

ITO 用作铁电薄膜电极的研究*

李金华¹, 陈汉松¹, 李坤¹, 汤国英², 陈王丽华³

(1. 江苏石油化工学院功能材料实验室, 江苏常州 213016; 2. 香港理工大学电子工程系; 3. 应用物理系, 香港九龙)

摘要: 研究了 sol-gel 掺锡氧化铟(ITO)溶胶在 SiO₂/Si 衬底和光学玻璃衬底上的成膜及结晶性能, 并与 CVD 法生长的 ITO 薄膜作了对比。结论是, sol-gel ITO 膜虽然具有与 CVD ITO 膜相似的结晶性能和较高的导电性, 但以 sol-gel ITO 膜作下电极, 无法使 PLT、PZT 的 sol-gel 膜具有明显的结晶取向。因漏电太大, sol-gel ITO 也无法作 sol-gel 铁电膜(如 PLT、PZT)的上电极。但在 CVD ITO 膜上, sol-gel 铁电膜能很好结晶, 且 Au/PLT/ITO 电容, 具有良好的电学性能。

关键词: ITO 薄膜; 铁电电容电极; Sol-Gel 法

中图分类号: TM304.9 **文献标识码:** A

1 引言

铁电随机存储器(FERAM)的性能主要由铁电薄膜电容的性能决定。而电容的电极对铁电电容的性能, 特别是铁电薄膜的结晶取向和疲劳特性有重要影响^[1]。为了获得高取向的外延铁电膜, 常采用晶格常数相匹配的 MgO、SrTiO₃、LiNbO₃ 等单晶衬底^[2]。而 Pt/Ti/SiO₂/Si 衬底则是最常用的下电极结构。在其上可获得多晶结构的铁电膜。研究表明, 若用 RuO₂^[3]、LaSrCoO₃^[4] 等导电氧化物多晶膜作下电极, 可以较好地提高铁电电容的疲劳性能。实验指出, PZT 等铁电膜在 Pt 衬底上比 RuO₂ 衬底上更容易结晶, 也更均匀。而且, 由于在 RuO₂ 上生长的 PZT 膜中容易出现导电的二次烧绿石相, 使 RuO₂/PZT/RuO₂ 电容的漏电大大提高^[3]。

掺锡氧化铟(ITO)是一种重要的透明导电氧化物, 它有低的电阻率和好的高温稳定性。通常被用作光学透明电极。能否在其上形成铁电膜, 且铁电膜的结晶性能、电学性能如何, 这是本课题的研究内容。我们对 sol-gel 法生成的 ITO 薄膜的性能作了测试, 与 CVD 法生成的 ITO 膜作了对比, 并用它们作下电极, 作 sol-gel PLT、PZT 膜的成膜对比实验。最后测试了 Au/PLT/ITO 电容的性能。下面对此作简要介绍。

2 实验

2.1 Sol-gel ITO 成膜

从美国公司买入 ITO 溶胶, SnO₂ 的掺入量为 9%。在光学玻璃(硼硅玻璃)和 SiO₂/Si=1 μ m/450 μ m 衬底上旋转涂膜, 条件是 3000r/min, 40s。然后作不同条件的热处理。每次涂布后的干膜厚度用 α 台阶仪测试, 厚度约 210nm。对不同结晶温度的 sol-gel ITO 干膜作 X 射线衍射(XRD)分析, 观察结晶性能。

上述光学玻璃的另一面, 用 CVD 法生长了厚度为 30nm 的 ITO, 它也是从美国购入。所以, 在玻璃、SiO₂/Si 上形成的 sol-gel ITO 膜的 XRD 谱, 可以与在玻璃上用 CVD 法生成的 ITO 膜的 XRD 谱作直接对比。

2.2 导电性能

对 sol-gel ITO 膜作不同温度、不同气氛的热处理, 用 Hall 电阻测试仪测试其方块电阻和电阻率, 与 CVD 法生长的 ITO 薄膜的薄层电阻值作对比。

2.3 电极试验

包括下电极结晶试验和上电极漏电试验两种。

2.3.1 下电极结晶试验

用自制的掺锡钛酸铅(PLT)溶胶, 在 sol-gel ITO 和 CVD ITO 衬底上用旋转涂膜法涂湿膜, 条件是 3000r/min, 40s, 然后经 150 $^{\circ}$ C/5min+400 $^{\circ}$ C/5min+450~700 $^{\circ}$ C/5~30min 的热处理, 用 XRD 观察 PLT 膜的结晶情况。并以导电橡胶作上电极, 用 Sawyer-Tower 法对膜的铁电性作初步探测。为了对比, 还在 sol-gel 法和 CVD 法生长的衬底上用从美国购入的锆钛酸铅(PZT)溶胶作旋转涂膜, 并作不同条件的热处理, 以观察结晶和膜的性能。

2.3.2 上电极试验

用 sol-gel ITO 溶胶, 对 PLT/ITO(CVD)膜和 PLT/Pt 铁电膜衬底作旋转涂膜, 然后作 150 $^{\circ}$ C/3min+400 $^{\circ}$ C/5min+650 $^{\circ}$ C/5min 的氮气气氛热处理。前面的实验结果指出, 在此条件下, 该 sol-gel ITO 膜应该具有良好的导电性, 对合适的衬底也会有良好的结晶。然后用 Sawyer-Tower 法和 Radiant Technologies 公司生产的 RT66A 对该铁电薄膜电容结构作电滞回线和漏电等性能测试。

2.4 PLT 溶胶制备

以 La₂O₃ 和乙酸酐反应制备乙酸镧, 经重量法分析纯度大于 99.98%。将乙酸镧和无水乙酸铅溶于乙二醇单甲醚, 蒸出少量溶剂, 以除去可能在称量过程中吸收的水分。接着, 加入钛酸丁酯, 搅拌均匀。然后, 加入适量 N,N-二甲基甲酰胺(DMF), 加热回流, 并鼓入潮湿空气进行水解。最后, 将所得的溶胶用砂芯漏斗过滤, 除去灰尘粒子, 得淡黄色清亮溶胶。溶胶浓度可根据需要用乙二醇单甲醚稀释。

2.5 Au/PLT/ITO(CVD)电容

为与 sol-gel ITO 做 sol-gel PLT 铁电膜的上电极相比较, 对在 CVD ITO 上生长的 PLT 膜蒸金, 形成 Au/PLT/ITO 电容。

* 基金来源: 香港 GRC(大学研究基金会)资金资助项目

收稿日期: 1999-08-25

用 RT66A 测试其电学性能。

3 结果

图 1 显示了 sol-gel ITO 溶胶在 SiO₂/Si 衬底和光学玻璃

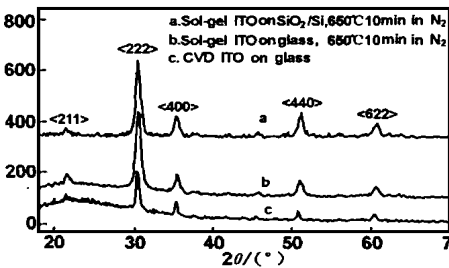


图 1 不同衬底上 ITO 膜的 XRD 膜
Fig 1 XRD spectra of ITO films on different substrates

衬底上旋转涂膜, 并经 650°C/10min, N₂ 结晶处理后的 XRD 谱, 膜的厚度约 210nm。图中同时还显示了玻璃衬底上 30nm 厚 CVD ITO 膜的 XRD 谱。可见, 在 SiO₂/Si 和玻璃衬底上, 两种方法生长的 ITO 膜都为多晶结构, 且都以 <222> 取向为主。只是由于膜的厚度差别使 sol-gel 膜的 XRD 谱峰更强。图 2 是 sol-gel ITO 湿膜经不同退火温度后用霍尔电阻测量得到的薄层电阻值。经 400°C/5min+650°C/5min 氮气气氛处理后的薄层电阻为 $R_{\square} = 517\Omega/\square$ 。由于其厚度为 210nm, 所以 sol-gel ITO 膜的最低电阻率为 $\rho = 0.011\Omega \cdot \text{cm}$ 。与它相比, Hall 测试测得 30nm 厚 CVD 法生成的 ITO 薄膜的薄层电阻为 $R_{\square} = 60.9\Omega/\square$ 对应的电阻率为 $\rho = 0.00018\Omega \cdot \text{cm}$ 。实验指出, 热处理气氛不同, 会影响 sol-gel ITO 膜的电阻率。同样温度时, 氮气气氛下膜的电阻率比氧气气氛低。

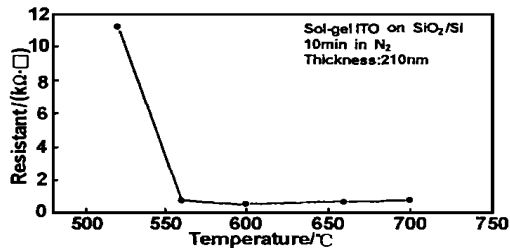


图 2 Sol-gel ITO 膜的方块电阻随温度的变化

Fig 2 A curve of square resistance of sol-gel ITO film vs temperature

图 3 是 PLT、PZT 溶胶在 sol-gel ITO/SiO₂/Si 衬底上经 700°C, 20min 结晶处理后的 XRD 谱。

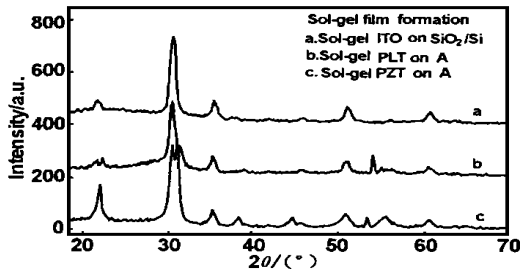


图 3 Sol-gel PLT PZT 在 sol-gel ITO 薄膜上的结晶情况
Fig 3 Crystallization of sol-gel PLT on sol-gel ITO film substrate

虽然 sol-gel ITO 在 SiO₂/Si 衬底上和玻璃衬底上一样有良好的结晶, 但无论自制的 PLT 溶胶还是外购的 PZT sol-gel 溶胶膜都无法出现明显的结晶。图 4 是 sol-gel PLT 膜在 CVD

ITO/玻璃衬底上经不同结晶温度处理后的 XRD 谱。可见, 在 CVD 法生成的 ITO 下电极上, sol-gel PLT 可以正常结晶, 且经 650°C 左右的结晶温度已经充分, 比它在 Pt 衬底上的结晶温度略高^[7]。

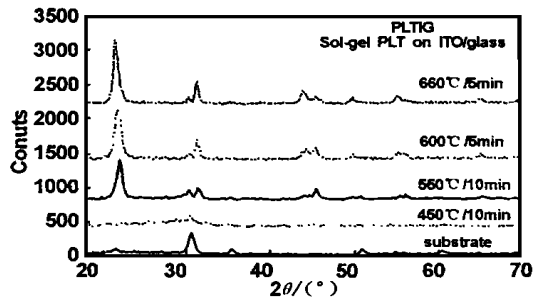


图 4 Sol-gel PLT 在 CVD ITO 膜上的结晶
Fig 4 Crystallization of sol-gel PLT on ITO film substrate formed by CVD

将 sol-gel ITO 用作 sol-gel PLT/ITO (CVD) 和 PLT/Pt 薄膜上电极的实验完全失败。主要是漏电太大, 样品无法在 RT66A 和 Sawyer-Tower 测试仪上测试, 以得到像样的电滞回线。

图 5 和图 6 是 Au/PLT/ITO (CVD) 电容的电滞回线和漏电流密度, 显示该结构电容具有较好的铁电性能。

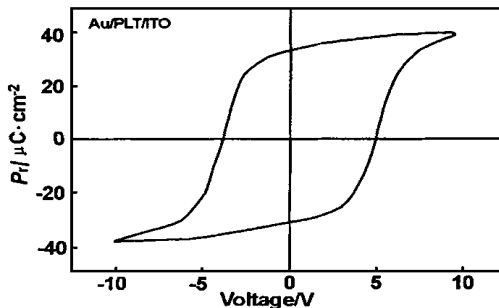


图 5 Au/PLT/ITO (CVD) 电容的电滞回线
Fig 5 A P-E loop of Au/PLT/ITO (CVD) capacitor

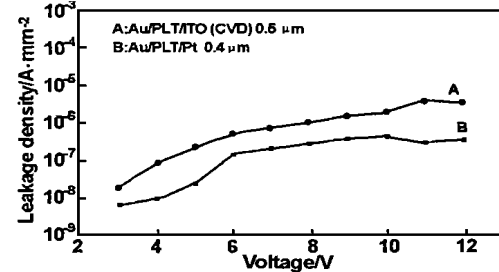


图 6 Au/PLT/ITO (CVD) 和 Au/PLT/Pt 电容的漏电密度
Fig 6 Leakage comparing of Au/PLT/ITO (CVD) and Au/PLT/Pt capacitors

4 讨论

ITO 的生长方法很多, 溅射、CVD、热喷等方法制备的 ITO 的多晶薄膜结晶取向也有所差别^[5]。从图 1 可见, sol-gel ITO 溶胶在 SiO₂/Si 衬底和光学玻璃衬底上的多晶膜结晶情况良好, 最强取向都为 <222> 向。与外购的玻璃衬底上的 CVD 薄膜的取向一致。由于目前用于铁电薄膜下电极的材料常为铂/钛结构, 制备工艺要求高且价格昂贵。作者的本意是希望用 sol-gel 法在 SiO₂/Si 衬底上制备结晶良好、导电率高的 ITO 薄膜,

并以它作下电极制备 PLT 或 PZT 铁电薄膜。但是,从图3和图4可以清楚地看到, sol-gel PLT 薄膜能在 CVD ITO 衬底上很好结晶,虽然 ITO 膜的厚度才 30nm,但 sol-gel PLT、PZT 薄膜却无法在 sol-gel 法生成的 ITO 薄膜上结晶。究其原因,还难得出明确的结论。但是,不同制备方法形成的 ITO 都为立方方铁锰矿多晶结构,工艺不同只会稍微影响其晶格常数^[5]。既然 sol-gel PLT 能在 CVD ITO 上很好结晶,在 sol-gel ITO 上不结晶的原因显然不能从晶体结构上去找。显微镜观察指出,玻璃上 30nm 的 CVD ITO 膜结构致密,在 400 倍显微镜下也看不出晶粒和晶粒间界。而 sol-gel ITO 薄膜的晶粒较大,有纵横交错的晶界。这种晶界随着 ITO 膜的加厚、结晶温度的提高而更加明显。所以一种可能的原因是,当铁电溶胶在 sol-gel ITO 薄膜上涂布时,溶胶会渗入晶界,晶界表面的随机性及晶界中的吸附电荷会阻扰 sol-gel 铁电薄膜结晶时成趋向排列,象在致密的 CVD ITO 薄膜上那样形成具有良好铁电性的高趋向多晶薄膜。进口的 PZT 溶胶,由于掺入了环氧树脂,其粘度比自制的 PLT 溶胶大得多,涂胶时的渗透情况比 PLT 要好,所以它的结晶情况似乎比 PLT 膜也要好一些(图3)。如果上述原因正确,则可以用 CVD 法或溅射法在 SiO₂/Si 衬底上生长 ITO 致密薄膜,这种导电膜可以代替铂,在铁电随机存储器中发挥作用。

用 sol-gel ITO 膜作 sol-gel PLT 薄膜的上电极,显示出很大的漏电。原因似乎可以这样解释,因为 sol-gel PLT 薄膜具有 sol-gel 膜的共性,即在溶胶中有机物热解时,膜的收缩使干膜结晶时的晶界增加,虽然 PLT 膜是多次涂布,但仍会有较多晶界可以弯弯曲曲地从表面贯通到下电极或接近下电极。所以当 ITO 溶胶作上电极涂布时,会沿这些微小的间界渗入,最后在经热处理后成漏电通道。据此,若用较致密的脉冲激光沉积(PLD)法生成的铁电膜或许可以用 sol-gel ITO 作上电极,或者可用 CVD 法、溅射法在 sol-gel 铁电薄膜上沉积 ITO 膜作上电极。因为,如果以上解释成立,虽然这些曲折的晶界仍然存在,但干法沉积只能使 ITO 膜沉积在铁电膜表面,而不会弯曲渗入,从而干法 ITO 薄膜仍然可以作铁电电容的上、下电极。

不同方法或相同方法、不同工艺制备的 ITO 薄膜的电阻率差别也很大^[5]。在我们的实验中(图2), sol-gel ITO 的电阻率随着退火温度的升高而先降低再升高, 600~650℃时电阻率最低,在温度高于 750℃时, SiO₂/Si 上的 ITO 膜会裂开。原因可能是热膨胀系数的差别,且 ITO 膜较厚(210nm)的缘故。实验指出,用氮气作退火气氛比在氧气或空气中退火能获得较低的电阻率。这与文献[6]中用金属络盐热分解制备 ITO 膜的结果一致。

用 CVD ITO 作下电极,生长的 sol-gel PLT 薄膜具有与 Pt 衬底上 PLT 膜类似的电学性能(详细将另文讨论)。图5所示的 Au/PLT/ITO 电容的电滞回线说明了这一点。图中的电滞回线具有陡直的前后沿,较高的剩余极化强度。膜的漏电比在 Pt 上的略大(图6),大约高不到 1 个数量级。不像在 RuO₂ 上直接生长的 PZT 铁电膜,其漏电比在 Pt 衬底上高几个数量级^[3]。选择 PLT 膜在 ITO/玻璃上生长是因为 sol-gel PLT 膜在 650℃附近就能很好结晶, CVD ITO 膜的衬底(光学玻璃)在此温度下能经受长时间烘烤而不变形。

5 结论

Sol-gel ITO 溶胶在玻璃和 SiO₂/Si 衬底上能正常结晶成以(222)为主要取向的 ITO 膜,它的最低电阻率约为 $1 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$,比 CVD 法在玻璃衬底上生成的 ITO 膜高 2 个数量级。可能是由于 sol-gel 膜晶界的缘故, sol-gel PLT、PZT 铁电膜无法在 sol-gel ITO 薄膜衬底上取向结晶,但可以在致密的 CVD ITO 衬底上结晶成性能良好的铁电膜。由于漏电太大,在 sol-gel 铁电膜上不能用 sol-gel ITO 作上电极。但 Au/PLT/ITO (CVD)电容却具有良好的电学性能。所以,致密的 ITO 理应可以替代 Pt 作铁电电容的上、下电极,进行 FERAM 的研制。

参考文献

- Guznan G, Barbois P, Perriere J. [J]. J Appl Phys, 1995, 77(2): 635~639
- 钟维烈. 铁电体物理学 [M]. 北京: 科学出版社, 1996, 310~314
- AL-Shareef H N, Bellur K R, Kingon A L, et al. [J]. Appl Phys Lett, 1995, 66(2): 239~241
- Lee J, Ramesh R, Keramidis V G, et al. [J]. Appl Phys Lett, 1995, 66(11): 1337~1339
- Hartnagel H L, Dauwar A L, Jain A K, et al. Semiconducting Transparent Thin Films Institute of Physics Publishing, London, 1995, 85~101
- Mauryama T, Kojima A. [J]. Japanese J Appl Phys, 1988, 27(10): 1829~1831
- 李金华, 李坤, 陈汉松, 等. Au/PLT/Pt 铁电薄膜电容的电学性能, 待发表



李金华 男,江苏武进人,1943 年生于上海。1965 年本科毕业,1981 年山东大学物理系研究生毕业,获理学硕士学位。现为江苏石油化工学院教授,学术带头人。从事物理教学和功能薄膜材料及器件研究。先后承担或主要参加了“七五”、“八五”多项科技攻关,获得了多项省、部级科技成果奖,在国内外杂志上发表了 80 多篇论文。在 SOI 薄膜技术和器件、离子束理论和技术、铁电、热释电薄膜材料和集成器件等方面作过较多研究。

A Study of Indium Doped Tin Oxide as Electrode of Ferroelectric Films

LI Jinhua¹, CHEN Hansong¹, LI Kun¹, K. Y. Tong², H. L. W. Chan³

(1. Functional Materials Lab., Jiangsu Institute of Petrochemical Technology, Changzhou, 213016, China;

2. Dept. of Electronic Engineering; 3. Dept. Applied Physics Hongkong Polytechnic University, Kowloon, Hongkong)

Abstract: The formation and crystallization of indium doped tin oxide film by sol-gel process on SiO₂/Si and borosilicate glass were investigated. It was compared with ITO formed by CVD method on borosilicate glass. The results show that sol-gel ITO films on SiO₂/Si and glass substrates have good crystallinity and conduction like ITO formed by CVD on borosilicate glass, but sol-gel PLT and PZT films can not form obvious texture on the sol-gel ITO film as bottom electrode. Because of large leakage sol-gel ITO film can not be used as top electrode for sol-gel PLT and PZT. The Au/PLT/ITO (CVD) ferroelectric capacitor with good electrical properties was obtained.

Key words: indium-tin oxide; electrode of ferroelectric capacitor; sol-gel method