



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103073303 B

(45) 授权公告日 2014. 02. 19

(21) 申请号 201210574508. 3

C23C 18/12(2006. 01)

(22) 申请日 2012. 12. 26

(56) 对比文件

(73) 专利权人 哈尔滨理工大学

地址 150080 黑龙江省哈尔滨市南岗区学府路 52 号

JP 2007015918 A, 2007. 01. 25,
US 2006/0229197 A1, 2006. 10. 12,
CN 102249677 A, 2011. 11. 23,

(72) 发明人 林家齐 张颖 朱汉飞 迟庆国
杨志韬

审查员 李慧

(74) 专利代理机构 哈尔滨市松花江专利商标事
务所 23109

代理人 金永焕

(51) Int. Cl.

H01L 41/187(2006. 01)

C04B 35/624(2006. 01)

C04B 35/475(2006. 01)

C04B 35/472(2006. 01)

C04B 35/50(2006. 01)

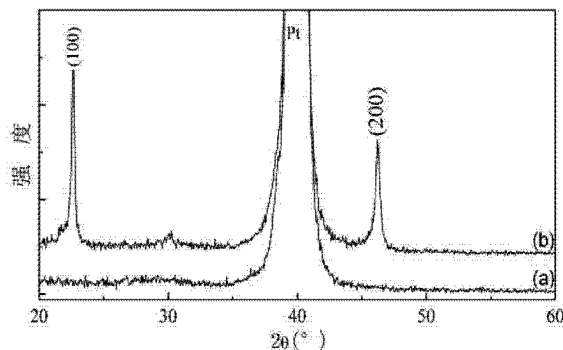
权利要求书2页 说明书7页 附图1页

(54) 发明名称

一种低晶化温度下制备高度 (100) 取向无铅压电薄膜的方法

(57) 摘要

一种低晶化温度下制备高度 (100) 取向无铅压电薄膜的方法, 本发明涉及一种制备无铅压电薄膜的方法。本发明是要解决现有的压电薄膜材料多数含铅量较大及其制备过程中薄膜晶化温度过高、织构度较差、成本高、工艺复杂且不利于大面积 Si 集成电路应用的问题。本发明方法为: 一、溶胶 A 和溶胶 B, 将溶胶 A 和 B 混合, 加入乙二醇甲醚, 得到钛酸铅镧钙溶胶; 四、制备 E 溶液和 F 溶液; 将 E 和 F 溶液混合, 加入乙二醇甲醚, 得到钛酸铋钠钾溶胶; 五、在基底上涂覆一层钛酸铅镧钙溶胶, 进行热分解, 得到种子层薄膜, 然后旋转涂覆钛酸铋钠钾溶胶, 再进行热分解, 最后进行退火晶化处理, 即完成本方法。本发明应用于无铅压电薄膜制备的领域。



1. 一种低晶化温度下制备高度 (100) 取向无铅压电薄膜的方法,其特征在于高度取向无铅压电薄膜的制备方法,具体按以下步骤来实现:

一、向醋酸中加入醋酸镧和醋酸钙,在温度为 $60^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$ 下,以 $200\text{r}/\text{min} \sim 400\text{r}/\text{min}$ 的搅拌速率搅拌 $20\text{min} \sim 40\text{min}$ 后,得到溶液 C,向溶液 C 中加入乙二醇甲醚,在温度为 $60^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$ 下,以 $200\text{r}/\text{min} \sim 400\text{r}/\text{min}$ 的搅拌速率搅拌 $20\text{min} \sim 40\text{min}$ 后,进行过滤,冷却至室温,得到溶液 D,再向溶液 D 中加入钛酸四丁酯,以 $200\text{r}/\text{min} \sim 400\text{r}/\text{min}$ 的搅拌速率搅拌 $20\text{min} \sim 40\text{min}$ 后,得到溶胶 A;其中,溶胶 A 中的醋酸镧与钛酸四丁酯的质量体积比为 $(0.50 \sim 0.55)\text{g} : 1\text{ml}$,醋酸钙与钛酸四丁酯的质量体积比为 $(0.25 \sim 0.30)\text{g} : 1\text{ml}$,醋酸与钛酸四丁酯的体积比 $(7.79 \sim 10.25) : 1$,乙二醇甲醚与钛酸四丁酯的体积比 $(2.87 \sim 5.33) : 1$;

二、向乙二醇甲醚中加入醋酸铅,在温度为 $60^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$ 下,以 $200\text{r}/\text{min} \sim 400\text{r}/\text{min}$ 的搅拌速率搅拌 $10\text{min} \sim 20\text{min}$,冷却至室温,然后加入钛酸四丁酯,以 $200\text{r}/\text{min} \sim 400\text{r}/\text{min}$ 的搅拌速率搅拌 $20\text{min} \sim 40\text{min}$,得到溶胶 B;其中,溶胶 B 中醋酸铅与钛酸四丁酯的质量体积比为 $(1.15 \sim 1.26)\text{g} : 1\text{ml}$,乙二醇甲醚与钛酸四丁酯的体积比为 $(2.70 \sim 4.50) : 1$;

三、将溶胶 A 和溶胶 B 混合后,得混合溶胶,然后加入乙二醇甲醚调整混合溶胶浓度为 $0.15\text{M} \sim 0.25\text{M}$,再以 $200\text{r}/\text{min} \sim 400\text{r}/\text{min}$ 的搅拌速率搅拌 $20\text{min} \sim 40\text{min}$ 后,静置 $20\text{h} \sim 28\text{h}$,得到钛酸铅镧钙溶胶;

四、向醋酸中加入醋酸钠、醋酸钾和硝酸铋,在 $60^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$ 下,以 $200\text{r}/\text{min} \sim 400\text{r}/\text{min}$ 的搅拌速率搅拌 $20\text{min} \sim 40\text{min}$ 后,得到 E 溶液;向乙二醇甲醚和乙酰丙酮的混合溶液中加入钛酸四丁酯,在室温下以 $200\text{r}/\text{min} \sim 400\text{r}/\text{min}$ 的搅拌速率搅拌 $10\text{min} \sim 20\text{min}$ 后,加入甲酰胺溶液,以相同的搅拌速率搅拌 $10\text{min} \sim 20\text{min}$,得到 F 溶液;将 E 和 F 溶液混合,得到 E 和 F 的混合溶液,然后加入乙二醇甲醚调整 E 和 F 的混合溶液的浓度为 $0.2\text{M} \sim 0.3\text{M}$,再以 $200\text{r}/\text{min} \sim 400\text{r}/\text{min}$ 的搅拌速率搅拌 $20\text{min} \sim 40\text{min}$,静置 $20\text{h} \sim 28\text{h}$,得到钛酸铋钠钾溶胶;其中,E 溶液中的醋酸钠与醋酸的质量体积比为 $(0.045 \sim 0.049)\text{g} : 1\text{ml}$,醋酸钾与醋酸的质量体积比为 $(0.009 \sim 0.013)\text{g} : 1\text{ml}$,硝酸铋与醋酸的质量体积比 $(0.320 \sim 0.324)\text{g} : 1\text{ml}$;F 溶液所述乙二醇甲醚与钛酸四丁酯的体积比为 $(3.46 \sim 5.76) : 1$,乙酰丙酮与钛酸四丁酯的体积比为 $(0.92 \sim 1.15) : 1$,甲酰胺与钛酸四丁酯的体积比为 $(0.46 \sim 0.69) : 1$;

五、在 $(111)\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 基底上首先旋转涂覆一层钛酸铅镧钙溶胶,旋转速度为 $4500\text{rpm} \sim 5500\text{rpm}$,涂覆时间为 $15\text{s} \sim 20\text{s}$,然后将其置于温度为 $425^{\circ}\text{C} \sim 475^{\circ}\text{C}$ 条件下进行热分解,得到种子层薄膜,然后在种子层薄膜上旋转涂覆 $6 \sim 12$ 层钛酸铋钠钾溶胶,再置于 $425^{\circ}\text{C} \sim 475^{\circ}\text{C}$ 条件下进行热分解,最后置于 $450^{\circ}\text{C} \sim 500^{\circ}\text{C}$ 的快速退火炉中进行退火晶化处理,即得到高度取向无铅压电薄膜;其中旋转涂覆 $6 \sim 12$ 层钛酸铋钠钾溶胶的涂覆每一层所需的时间为 $15\text{s} \sim 20\text{s}$,涂覆每一层的旋转速度为 $4500\text{rpm} \sim 5500\text{rpm}$ 。

2. 根据权利要求 1 所述的一种低晶化温度下制备高度 (100) 取向无铅压电薄膜的方法,其特征在于步骤一的溶胶 A 中的醋酸镧与钛酸四丁酯的质量体积比为 $0.52\text{g} : 1\text{ml}$;醋酸钙与钛酸四丁酯的质量体积比为 $0.27\text{g} : 1\text{ml}$,醋酸与钛酸四丁酯的体积比为 $9.02 : 1$,乙二醇甲醚与钛酸四丁酯的体积比为 $4.10 : 1$ 。

3. 根据权利要求 1 所述的一种低晶化温度下制备高度 (100) 取向无铅压电薄膜的方

法,其特征在于步骤二的溶胶 B 中的醋酸铅与钛酸四丁酯的质量体积比为 1.21g : 1ml,乙二醇甲醚与钛酸四丁酯的体积比为 3.60 : 1。

4. 根据权利要求 1 所述的一种低晶化温度下制备高度 (100) 取向无铅压电薄膜的方法,其特征在于步骤三中加入乙二醇甲醚调整混合溶胶浓度为 0.2M。

5. 根据权利要求 1 所述的一种低晶化温度下制备高度 (100) 取向无铅压电薄膜的方法,其特征在于步骤四中 E 溶液中的醋酸钠与醋酸的质量体积比分别为 0.047g : 1ml ; 醋酸钾与醋酸的质量体积比分别为 0.011g : 1ml ; 硝酸铋与醋酸的质量体积比分别为 0.322g : 1ml。

6. 根据权利要求 1 所述的一种低晶化温度下制备高度 (100) 取向无铅压电薄膜的方法,其特征在于步骤四中 F 溶液所述的乙二醇甲醚与钛酸四丁酯的体积比为 4.61 : 1 ; 乙酰丙酮与钛酸四丁酯的体积比为 1 : 1 ; 甲酰胺与钛酸四丁酯的体积比为 0.58 : 1。

7. 根据权利要求 1 所述的一种低晶化温度下制备高度 (100) 取向无铅压电薄膜的方法,其特征在于步骤四中加入乙二醇甲醚调整 E 和 F 的混合溶液的浓度为 0.25M。

8. 根据权利要求 1 所述的一种低晶化温度下制备高度 (100) 取向无铅压电薄膜的方法,其特征在于步骤五中在种子层薄膜上旋转涂覆 9 层钛酸铋钠钾溶胶。

9. 根据权利要求 1 所述的一种低晶化温度下制备高度 (100) 取向无铅压电薄膜的方法,其特征在于步骤五中的钛酸铅镧钙溶胶和钛酸铋钠钾溶胶的热分解温度都为 450℃。

10. 根据权利要求 1 所述的一种低晶化温度下制备高度 (100) 取向无铅压电薄膜的方法,其特征在于步骤五中置于 475℃ 的快速退火炉中进行退火晶化处理。

一种低晶化温度下制备高度(100)取向无铅压电薄膜的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及无铅压电薄膜制备的领域。

背景技术

[0002] 近年来,压电陶瓷及其薄膜材料以其优良的介电、压电、电光及非线性光学等特性,在微电子学、光电子学、集成光学、微机械学等领域具有广泛的应用前景。然而,在其材料选择及制备方法上仍存在一些问题:如(1)现有多数压电薄膜含铅量过大,给环境和人类生活带来了严重危害;(2)在制备过程中,薄膜晶化温度过高,不利于大面积Si集成电路的应用;(3)薄膜制备通常选择的基底为(111)Pt/Ti/SiO₂/Si,致使在薄膜制备过程中,其织构度较差,虽然利用单晶的MgO、SrTiO₃或LaAlO₃衬底沉积的薄膜具有强的织构,但由于选择单晶衬底沉积外延薄膜增加了制备器件所用的材料及设备成本,不利于大面积Si集成电路的应用和大规模工业化生产。

发明内容

[0003] 本发明是要解决现有的压电薄膜材料多数含铅量较大及其制备过程中薄膜晶化温度过高、织构度较差、成本高、工艺复杂且不利于大面积Si集成电路应用的问题,提供了一种低晶化温度下制备高度(100)取向无铅压电薄膜的方法。

[0004] 一种低晶化温度下制备高度(100)取向无铅压电薄膜的方法,具体按以下步骤来实现:

[0005] 一、向醋酸中加入醋酸镧和醋酸钙,在温度为60℃~80℃下,以200r/min~400r/min的搅拌速率搅拌20min~40min后,得到溶液C,向溶液中加入乙二醇甲醚,在温度为60℃~80℃下,以200r/min~400r/min的搅拌速率搅拌20min~40min后,进行过滤,冷却至室温,得到溶液D,再向溶液D中加入钛酸四丁酯,以200r/min~400r/min的搅拌速率搅拌20min~40min后,得到溶胶A;其中,溶胶A中的醋酸镧与钛酸四丁酯的质量体积比为(0.50~0.55)g:1ml,醋酸钙与钛酸四丁酯的质量体积比为(0.25~0.30)g:1ml,醋酸与钛酸四丁酯的体积比(7.79~10.25):1,乙二醇甲醚与钛酸四丁酯的体积比(2.87~5.33):1;

[0006] 二、向乙二醇甲醚中加入醋酸铅,在温度为60℃~80℃下,以200r/min~400r/min的搅拌速率搅拌10min~20min,冷却至室温,然后加入钛酸四丁酯,以200r/min~400r/min的搅拌速率搅拌20min~40min,得到溶胶B;其中,溶胶B中醋酸铅与钛酸四丁酯的质量体积比为(1.15~1.26)g:1ml,乙二醇甲醚与钛酸四丁酯的体积比为(2.70~4.50):1;

[0007] 三、将溶胶A和溶胶B混合后,得混合溶胶,然后加入乙二醇甲醚调整混合溶胶浓度为0.15M~0.25M,再以200r/min~400r/min的搅拌速率搅拌20min~40min后,静置20h~28h,得到钛酸铅镧钙溶胶;

[0008] 四、向醋酸中加入醋酸钠、醋酸钾和硝酸铋,在 $60^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$ 下,以 $200\text{r}/\text{min} \sim 400\text{r}/\text{min}$ 的搅拌速率搅拌 $20\text{min} \sim 40\text{min}$ 后,得到 E 溶液;向乙二醇甲醚和乙酰丙酮的混合溶液中加入钛酸四丁酯,在室温下以 $200\text{r}/\text{min} \sim 400\text{r}/\text{min}$ 的搅拌速率搅拌 $10\text{min} \sim 20\text{min}$ 后,加入甲酰胺溶液,以相同的搅拌速率搅拌 $10\text{min} \sim 20\text{min}$,得到 F 溶液;将 E 和 F 溶液混合,得到 E 和 F 的混合溶液,然后加入乙二醇甲醚调整 E 和 F 的混合溶液的浓度为 $0.2\text{M} \sim 0.3\text{M}$,再以 $200\text{r}/\text{min} \sim 400\text{r}/\text{min}$ 的搅拌速率搅拌 $20\text{min} \sim 40\text{min}$,静置 $20\text{h} \sim 28\text{h}$,得到钛酸铋钠钾溶胶;其中,E 溶液中的醋酸钠与醋酸的质量体积比为 $(0.045 \sim 0.049)\text{g} : 1\text{ml}$,醋酸钾与醋酸的质量体积比为 $(0.009 \sim 0.013)\text{g} : 1\text{ml}$,硝酸铋与醋酸的质量体积比 $(0.320 \sim 0.324)\text{g} : 1\text{ml}$;F 溶液所述乙二醇甲醚与钛酸四丁酯的体积比为 $(3.46 \sim 5.76) : 1$,乙酰丙酮与钛酸四丁酯的体积比为 $(0.92 \sim 1.15) : 1$,甲酰胺与钛酸四丁酯的体积比为 $(0.46 \sim 0.69) : 1$;

[0009] 五、在 $(111)\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 基底上首先旋转涂覆一层钛酸铅镧钙溶胶,旋转速度为 $4500\text{rpm} \sim 5500\text{rpm}$,涂覆时间为 $15\text{s} \sim 20\text{s}$,然后将其置于温度为 $425^{\circ}\text{C} \sim 475^{\circ}\text{C}$ 条件下进行热分解,得到种子层薄膜,然后在种子层薄膜上旋转涂覆 $6 \sim 12$ 层钛酸铋钠钾溶胶,再置于 $425^{\circ}\text{C} \sim 475^{\circ}\text{C}$ 条件下进行热分解,最后置于 $450^{\circ}\text{C} \sim 500^{\circ}\text{C}$ 的快速退火炉中进行退火晶化处理,即得到高度取向无铅压电薄膜;其中旋转涂覆 $6 \sim 12$ 层钛酸铋钠钾溶胶的涂覆每一层所需的时间为 $15\text{s} \sim 20\text{s}$,涂覆每一层的旋转速度为 $4500\text{rpm} \sim 5500\text{rpm}$ 。

[0010] 本发明的优点:

[0011] 一、本发明的高度 (100) 取向无铅压电薄膜只有最底层极薄的种子层薄膜含铅,整个薄膜体系含铅量很低,基本不会对环境和人类生活造成危害,具有很好的环保特性。

[0012] 二、本发明的高度 (100) 取向无铅压电薄膜主要利用钛酸铅镧钙 (PLCT) 种子层优良的低温 ($425^{\circ}\text{C} \sim 475^{\circ}\text{C}$) 晶化特性和强 (100) 织构特性,致使钛酸铋钠钾 (NKBT) 薄膜在 PLCT 种子层上形核比较容易,且两者晶格匹配良好,导致其在较低温度 ($450^{\circ}\text{C} \sim 500^{\circ}\text{C}$) 下即可晶化,利于大面积 Si 集成电路的应用;同时,PLCT 种子层极强的 (100) 织构诱导上面的 NKBT 层产生强的 (100) 取向,从而使其性能大大提高。

[0013] 三、本发明的高度 (100) 取向的压电薄膜体系,其钛酸铅镧钙 (PLCT) 种子层和上层的钛酸铋钠钾层的热分解温度都严格控制在 $425^{\circ}\text{C} \sim 475^{\circ}\text{C}$ 温度范围内。若温度过低,整个压电薄膜体系内的有机物挥发不完全,残留的有机物会严重影响本发明的薄膜体系,得不到本发明薄膜的优良性能;若温度过高,就会在薄膜体系内生成焦绿石相物质,这种物质是杂质相,同样会使本发明的薄膜体系的性能大大降低;另外,过高的温度还会使薄膜体系中的易挥发元素 (铋、钠、钾等) 挥发严重,这样也得不到本发明薄膜的优良性能。

[0014] 四、在绝大多数情况下,此薄膜体系的退火晶化温度为 $600^{\circ}\text{C} \sim 700^{\circ}\text{C}$,而本发明制备的压电薄膜体系在较低的温度 (475°C) 下就能晶化,并且呈现出优良的 (100) 取向;即使在如此低的晶化温度下,依然能够得到较好的压电性能。

[0015] 五、在与多数情况相同的制备温度 (700°C) 下,本发明的带有种子层的高度 (100) 取向的压电薄膜的压电系数比先前文献报道的数值有所提高。

[0016] 六、本发明工艺、设备非常简单,所用原材料均为市场所售、价格低廉、成本较低,易于器件集成,适合于工业化生产。

附图说明

[0017] 图 1 为薄膜经 475℃退火晶化后的 XRD 图 ;其中 a 为对照组制备的 NKBT 薄膜的 XRD 图, b 为试验组制备的高度 (100) 取向无铅压电薄膜的 XRD 图 ;

[0018] 图 2 为薄膜经 700℃退火晶化后的 XRD 图 ;其中 a 为经 700℃退火晶化后对照组的 NKBT 薄膜的 XRD 图, b 为经 700℃退火晶化后试验组的高度 (100) 取向无铅压电薄膜的 XRD 图。

具体实施方式

[0019] 具体实施方式一 :本实施方式是一种低晶化温度下制备高度 (100) 取向无铅压电薄膜的方法,具体按以下步骤来实现 :

[0020] 一、向醋酸中加入醋酸镧、醋酸钙,在温度为 60℃~80℃下,以 200r/min~400r/min 的搅拌速率搅拌 20min~40min 后,得到溶液 C,向溶液中加入乙二醇甲醚,在温度为 60℃~80℃下,以 200r/min~400r/min 的搅拌速率搅拌 20min~40min 后,进行过滤,冷却至室温,得到溶液 D,再向溶液 D 中加入钛酸四丁酯,以 200r/min~400r/min 的搅拌速率搅拌 20min~40min 后,得到溶胶 A ;其中,溶胶 A 中的醋酸镧与钛酸四丁酯的质量体积比为 (0.50~0.55)g : 1ml,醋酸钙与钛酸四丁酯的质量体积比为 (0.25~0.30)g : 1ml,醋酸与钛酸四丁酯的体积比 (7.79~10.25) : 1,乙二醇甲醚与钛酸四丁酯的体积比 (2.87~5.33) : 1 ;

[0021] 二、向乙二醇甲醚中加入醋酸铅,在温度为 60℃~80℃下,以 200r/min~400r/min 的搅拌速率搅拌 10min~20min,冷却至室温,然后加入钛酸四丁酯,以 200r/min~400r/min 的搅拌速率搅拌 20min~40min,得到溶胶 B ;其中,溶胶 B 中醋酸铅与钛酸四丁酯的质量体积比为 (1.15~1.26)g : 1ml,乙二醇甲醚与钛酸四丁酯的体积比为 (2.70~4.50) : 1 ;

[0022] 三、将溶胶 A 和溶胶 B 混合后,得混合溶胶,然后加入乙二醇甲醚调整混合溶胶浓度为 0.15M~0.25M,再以 200r/min~400r/min 的搅拌速率搅拌 20min~40min 后,静置 20h~28h,得到钛酸铅镧钙溶胶 ;

[0023] 四、向醋酸中加入醋酸钠、醋酸钾、硝酸铋,在 60℃~80℃下,以 200r/min~400r/min 的搅拌速率搅拌 20min~40min 后,得到 E 溶液 ;向乙二醇甲醚和乙酰丙酮的混合溶液中加入钛酸四丁酯,在室温下以 200r/min~400r/min 的搅拌速率搅拌 10min~20min 后,加入甲酰胺溶液,以相同的搅拌速率搅拌 10min~20min,得到 F 溶液 ;将 E 和 F 溶液混合,得到 E 和 F 的混合溶液,然后加入乙二醇甲醚调整 E 和 F 的混合溶液的浓度为 0.2M~0.3M,再以 200r/min~400r/min 的搅拌速率搅拌 20min~40min,静置 20h~28h,得到钛酸铋钠钾溶胶 ;其中, E 溶液中的醋酸钠与醋酸的质量体积比为 (0.045~0.049)g : 1ml,醋酸钾与醋酸的质量体积比为 (0.009~0.013)g : 1ml,硝酸铋与醋酸的质量体积比 (0.320~0.324)g : 1ml ;F 溶液所述乙二醇甲醚与钛酸四丁酯的体积比为 (3.46~5.76) : 1,乙酰丙酮与钛酸四丁酯的体积比为 (0.92~1.15) : 1,甲酰胺与钛酸四丁酯的体积比为 (0.46~0.69) : 1 ;

[0024] 五、在 (111)Pt/Ti/SiO₂/Si 基底上首先旋转涂覆一层钛酸铅镧钙溶胶,旋转速度为 4500rpm~5500rpm,涂覆时间为 15s~20s,然后将其置于温度为 425℃~475℃条件下

进行热分解,得到种子层薄膜,然后在种子层薄膜上旋转涂覆 6 ~ 12 层钛酸铋钠钾溶胶,再置于 425℃ ~ 475℃ 条件下进行热分解,最后置于 450℃ ~ 500℃ 的快速退火炉中进行退火晶化处理,即得到高度取向无铅压电薄膜;其中旋转涂覆 6 ~ 12 层钛酸铋钠钾溶胶的涂覆每一层所需的时间为 15s ~ 20s,涂覆每一层的旋转速度为 4500rpm ~ 5500rpm。

[0025] 本实施方式的特点:

[0026] 一、本实施方式的高度 (100) 取向无铅压电薄膜只有最底层极薄的种子层薄膜含铅,整个薄膜体系含铅量很低,基本不会对环境 and 人类生活造成危害,具有很好的环保特性。

[0027] 二、本实施方式的高度 (100) 取向无铅压电薄膜主要利用钛酸铅镧钙 (PLCT) 种子层优良的低温 (425℃ ~ 475℃) 晶化特性和强 (100) 织构特性,致使钛酸铋钠钾 (NKBT) 薄膜在 PLCT 种子层上形核比较容易,且两者晶格匹配良好,导致其在较低温度 (450℃ ~ 500℃) 下即可晶化,利于大面积 Si 集成电路的应用;同时,PLCT 种子层极强的 (100) 织构诱导上面的 NKBT 层产生强的 (100) 取向,从而使其性能大大提高。

[0028] 三、本实施方式的高度 (100) 取向的压电薄膜体系,其钛酸铅镧钙 (PLCT) 种子层和上层的钛酸铋钠钾层的热分解温度都严格控制在 425℃ ~ 475℃ 温度范围内。若温度过低,整个压电薄膜体系内的有机物挥发不完全,残留的有机物会严重影响本实施方式的薄膜体系,得不到本实施方式薄膜的优良性能;若温度过高,就会在薄膜体系内生成焦绿石相物质,这种物质是杂质相,同样会使本实施方式的薄膜体系的性能大大降低;另外,过高的温度还会使薄膜体系中的易挥发元素 (铋、钠、钾等) 挥发严重,这样也得不到本实施方式薄膜的优良性能。

[0029] 四、在绝大多数情况下,此薄膜体系的退火晶化温度为 600℃ ~ 700℃,而本实施方式制备的压电薄膜体系在较低的温度 (475℃) 下就能晶化,并且呈现出优良的 (100) 取向;即使在如此低的晶化温度下,依然能够得到较好的压电性能。

[0030] 五、在与多数情况相同的制备温度 (700℃) 下,本实施方式的带有种子层的高度 (100) 取向的压电薄膜的压电系数比先前文献报道的数值有所提高。

[0031] 六、本实施方式工艺、设备非常简单,所用原材料均为市场所售、价格低廉、成本较低,易于器件集成,适合于工业化生产。

[0032] 具体实施方式二:本实施方式与具体实施方式一不同的是:步骤一的 A 溶胶中的醋酸镧与钛酸四丁酯的质量体积比为 0.52g : 1ml;醋酸钙与钛酸四丁酯的质量体积比为 0.27g : 1ml,醋酸与钛酸四丁酯的体积比为 9.02 : 1,乙二醇甲醚与钛酸四丁酯的体积比为 4.10 : 1。其它与具体实施方式一相同。

[0033] 具体实施方式三:本实施方式与具体实施方式一或二不同的是:步骤二的 B 溶胶中的醋酸铅与钛酸四丁酯的质量体积比为 1.21g : 1ml,乙二醇甲醚与钛酸四丁酯的体积比为 3.60 : 1。其它与具体实施方式一或二相同。

[0034] 具体实施方式四:本实施方式与具体实施方式一至三之一的不同的是:步骤三中加入乙二醇甲醚调整混合溶胶浓度为 0.2M。其它与具体实施方式一至三之一相同。

[0035] 具体实施方式五:本实施方式与具体实施方式一至四之一的不同的是:步骤四中 E 溶液中的醋酸钠与醋酸的质量体积比为 0.047g : 1ml;醋酸钾与醋酸的质量体积比为 0.011g : 1ml;硝酸铋与醋酸的质量体积比为 0.322g : 1ml。其它与具体实施方式一至四

之一相同。

[0036] 具体实施方式六：本实施方式与具体实施方式一至五之一的不同点是：步骤四中 F 溶液所述的乙二醇甲醚与钛酸四丁酯的体积比为 4.61 : 1；乙酰丙酮与钛酸四丁酯的体积比为 1 : 1；甲酰胺与钛酸四丁酯的体积比为 0.58 : 1。其它与具体实施方式一至五之一相同。

[0037] 具体实施方式七：本实施方式与具体实施方式一至六之一的不同点是：步骤四中加入乙二醇甲醚调整 E 和 F 的混合溶液的浓度为 0.25M。其它与具体实施方式一至六之一相同。

[0038] 具体实施方式八：本实施方式与具体实施方式一至七之一的不同的是：步骤五中在种子层薄膜上旋转涂覆 9 层钛酸铋钠钾溶胶。其它与具体实施方式一至七之一相同。

[0039] 具体实施方式九：本实施方式与具体实施方式一至八之一的不同的是：步骤五中的钛酸铅镧钙溶胶和钛酸铋钠钾溶胶的热分解温度都为 450℃。其它与具体实施方式一至八之一相同。

[0040] 具体实施方式十：本实施方式与具体实施方式一至九之一的不同的是：步骤五中置于 475℃ 的快速退火炉中进行退火晶化处理。其它与具体实施方式一至九之一相同。

[0041] 通过以下试验验证本实施方式的有益效果：

[0042] 试验：本试验分为试验组和对照组。试验组为带有种子层薄膜的高度 (100) 取向无铅压电薄膜，对照组为不带有种子层薄膜的 NKBT 薄膜。

[0043] 试验组的低晶化温度下制备高度 (100) 取向无铅压电薄膜的方法，具体是按以下步骤完成的：

[0044] 一、向醋酸中加入醋酸镧和醋酸钙，在温度为 70℃ 下，以 300r/min 的搅拌速率搅拌 30min 后，得到溶液 C，向溶液中加入乙二醇甲醚，在温度为 70℃ 下，以 300r/min 的搅拌速率搅拌 30min 后，进行过滤，冷却至室温，得到溶液 D，再向溶液 D 中加入钛酸四丁酯，以 300r/min 的搅拌速率搅拌 30min 后，得到溶胶 A；其中，溶胶 A 中的醋酸镧与钛酸四丁酯的质量体积比为 0.52g : 1ml；醋酸钙与钛酸四丁酯的质量体积比为 0.27g : 1ml，醋酸与钛酸四丁酯的体积比为 9.02 : 1，乙二醇甲醚与钛酸四丁酯的体积比为 4.10 : 1。

[0045] 二、向乙二醇甲醚中加入醋酸铅，在温度为 70℃ 下，以 300r/min 的搅拌速率搅拌 15min，冷却至室温，然后加入钛酸四丁酯，以 300r/min 的搅拌速率搅拌 30min，得到溶胶 B；其中，溶胶 B 中的醋酸铅与钛酸四丁酯的质量体积比为 1.21g : 1ml，乙二醇甲醚与钛酸四丁酯的体积比为 3.60 : 1。

[0046] 三、将溶胶 A 和溶胶 B 混合后，得混合溶胶，然后加入乙二醇甲醚调整混合溶胶浓度为 0.2M，再以 300r/min 的搅拌速率搅拌 30min 后，静置 24h，得到钛酸铅镧钙溶胶；其中钛酸铅镧钙溶胶的分子式为 $(\text{Pb}_{0.8}\text{La}_{0.1}\text{Ca}_{0.1})\text{Ti}_{0.975}\text{O}_3$ (PLCT)，

[0047] 四、向醋酸中加入醋酸钠、醋酸钾、硝酸铋，在 70℃ 下，以 300r/min 的搅拌速率搅拌 30min 后，得到 E 溶液；向乙二醇甲醚和乙酰丙酮的混合溶液中加入钛酸四丁酯，在室温下以 300r/min 的搅拌速率搅拌 15min 后，加入甲酰胺溶液，然后以相同的搅拌速率搅拌 15min，得到 F 溶液；将 E 和 F 溶液混合，得到 E 和 F 的混合溶液，然后加入乙二醇甲醚调整 E 和 F 的混合溶液的浓度为 0.25M，再以 300r/min 的搅拌速率搅拌 30min，静置 24h，得到钛酸铋钠钾溶胶；钛酸铋钠钾溶胶的分子式为 $(\text{Na}_{0.85}\text{K}_{0.15})_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ (NKBT)。其中，

E 溶液中的醋酸钠与醋酸的质量体积比为 0.047g : 1ml ; 醋酸钾与醋酸的质量体积比为 0.011g : 1ml ; 硝酸铋与醋酸的质量体积比为 0.322g : 1ml。F 溶液所述的乙二醇甲醚与钛酸四丁酯的体积比为 4.61 : 1 ; 乙酰丙酮与钛酸四丁酯的体积比为 1 : 1 ; 甲酰胺与钛酸四丁酯的体积比为 0.58 : 1。

[0048] 五、在 (111)Pt/Ti/SiO₂/Si 基底上首先旋转涂覆一层钛酸铅镧钙溶胶, 旋转速度为 5000rpm, 涂覆时间为 18s 然后将其置于温度为 450℃ 条件下进行热分解, 得到种子层薄膜, 然后在种子层薄膜上旋转涂覆 9 层钛酸铋钠钾溶胶, 再置于 450℃ 条件下进行热分解, 最后置于 475℃ 的快速退火炉中进行退火晶化处理, 即得到高度 (100) 取向无铅压电薄膜。其中旋转涂覆 9 层钛酸铋钠钾溶胶的涂覆每一层所需的时间为 18s, 涂覆每一层的旋转速度为 5000rpm。

[0049] 对照组的 NKBT 薄膜的制备方法为 :

[0050] 一、向醋酸中加入醋酸钠、醋酸钾、硝酸铋, 在 70℃ 下, 以 300r/min 的搅拌速率搅拌 30min 后, 得到 E 溶液 ; 向乙二醇甲醚和乙酰丙酮的混合溶液中加入钛酸四丁酯, 在室温下以 300r/min 的搅拌速率搅拌 15min 后, 加入甲酰胺溶液, 然后以相同的搅拌速率搅拌 15min, 得到 F 溶液 ; 将 E 和 F 溶液混合, 得到 E 和 F 的混合溶液, 然后加入乙二醇甲醚调整 E 和 F 的混合溶液的浓度为 0.25M, 再以 300r/min 的搅拌速率搅拌 30min, 静置 24h, 得到钛酸铋钠钾溶胶 ; 钛酸铋钠钾溶胶的分子式为 (Na_{0.85}K_{0.15})_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃(NKBT)。其中, E 溶液中的醋酸钠与醋酸的质量体积比为 0.047g : 1ml ; 醋酸钾与醋酸的质量体积比为 0.011g : 1ml ; 硝酸铋与醋酸的质量体积比为 0.322g : 1ml。F 溶液所述的乙二醇甲醚与钛酸四丁酯的体积比为 4.61 : 1 ; 乙酰丙酮与钛酸四丁酯的体积比为 1 : 1 ; 甲酰胺与钛酸四丁酯的体积比为 0.58 : 1。

[0051] 二、在 (111)Pt/Ti/SiO₂/Si 基底上旋转涂覆 9 层钛酸铋钠钾溶胶, 再置于 450℃ 条件下进行热分解, 最后置于 475℃ 的快速退火炉中进行退火晶化处理, 得到钛酸铋钠钾薄膜 (NKBT 薄膜)。其中在 (111)Pt/Ti/SiO₂/Si 基底上旋转涂覆 9 层钛酸铋钠钾溶胶的涂覆每一层所需的时间为 18s, 涂覆每一层的旋转速度为 5000rpm。

[0052] 本试验的醋酸和 (111)Pt/Ti/SiO₂/Si 基底为市售产品, 醋酸的质量百分含量为不小于 99.5%。

[0053] 对试验组和对照组制备的薄膜进行 XRD 物相扫描, 结果如图 1 所示, 图 1 为经 475℃ 退火晶化的薄膜的 XRD 图 ; 其中 a 为对照组制备的 NKBT 薄膜的 XRD 图, b 为试验组制备的高度 (100) 取向无铅压电薄膜的 XRD 图 ; 通过比较图 1 中的 a 和 b 可以得到 : 本试验对对照组制备的不带有种子层的 NKBT 薄膜经过 475℃ 的快速退火处理后是非晶的, 无任何 NKBT 衍射峰出现, 因此它不具有压电性能, 未得到压电常数 ; 而高度 (100) 取向无铅压电薄膜完全晶化, 并呈现高度的 (100) 取向, 显示出相对较好的压电性能, 其压电常数达到 30pm/v。

[0054] 将本试验的试验组和对照组的退火晶化温度改为 700℃, 对试验组和对照组制备的薄膜进行 XRD 物相扫描, 结果如图 2 所示, 图 2 为薄膜经 700℃ 退火晶化后的 XRD 图 ; 其中 a 为经 700℃ 退火晶化后对照组的 NKBT 薄膜的 XRD 图, b 为经 700℃ 退火晶化后试验组的高度 (100) 取向无铅压电薄膜的 XRD 图。通过比较图 2 的 a 和 b 发现 : 对照组不带有种子层的 NKBT 薄膜经过 700℃ 的快速退火处理后已经晶化, 但没有呈现择优取向, 其压电常数为 64pm/v ; 试验组带有种子层的高度 (100) 取向无铅压电薄膜在 700℃ 条件下进行快速退火

处理后完全晶化,其衍射峰的强度远远大于对照组不带有种子层的 NKBT 薄膜,虽其 (110)、(211) 峰也被观察到,然而仍呈现出良好的 (100) 取向,其压电常数显著提高到 87pm/v。

[0055] NKBT 薄膜的压电常数如表 1 所示,表 1 中的 NKBT¹ 为对照组制备的 NKBT 薄膜的压电常数(由于此温度下薄膜未晶化,则未得到压电常数);NKBT² 为试验组制备的高度 (100) 取向无铅压电薄膜的压电常数,NKBT³ 为经 700℃退火晶化后对照组的 NKBT 薄膜压电常数,NKBT⁴ 为经 700℃退火晶化后试验组的高度 (100) 取向无铅压电薄膜的压电常数。

[0056] 通过比较图 1 和图 2 可以得出结论:试验组经过 475℃的低温处理得到的高度 (100) 取向无铅压电薄膜可完全晶化,并呈现高度的 (100) 取向,晶化温度与现有方法 (Curr. Appl. Phys. 2012, 12, 903-907) 制备得到的 (Na_{0.85}K_{0.15})_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ 薄膜相比降低了 225℃,其压电性能相对较好;另外,本发明中在 700℃下得到的高度 (100) 取向无铅压电薄膜的压电常数与上述文献中的无择优取向的同种薄膜相比提高了 12pm/v,此值为近年来报道较高值。

[0057] 表 1NKBT 薄膜的压电常数

	NKBT ¹	NKBT ²	NKBT ³	NKBT ⁴
[0058] d_{33} (pm/v)	/	30	64	87

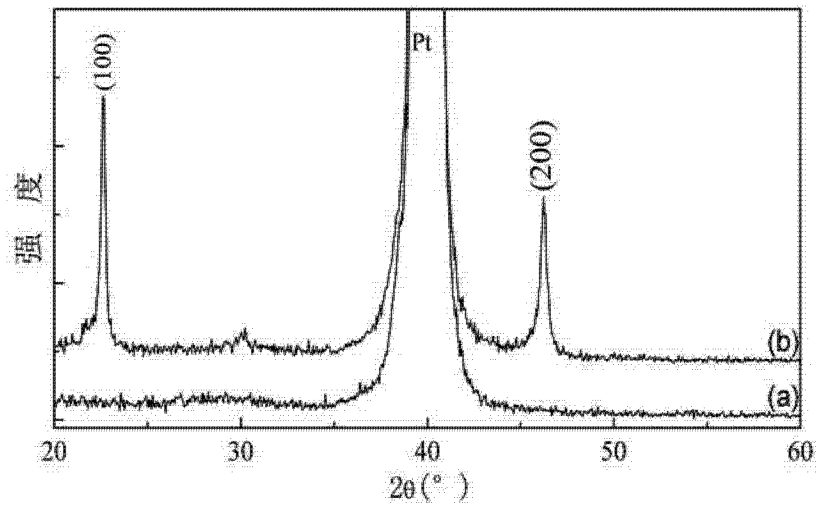


图 1

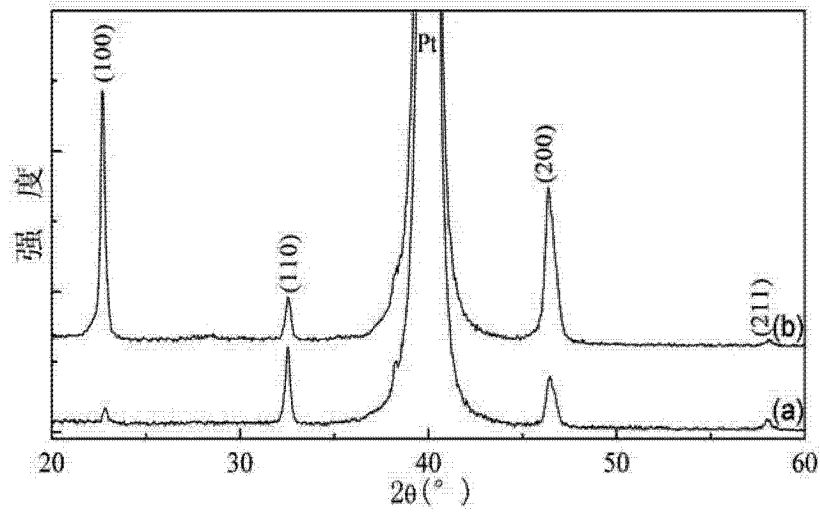


图 2