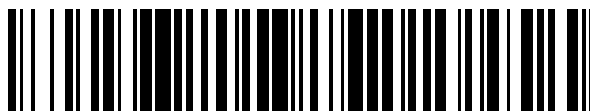


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 560 079**

51 Int. Cl.:

C01G 23/00 (2006.01)

C01G 21/00 (2006.01)

C01G 25/00 (2006.01)

C04B 35/491 (2006.01)

C04B 35/624 (2006.01)

C04B 35/622 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.09.2002 E 02798772 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.11.2015 EP 1427672**

54 Título: **Procedimiento de preparación de un sol estable de circonio-titanato de plomo y procedimiento de preparación de películas a partir de dicho sol**

30 Prioridad:

20.09.2001 FR 0112145

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

17.02.2016

73 Titular/es:

**COMMISSARIAT A L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET
AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES (100.0%)
BATIMENT "LE PONANT D" 25, RUE LEBLANC
75015 PARIS, FR**

72 Inventor/es:

**BELLEVILLE, PHILIPPE;
BOY, PHILIPPE y
MONTUILLON, YVES**

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 560 079 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de preparación de un sol estable de circonio-titanato de plomo y procedimiento de preparación de películas a partir de dicho sol

Campo técnico

La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de un sol de circonio-titanato de plomo (comúnmente indicado mediante la abreviatura PZT) de fórmula $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_3$ en la que $0,45 \leq x \leq 0,7$.

La invención se refiere igualmente a un procedimiento de preparación de películas de PZT a partir de dicho sol. Estas películas de PZT son conocidas, entre otras cosas, por sus propiedades dieléctricas, ferroeléctricas y piezoeléctricas y son aplicadas en el campo de la microelectrónica, en particular en el diseño de actuadores y detectores, dispositivos de memoria no volátiles y capacitores.

Estado de la técnica anterior

Existen en la bibliografía numerosas descripciones de procedimientos de preparación de soles de PZT así como de procedimientos de preparación de materiales basados en PZT, en forma de películas, a través de la vía sol-gel.

El documento [1]: Integrated Ferroelectrics, 26, 1999, pág. 225-241 propone la síntesis de un sol de PZT, que permite preparar acumulaciones multi-capas con un grosor que puede ser de hasta 5 micrómetros y con constantes dieléctricas comprendidas entre 1.100 y 1.300. No obstante, la preparación de dicho sol, a partir de propóxido de circonio o de titanio, va acompañada casi sistemáticamente, según las condiciones operatorias expuestas en este documento, de una formación de geles transitorios, lo que genera, después de un tratamiento térmico, películas con una mala calidad. Estas películas comprenden, particularmente, una fase cristalina intermedia de tipo pirocloro, que pueden contaminar la fase mayoritaria de perovskita. Para compensar la disminución del carácter dieléctrico debida particularmente a esta fase intermedia, los autores se ven obligados a realizar películas con un grosor superior a 2 micrómetros.

Este tipo de realización, como consecuencia, no puede ser aplicada en el campo de las memorias no volátiles, que necesitan grosores de películas, preferentemente, inferior a 0,2 micrómetros.

Las referencias [2]: Journal of sol-gel science and technology, 2, 1994, pág.605-609, [3]: J. Mater.Res.,1996,11, N° 10, pág. 2556-2564, [4]: J. Mater.Res., 1999, 14, N° 5, pág.1852-1859 describen la preparación de soles de PZT destinados a la fabricación de películas, efectuándose la preparación en dióles. No obstante, la preparación de estos soles, según las condiciones operatorias expuestas en estos documentos, no permite obtener a partir de las mismas películas finas cuyos rendimientos sean aceptables y reproducibles. Estos modos de preparación, por tanto, no pueden ser aplicados a la producción industrial de dispositivos electrónicos, que necesitan la utilización de materiales basados en PZT.

La referencia [5]: Journal of sol-gel science and technology, 2000, 19, pág.671-676 examina la estabilidad durante un período de un año de un sol de PZT, destinado a la preparación de películas delgadas que presentan propiedades eléctricas interesantes como constantes dieléctricas de aproximadamente 1.500. Los autores dan por supuesto la utilización de acetona disolvente responsable de una estabilidad a largo plazo del sol. No obstante, el estudio de seguimiento de la viscosidad pone de manifiesto una evolución tal que el grosor de las películas generadas en las mismas condiciones aumenta en casi un 14% en un intervalo de envejecimiento de aproximadamente un año para un sol dado. Esta variación del grosor es incompatible con el carácter reproducible necesario de un procedimiento de fabricación industrial.

La referencia [6]: Journal of Materials Science, 15-05-1995, vol. 30, n°. 10, pág. 2507-2516, describe un procedimiento de preparación de un sol de circonio-titanato de plomo que comprende sucesivamente las etapas siguientes:

a) se prepara un sol concentrado (1,1 a 1,6 M) deshidratado en 1,3 propanodiol, comprendiendo dicho sol acetato de plomo trihidratado, di-isopróxido-bisacetilacetato de titanio y n-propóxido de circonio,

b) el sol es estable durante al menos 3 meses,

c) las soluciones madres son diluidas con n-propanol para preparar soles de 0,4 M a 1 M,

d) el sol es depositado sobre un sustrato de silicio mediante revestimiento centrífugo para formar una capa,

e) la capa obtenida se seca, lo que tiene como efecto de forma natural una gelificación del sol,

f) la capa se calcina entre 300 °C y 450 °C durante 1 a 60 minutos, lo que es suficiente para eliminar los productos

orgánicos,

g) la capa se somete a recocido a 700 °C durante 5 a 60 minutos, lo que es suficiente para obtener la densificación del revestimiento.

La referencia [7]: WO 9013149 A1 (Univ. Kingston (CA)), 01-11-1990, describe un procedimiento de preparación de un sol de circonio-titanato de plomo, que comprende sucesivamente las etapas siguientes:

a) se prepara un sol concentrado en etilenglicol, comprendiendo dicho sol acetato de plomo trihidratado, isopróxido de titanio y n-propóxido de circonio,

b) el sol es una solución estable, porque el sol es indicado como una solución "stock",

c) esta solución madre es diluida con propanol,

d) el sol es depositado sobre un sustrato de silicio mediante revestimiento centrífugo o revestimiento por inmersión para formar una capa,

e) la capa obtenida se seca, lo que tiene como efecto de forma natural una gelificación del sol,

f) la capa es calcinada a 300-500 °C,

g) la capa es sometida a recocido a 600 °C durante 6 horas.

Existe por tanto una necesidad de un procedimiento de preparación de soles de PZT, que permita obtener soles que presenten una estabilidad a largo plazo, sin que tengan lugar variación de sus características físico-químicas (viscosidad, estado de condensación, etc.) a lo largo del tiempo.

Además, existe una necesidad de un procedimiento de preparación de películas basadas en PZT, a partir de soles de PZT, que permita obtener películas que presente rendimientos eléctricos aceptables y reproducibles.

Explicación de la invención

El objeto de la invención por tanto es proporcionar un procedimiento de preparación de soles de PZT que responde, entre otras cosas, a la necesidad mencionada con anterioridad, que no presente los inconvenientes, desventajas defectos y limitaciones de los procedimientos de preparación de la técnica anterior y que resuelva los problemas inherentes a los procedimientos de preparación de la técnica anterior.

El objeto de la invención es adicionalmente proporcionar un procedimiento de preparación de películas de PZT a partir de dicho sol que, entre otras cosas, sea aceptable y reproducible y de una duración reducida, con el fin de que pueda ser aplicable a una escala industrial.

Este procedimiento debe permitir particularmente la obtención de constantes dieléctricas elevadas de 800-900 para grosores muy bajos de las películas de 150 a 220 nm.

Mediante reproducible se entiende, según la invención, un procedimiento de realización de películas, cuyas propiedades eléctricas, entre otras cosas, no varíen cuando dichas películas son preparadas a partir de un mismo sol, en diferentes fases de envejecimiento de dicho sol.

Mediante reproducible se entiende, según la invención, un procedimiento de realización de películas cuyas propiedades eléctricas, entre otras cosas, no varíen cuando dichas películas son preparadas a partir de diferentes soles, realizados respetando las mismas condiciones operatorias.

Este objetivo y otros adicionales se consiguen, según la invención, mediante un procedimiento de preparación de un sol de circonio-titanato de plomo, denominado PZT, de fórmula $PbZr_xTi_{(1-x)}O_3$ en la que $0,45 \leq x \leq 0,7$ que comprende sucesivamente las etapas mencionadas en la reivindicación 1.

Dicho de otro modo, según el procedimiento de preparación de la invención, se prepara en primer lugar, un sol que presenta una primera concentración, mediante la mezcla de un diol de un precursor basado en plomo, un precursor basado en circonio y un precursor basado en titanio. Se aprecia que los precursores, antes de la mezcla en el diol, pueden ser de forma eventual previamente solubilizados en un disolvente igual o diferente a dicho diol, debiendo ser este disolvente miscible con dicho diol. En un segundo momento, el sol así obtenido se coloca a temperatura ambiente sin agitación y se mide la viscosidad de este sol en función del tiempo. Una vez que se comprueba que la viscosidad se estabiliza en un valor sensiblemente constante, se diluye finalmente el sol con un disolvente compatible con el diol utilizado en la primera etapa, resultando dicho sol de la dilución que presenta una segunda concentración inferior a la primera concentración citada con anterioridad.

Mediante disolvente compatible se entiende, según la invención, un disolvente igual al diol utilizado en la etapa a), debiendo ser miscible este disolvente con el diol utilizado en la etapa a) del procedimiento.

- 5 Mediante temperatura ambiente se entiende, según la invención, una temperatura correspondiente al medio del entorno, en el que se efectúa la preparación, correspondiendo esta temperatura en latitudes templadas a una temperatura media de 20 °C. Dicho de otro modo, esto significa que la etapa b) no necesita calentamiento externo.

- 10 Se debe precisar, según la invención, que las concentraciones se expresarán en equivalente en peso de PZT, es decir, en porcentaje en peso de producto de fórmula $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_3$ con respecto al peso total del sol.

Se debe precisar, según la invención, que entiende por valor constante un valor sensiblemente constante.

- 15 Este procedimiento presenta la ventaja de presentar una etapa de estabilización del sol de PZT (correspondiente a la etapa b)). Esta estabilización del sol es debida particularmente al hecho de colocar el sol preparado en la etapa a) a temperatura ambiente sin agitación durante un período adecuado de 1 a 5 semanas para obtener una estabilización de la viscosidad de dicho sol. Esta etapa corresponde a una maduración de dicho sol concentrado. Durante esta fase de maduración, los precursores metálicos solubilizados (es decir, los precursores basados en plomo, titanio y circonio) se condensan y se polimerizan hasta un estado de equilibrio. Esta polimerización se plasma en un aumento de la viscosidad del sol, hasta alcanzar un valor constante en función del tiempo, cuando alcanza el estado de equilibrio. Esta fase de maduración está seguida, según la invención, de una dilución, que tiene por efecto fijar definitivamente a un valor de viscosidad el sol resultante, asegurando así un carácter reproducible de los depósitos de capas, a partir de soles realizados en las mismas condiciones operatorias así como un carácter repetible de los depósitos de capas, gracias a la estabilidad del sol obtenido mediante el procedimiento. La falta de cumplimiento de esta fase de maduración se plasma, particularmente, en una viscosidad aparente del sol diluido de forma prematura, poco distinta a la de un sol diluido después del cumplimiento de esta fase. No obstante, durante el depósito de un sol poco madurado (es decir, un sol para el que la fase de maduración del procedimiento de la invención o etapa b no se ha cumplido) en forma de capas finas, se ha comprobado que los grosores generales son menores, con respecto a los obtenidos con un sol madurado según la invención, diluido de la misma forma. En efecto, el sol poco madurado presenta de manera inevitable especies con un grado más bajo de condensación/ramificación que el sol madurado.

- 35 La invención se refiere igualmente a un procedimiento de preparación de películas de circono-titanato de plomo (denominado PZT), de fórmula $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_3$ en la que $0,45 \leq x \leq 0,7$ que comprende, después de las etapas a), b) y c) mencionadas en la reivindicación 12, sucesivamente:

d) una etapa de depósito de al menos una capa de sol sobre un sustrato, siendo obtenido dicho sol al final de la etapa c);

- 40 e) una etapa de secado de la al menos una capa durante un período y a una temperatura eficaces para permitir una gelificación total del sol:

f) una etapa de calcinación de la al menos una capa, a una temperatura y durante período eficaces para eliminar los productos orgánicos procedentes de la preparación del sol;

- 45 g) una etapa de recocido a una temperatura y durante un período eficaces para conducir a una densificación de la al menos una capa.

- 50 Por productos orgánicos se entiende, según la invención, residuos de disolvente procedentes de la preparación del sol, así como las especies orgánicas procedentes de la reacción de los precursores metálicos entre ellos.

- 55 Este procedimiento de fabricación de películas PZT presenta la ventaja de ser un procedimiento reproducible, es decir, que proporciona siempre los mismos rendimientos dieléctricos de películas para las mismas condiciones de fabricación del sol, y ser un procedimiento repetible, es decir, reproducible en el tiempo gracias a la utilización de un sol mixto estabilizado. El sol mixto procedente del procedimiento descrito con anterioridad, cuyas características físico-químicas (viscosidad, estado de condensación de las especies moleculares en solución, etc.) permanecen uniformes en función del tiempo, asegurando una capacidad reproducible y una capacidad repetible de los grosores depositados sobre el sustrato. Como consecuencia, este procedimiento, que no necesita un reajuste de los parámetros de fabricación para asegurar un resultado reproducible o repetible, puede ser previsto en cualquier caso a nivel industrial.

- 60 Otras características y ventajas de la invención se apreciarán mejor mediante la lectura de la exposición detallada y la lectura de los ejemplos de realización de la invención proporcionados, que debe entenderse que tienen un carácter ilustrativo y no limitativo, en referencia a los dibujos anejos.

65

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es un gráfico que ilustra las variaciones de la viscosidad η (en centipoises cp) de un sol de PZT ($\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$), concentrado a 26% en un equivalente en peso de PZT (resultando dicho sol de la etapa a) del procedimiento) en función del tiempo t (en semanas), siendo tomada la medición de la viscosidad a temperatura ambiente.

Explicación detallada de la invención

Según la invención, el procedimiento de realización de un sol de PZT comprende una sucesión de etapas tales que permite obtener, a su finalización, un sol estable, cuyas características no se alteran en el transcurso del tiempo.

Para conseguir esto, el procedimiento necesita una primera etapa (etapa a) de preparación de un sol concentrado en un diol, mediante la mezcla en este diol de un precursor basado en titanio, un precursor basado en circonio y un precursor basado en plomo. La preparación de este sol concentrado se puede efectuar mediante cualquier procedimiento conocido. Por ejemplo, un modo particular de realización consiste en preparar un sol basado en plomo en un diol, mediante la disolución de un precursor basado en plomo en este diol, al que se añade un sol mixto basado en titanio y circonio, pudiendo ser preparado dicho sol mixto mediante disolución de un precursor basado en circonio y un precursor basado en titanio en el mismo diol o en un disolvente compatible con este diol, a saber, un disolvente miscible con dicho diol, como es el caso de alcoholes, en particular propanol. Se precisa que el sol basado en plomo, inicialmente, está en un exceso de 10% con respecto al estequiométrico, en la medida en que se comprueba una pérdida de óxido de plomo del mismo orden de magnitud durante el tratamiento térmico del sol de PZT depositado en forma de capas. La mezcla de dichos soles puede ser seguidamente a reflujo, bajo agitación, a una temperatura próxima a la temperatura de ebullición de la mezcla de reacción. El reflujo permite asegurar, ventajosamente, una homogeneización de los soles mezclados entre ellos. Preferentemente, el diol utilizado para la preparación del sol mixto basado en precursores metálicos es un alquilenglicol, que tiene un número de átomos de carbono de 2 a 5. Este tipo de disolvente contribuye a facilitar la solubilización de los precursores metálicos, particularmente desempeñando una función quelante al completar el número de coordinación del plomo, del titanio y el circonio.

Según un modo particular de realización de la invención, el diol utilizado es etilenglicol.

Según la invención, los precursores basados en plomo, titanio y circonio pueden ser de diversos tipos, pero se prefieren precursores que estén disponibles en el comercio y que sean poco costosos.

Como ejemplo, se puede utilizar como precursor de plomo sales orgánicas de plomo como acetatos, sales minerales de plomo como cloruros o incluso compuestos organometálicos de plomo como alcoholatos que comprenden un número de átomos de carbono de 1 a 4. Preferentemente, el precursor de plomo utilizado según la invención, es una sal orgánica hidratada como acetato de plomo trihidratado. Este precursor presenta la ventaja de ser estable, muy abundante y barato. No obstante, durante la utilización de este precursor hidratado, es preferible proceder a una deshidratación de este último. En efecto, la presencia de agua durante la mezcla de soles entre ellos conduce a una hidrólisis prematura de los precursores metálicos seguida de una polimerización. De esta etapa resultaría una mezcla que ya no es un sol mixto basado en plomo, titanio y circonio sino un producto de mezcla resultante en forma de gel y, consecuentemente, una dificultad para depositar el gel así producido en forma de películas.

Por ejemplo, la deshidratación del acetato de plomo trihidratado se efectúa mediante destilación de este último en el diol utilizado para efectuar la mezcla de los soles.

Preferentemente, los precursores de titanio son alcóxidos, como isopropóxido de titanio. Igualmente, los precursores de circonio son preferentemente alcóxidos, como n-propóxido de circonio.

Se apreciará que al final de esta etapa de preparación del sol de PZT concentrado (etapa a) se puede obtener, ventajosamente, un sol cuya concentración es superior a 20% en equivalente en peso del PZT, preferentemente es de 20 a aproximadamente 40% de equivalente en peso de PZT, por ejemplo, 26%.

Una vez que se efectúa la mezcla de precursores metálicos, el sol obtenido al final de la primera etapa de la invención se somete a un período denominado de maduración. Este período consiste en colocar el sol, como se ha explicado anteriormente, a temperatura ambiente, bajo agitación, hasta la obtención de un sol que presenta una viscosidad constante en función del tiempo.

El sol obtenido en el transcurso de la primera etapa (etapa a) se lleva a temperatura ambiente, bajo agitación, durante un período de 1 a 5 semanas.

Una vez que se observa la estabilización de la viscosidad del sol, dicho sol es sometido a una dilución que permite acceder a concentraciones inferiores a la del sol concentrado, lo que facilita particularmente la utilización posterior de este sol. Por tanto, partiendo de un sol que tiene una concentración superior a 20% en equivalente en peso de PZT, se puede diluir así dicho sol para obtener, por ejemplo, un sol que tiene una concentración de 1 a 20% en

equivalente en peso de PZT. Por ejemplo, partiendo de un sol concentrado a 26% dicho sol resultante de la segunda etapa del procedimiento, se puede diluir el sol de forma que se obtenga un sol de 20% en equivalente en peso de PZT. Esta dilución, a una proporción determinada, permite por una parte fijar la viscosidad a un valor dado y, por otra parte, utilizar este sol para efectuar particularmente depósitos de dicho sol en forma de capas.

5 Según la invención, el disolvente de dilución debe ser compatible con el disolvente de preparación del sol concentrado. Es igual al disolvente de preparación de dicho sol.

10 Según la invención, este sol estable, preparado según el procedimiento anteriormente expuesto, está destinado a ser depositado en forma de capas, para constituir tras un tratamiento adecuado una película de PZT que presenta particularmente propiedades dieléctricas interesantes.

La primera etapa consiste en depositar sobre un sustrato el sol estabilizado, preparado según el procedimiento anteriormente descrito, en forma de al menos una capa.

15 Este depósito se puede efectuar mediante cualquier técnica que permita obtener un depósito en forma de capas finas. Los grosores de las capas finas depositadas, según la invención, pueden ser de 10 a 100 nm.

20 De forma ventajosa, el depósito se realiza mediante la técnica de revestimiento por inmersión (denominada comúnmente "dip-coating" en inglés) o incluso mediante la técnica de revestimiento centrífugo (denominada comúnmente "spin-coating" en inglés). Estas técnicas facilitan, particularmente, un control de los grosores depositados e igualmente el ajuste de la microestructura (porosidad, cristalinidad, etc.) de los depósitos. En lo que se refiere a la técnica de revestimiento centrífugo, el sustrato destinado al depósito es colocado sobre un soporte rotatorio. Seguidamente, se deposita un volumen de sol que permita revestir dicho sustrato. La fuerza centrífuga
25 extiende el sol en forma de una capa fina. El grosor de la capa es función particularmente de la velocidad de centrifugación y de la concentración del sol. Siendo fijado el parámetro de la concentración del sol en equivalente en peso de PZT, el experto en la técnica puede escoger fácilmente una velocidad de centrifugación deseada para un grosor de la capa deseado.

30 Según la invención, el sustrato destinado al depósito puede ser de diversos tipos, pero preferentemente no debe contaminar la capa depositada mediante desplazamientos de iones, por ejemplo, durante el tratamiento térmico y debe permitir preferentemente una buena adherencia de la capa. Su temperatura de ablandamiento debe ser superior a la temperatura de los tratamientos térmicos de las capas depositadas y su coeficiente de dilatación térmica debe ser compatible con el de dichas capas para limitar los efectos de contracción durante el recocido.

35 Según la invención, el sustrato es preferentemente una laminilla de silicio. Este tipo de sustrato presenta ventajosamente una buena lisura y un excelente estado de la superficie que permite, particularmente, cocciones a temperaturas elevadas sin sufrir alteraciones.

40 Entre otras cosas, se puede presentar una capa de metalización cuando está destinada, particularmente, a formar parte de la constitución de semiconductores. Puede estar igualmente orientada tal como una orientación [111] por ejemplo. Esto favorece particularmente una orientación preferente de capas depositadas.

45 Una vez que el depósito de sol se efectúa en forma de una capa fina, esta última se somete, según la invención, a una etapa que consiste en una etapa de secado de la capa depositada a una temperatura y durante un período de tiempo eficaces para asegurar gelificación de la capa. Esta etapa está destinada a asegurar la evaporación de una parte del disolvente de tipo diol y de una parte del disolvente de dilución y eventualmente de los productos secundarios, como ésteres, procedentes de las reacciones entre los precursores metálicos. Al final de esta etapa, el sol depositado es transformado totalmente en una capa de gel con un grosor constante adherida a la superficie del sustrato. La temperatura y el período de tiempo eficaces para asegurar la gelificación pueden ser fácilmente
50 determinados por un experto en la técnica recurriendo, por ejemplo, a técnicas de espectrofotometría UV-visible. Por ejemplo, la etapa de secado, según la invención, se puede efectuar a temperatura ambiente durante un período de 1 a 10 minutos.

55 Según la invención, el procedimiento de realización de películas PZT comprende, al final de la etapa de transformación en gel del sol depositado, un tratamiento térmico de dicho gel.

60 Este tratamiento térmico, según la invención, presenta, en primer lugar, una etapa de calcinación efectuada a una temperatura y durante un período de tiempo apropiados para eliminar los productos orgánicos procedentes de la preparación del gel. La temperatura de calcinación se escoge de forma que permita la eliminación total de los compuestos orgánicos de la capa depositada y, en particular, los disolventes de preparación y de dilución del sol y los compuestos generados mediante la reacción de los precursores metálicos entre ellos. La temperatura y el período de tiempo eficaces pueden ser determinados fácilmente por un experto en la técnica gracias a técnicas como la espectroscopía IR (infrarrojos). La temperatura mínima de calcinación corresponde a una temperatura que
65 permita obtener una capa exenta, en particular, de grupos hidroxilos. La desaparición de estos grupos puede ser comprobada mediante espectroscopía infrarrojos, particularmente mediante la desaparición de la banda ancha a

aproximadamente 3.500 cm^{-1} . La temperatura máxima de calcinación corresponde a una temperatura que permita obtener una capa que ya no contenga compuestos inorgánicos, es decir, una capa cuyo espectro infrarrojos no presente ya bandas de especies carbonadas.

5 La duración de la calcinación para una temperatura dada corresponde a un período de tiempo que permita la obtención de un grosor de capa constante. El grosor de la capa es controlado, por ejemplo, mediante técnicas de espectrometría UV. La etapa de calcinación es detenida con la obtención de una capa de grosor homogéneo y exenta de compuestos orgánicos.

10 Preferentemente, la etapa de calcinación se efectúa a una temperatura de 300 a 500 °C y durante un período de tiempo de 2 a 15 minutos.

El tratamiento térmico comprende, en segundo lugar, una etapa de recocido durante un período de tiempo y a una temperatura eficaces para permitir la densificación de la capa depositada. La densificación de la capa corresponde a la obtención de una capa de grosor estabilizado y de estructura cristalizada, de tipo perovskita. La temperatura y la duración de recocido se escogen de forma que se obtenga esta cristalización, verificable fácilmente mediante análisis estructural, como análisis por difracción de rayos X. Preferentemente, el recocido se efectúa a una temperatura de 600 a 800 °C durante un período comprendido entre 1 y 5 minutos.

20 El recocido se puede efectuar mediante diferentes técnicas. Preferentemente, el recocido se realiza mediante un modo de calentamiento rápido obtenido, por ejemplo, con la técnica denominada "recocido térmico rápido" (comúnmente designada mediante la abreviatura RTA para "Rapid Thermal Annealing").

Según la invención, la película constituida por el depósito de al menos una capa permite, al final del tratamiento térmico del procedimiento obtener una película de PZT cristalizada en un sistema única correspondiente al sistema de perovskita.

La invención se describe seguidamente en referencia a los ejemplos siguientes proporcionados con carácter ilustrativo y no limitativo.

30

Ejemplo 1

El ejemplo que sigue ilustra, en un primer momento, la preparación de un sol de PZT de fórmula $(\text{PbZr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3)$ a partir de un precursor basado en plomo, acetato de plomo, y a partir de un precursor de titanio y zirconio, en la forma de alcóxidos.

35

Los alcóxidos de circonio y titanio utilizados son n-propóxido de circonio comercial con una concentración de 70% en peso en propanol e isopropóxido de titanio. El acetato de plomo está en forma de trihidratado.

40 La viscosidad es controlada por medio de un viscosímetro de tubo capilar o de cilindro giratorio para una temperatura de 20 °C.

Se un modo particular de realización, la preparación de dicho sol comprende una fase preliminar de preparación de un sol deshidratado basado en plomo.

45

a) Preparación del sol deshidratado basado en plomo

En un matraz de fondo redondo equipado en la parte superior con un dispositivo de destilación se pesan 751,07 g (1,98 moles) de acetato de plomo trihidratado y 330 g (5,32 moles) de etilenglicol. Se homogeneiza la mezcla a 70 °C de forma que se permita la disolución del acetato de plomo. La temperatura de la solución homogénea obtenida se aumenta seguidamente para deshidratar el precursor basado en plomo por destilación. Se recogen 120 g de destilado y la concentración de plomo del gel es de 2,06 mol/kg.

50

b) Preparación del estabilizado de fórmula $\text{PbZr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$

55

Bajo una corriente de argón, en 264 g (330 ml) de n-propanol se añaden, bajo agitación, 225,13 g (0,792 moles) de isopropóxido de titanio y se añaden 401,52 g (0,858 moles) de n-propóxido de circonio al 70 % en n-propanol seguidos 458,7 g (412,5 ml) de etilenglicol. Se deja bajo agitación 20 minutos a temperatura ambiente.

En un matraz de tres bocas se pesan 1,815 moles de sol precursor de plomo previamente preparado a un exceso de 10% para compensar la pérdida de óxido de plomo (PbO) durante el tratamiento térmico de las películas. Bajo una corriente de argón, se añade rápidamente el sol basado en Ti/Zr bajo fuerte agitación (600 rev/min). Al final de la adición, se coloca un refrigerante con un desecante protector por encima y se detiene la corriente de argón. Se calienta a reflujo durante 2 horas (101 °C). En el transcurso de la subida de temperatura, se disminuye la agitación a 250 rev/min. Se obtiene después del reflujo un sol mixto concentrado que tiene una concentración de 26% en equivalente en peso de PZT. El sol mixto se conserva a temperatura ambiente sin agitación hasta la obtención de

65

una viscosidad constante en función del tiempo. En este ejemplo de realización, el sol mixto es mantenido 1 semana a temperatura ambiente bajo agitación. Seguidamente el sol mixto concentrado se diluye al 20% en un equivalente en peso de PZT, es decir, a una concentración de 0,75 M mediante la adición de etilenglicol.

5 La Figura 1 muestra la evolución en función del tiempo de la medición termostatada (a 20 °C) de la viscosidad de la solución de PZT al 26% en peso (obtenida después de la primera etapa del procedimiento). Así, se observa en la Figura 1 una evolución neta de la viscosidad del sol de PZT en función del tiempo. Esta evolución se plasma particularmente en el aumento del grado de polimerización de las especies en solución con el tiempo de maduración. Al cabo de una semana de maduración, la viscosidad del sol mixto tiende a estabilizarse para alcanzar finalmente una asíntota horizontal, correspondiente a una viscosidad constante de 74 centipoises. La solución puede ser seguidamente diluida (durante la última etapa del procedimiento), lo que tiene como efecto fijar definitivamente un valor de la viscosidad, dada la solución resultante.

15 El procedimiento de preparación del sol según la presente invención permite la preparación de un sol muy estable durante períodos muy prolongados.

Con el fin de poner de manifiesto la estabilidad de los soles preparados según la presente invención, se efectuaron mediciones de la viscosidad en función sobre el sol preparado según el ejemplo 1.

20 El sol obtenido después de la dilución según el ejemplo 1 presenta una viscosidad inicial de 33,5 centipoises (medida a 20 °C). Una nueva medición de la viscosidad de este mismo sol se efectuó después de 12 meses de envejecimiento. Se midió una viscosidad de 33,25 centipoises (medición efectuada en las mismas condiciones que inicialmente), es decir, una evolución totalmente despreciable y no significativa. Por consecuencia, se puede concluir en la ausencia de modificaciones químicas de la solución durante este período de tiempo y, por tanto, una perfecta estabilidad con el tiempo de los soles preparados según el procedimiento de la invención. El carácter reproducible de este resultado se comprobó con dos preparaciones diferentes, realizadas las dos según el modo operatorio descrito con anterioridad.

Ejemplo 2

30 Este ejemplo ilustra la preparación de una película de PZT mediante depósito sobre un sustrato de tres capas del sol previamente preparado. El sustrato escogido es una laminilla de silicio orientada [111] con un diámetro de 12,5 a 15 cm, siendo metalizada dicha laminilla mediante pulverización con una capa de platino con un grosor de 100 nm a 200 nm que sirve de electrodo inferior. La técnica de depósito utilizada en este ejemplo es el revestimiento centrífugo que permite ajustar, para un sol de concentración dada, el grosor depositado escogiendo la velocidad de rotación adecuada del dispositivo. Los depósitos se realizan en una zona con regulación de la formación de polvos con el fin de limitar la presencia de inclusiones de partículas en las películas y en un entorno climatizado (temperatura e higrometría controladas) con el fin de asegurar el carácter reproducible de las condiciones de evaporación.

40 El sol diluido al 20% en peso de PZT se filtra en un filtro de 0,2 µm con anterioridad al depósito sobre la laminilla. La velocidad de rotación, para efectuar el depósito, se ajusta a 4.000 rev/min con el fin de obtener un grosor final por capa unitaria depositada de 60 a 70 nm.

45 La capa depositada es seguidamente gelificada mediante 8 minutos de secado a temperatura ambiente. Después del secado y el calentamiento del depósito, la capa es sometida a una calcinación a una temperatura de 300 °C durante 15 minutos.

50 Después de la calcinación, la capa depositada es sometida a un tratamiento de densificación mediante recocido bajo atmósfera de aire, a una temperatura de 800 °C durante 5 minutos.

En este ejemplo, la operación de depósito de la capa seguida del tratamiento anteriormente expuesto se reitera tres veces, con el fin de obtener una película con un grosor de aproximadamente 195 nm.

55 La película así realizada es un material cerámico que presenta un grosor de 195 nm y una constante dieléctrica de 820.

60 El análisis estructural por rayos X de la película preparada pone de manifiesto la obtención de una fase cristalina única de perovskita con una orientación preferente correspondiente a la dirección [111] del sustrato. No se detectó nunca ninguna fase parásita de tipo pirocloro con este procedimiento de preparación.

Ejemplo 3

65 En este ejemplo se estudia el carácter reproducible del procedimiento de realización de películas basadas en PZT.

Con el fin de poner de manifiesto el carácter reproducible de los rendimientos dieléctricos sobre las películas

obtenidas a partir de soles mixtos, según el ejemplo anterior, se efectuaron 4 ensayos a partir de 4 soles preparados según el procedimiento descrito, en las mismas condiciones operatorias según los Ejemplos 1 y 2. Las películas obtenidas resultan de una acumulación de tres capas depositadas sobre una placa de silicio.

5 Los resultados se indican en la tabla siguiente.

Número de ensayo	Grosor de la película (en nm)	Capacidad (nF/mm ²) a 0V/1kHz	Constante dieléctrica a 0V/1kHz
1	195	37,2	816
2	195	38,4	846
3	190	36,9	813
4	195	37,3	821

10 Se comprueba, observando estos resultados, que los grosores de las películas obtenidas en las mismas condiciones de depósito de soles preparados de la misma forma son similares para estos 4 ensayos y que los rendimientos dieléctricos son muy comparables. Debido a esto este procedimiento, teniendo en cuenta su carácter reproducible, es totalmente compatible con un procedimiento industrial de fabricación de componentes electrónicos, por ejemplo.

Referencias citadas

- 15 [1]: Integrated Ferroelectrics, 26, 1999, pag. 225-241.
- [2]: Journal of sol-gel science and technology, 2, 1994, pag. 605-609.
- 20 [3]: J.Mater.Res., 1996, 11, N°10, pag. 2556-2564.
- [4]: J.Mater.Res., 1999, 14, N°5, pag. 1852-1859.
- [5]: Journal of sol-gel science and technology, 2000, 19, pag. 671-676.
- 25 [6]: J. Mater. Sci., 1995, 30, pag. 2507-2516.
- [7]: WO 9013149 A1 (Univ. Kingston (CA)), 1990

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de un sol de circonio-titanato de plomo, denominado PZT, de fórmula $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_3$ en la que $0,45 \leq x \leq 0,7$, que comprende sucesivamente las etapas siguientes:
 - a) preparar un sol concentrado en un diol, comprendiendo dicho sol un precursor basado en titanio, un precursor basado en circonio y un precursor basado en plomo;
 - b) colocar dicho sol concentrado a temperatura ambiente sin agitación durante un período de 1 a 5 semanas para obtener una estabilización de la viscosidad de dicho sol, es decir, hasta la obtención de un sol que presenta una viscosidad constante en función del tiempo;
 - c) una vez que se observa la estabilización de la viscosidad del sol, diluir el sol obtenido en el apartado b) con un disolvente compatible con el diol utilizado en la etapa a), en que el disolvente compatible es igual al diol utilizado en la etapa a).
2. Procedimiento de preparación según la reivindicación 1, caracterizado porque el sol concentrado de la etapa a) tiene una concentración de 20 a 40% en equivalente en peso de PZT.
3. Procedimiento de preparación según la reivindicación 2, caracterizado porque el sol concentrado de la etapa a) tiene una concentración de 26% en equivalente en peso de PZT.
4. Procedimiento de preparación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el diol es un alquilenglicol con un número de átomos de carbono de 2 a 5.
5. Procedimiento de preparación según la reivindicación 4, caracterizado porque el diol es etilenglicol.
6. Procedimiento de preparación según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el precursor basado en plomo es escoge entre sales orgánicas de plomo como acetatos, sales minerales de plomo como cloruros, compuestos organometálicos de plomo como alcoholatos que comprenden un número de átomos de carbono de 1 a 4.
7. Procedimiento de preparación según la reivindicación 6, caracterizado porque el precursor basado en plomo es acetato de plomo trihidratado.
8. Procedimiento de preparación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el precursor basado en titanio es un alcóxido de titanio.
9. Procedimiento de preparación según la reivindicación 8, caracterizado porque el precursor basado en titanio es isopropóxido de titanio.
10. Procedimiento de preparación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque el precursor basado en circonio es un alcóxido de circonio.
11. Procedimiento de preparación según la reivindicación 10, caracterizado porque el precursor basado en circonio es n-propóxido de circonio.
12. Procedimiento de preparación de una película de circonio-titanato de plomo (denominado PZT), de fórmula $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_3$ en la que $0,45 \leq x \leq 0,7$, comprendiendo dicho procedimiento sucesivamente las etapas siguientes:
 - a) preparar un sol concentrado en un diol, comprendiendo dicho sol un precursor basado en titanio, un precursor basado en circonio y un precursor basado en plomo;
 - b) colocar dicho sol concentrado a temperatura ambiente sin agitación durante un período de 1 a 5 semanas para obtener una estabilización de la viscosidad de dicho sol, es decir, hasta la obtención de un sol que presenta una viscosidad constante en función del tiempo;
 - c) una vez que se observa la estabilización de la viscosidad del sol, diluir el sol obtenido en el apartado b) con un disolvente compatible con el diol utilizado en la etapa a), en que el disolvente compatible es igual al diol utilizado en la etapa a);
 - d) una etapa de depósito de al menos una capa sobre un sustrato del sol obtenido al final de la etapa c);
 - e) una etapa de secado de la al menos una capa durante un período y a una temperatura eficaces para permitir una gelificación del sol;

f) una etapa de calcinación de la al menos una capa a una temperatura y un período eficaces para eliminar los productos orgánicos procedentes de la preparación del sol;

5 g) una etapa de recocido a una temperatura y con una duración eficaces para conducir a una densificación de la al menos una capa.

13. Procedimiento de preparación según la reivindicación 12, caracterizado porque el depósito se efectúa mediante revestimiento por inmersión.

10 14. Procedimiento de preparación según la reivindicación 12, caracterizado porque el depósito se efectúa mediante revestimiento centrífugo.

15 15. Procedimiento de preparación según una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, caracterizado porque el sustrato es una laminilla de silicio.

16. Procedimiento de preparación según una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 15, caracterizado porque la etapa de calcinación se efectúa a una temperatura de 300 a 500 °C durante un período de 2 a 15 minutos.

20 17. Procedimiento de preparación según una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 16, caracterizado porque la etapa de recocido se efectúa a una temperatura de 600 a 800 °C durante un período de 1 a 5 minutos.

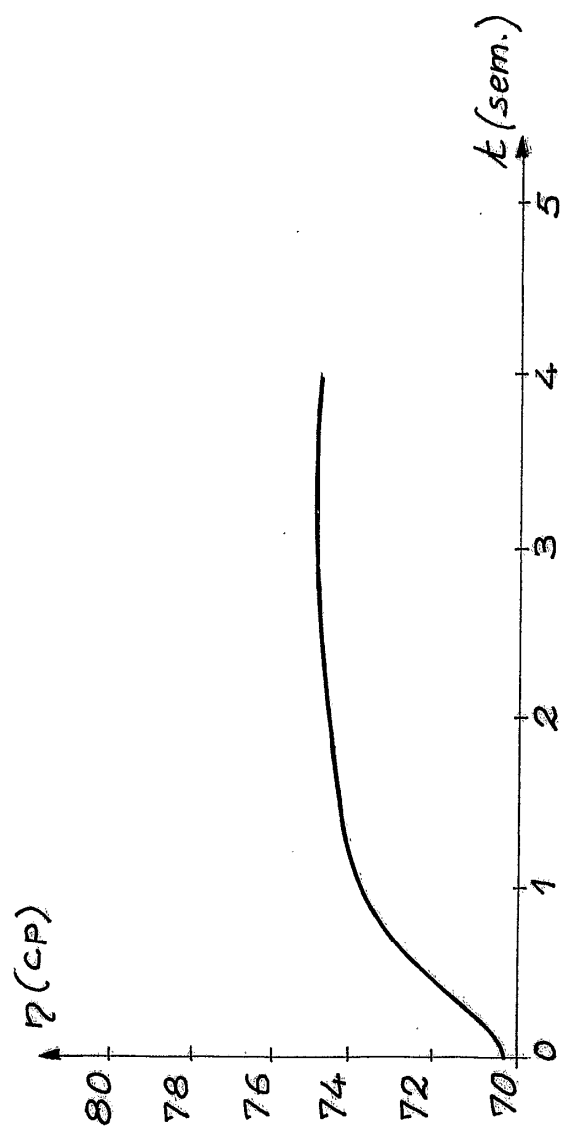


FIG. 1