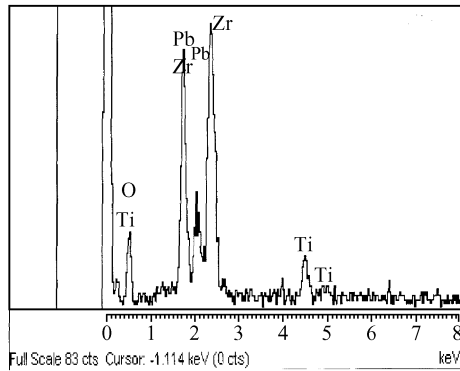


图 7 PZT 薄膜的 X 射线能谱图
Fig.7 EDX spectra of PZT films

触头处 PZT 腐蚀干净,电极无脱落现象.这是由于预结晶后的 PZT 还没完全结晶,所以腐蚀速度较快,这样在很短时间内 PZT 被腐蚀干净,因此图形边缘整齐,大大减少了腐蚀液对其他层的破坏.由此可见,采用低温溅射后热处理的方法可以提高底电极的图形化质量,能较为明显地提高 PZT 图形化与 MEMS 的工艺兼容性.

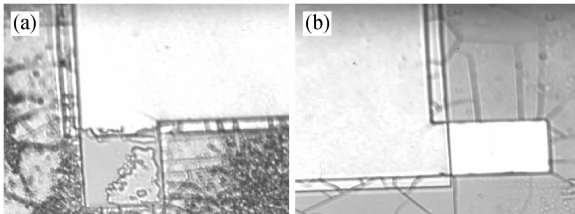


图 8 结晶后(a)和预结晶后(b)PZT 的图形化效果图
Fig.8 Images of PZT films

4 结论

通过直流磁控溅射设备在 $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 上溅射出 Pt/Ti 底电极,利用反刻技术图形化 Pt/Ti 电极,并对其进行热处理,实验表明这种方法在不使用强酸的情况下,图形化底电极,不仅提高了与 MEMS 工艺的兼容性,而且所制备的底电极图形质量较高、底电极的取向较好,其上的 PZT 薄膜致密、均

匀、无裂纹.利用溶胶-凝胶法在 Pt/Ti/ SiO_2/Si 上制备 PZT 薄膜,采用在 PZT 薄膜预结晶后而不是最终结晶后图形化,避免了图形化过程中强酸长时间的腐蚀,大大提高了工艺兼容性.实验表明,这种方法对所制备的 PZT 薄膜的化学组分、相结构没有任何影响,并且图形化效果较好,在改善工艺条件的同时保证了 PZT 薄膜的质量.

参考文献

- [1] Paz de Araujo C, McMillan L, Joshi V, et al. The future of ferroelectric memories. Digest of Technical Papers of IEEE International Solid-State Circuits Conference, 2000; 268, 464
- [2] Zhao Hongjin, Ren Tianling, Liu Jianshe, et al. Fabrication of high-quality PZT-based piezoelectric microphone. Transducers, 2003, 1: 234
- [3] Yan H, Kim E S. Corrugated diaphragm for piezoelectric microphone. Emerging Technologies and Factory Automation, 1996, 2: 503
- [4] Takeshi M, Minoru K, Toshiro H. An ultrasonic micromotor using a bending cylindrical transducer based on PZT thin film. Sensors and Actuators, 1995, A50: 75
- [5] Yang Yi, Ren Tianling, Zhu Yiping. Study of a novel PZT thin films based micromachined ultrasonic transducer for distance measurement. Solid-State and Integrated Circuits Technology, 2004, 3: 1788
- [6] Soyama N, Maki K, Mori S, et al. Preparation of PZT thin films for low voltage application by sol-gel method. Applications of Ferroelectrics, 2000, 2: 611
- [7] Kao C K, Kao J S, Tsai C H, et al. Fabrication of $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3/\text{SiO}_2$ optical waveguide devices on silica substrate by metallo-organic decomposition. Lasers and Electro-Optics, 2003, 2: 569
- [8] Inoue N, Nakura T, Hayashi Y. Low thermal-budget process of sputtered-PZT capacitor over multilevel metallization. Electron Devices, 2003, 50: 2081
- [9] Funakubo H, Nagashima K. Ferroelectric property improvement of $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ films by source gas pulse-introduced MOCVD. Applications of Ferroelectrics, 2000, 1: 67
- [10] Fujita H, Goto S, Agata S, et al. Control of crystalline structure and ferroelectric properties of $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ films by pulsed laser deposition. International Microprocesses and Nanotechnology Conference, 2000: 276
- [11] Kiduchi T, Tsurumi T, Ohba Y, et al. Bending actuator using lead zirconate titanate thin film fabricated by hydrothermal method. Jpn J Appl Phys. 1992, 31(9B): 3090

Fabrication of Silicon-Based PZT Films Compatible with MEMS*

Li Junhong[†], Wang Chenghao, Huang Xin, and Xu Lian

(*Institute of Acoustics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China*)

Abstract: Silicon based PZT films are prepared by the sol-gel process. The electrodes are shaped with the lift-off technique and annealing. The PZT films are patterned by chemical etching before crystallization annealing. The electrodes and PZT films are analyzed by SEM, EDX, and XRD. The results show that the films are in the perovskite phase. The patterning process improves conditions of photolithography and etching, enhances qualities of figures of electrodes and PZT films without reducing their performance. The patterning technology of electrodes and PZT films does not require a long chemical etching process and improves the compatibility of fabrication of PZT films with MEMS.

Key words: PZT films; sol-gel process; compatibility; pattern

EEACC: 2520

Article ID: 0253-4177(2006)10-1776-05

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 10204021, 90207003, 90607003)

[†] Corresponding author. Email: ljh@mail.ioa.ac.cn

Received 5 April 2006, revised manuscript received 16 May 2006

©2006 Chinese Institute of Electronics