

第三章 研究設計與實驗方法

3.1 研究設計法則

3.1.1 實驗步驟設計

目前高分子壓電材料聚偏二氟乙烯的研究，皆是以薄片式貼合或塗佈整面晶片方式來完成元件製作，相對使尺度控制與製程方便性受到限制。本研究將對聚偏二氟乙烯進行改質，使其具有微影特性，達到局部定義微結構並保留其壓電特性之目的，其步驟將聚偏二氟乙烯粉末溶解於溶劑中，並添加必要之感光藥劑，自行配製具負型(negative)感光特性溶液，經旋轉均勻塗佈後，再結合微影製程(photolithography)，可使此薄膜具有局部定義圖案之光阻(photoresist)性質，並同時保留聚偏二氟乙烯壓電特性之優點。結合此兩大優點，使具壓電特性之元件易於微小化，配合聚偏二氟乙烯具有壓電高靈敏特性，可進一步地應用於相關微感測器與微致動器之製作。

微機電製程領域裡，光阻一般被用來定義圖型，當作蝕刻罩幕(etch mask)、犧牲層(sacrificial layer)、結構材料等功用，可分為正型(positive type)與負型(negative type)光阻兩種，如圖 3-1 所示。光阻是一種感光劑材料，對光線十分敏感，一旦曝光則會引起其分子結構和化學性質的改變，遭受曝光區域的光阻會由一種可溶解狀態轉變為不可溶解，此種光阻稱“負型光阻”，其化學轉變則稱為聚合作用(polymerization)。將原先曝光與未曝光區域產生極大顯影(developing)速率差，利用化學溶劑(developer)將未曝光區域光阻去除，留下曝光區域光阻，產生局部定義圖型。“正型光阻”則為受光時，化學結構變化會由原先的不可溶解變為可溶解，此種變化稱為光溶解化(photosolubilization)。

在負型光阻配製方面，本研究是利用自由基(free radicals)光起始型反應機制。一般而言，自由基型光阻會添加光起始劑(photo-initiator)、光增感劑(photo-sensitizer)、紫外光單體(monomer)、交聯劑(crosslinker)及溶劑等，利用

曝光能量讓光起始劑產生自由基團，再由交聯劑造成曝光區進行網狀交聯反應，使得曝光區與非曝光區對於顯影劑溶解速率差加大，達到圖形轉移之目的【50-51】。聚偏二氟乙烯材料本身不具感光特性(photosensitivity)，對光線之照射極不靈敏，分子間不受紫外光照射而產生化學變化，若欲使高分子具備光阻之微影特性，需添加必要之光起始劑、光增感劑等；圖 3-2(a)添加光起始劑，使薄膜在受到光照射後，分子吸收光能產生化學變化，而激發出鏈結(cross-linking)特性，將原先不具鏈結之分子，可經由光起始劑而形成鏈結，在曝光區產生高分子間連結，非曝光區則為原本分子未連結狀態，目的為使在曝光完光顯影時，可造成曝光區與非曝光區薄膜顯影之速率差。圖 3-2(b)為當光起始劑不能得到充份的感光特性時，可藉由摻加光增感劑，來增加分子間鏈結能力，利用光增感劑所吸收光能量的移動，可使感光劑被激發而形成鏈結作用。圖 3-2(c)若高分子本身已具備光阻之感光特性，稱為感光性高分子(light-sensitive polymer)，亦可稱為感光性樹脂。分子本身已具有感光特性，不需額外添加感光物質，經過光照射之後，分子可自行吸收輻射產生交聯反應，造成高分子鏈結。

本研究將粉狀聚偏二氟乙烯溶解於溶劑中，添加必要之光起始劑、光增感劑與交聯劑等，以一定比例方式調配，形成具感光特性聚偏二氟乙烯溶液，再經由黃光微影製程定義出薄膜圖案，達到易於將元件尺寸微小化為目的，再利用電暈放電法或熱電極法將壓電薄膜極化，使具壓電特性。因此，聚偏二氟乙烯薄膜經改質後，便同時存在有感光與壓電特性。

實驗所使用聚偏二氟乙烯分子量為 530,000，依照一定比例添加溶劑與感光物質，配製成聚偏二氟乙烯不同濃度之溶液，製作流程如圖 3-3 所示。配合實驗室黃光微影製程，調整參數有旋轉塗佈轉速與時間、軟烤時間、曝光時間、曝光劑量、顯影時間等，利用最佳參數將薄膜順利定義在晶片，再結合金屬蒸鍍、乾溼式蝕刻等技術製作出微懸臂樑元件，並探討其製程適用性。

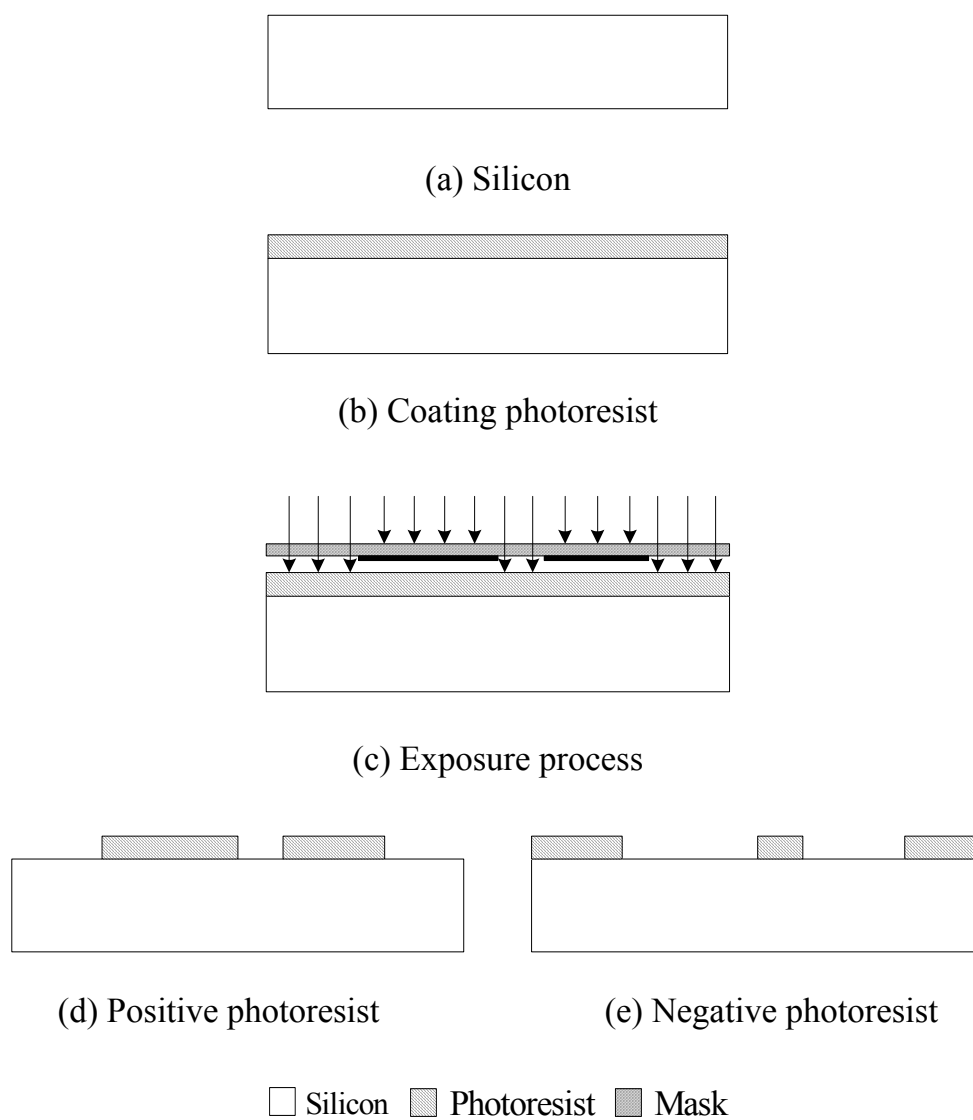


Figure 3-1. Schematic diagrams of the positive and negative photoresist.

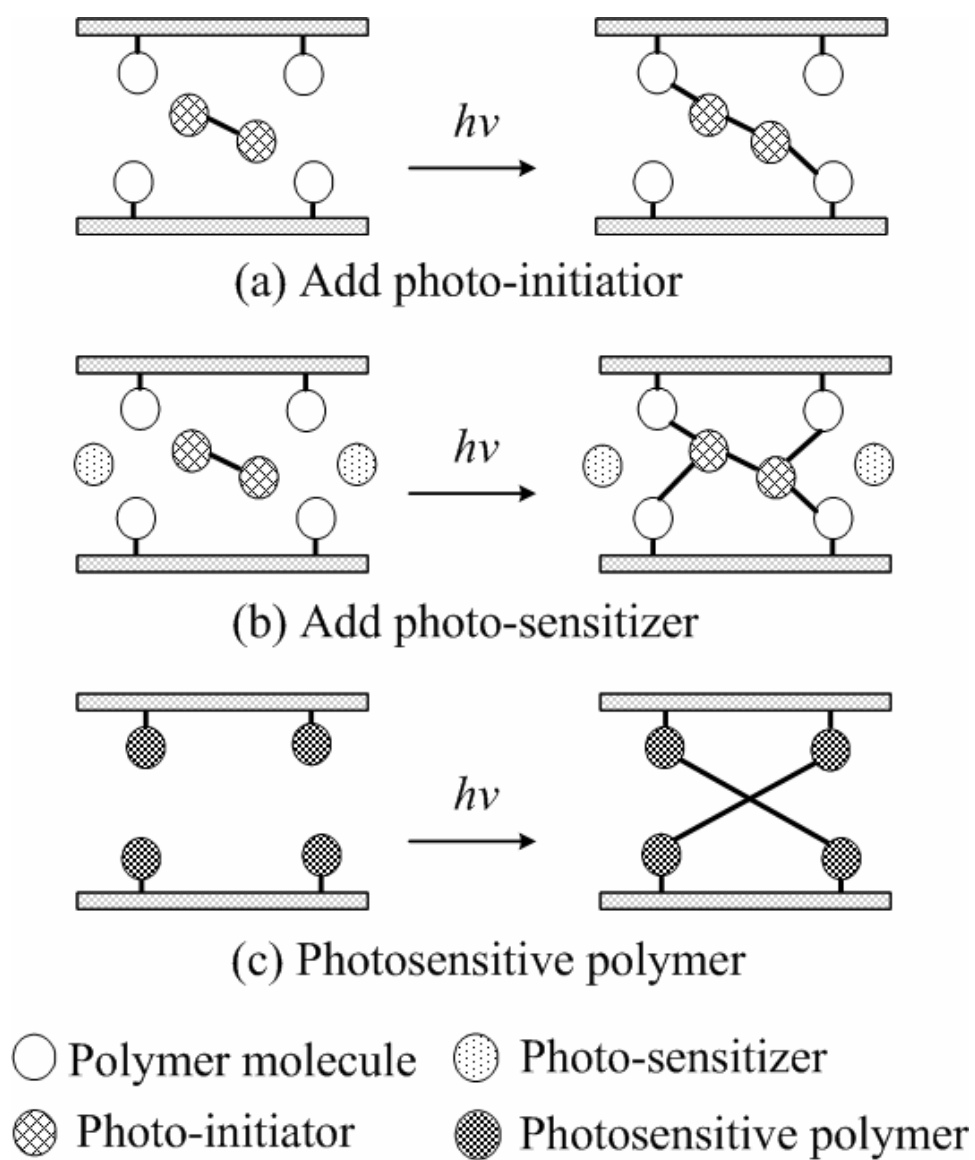


Figure 3-2. Photosensitive reaction for polymers.

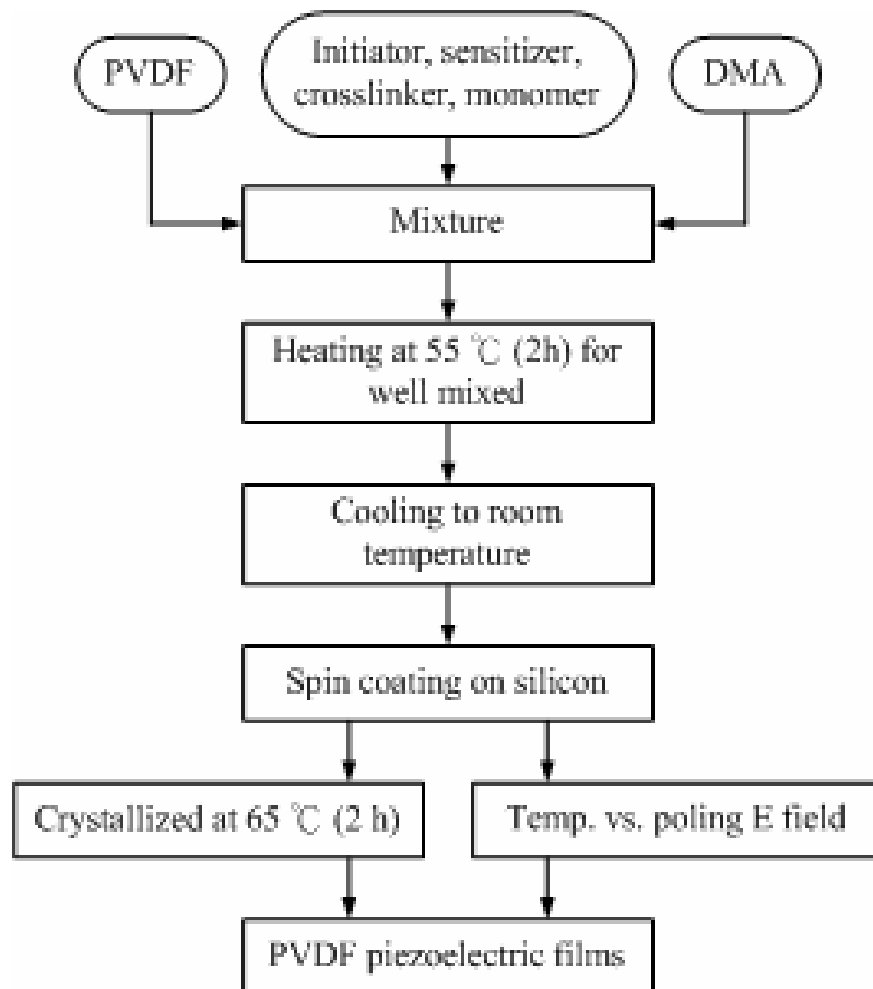


Figure 3-3. Fabrication processes of the PVDF piezoelectric film.

3.1.2 結構設計

使用 Tanner EDA L-edit 8.3 版電路設計軟體，繪製微懸臂樑光罩圖案。考量 PS-PVDF 溶液是否具微影特性、解析能力等問題，先以圖 3-4 線寬測試光罩 2-50 μm 範圍檢視薄膜之最小線寬，在較佳線寬範圍內，以軟體設計微懸臂樑結構圖，完成繪製各種不同尺寸搭配之光罩圖案，必須把檔案轉換成 GDS II 格式，送到交通大學奈米中心(NFC)、國科會奈米元件實驗室(NDL)或其他民間光罩製作公司製作玻璃鍍鉻光罩。本研究所使用之玻璃鍍鉻光罩委託交通大學奈米中心加工所製。

光罩設計理念如下：

- (1) 第一道光罩：以蝕刻金屬層方式定義下電極形狀。首先考慮到壓電式微懸臂樑上下電極位置問題，圖 3-5(a)設計兩電極在同一平面，左右兩排為上電極座，其餘中間部份則為下電極，此設計目的為將獨立之懸臂樑下電極全部連接到下電極座，上電極則處於壓電材料上方延伸至上電極座，以壓電材料將上下電極隔開。
- (2) 第二道光罩：定義出壓電微懸臂樑結構。主要材料結構即為定義感光型 PS-PVDF 之圖形，尺寸設計則考量 PS-PVDF 可允許之線寬範圍內，如圖 3-5(b)所示，高分子壓電材料則被覆於上電極座與下電極間。感光型壓電材料之開發，最大優點為可直接藉由單一光罩，以微影方式直接定義出所需圖案。
- (3) 第三道光罩：舉離法(lift-off)定義上電極圖形。圖 3-5(c)所示，考慮上下兩電極之間，是否會因為薄膜厚度太薄而因沉積金屬導致互相接觸，設計上電極懸臂樑處之尺寸則較下電極小 5 μm ，如此便可使蒸鍍的金屬直接沉積到壓電材料，而不會與下電極接觸造成導通現象。
- (4) 第四道光罩：定義蝕刻視窗，如圖 3-5(d)所示。因試片已存在微結構，故

利用厚膜正型光阻(AZ P4620)配合第四道光罩開出蝕刻視窗，以光阻保護住上電極，用 Cr-7 與氯化鐵蝕刻裸露之鉻/銅，使露出下層之二氧化矽，再以緩衝氧化矽蝕刻液(buffer oxide etch, BOE)蝕刻裸露之二氧化矽，開出蝕刻矽基材之蝕刻視窗，配合非等向性(anisotropic)氫氧化鉀(KOH)蝕刻液將微懸臂掏空，使微結構懸浮。

懸臂樑尺寸面積為 $30 \times 50 \mu\text{m}^2$ 到 $70 \times 1080 \mu\text{m}^2$ 之不等間距設計，目的為考量壓電材料在微機電製程之適用性。圖 3-6(a)為懸臂樑結構五吋玻璃光罩全貌，圖 3-6(b)為單一組微懸臂元件。

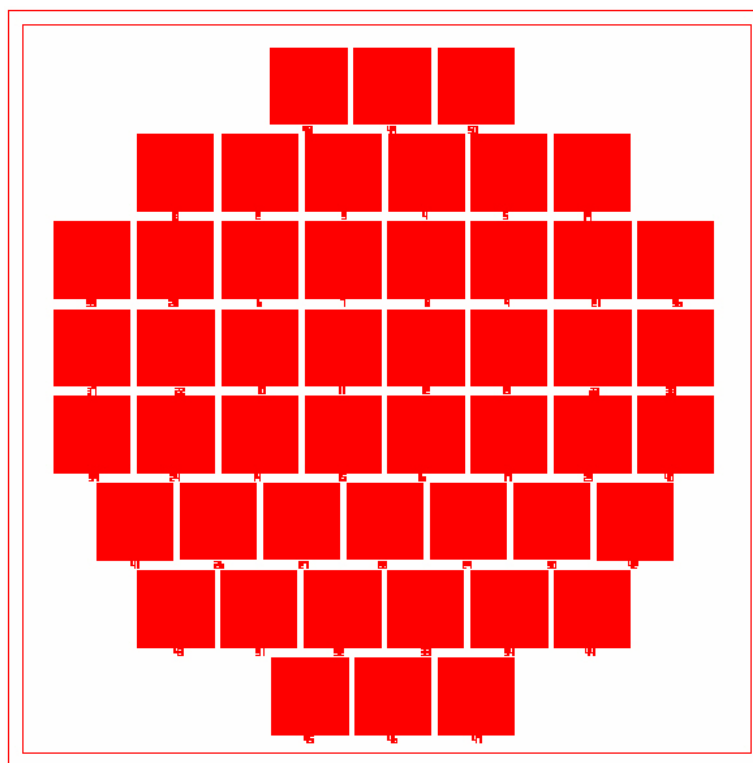
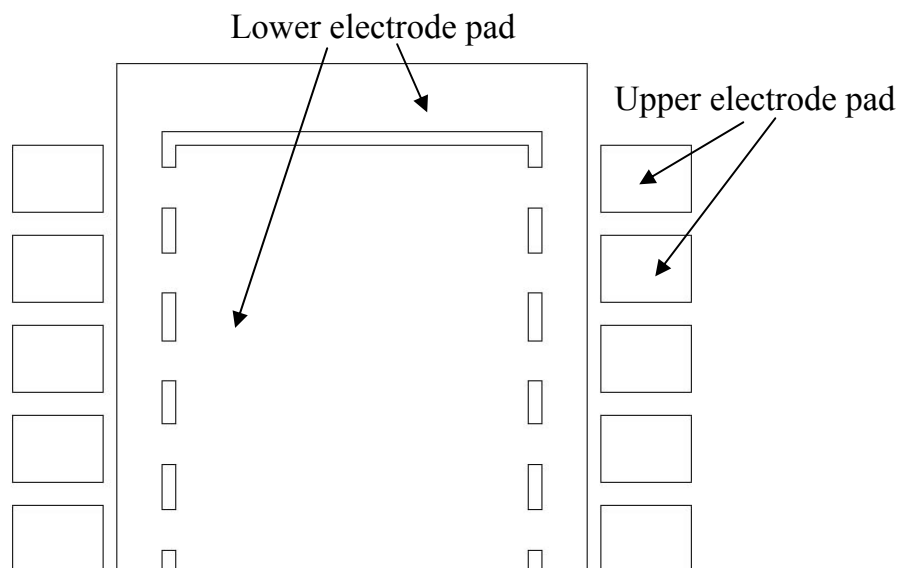
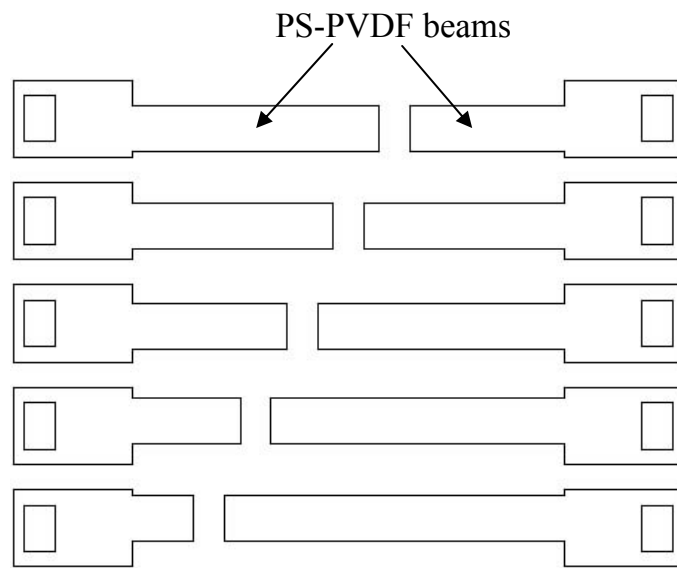


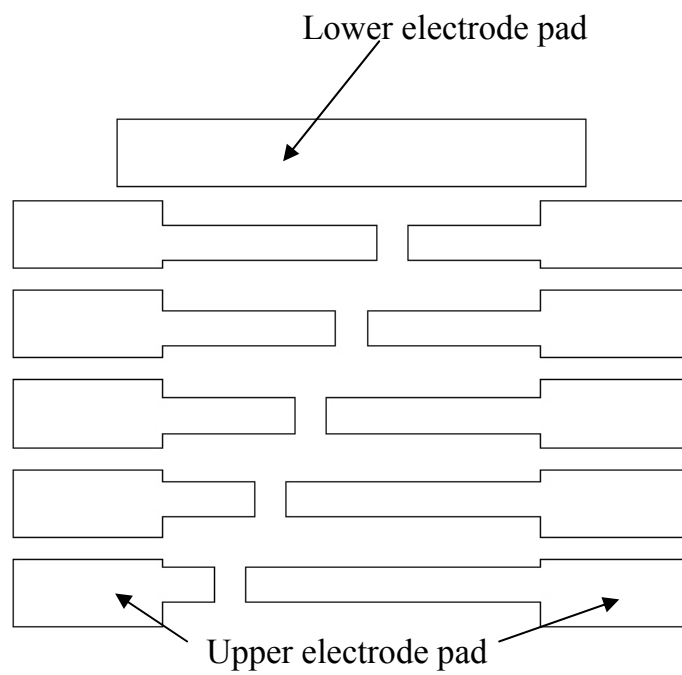
Figure 3-4. Schematic diagram of line-width test patterns.



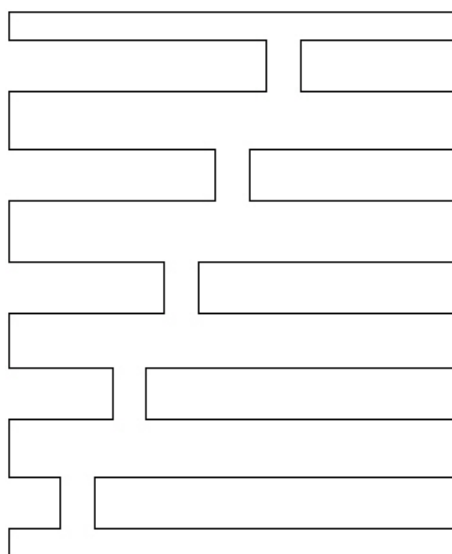
(a) Electrode pad (Mask 1)



(b) Piezoelectric films (Mask 2)

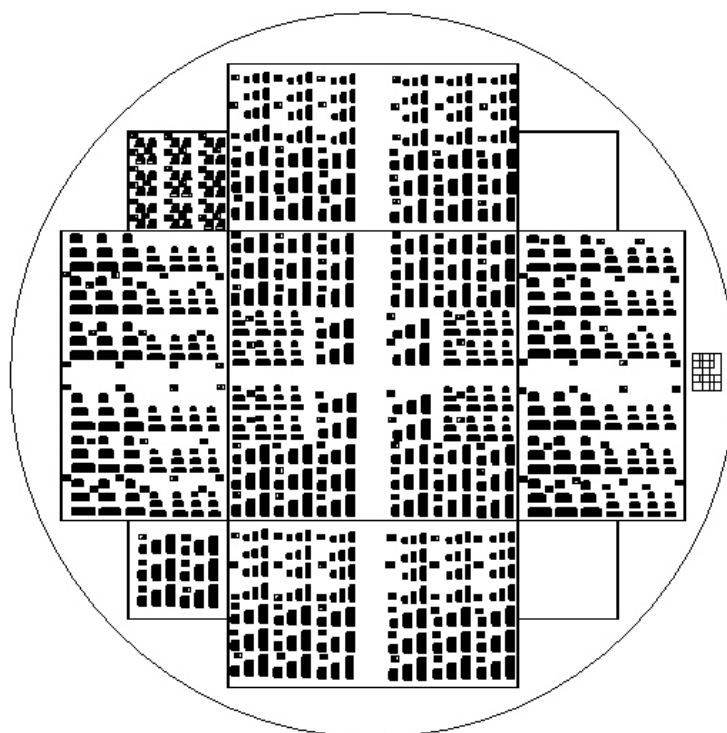


(c) Upper electrode pad (Mask 3)

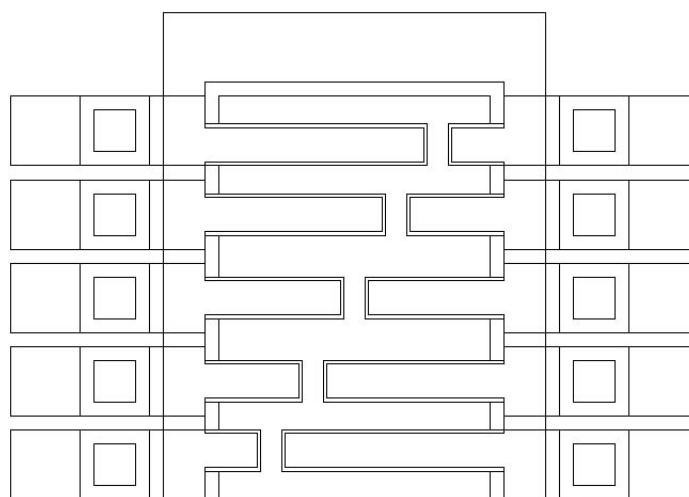


(d) Etching windows (Mask 4)

Figure 3-5. Schematic diagram of the cantilever beam patterns.



(a)



(b)

Figure 3-6. Mask pattern layout of the PVDF cantilever beam: (a) full view of mask, (b) cantilever beam structure.

3.2 實驗規劃與方法

圖 3-7 為實驗製作流程，立體結構對應如圖 3-8 所示，製程步驟如下：

(a) 成長二氧化矽層與蒸鍍下電極材料：

為成長電性絕緣層之二氧化矽，將(100)晶片送至交通大學奈米中心，經 RCA 晶片標準清洗製程後，置放晶片於高溫爐管內，以溼氧化方式成長緻密的二氧化矽 1 μm ，當作微結構下電極與矽基板之阻絕層；下電極則以蒸鍍(evaporate)方式沉積金屬，蒸鍍時腔體真空度為 6.6×10^{-6} Torr，蒸鍍速率 5 $\text{\AA}/\text{sec}$ 沉積金屬層鉻/銅(Cr/Cu: 200 $\text{\AA}/2000$ \AA)，可使金屬分子沉積堆疊緻密與均勻。

(b) 製作下電極形狀：

厚膜正型光阻(AZ P4620)在微影完後容易產生尺寸擴大、側壁垂直度不佳等現象，故選用薄膜正型光阻(S1813)配合第一道光罩定義下電極光阻圖案當作蝕刻鉻/銅之蝕刻罩幕，以 Cr-7 與氯化鐵蝕刻未被保護之鉻/銅，用丙酮先去除光阻後再以異丙醇去除殘留的丙酮，離子水(DI water)洗淨並吹乾，定義出下電極的形狀。

(c) 定義壓電薄膜圖案：

製備具感光特性之 PS-PVDF 溶液，以 UV 對準曝光機配合第二道光罩，直接以黃光微影製程定義出懸臂樑結構，將調整好之最佳化微影參數製作所需的薄膜厚度與圖案。

(d) 定義上電極形狀：

因壓電材料薄膜厚度之限制，必須選擇厚膜正型光阻(AZ P4620)配合第三道光罩定義出上電極圖案，目的使定義完圖案之光阻厚度高於壓電薄

膜結構，利用蒸鍍方式沉積上電極鉻/金(Cr/Au: 200 Å/ 2000 Å)，以舉離法方式製作出上電極圖案。

(e) 製作出蝕刻視窗：

厚膜光阻配合第四道光罩定義出蝕刻視窗(etch window)，先以光阻當作蝕刻罩幕，以氯化鐵先蝕刻銅金屬，再以 Cr-7 蝕刻鉻金屬，把下電極蝕刻出懸臂樑的形狀後，同時使下層之二氧化矽裸露出來，繼續使用緩衝氧化矽蝕刻液(buffer oxide etch, BOE)蝕刻二氧化矽層，利用丙酮先將光阻去除，再以異丙醇去除殘留之丙酮，洗淨並吹乾試片以得到後續蝕刻矽基材之蝕刻罩幕。

(f) 微結構釋放：

非等向性氫氧化鉀蝕刻液，蝕刻條件為調配重量百分比濃度 30 wt.%、溫度 85 °C 之蝕刻液，以隔水加熱方式，以二氧化矽層當作蝕刻罩幕，將懸臂樑掏空懸浮。

以上為將 PS-PVDF 應用在微機電製程，製作出懸浮微結構之參數規劃，並探討壓電材料特性與參數之適用性，實驗最佳化參數與製程之改良將於第四章完整敘述。整個研究實驗流程，主要分成兩大部份，圖 3-9(a)感光型聚偏二氟乙烯溶液之基本微影特性探討與壓電材料分析、圖 3-9(b)微影型 PS-PVDF 壓電薄膜應用在微懸臂樑元件之開發，並探討其製程適用性。表 3-1 實驗製程設備與儀器相關資料、表 3-2 為實驗相關材料資料。

Table 3-1. Experimental facilities.

名稱	型號	製造商	代理商	備註
曝光機	HB-2510313Y-C	Kyowariken	鑫拓實業股份有限公司	
光阻旋塗機	K-359SD-1	Kyowariken	鑫拓實業股份有限公司	
熱墊板	HP-350		汎達科技有限公司	
精密天平	AR313	OHAUS	尚偉股份有限公司	
光學顯微鏡	STM6	Olympus	元利儀器股份有限公司	
長工作距離光學顯微鏡	ZOOM 125	Optem	汎達科技有限公司	
表面輪廓量測儀	Alpha-Step 500	Tencor	辛耘企業股份有限公司	
數位式示波器	TDS 1012	Tektronix	洛克儀器股份有限公司	
多功能函數產生器	FG 1510A	Lock	洛克儀器股份有限公司	
高壓增幅器	MODEL 603	Trek	德技股份有限公司	
壓電鐵電量測系統	RT-2000	Trek	德技股份有限公司	
直流電源供應器			昇鎰股份有限公司	
反應式離子蝕刻系統	Crie-100	Advanced system technology		
熱蒸鍍機	SS-600-RA	CHA Industries		
超音波洗淨機	Elma T710DH		尚偉股份有限公司	

Table 3-2. Information of experimental materials.

名稱	型號	製造商	代理商	備註
材料	PVDF	Aldrich	景明化工有限公司	
溶劑	DMA	Tedia	景明化工有限公司	
光阻	AZ P4620	Clariant	台灣科萊恩股份有限公司	
	S1813	Shipley	揚博股份有限公司	
顯影液	AZ 300 MIF	Clariant	台灣科萊恩股份有限公司	
	MF-319	Shipley	揚博股份有限公司	
異丙醇	Isopropyl Alcohol 100%	Ashland	聯仕電子化學材料股份有限公司	
丙酮	Acetone	日本試藥工業 株式會社	昇鎰理化有限公司	
Cr-7	Cr-7T	Cyantek	帆宣系統科技股份有限公司	
KOH	SK323442	NIHON	昇鎰理化有限公司	

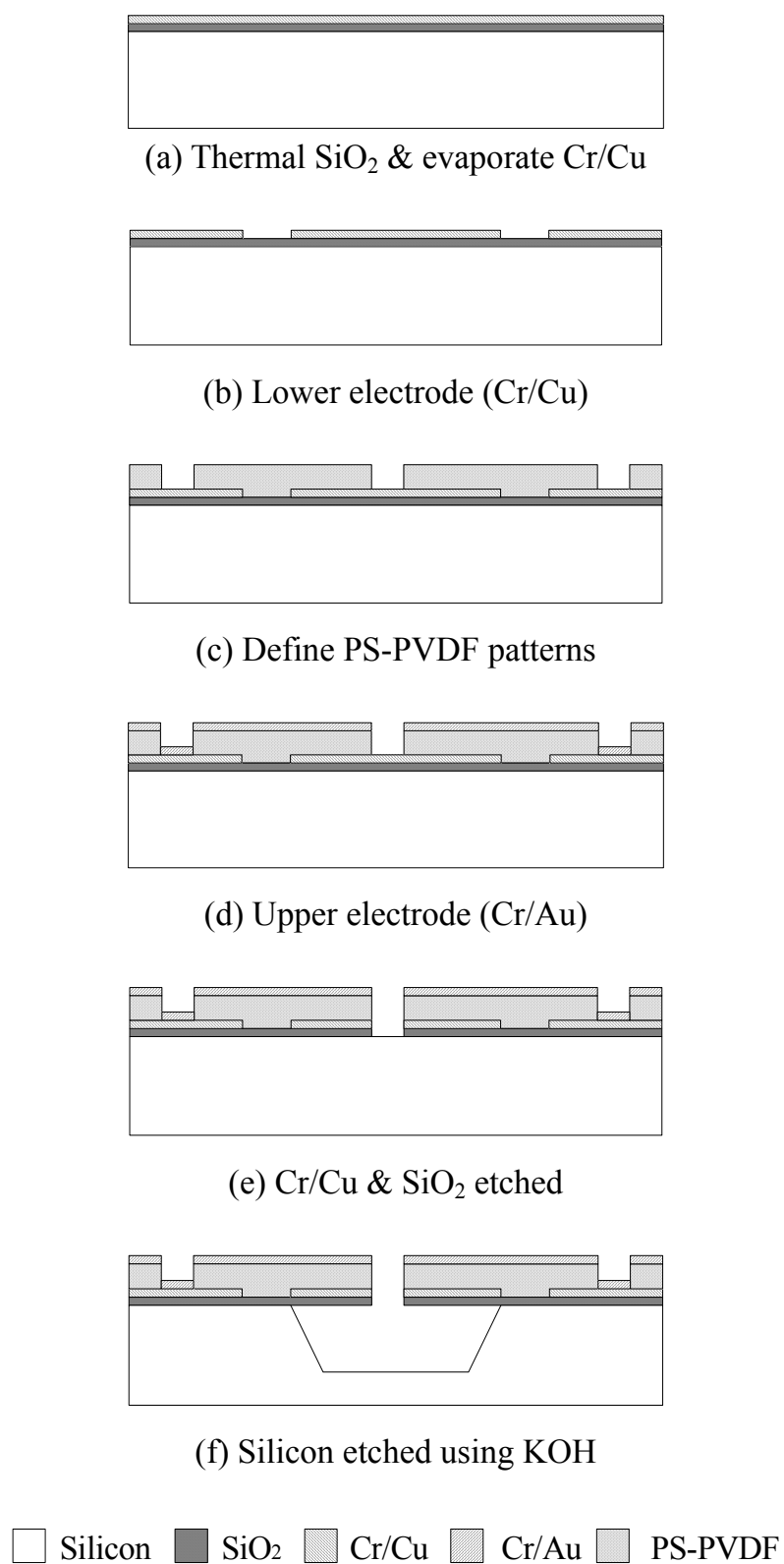


Figure 3-7. Fabrication processes of the piezoelectric cantilever beams.

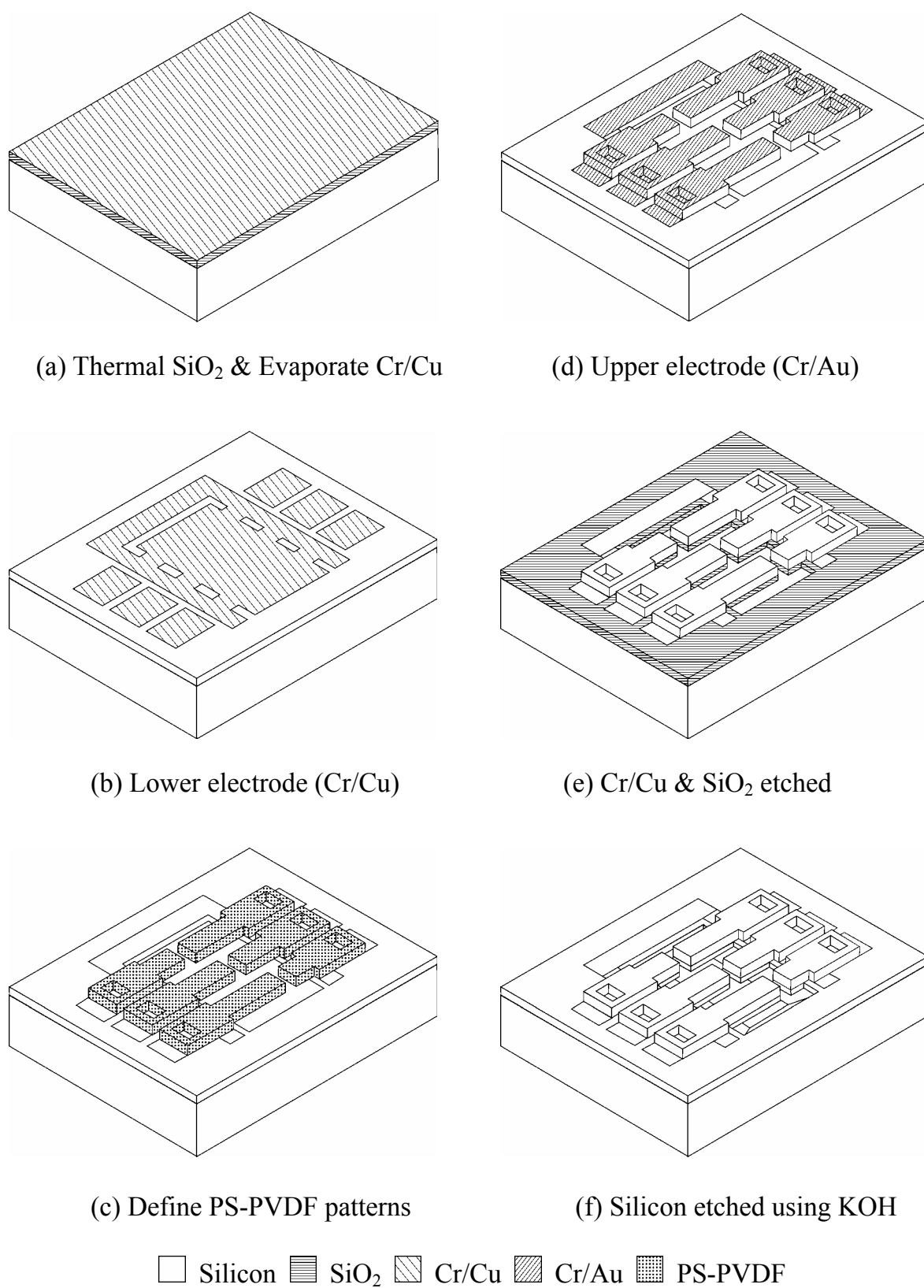
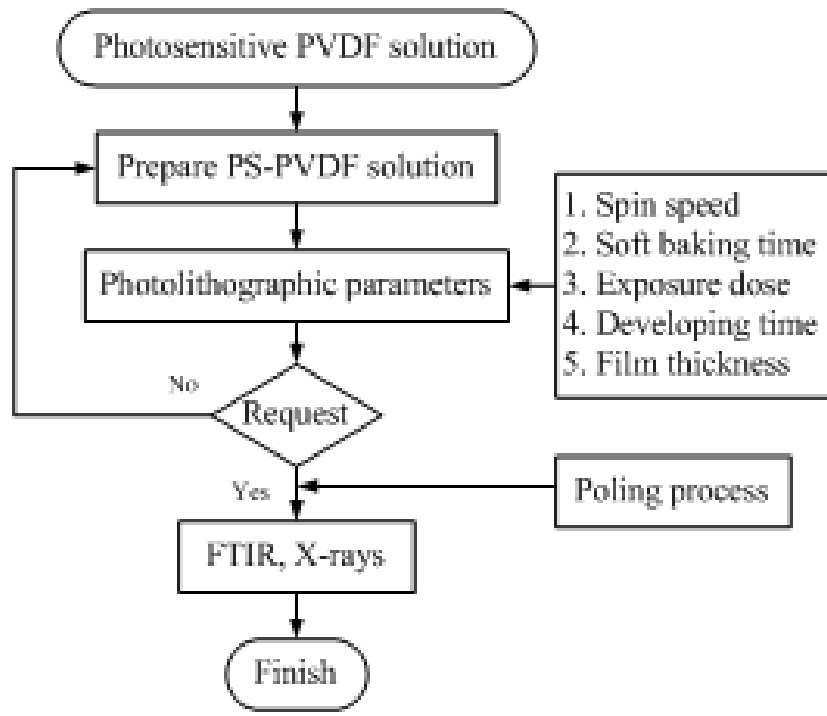
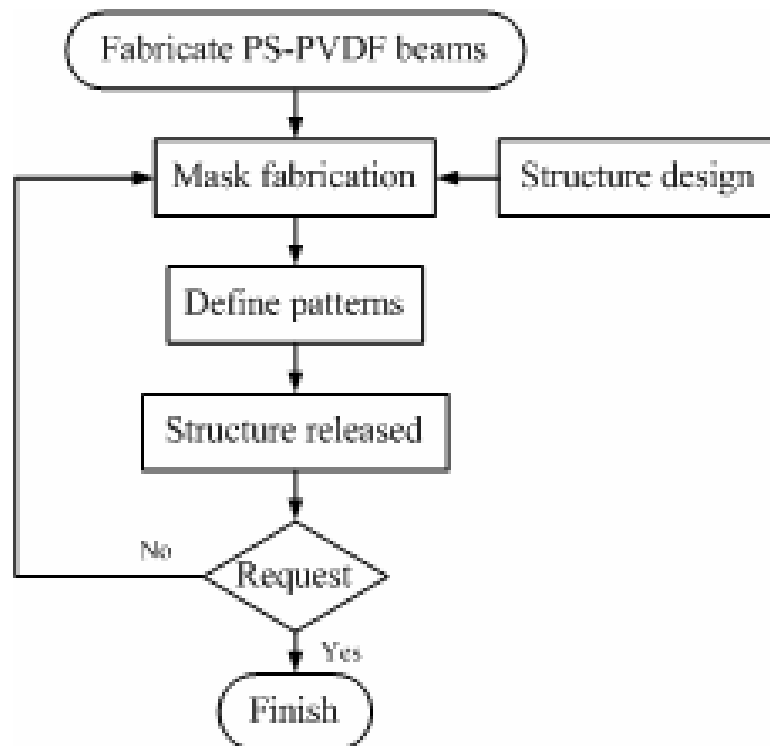


Figure 3-8. Solid model of the cantilever beam structures.



(a)



(b)

Figure 3-9. Fabrication flow chart: (a) prepare PS-PVDF solution and material analysis, (b) fabricate PS-PVDF cantilever beams.

3.3 實驗設備

1. 金屬電極製程

圖 3-10 蒸鍍機(EHA)以傳統熱阻絲加熱方式，利用金屬熔點的不同使材料揮發而沉積金屬，本實驗室所使用金屬靶材有鈦、銅、鉻、金、鋁、鎳等材料，一般電極蒸鍍膜厚為鉻/銅(200 Å/2000 Å)或鉻/金(200 Å/2000 Å)。

2. 黃光微影製程

使用圖 3-11 精密天平(AR313)量測感光藥劑成份比例，調製具最佳 PS-PVDF 溶液。精密天平具小數點下四位之精密度，量測最大重量 300 公克。粉末藥劑可經由超音波洗淨機(Elma T710DH)如圖 3-12 所示，以不同波段振盪方式，使藥劑混合更趨均勻，振盪頻率為 40 KHz，最大輸出功率則可達到 175 W。黃光製程使用圖 3-13 熱墊板(HP-350)、圖 3-14 光阻旋轉塗佈機(Kyowariken K-359SD-1)、圖 3-15 曝光機(HB-2510313Y-C, I-line, 波長 365 nm)等，調整最佳黃光製程參數。

3. 乾溼式蝕刻製程

溼式蝕刻製程使用圖 3-16 所示之超音波洗淨機來代替一般的磁性攪拌方式，其振盪頻率為 40 KHz，輸出功率共分為 25 W、50 W、75 W、100 W、125 W、150 W 六個波段，使用溫度控制器之隔水加熱方式，達到蝕刻溫控效果。乾式蝕刻機使用本實驗室反應性離子蝕刻機(Crie-100)圖 3-17 所示，蝕刻氣體有 SF₆、CF₄、O₂、Ar、CHF₃ 與破真空氣體 N₂ 等，可常用來去除氧化層、氮化矽層、有機物質等。

4. 表面形貌量測儀器

圖 3-18 所示，微小結構表面觀測以光學顯微鏡(STM6)做三維尺度量測，最

小位移精度 $0.5 \mu\text{m}$ ；表面輪廓量測儀(Alpha-Step 500)量測薄膜厚度與表面粗糙度，最小精度為 1 \AA ，最大量測高度為 $300 \mu\text{m}$ ，如圖 3-19 所示。

5. 訊號量測儀器

使用數位式示波器(TDS 1012)、函數訊號產生器(FG 1510A)、長工作距離顯微鏡(ZOOM 125)與探針座，配合鐵電壓電量測系統(RT-2000)等儀器量測電訊號，如圖 3-20 所示。

6. 壓電材料極化系統

高分子聚偏二氟乙烯材料必須以強外加直流電場來增加壓電特性，極化電場之考慮須以上下電極距離或下電極與針狀電極距離作為考量，所以電場之間距必須受到精確的控制，如圖 3-21 所示。整個極化過程最主要的參數為外加電場、極化溫度、極化時間等。



Figure 3-10. Thermal evaporator.



Figure 3-11. Precise balance.

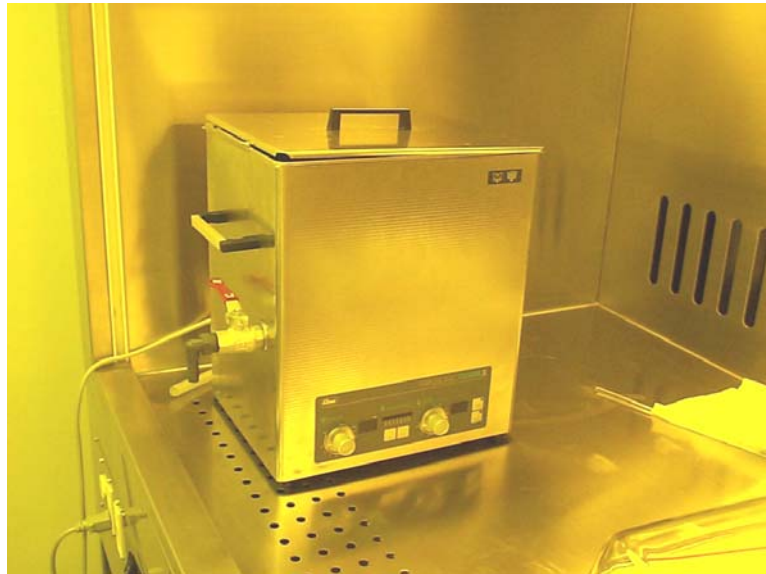


Figure 3-12. Ultrasonic cleaner.

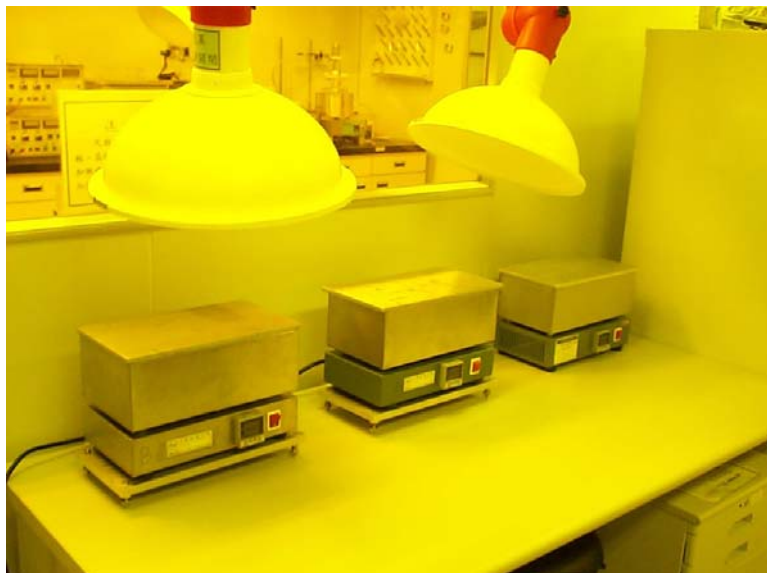


Figure 3-13. Hot plate.

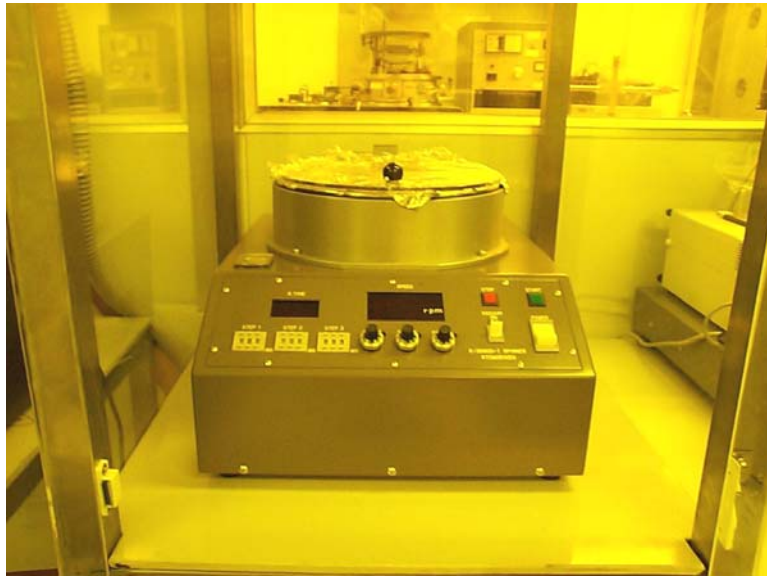


Figure 3-14. Spin coater.



Figure 3-15. UV mask aligner.



Figure 3-16. Wet etching facilities with ultrasonic agitation.



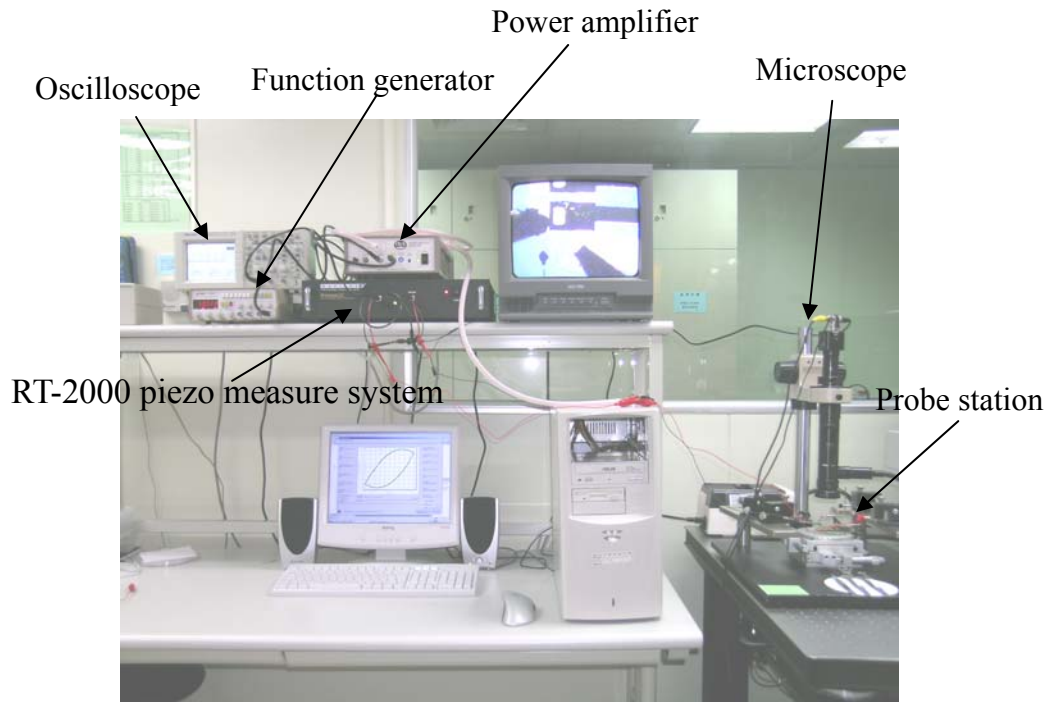
Figure 3-17. Reactive ion etching system.



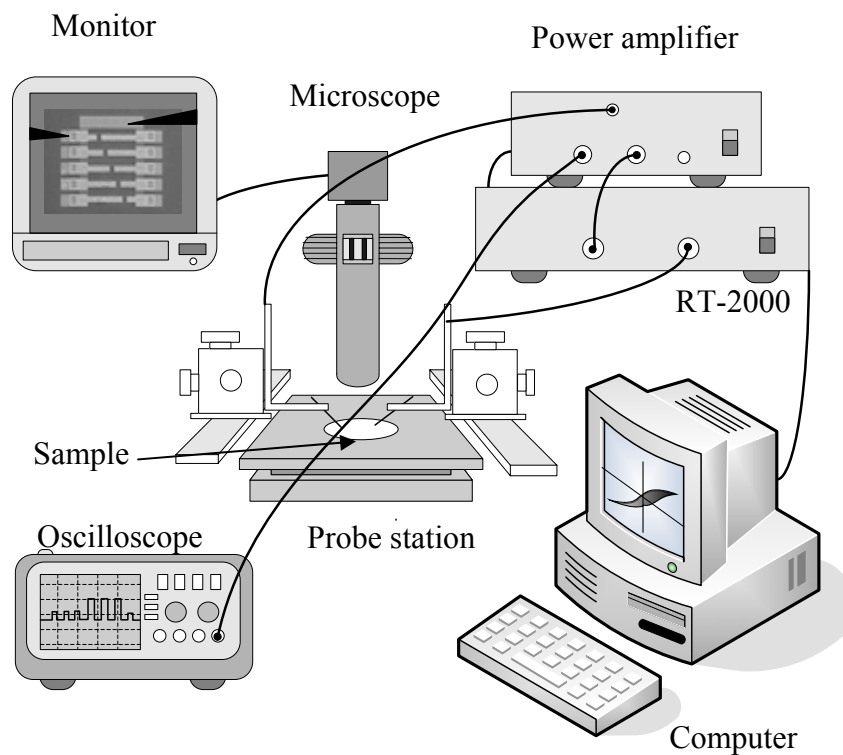
Figure 3-18. Optical microscope.



Figure 3-19. Surface profiler.



(a)



(b)

Figure 3-20. Measurement facilities.



Figure 3-21. High voltage poling system.

3.4 材料分析儀器

3.4.1 霍式紅外轉換光譜儀(FTIR)

紅外光係指波長在 2.5 至 25 μm 區間之電磁波，較眼睛所能辨識可見光中之紅色光波長更長。一般所稱之實際紅外光又稱為「中紅外光」(MIR)，有別於較短波長之近紅外光(NIR)及較長波長之遠紅外光(FIR)。其紅外線輻射能量足以造成分子化學鍵之振動，不同化學鍵由於鍵能上之差異，所吸收之特定波長也有所區別，有機化合物通常在同一分子上存在有多種不同鍵結，藉由分析紅外光穿透樣品所得到之吸收圖譜，可獲得分子結構與化合物濃度變化等重要訊息。

並非所有化學鍵都會吸收紅外光而振動。一個重要的先決條件是所有因紅外吸收所造成之振動模式，必須伴隨偶極矩之變化。如果振動前後偶極矩沒有變化，則此一吸收能量根本不會發生。當紅外輻射能被有機分子吸收後，轉變成分子的轉動能，紅外線光譜所顯示的物理意義是分子的振動現象。所以利用分子吸光引起振動狀態改變來鑑定化合物，由紅外光特性吸收峰之波長位置，可推斷出化合物所含官能基之種類及其吸收峰相對位置。

製備完成且極化後之壓電材料，必須具備有 β 相位才有較佳之壓電與焦電特性。因此，在各種不同實驗參數下所製備完成的薄膜，將送至清華大學貴重儀器中心之霍氏轉換紅外光譜儀作圖譜量測，儀器規格如下：

1. 儀器中文名稱：霍氏轉換紅外光譜儀(Bomem, DA8.3)。
2. 儀器英文名稱：Fourier-Transform Infrared Spectrometer (FTIR)。
3. 一般測量樣品之紅外吸收光譜，亦可延伸其偵測光區至遠紅外線，近紅外線及可見光區。可分段量測 $10\text{-}15000\text{ cm}^{-1}$ 之吸收光譜，一般 IR 在 $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ 之間。

4. 解析度最高可達 0.004 cm^{-1} ，再現性優於 0.5 %。

霍式轉換紅外光譜儀量測聚偏二氟乙烯吸收光譜圖，伴隨著溫度、膜厚、極化電場與極化時間等參數的不同，從 α 相轉換成 β 相在 400 到 1000 cm^{-1} 的頻率範圍，其明顯的相位吸收峰轉換為 530 cm^{-1} 變成 510 cm^{-1} ， 855 cm^{-1} 變成 840 cm^{-1} 。1981 年 Osaki 等人【52-53】假設吸收峰值遵循著 Lambert-Beer 定律且不會相互干擾，利用在 530 cm^{-1} (α 相)與 510 cm^{-1} (β 相)吸收峰計算方式得知結晶程度。

$$A_{\alpha} = \log \frac{I_{\alpha}^0}{I_{\alpha}} = K_{\alpha} C X_{\alpha} L$$

$$A_{\beta} = \log \frac{I_{\beta}^0}{I_{\beta}} = K_{\beta} C X_{\beta} L$$

其中 L 為薄膜厚度； C 為聚偏二氟乙烯單體濃度； K 為頻率吸收係數； X 為相位結晶度。已知條件平均結晶密度 α 相為 1.925 g/cm^3 、 β 相為 1.973 g/cm^3 ，單體濃度 C 為 0.0305 mol/cm^3 。可推得 K_{α} 與 K_{β} 分別為 $6.1 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{mol}$ 、 $7.7 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{mol}$ 。所以 β 相位含量為：

$$F(\beta) = \frac{X_{\beta}}{X_{\alpha} + X_{\beta}} = \frac{A_{\beta}}{(K_{\beta}/K_{\alpha}) + A_{\beta}} = \frac{A_{\beta}}{1.26A_{\alpha} + A_{\beta}}。$$

3.4.2 X-ray 粉末繞射儀

波長散佈分析儀的偵測原理為 X 光入射激發單晶分析器，此單晶分析器具有特定的晶格排列與 X 光發生繞射作用，在單晶分析器的特定方向中，波長滿足布拉格定律(Bragg's Law)的 X 光會有建設性干涉現象，並形成繞射光束被偵測器所偵測，儀器規格如下：

1. 儀器中文名稱：X 光粉末繞射儀。
2. 儀器英文名稱：X-ray powder diffractometer (XRPD)。
3. 薄膜材料結構分析-最常用的廣角繞射(WAG)及低掠角(GIA)繞射分析。