

## 第一章 緒論

### 1.1 前言

隨著科技的進步，產品不斷往輕薄短小發展，促使製造技術朝向精密化、細微化及高密度化演進，因而衍生出符合現代產業需求之「微機電系統 (micro-electro-mechanical system, MEMS)」技術。此技術可整合光、機、電、控制、化學等多重科技，將微感測器( $\mu$ -sensor)、微致動器( $\mu$ -actuator)、微處理器( $\mu$ -processor)等元件模組化於單一晶片(chip)上，提高微機電系統的應用性與附加價值。輕如毫髮的微型機電系統雖然體積小小，卻大大好用，未來在光電影像、生化醫療、資訊儲存與精密機械等應用領域將扮演重要角色。因此微機電系統技術已被科技界公認為二十一世紀高科技產業的重要技術指標。

微機電領域的製造技術包括整合蝕刻技術及薄膜技術的矽基微細加工 (silicon based micromachining)、非矽基微細加工 (non-silicon based micromachining)等兩大類技術，如表 1-1 所示【1】。矽基微細加工的對象以矽質材料為主，其製程整合薄膜、微影、蝕刻等半導體製程技術。目前微機電領域中的微感測器，大多是由半導體微電子/積體電路製程技術所衍生的矽基微細加工技術製造而成。在矽基板上形成微感測器、致動器或其他系統元件時，可以積體化(integration)的方式將電路作在同一晶片上，以減少訊號干擾達到最佳的相容性。高智慧型 (high intelligent materials) 壓電材料本身具有焦電 (pyroelectricity)、鐵電 (ferroelectricity)【2】及壓電 (piezoelectricity) 之特殊性，如同人類傳感、觸覺神經，透由光、熱及應力等作用，可靈敏感測出電壓與形變之訊息，此特殊性可應用於機械、汽車工業、軍事與醫療用途，如機械手臂錯誤動作防制監測預知保養、安全氣囊、可適性懸吊系統、紅外感測模組【3】、人工肌肉關節等。此外，壓電材料在振動量測方面亦有優異的表現，適用於機械與航空結構振動監測【4】等領域。傳統壓電塊材，配合電路製作或減少熱傳損失仍有許多限制，因此壓電材料整合微機電系統技術可將感測器與致動器

微小化，提高附加價值、節省能源與成本等，更可搭配積體化電路製程技術，使之具智慧(intelligent)與多功能(multi-function)性。目前微型化壓電產品如壓電式噴墨頭、超音波壓電馬達、加速度計【5】、紅外線感測器【6-8】、高頻共振器、水聲診測器【9-12】等。

Table 1-1. Microfabrication technologies in MEMS field. 【1】

矽基 微細 加工	體型微加工 技術	蝕刻技術 ● 等向性蝕刻 ● 非等向性蝕刻 ● 蝕刻終止技術	化學蝕刻 技術	濕式	浸漬式 漬著式	
	面型微加工 技術	薄膜技術		乾式	電漿蝕刻 反應性離子蝕刻 濺散蝕刻 離子束蝕刻	
			光蝕刻技術			
			積體電路技術 接合技術 高深寬比製程 犧牲層結構釋放技術			
非矽基 微細 加工	LIGA 技術	X-ray 深光刻術	微成形技術 ● 塑膠微結構成形 熱壓成形 射出成形 輪壓成形 紫外線硬化法 ● 陶瓷微結構成形 粉末射出成形 帶板鑄造			
	LIGA-like 技術	紫外光厚膜光阻微影 準分子雷射微加工 感應耦合電漿離子蝕刻 電子束光刻術				精密電鑄技術 • 純金屬電鑄 • 合金電鑄
	微機械加工	切削加工	微切削加工 微鑽孔加工 微銑削加工 微輪磨加工	微放電加工 雷射、離子束及電子束微加工 超音波微加工 原子力顯微加工術		
			非切削加工			
		特殊加工	微放電加工 雷射、離子束及電子束微加工 超音波微加工 原子力顯微加工術	微雷射光合高分子成形(Microstereolithography, $\mu$ -SL) 軟式微影技術(Soft Lithography) 微接觸印刷術(Microcontact Printing, $\mu$ -CP) Micromolding in Capillaries (MIMIC) Microtransfer Molding ( $\mu$ -TM) Replica Molding (REM)		
	高分子微加工技術	微雷射光合高分子成形(Microstereolithography, $\mu$ -SL) 軟式微影技術(Soft Lithography) 微接觸印刷術(Microcontact Printing, $\mu$ -CP) Micromolding in Capillaries (MIMIC) Microtransfer Molding ( $\mu$ -TM) Replica Molding (REM)	聚對二甲苯(Parylene) 明膠(Gelatin)蛋白質 鐵氟龍(Teflon) 矽膠(Silicone)			
其他低溫製程技術 與材料	聚對二甲苯(Parylene) 明膠(Gelatin)蛋白質 鐵氟龍(Teflon) 矽膠(Silicone)					

※ 感應耦合電漿離子蝕刻加工技術：一般應用於矽基體型微加工製程之非等向性、高深寬比蝕刻加工。

## 1.2 壓電材料分類

一般壓電材料可分為無機、有機及複合材料三種。無機材料包括單晶(single crystal)與陶瓷(ceramic)類兩種；有機材料為高分子聚合物類(polymer)；複合材料(compound)則為不同類壓電材料組合之應用，分類如表 1-2 所示。

第一類是無機壓電材料，分為壓電晶體和壓電陶瓷，壓電晶體一般是指壓電單晶體；壓電陶瓷則泛指壓電多晶體。壓電陶瓷是指將必要的成份原料進行混合、成型、高溫燒結，由粉粒之間的固相反應和燒結過程，而獲得的微細晶粒無規則集合而成的多晶體。具有壓電性的陶瓷稱壓電陶瓷，實際上也是鐵電陶瓷。在這種陶瓷的晶粒之中存在鐵電礦，由於在人工極化(施加強直流電場)條件下，自發極化依外電場方向充分排列，並在撤消外加電場後保持殘留極化強度，因此具有強大的壓電性，如鈦酸鋇( $\text{BaTiO}_3$ )、鋇鈦酸鉛(PZT)【13】、鈮酸鋰(lithium niobate,  $\text{LiNbO}_3$ )等。這類材料的研製成功，促進了聲換能器、壓電傳感器的各種壓電器件性能的改善和提高。

壓電晶體一般指壓電單晶體，是指按晶體空間規則生長而成的晶體。這種晶體結構無對稱中心(center of nonsymmetry)，因此具有壓電性，如石英(quartz)、鈮酸鋰、鉭酸鋰(lithium tantalite,  $\text{LiTaO}_3$ )等。比較而言，壓電陶瓷壓電性強、介電常數高、可以加工成任意形狀，但機械品質因數(mechanical quality factor,  $Q_m$ )較低、電損耗較大、穩定性差，因而適合於大功率換能器和寬帶(bandwidth)濾波器等應用，但對高頻、高穩定應用不理想。石英等壓電單晶體電性弱、介電常數很低，受切型而限制尺寸的局限，但穩定性很高，機械品質因數高，多用來作標準頻率控制的振子、高選擇性的濾波器以及高頻、高溫超聲換能器等。

第二類是有機壓電材料，又稱壓電聚合物(polymer)，如聚偏二氟乙烯(polyvinylidene fluoride, PVDF)。這類材料材質柔韌撓度佳、低密度、低阻抗和

高壓電電壓常數(piezoelectric voltage constant)等優點為世人矚目，聚偏二氟乙烯擁有極大之電位移(voltage displacement)特性，適合應用於製作微型感測器；聚偏二氟乙烯壓電薄膜應用很廣，從醫療用之精密微細敏感元件到工業用的各種傳感器、軍事聲納系統到民用防盜警報系統等。目前已應用於輻射計、熱敏元件、光反射率感知器、紅外線感測器(Infrared sensor)、熱影像(thermal image)處理等。此外，聚偏二氟乙烯具有焦電性，在一定範圍內對人散發的紅外輻射有所反應，有助於防盜系統的監控【14】。

第三類為複合材料，在實際應用上希望整合材料之優點，以達到所需之最佳壓電效果。在不同的壓電材料組合中，可經由組成成份間的相互調整，使得電場與壓電效應達到需求，因而可調整壓電係數，常用之複合材料為陶瓷鋁鈦酸鉛與高分子聚偏二氟乙烯之組合【15-17】。

Table 1-2. Classification of piezoelectric materials.

<b>General piezoelectric materials</b>		
<b>Classification</b>	<b>Presented year</b>	<b>Materials</b>
Single crystal	1880	Quartz, LiNbO <sub>3</sub> , GaAs
Ceramic	1947	BaTiO <sub>3</sub> , AlN, ZnO, PZT
Polymer	1969	PVDF
Compound	1980	PZT+PVDF

## 1.3 壓電材料之特性

### 1.3.1 壓電效應(Piezoelectric Effect)

在對稱晶體中，離子無法達到完全中和的特性，是由於材料擁有永久電偶矩(dipole)。壓電材料本身是介電體，沒有自由電子可以導電，但是可以儲存電能；當受外力作用時，距原子核較遠的電子，便會被激發，造成電極化(electrical polarization)，並在表面上產生感應電荷，因此材料受到外力作用而產生電荷訊號，稱為“正壓電效應”(direct piezoelectric effects)，如圖 1-1(a)所示；相反地，加電場於壓電材料時，其具電偶矩分子會沿電場方向排列，使壓電晶體壓縮或伸張，因此材料受到電荷作用使位移發生變化，則稱為“逆壓電效應”(reverse piezoelectric effects)，如圖 1-1(b)所示【18】。

### 1.3.2 焦電效應(Pyroelectric Effect)

某些晶體吸收熱能後，分子也產生電極化效應，材料極化效應正比於熱能變化量，稱為“焦電性”。壓電晶體溫度變化時，可引起晶體的正負電荷中心發生位移，因此表面上的極化電荷即隨之變化。溫度恆定時，因晶體表面吸附有來自於周圍空氣中的異性電荷，而觀察不到它的自發極化現象，當溫度變化時，晶體表面的極化電荷隨之變化，而它周圍的吸附電荷因跟不上它的變化，失去電的平衡，這時即顯現出晶體的自發極化現象。自發極化與溫度成反比關係。圖 1-2(a)為壓電材料經極化過程後，內部偶極矩呈現帶有正負電荷的現象，而在電極的表面會吸附在空氣中浮游的表面電荷，如圖 1-2(b)所示；圖 1-2(c)在材料經過輻射產生熱源後，表面電荷產生分離的現象，使電荷釋放由電極表面產生電壓；圖 1-2(d)當輻射能達一定量時，產生之熱能達到穩態，即不再產生電壓訊號；圖 1-2(e)把輻射熱解除後，原本材料內部之殘留偶極，亦會吸附回電荷，使空氣中之正負電荷重新附著在電極表面；圖 1-2(f)當正負電荷吸附在電極表面達飽和時，感應電壓訊號即立刻停止。材料經吸熱與放熱時，內部溫度發生變化而產生電壓訊號，即為焦電特性，如圖 1-3 所示【18】。

### 1.3.3 鐵電效應(Ferroelectric Effects)

所謂的鐵電性，是指材料在外電場作用之下，具備自發性極化(spontaneous polarization)及極化轉移(polarization transition)的特性。由於晶格結構變形，使離子偏離其平衡位置而形成電偶極矩(electric dipole)；當鐵電材料受加熱並施加外電場時，因為外加電場會將鐵電晶體的正負離子沿電場方向稍微分離，而產生微小的電偶極，整體的效應就是在材料兩側積聚了電荷，這些電荷將使得材料表面形成一層非常薄的導體，而材料其他的部份仍然是絕緣體，然而使電偶極矩順著電場的方向排列，而在電場移去後，仍能保持極化方向的殘留值，具備此種特性即稱為鐵電性【19】。

介電材料的鐵電陶瓷具有極高的介電係數與自發性極化，利用其高介電性，可以應用在高容量動態隨機記憶體(dynamic random access memory, DRAM)的製造中。例如 1996 年日本三菱公司發表以鈦酸鋇鋇((Ba, Sr)TiO<sub>3</sub>, BST)為基礎的 4Gb 容量動態隨機記憶體，其介電常數(dielectric constant)在較高製程溫度及膜厚下可達 500 以上，但隨製程溫度與膜厚的降低而減小，利用自發性極化，具有極高的商業潛力，可作為非揮發性記憶體(non-volatile memory)，未來可能取代硬碟，成為大容量積體電路記憶體的新寵兒。利用材料之鐵電特性來作為電容結構，結合電路設計法則，已完成鐵電隨機存取記憶體(ferroelectric random access memory, FeRAM)的製作，讓電腦在處理運算的能力、速度更向前跨了一步【20】。



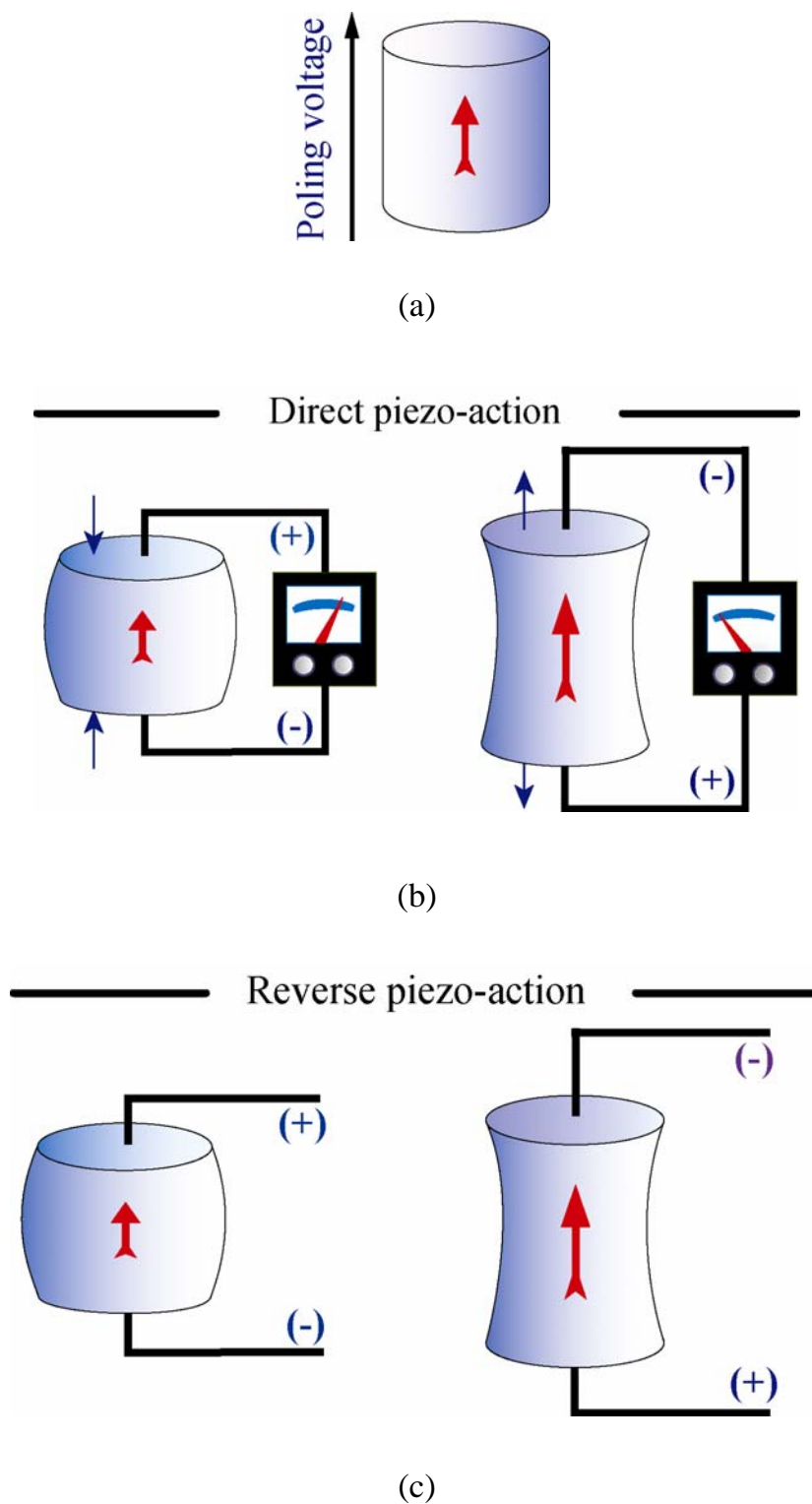


Figure 1-1. Direct and reverse piezoelectric effect of the piezoelectric materials: (a) piezo-material poled, (b) direct piezoelectric effect, (c) reverse piezoelectric effect. 【18】

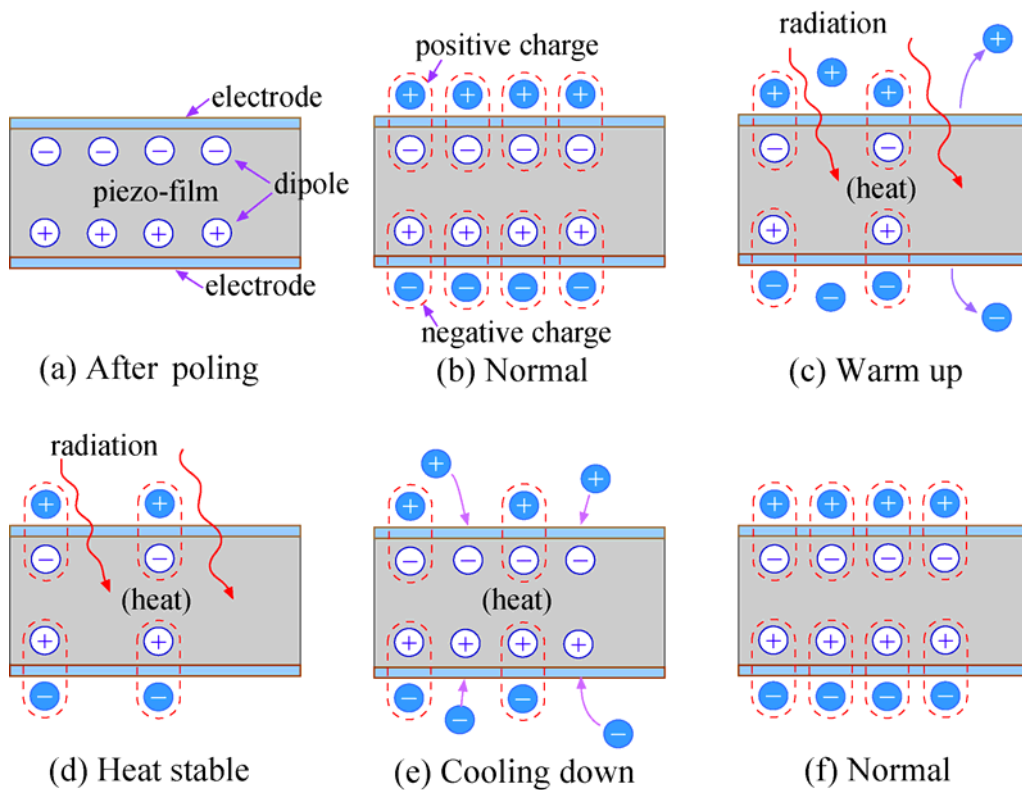


Figure 1-2. Diagrams of pyroelectric effect. 【18】

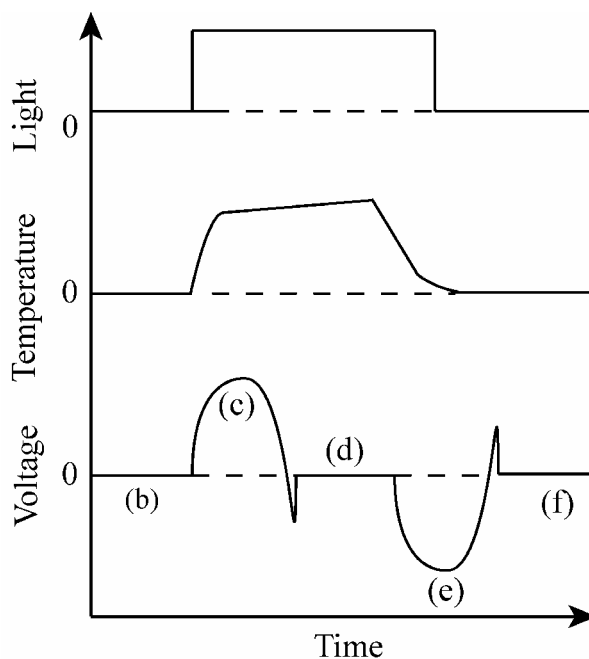


Figure 1-3. Pyroelectric materials produce signals when warming up and cooling down. 【18】

## 1.4 壓電材料之極化過程

原始壓電材料內部偶極呈現亂序排列，使分子偶極所產生微小電荷正負極相互抵消，而呈現電中性，如圖 1-4(a)所示；藉由外加強直流電場的方式，材料經過極化過程後，強迫將壓電薄膜內部呈現亂序排列之分子偶極矩，利用電場正負極極性作為引導之作用，使內部偶極重新翻轉、排列，使電荷正負極朝著相反的方向，如圖 1-4(b)所示；將外加電場去除後，因材料本身具有鐵電性質的關係，尚會有殘留極性存在於材料之中，如圖 1-4(c)所示；亦即為極化後之壓電材料，可永久保有其壓電特性。

極化過程大致可分為兩種：電暈放電法(corona discharge method)【21】與熱電極法(thermal-electrode method)【22-23】。其中圖 1-5(a)電暈放電法的特點為：(1) 可於室溫下極化；(2) 極化時間短；(3) 極化之電場強度約 1-4 MV/cm；圖 1-5(b)熱電極法則為：(1) 需利用矽油經高溫極化過程；(2) 易產生崩潰擊穿(breakdown effect)；(3) 表面易產生孔洞。聚偏二氟乙烯壓電薄膜之壓電特性的強弱主要取決於極化時間(poling time)、電場(electric field)、溫度等。

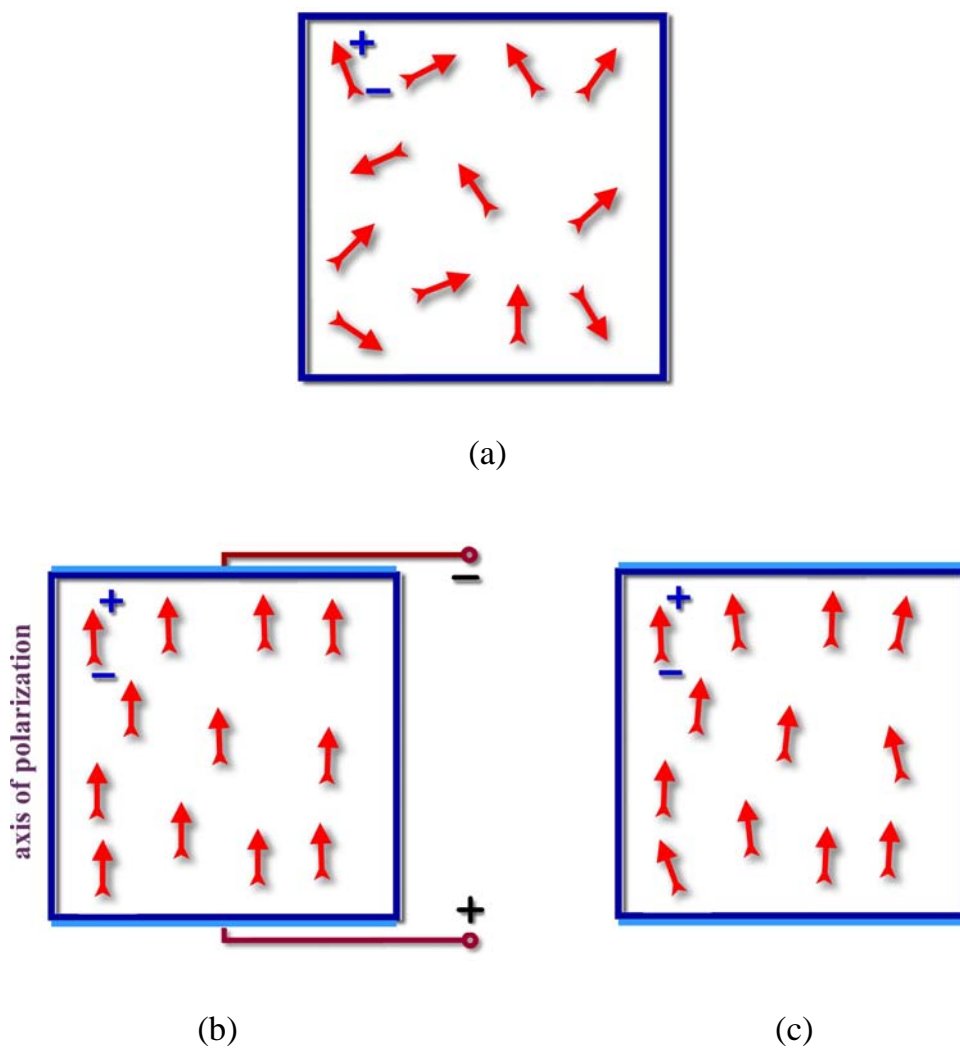
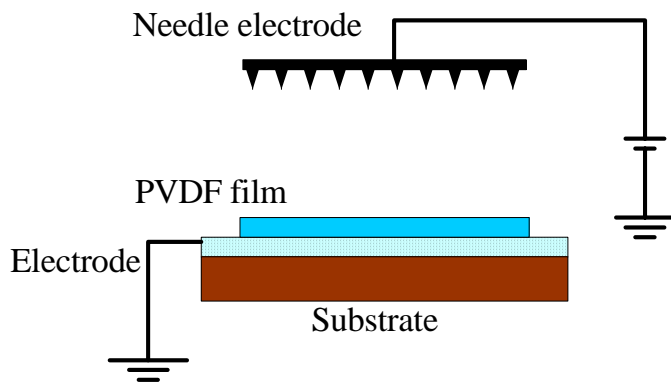
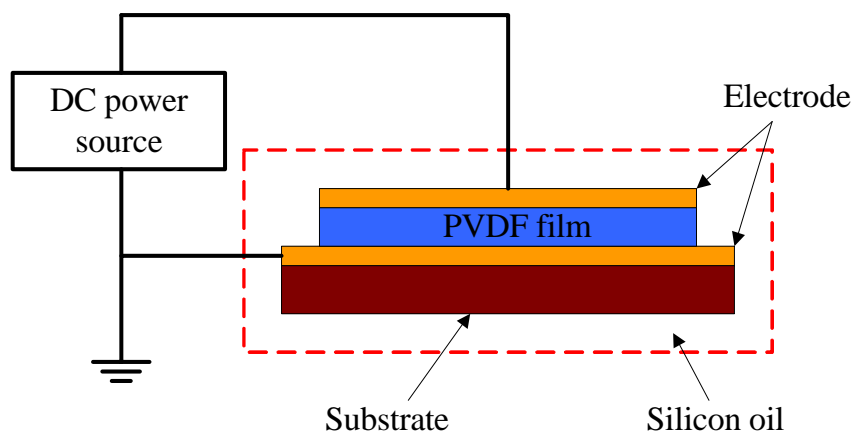


Figure 1-4. Poling process of the piezoelectric material: (a) before poling process, the dipoles are random arrangement, (b) the dipoles are directed to the same direction after poling process, (c) remanent polarization when removing electric field.



(a)



(b)

Figure 1-5. Poling methods of the applied electric field: (a) corona discharge method 【21】, (b) thermal electrode method 【22-23】.

## 1.5 研究動機

傳統之陶瓷壓電材料，如鋇鈦酸鉛、鈣鈦酸鉛、鉍酸鋰等，必須使用射頻磁控濺鍍法來進行薄膜沉積，或是以溶膠-凝膠法(sol-gel)旋塗後再高溫燒結(650-700 °C)【24-25】，所產生之製程設備昂貴、薄膜結構製程複雜或高溫燒結會使微元件受到破壞等缺點。近年來許多學者所研發焦電感測器皆是以陶瓷材料為主，而此類焦電材料為使具有令人滿意之壓電與焦電特性，皆必須以高溫燒結方式，使其材料內部晶格結晶化，而具有所謂的壓電與焦電特性；然而，在微機電領域製作微小型結構，若材料承受高溫燒結，必會造成材料產生殘留應力過大之現象，使得微小結構遭受破壞、表面破裂等缺點。因此，必須發展新型焦電材料與結合低溫製程，以實現低成本微元件之開發。

高分子壓電薄膜材料聚偏二氟乙烯，以低溫烘烤(< 80 °C)，使材料內部晶格結晶化成貝塔相( $\beta$  phase)後，再以外加強電場方式將薄膜極化，使其具備焦電與壓電特性【26】。如此一來，薄膜成相不必經過高溫燒結過程，較不易造成殘留應力過大、微結構彎曲變形等問題。此外，一般聚偏二氟乙烯材料不具感光特性(photosensitivity)，對光線照射後極不靈敏，分子間不受吸收紫外光而發生化學反應，而本研究最主要目的是將 R-PVDF(Raw PVDF)進行改質，使其保留原有之焦電與壓電功能外，同時具有光阻微影特性，使其達到易於局部(local)定義微結構圖形。製作 PVDF 微感測器或微致動器時，將可同時擁有順利定義壓電薄膜圖形與低溫製程之優點，以利提高製程之方便性與整合性。

本研究方法是利用光起始劑(photo-initiator)、光增感劑(photo-sensitizer)等，進行 R-PVDF 改質，開發出具備感光特性之 PS-PVDF(Photosensitive-PVDF)溶液，可提高製程之結合與方便性，探討改質 PS-PVDF 後利用霍式轉換紅外光譜儀(FTIR)【27】與 X 光粉末繞射儀【28】檢測其 $\beta$ 相位含量的多寡，並透由光罩(mask)設計，整合微機電製程技術製作出微懸臂樑之元件，探討 PS-PVDF 在微機電製程的整合與適用性。