

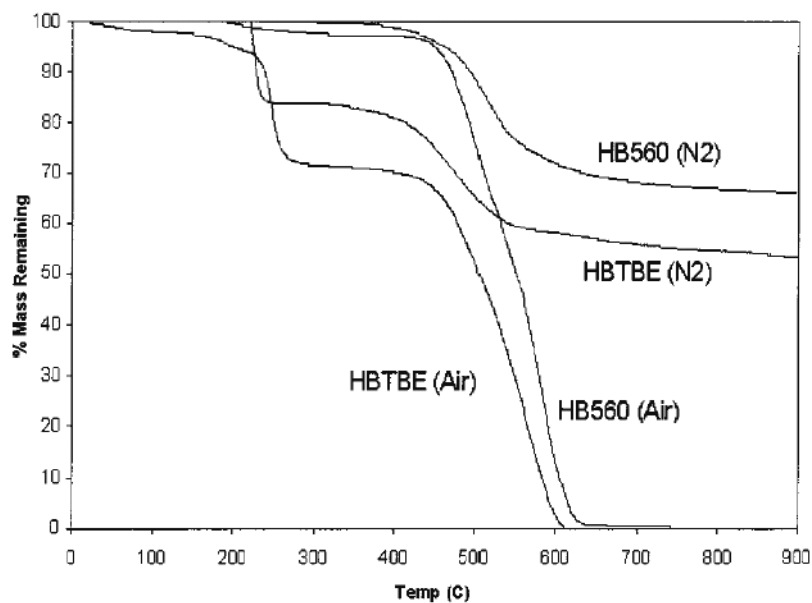
第二章 文獻回顧

2.1 改質高分子之應用

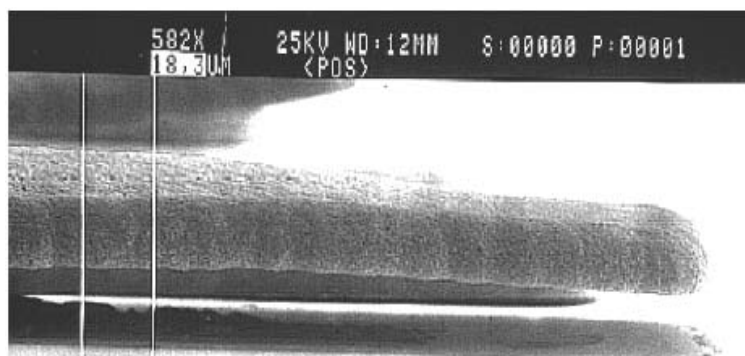
2000 年 Jeen 等人【29】以高分子材料 Hyperbranched polymers(HBP's)具有熱分解特性，改質成具有感光特性之 HBTBE，以加熱分解方式，製作出鏤結構微懸臂樑。熱重分析儀(TGA)量測改質前後之高分子 HB560 與 HBTBE 在不同環境與溫度下之質量殘留率，如圖 2-1(a)所示，改質後 HBTBE 在氮氣環境下溫度 250 °C 時，質量殘留率明顯瞬間下降，高分子因溫度關係產生熱分解現象，可達釋放長懸臂樑結構之優點，如圖 2-1(b)所示。此特殊材料 HBTBE 結合具感光特性可使製程簡化外，本身亦具有熱分解效應，可容易製作出懸浮結構。

2003 年 Joseph 等人【30】利用感光型之聚碳酸酯(polycarbonates, PCs)當作犧牲層材料，改善了以傳統製作微型空氣孔洞與流道之缺點。微機電領域常以一般聚碳酸酯高分子熱分解溫度為 200 至 350 °C，來製作掩埋式流道、微流體元件與微型反應器。以非感光型高分子作為犧牲層材料，利用在 250-425 °C 具有熱分解(decompose)特性製作微型空氣間隙，如圖 2-2(a) 在矽基材上塗佈高分子材料；圖 2-2(b) 以金屬或二氧化矽當作蝕刻罩幕；圖 2-2(c) 微影定義蝕刻視窗；圖 2-2(d) 電漿蝕刻高分子；圖 2-2(e)沉積流道之高分子材料；圖 2-2(f) 加熱至 300 °C，熱分解將高分子移除。

改質後具感光特性之聚碳酸酯材料，對紫外光(240 nm)具有獨特感光特性，應用製作微流道如圖 2-3 所示。圖 2-3(a) 矽基材塗佈聚碳酸酯；圖 2-3(b) 110 °C 加熱方式將微影後曝光區之聚碳酸酯分解；圖 2-3(c) 沉積流道之高分子材料，試片放進 170 °C 高溫爐，將未曝光區聚碳酸酯分解，保留流道之高分子材料。具有熱分解特性之聚碳酸酯改質成感光型材料後，可提高製作流道、微反應器上之便利性與製程之整合性，改善傳統溼式釋放結構造成之吸附現象。



(a)



(b)

Figure 2-1. Released cantilever beam of HB560 sacrificial material: (a) TGA graph of HB560 and HBTBE percent mass remaining versus temperature ramping in N_2 and O_2 environments, (b) SEM photograph of longest beams of $1000\ \mu m$ in length. 【29】

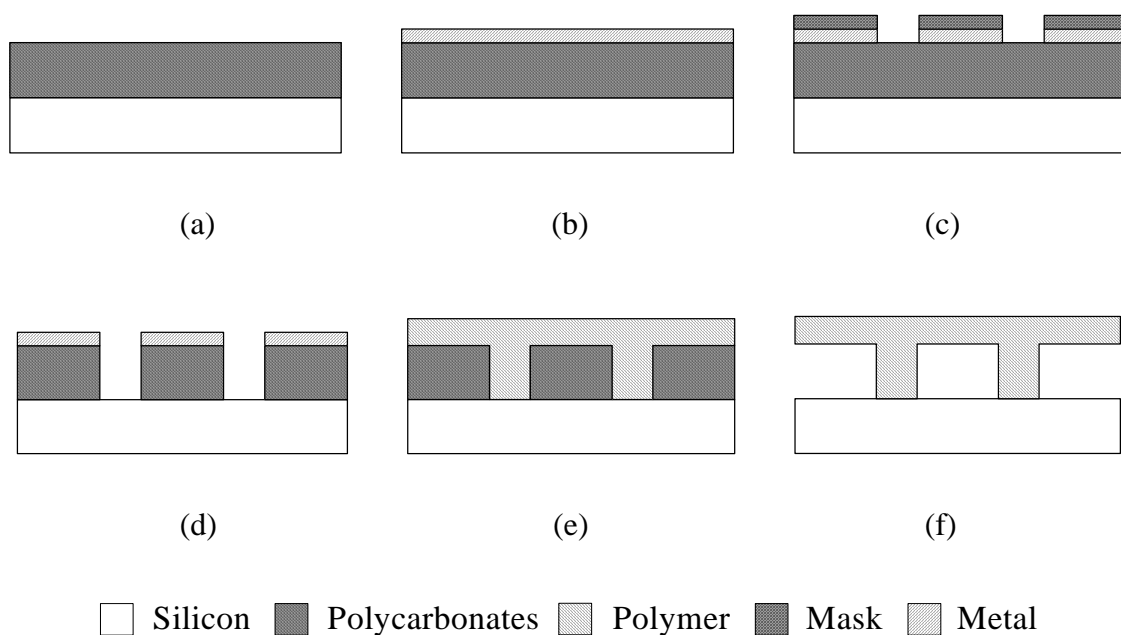


Figure 2-2. Processes for the fabrication of air-channels using a nonphotosensitive sacrificial polymer: (a) spin coat sacrificial polymer, (b) deposit hard mask, (c) photolithography & etch mask, (d) plasma etch polymer, (e) deposit encapsulating material, (f) decompose sacrificial polymer at 300 °C. 【30】

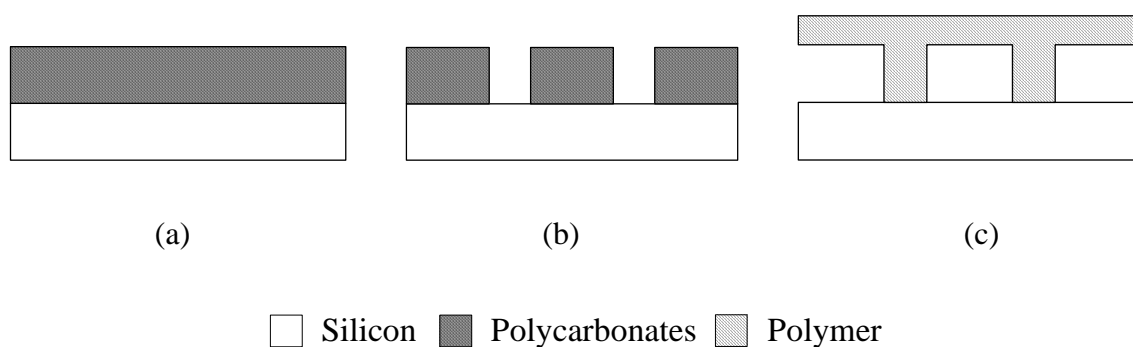


Figure 2-3. Processes of fabrication of air-channel using photosensitive polycarbonates: (a) spin coat polycarbonate, (b) bake develop exposed areas at 110 °C, (c) deposit material & decompose unexposed areas at 170 °C. 【30】

2.2 壓電材料之特性研究

2.2.1 聚偏二氟乙烯

最先由氟龍 -142b($\text{CH}_3\text{CF}_2\text{Cl}$) 製得偏二氟乙烯 (vinylidene fluoride, $\text{CF}_2=\text{CH}_2$), 再經聚合生成聚偏二氟乙烯($-(\text{CH}_2-\text{CF}_2)-$), 最早是由美國杜邦公司於 1944 年合成, 由美國的扁戊和日本吳羽(Kureha)公司工業化生產。聚偏二氟乙烯是近二十年來被高度重視的高分子化合物, 因為它不但具有高分子材料的優點外, 亦有良好的鐵電、焦電與壓電特性。

聚偏二氟乙烯因分子鍵極性具有相當強的偶極矩(dipole moment), 1969 年日本 Kawai 等人【31】, 應用予以單軸延伸(stretch)及高壓直流電場極化(poling)處理技術, 發現聚偏二氟乙烯具有壓電性; 1971 年, 美國貝爾研究室(Bell lab.) Bergman【32】亦發現聚偏二氟乙烯具有焦電性及二次諧波生成(second harmonic generation, SHG)現象, 也就是一種非線性光學效果, 相當引人注目。聚偏二氟乙烯具有壓電與焦電性, 乃是來自此高分子具有強介電的性質, 這種壓電效果, 早在 1890 年由法國化學家 Pierre Curie 從無機材料中發現, 要有壓電性則物質不能有對稱中心。鐵電性就是儲存電的性質, 施加電場則偶極矩發生迴轉, 產生分極的現象, 有些物質即使不施加電場, 已存在著固有分極, 此物稱自發分極, 具有自發分極性, 且施加電場使分極反轉, 此特性稱之鐵電性。鐵電材料施加電場(E)則電變位(D)如遲滯曲線圖 2-4 所示, 當電位移為零時之電場稱為矯頑電場(Coercive field, E_c), 當電場為零時之電位移稱為殘留分極(Remanent polarization, P_r), 這種鐵電材料加熱而使內部偶極排列呈現不規則狀, 導致自發分極逐漸減少, 到達某一溫度則消失, 此溫度稱為居禮溫度(Curie temperature, T_c)。由於聚偏二氟乙烯的應用如此廣泛, 事實上是和它內部的構造有直接關係, 不同的結晶相造成分子結構改變, 進而具有壓電、焦電、鐵電的變化, 所以為

進一步了解材料各種電性，研究其內部細微結構是一重要的課題【33】。

2.2.2 聚偏二氟乙烯之結構分析

聚偏二氟乙烯是一種穩定性極佳的高分子材料，為 1,1-二氟乙烯(Vinylidene Fluoride; 1,1-difluoridethene)的聚合物，通常存在結構是以頭對尾(head to tail)的方式排列。材料本身為半結晶聚合物，熔點(T_m)一般為 171 °C，其結晶度由約 35 % 到超過 70 %，因分子鍵的構形不同而有四種不同的結構形態： α 、 β 、 γ 、 δ 結晶相，其晶格形狀與單位晶格角度如表 2-1 所示【34】。四種結晶形態分別可藉由溶液或熔化使之結晶化，或是藉由壓力、高溫、極化使四種結晶互相轉換，如圖 2-5 所示【35】。

(a) α 結晶相：

α 相是聚偏二氟乙烯最常見的結晶相，可由材料熔融物冷卻後形成或溶於溶劑中以 160 °C 結晶產生。其分子鍵為螺旋狀(TGTG', trans-gauche)，具有極性，但相鄰之兩分子鍵排列相反，如圖 2-6(a)所示，因此極性互相抵消，使得 α 結晶相中的分子並不具有分子偶極矩，結構如圖 2-7 所示【35-36】。 α 相之霍式轉換紅外光譜分析(FTIR)得知在頻率 530、615、765 cm^{-1} (CF_2 偶極產生彎曲造成)與 795 cm^{-1} (CH_2 偶極產生振動造成)之吸收峰【37】。

(b) β 結晶相：

最廣為研究的 β 相位，因具有壓電與焦電之特殊性，所以許多學者透由不同方式得到高 β 相結晶度。分子結構是反形(trans)的鋸齒狀(zigzag)排列，由於氫原子位於鍵的一邊，氟原子位於鍵的另一邊，中間部份則由碳原子連結，平面如圖 2-6(b)所示，因此分子上的 CF_2 偶極矩在同一方向是相互平行，可產生自發性分子的結晶構造，如圖 2-8 所示【38-39】，且擁有高偶極矩 $7.56 \times 10^{-30} \text{Cm}$ ，當晶格在某一方遭受到壓力或拉伸時會產生形變，分子的偶極大小及方向也隨之改

變，因此電荷量也跟著改變，而產生了電壓。獲得 β 相方式有：1989年 Chan 等人【40】應用電暈放電方式，室溫環境下在距離薄膜 5 mm 處，以針狀電極 5 kV 將壓電薄膜極化；2002年 Wang 等人【41】在 65-170 °C 環境下將薄膜結晶化兩小時；2003年 Salimi 等人【37】以 90 °C 環境，將壓電薄膜以單軸方向拉伸 4.5 到 5 倍，可得到最大 β 相含量，太高的拉伸溫度將會降低相位轉換效率。圖 2-9 所示為聚偏二氟乙烯薄膜經強電場極化後，內部分子偶極由原本不規則排列之 α 相翻轉成定向排列之 β 相【42】。材料結晶以霍式轉換紅外光譜儀分析得知吸收峰在頻率 511 cm^{-1} (CF_2 偶極產生彎曲造成)與 840 cm^{-1} (CH_2 偶極產生振動造成)【37】。

Table 2-1. Four known crystal forms of PVDF. 【34】

Form	Lattice	a	b	c
α	Monoclinic	4.96 Å	9.64 Å	4.62 Å
β	Orthorhombic	8.58 Å	4.91 Å	2.56 Å
γ	Orthorhombic	4.97 Å	9.66 Å	9.66 Å
δ	Orthorhombic	4.96 Å	9.64 Å	4.62 Å

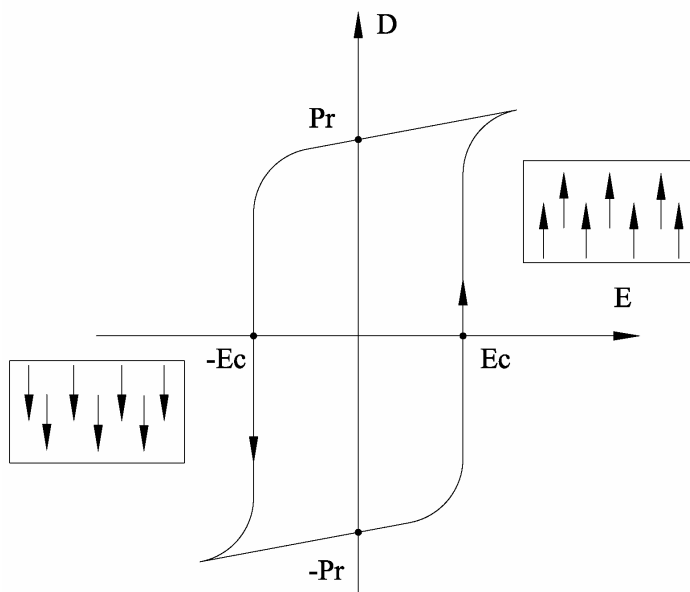


Figure 2-4. Hysteresis loop of ferroelectric materials.

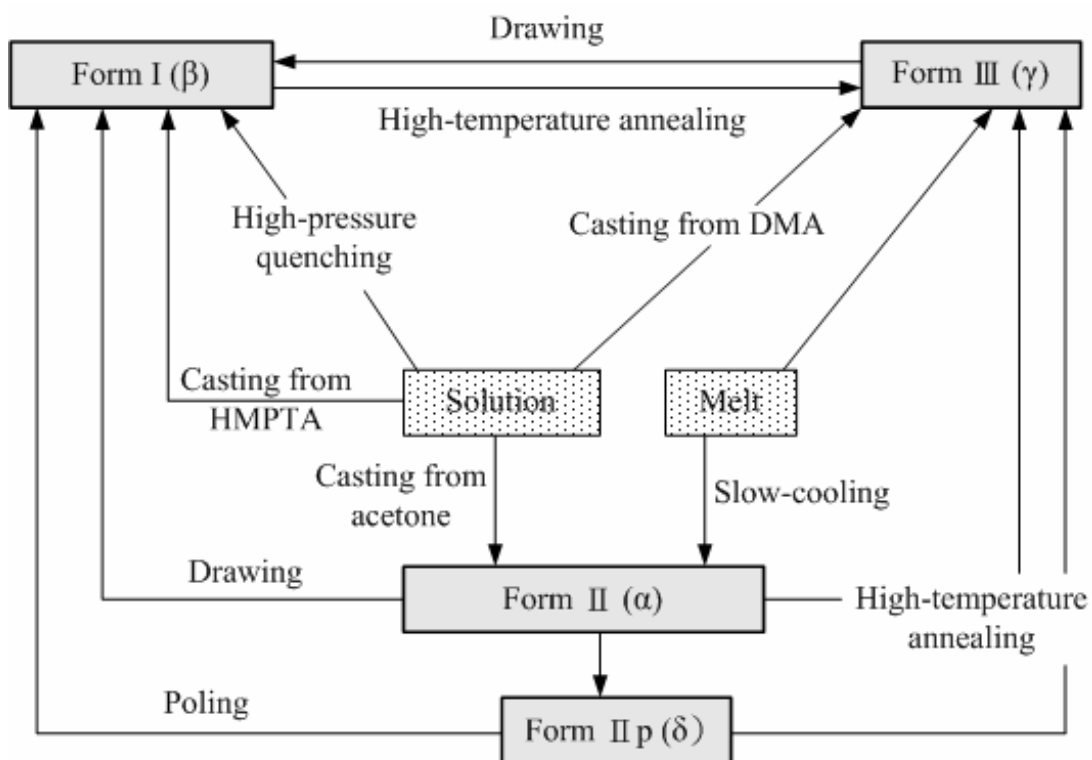


Figure 2-5. The methods of preparing PVDF crystal phase. 【35】

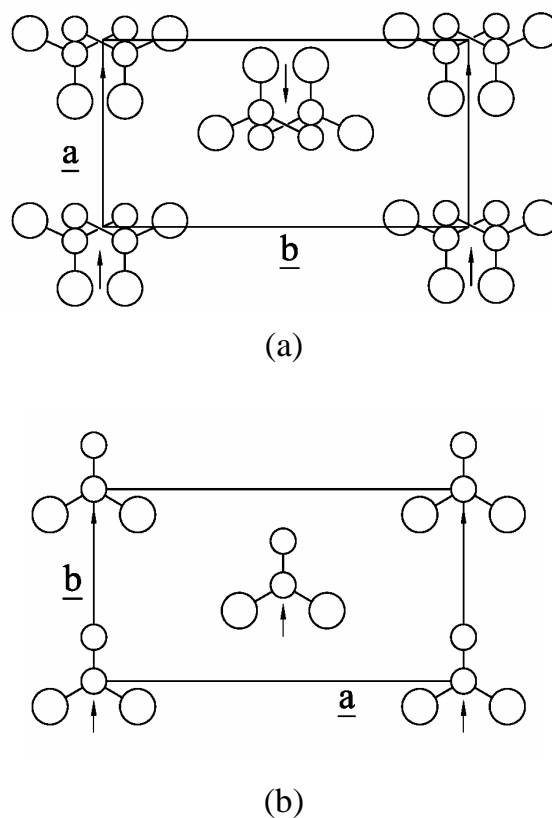


Figure 2-6. Projections of C (small circles) and F (large circles) atoms of PVDF onto the ab planes of four known crystal forms (H atoms have been omitted): (a) α phase, (b) β phase. 【35】

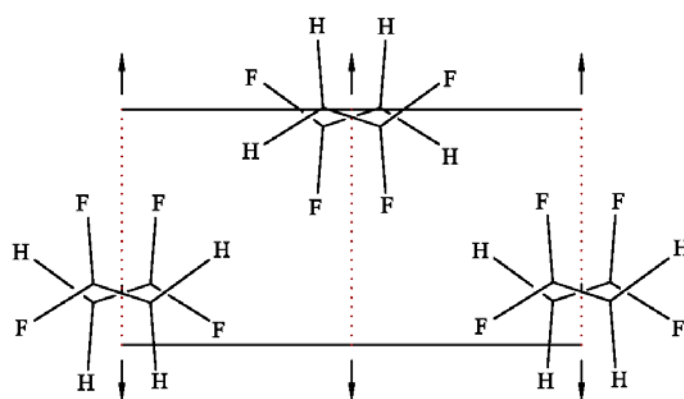


Figure 2-7. Unit cell of α conformation. Arrows indicate dipole moment normal to chain axis. 【38】

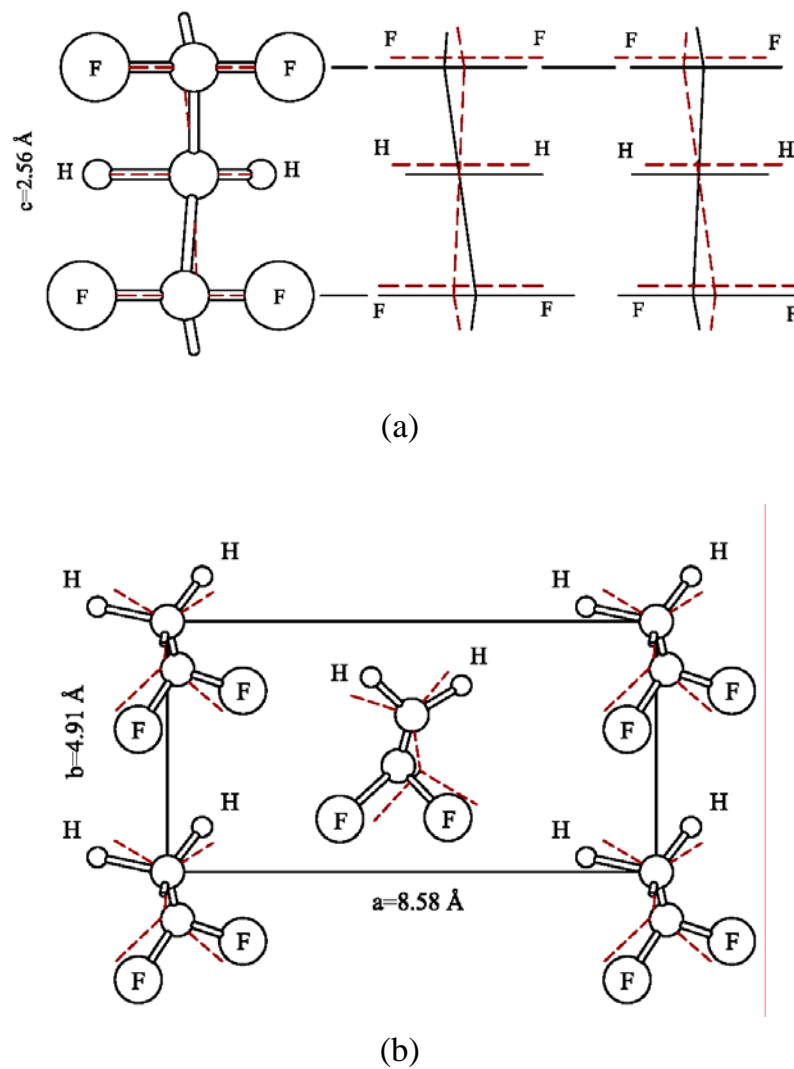


Figure 2-8. β phase of PVDF: (a) chain onto ab plane of the unit, (b) Unit cell of β conformation. 【38】

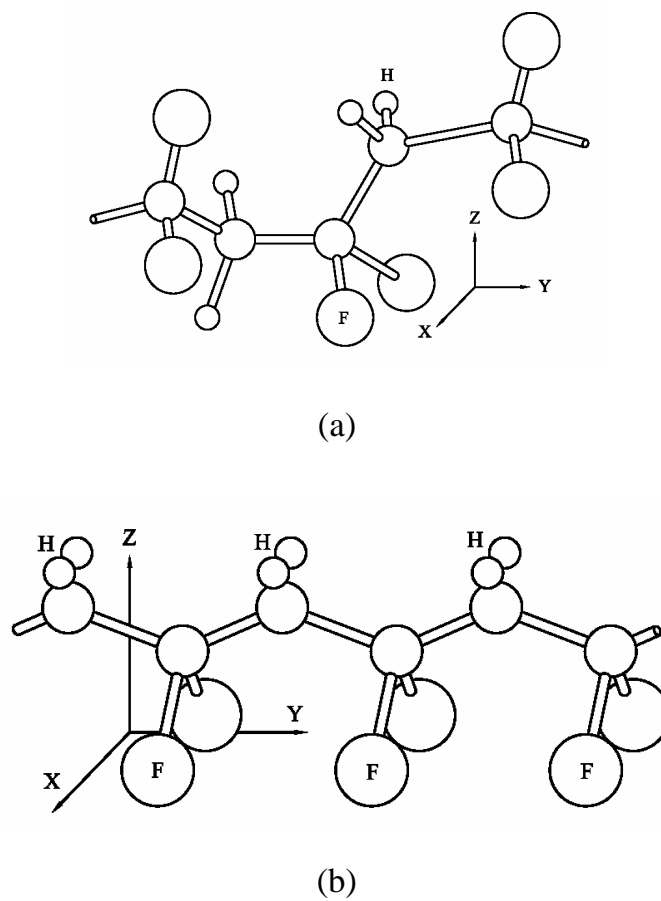


Figure 2-9. Dipoles of PVDF crystal structure: (a) before, (b) after poling process. 【42】

2.3 聚偏二氟乙烯成形方式

聚偏二氟乙烯材料形態有薄片、粉末、液狀與丸狀等。近年來國內外許多學者應用壓電塊材之優點，配合相對應之薄膜製程方式，以不同材料形態結合微機電製程技術，將壓電材料被覆到晶片表面，達到將壓電塊材微小化等目的。常用薄膜製作過程為旋轉塗佈【43】、加熱蒸發【44-45】、裁剪黏貼【46】、電子噴霧【47】、同步輻射光刻【48-49】等方式，茲將於下面各節中加以說明。

2.3.1 旋轉塗佈法

1992 年 Schellin 等人利用植入高濃度之硼原子($2-3 \times 10^{20}$ atoms/cm³)於深度 3.7 μm 之矽基材內部作為蝕刻終止層，如圖 2-10(a)所示，利用非等向性溼式蝕刻液(anisotropic wet etchant)氫氧化鉀(KOH, 10 wt. %, 47 °C)，背蝕刻(back side etching)方式，製作出微型麥克風薄板，如圖 2-10(b)所示。利用粉末(powder)聚偏二氟乙烯溶解於二甲基甲醯胺(N,N,-dimethylformamide, DMF)溶劑中，均勻混合後再以旋轉塗佈(spin coating)的方式，將聚偏二氟乙烯溶液均勻旋轉塗佈在整片晶圓，薄膜厚度為 0.25-1 μm 。後續再用熱處理製程加熱壓電薄膜，目的為趕除內部多餘溶劑，使薄膜具有一定的溶劑含量且達到具有壓電特性之 β 相位，增加壓電極性後，利用電暈放電極化方式在固定溫度環境下施加外電場(1 MV/cm)，極化時間 10 分鐘後，再濺鍍(sputter)鋁電極，利用硬烤(hard bake)後之光阻當蝕刻遮罩(etching mask)，以氫氟酸(HF, 0.5 %)蝕刻鋁電極，定義出上電極圖形，完成整個微型麥克風元件製作，如圖 2-10(c)所示【43】。

微壓電元件製作最主要是由摻雜濃度蝕刻終止技術與旋轉塗佈壓電薄膜方式，薄膜上方濺鍍鋁電極則是在背蝕刻終止後，以氫氟酸低溫蝕刻出鋁電極圖形；若使用磷酸(H₃PO₄)蝕刻液，溫度必須加熱至 170-180 °C，其缺點有：(1) 容易使材料超過居里(curie)溫度點，導致破壞壓電薄膜特性；(2) 蝕刻鋁電極時較易破壞已懸浮之薄板；(3) 製作元件封裝時，因壓電薄膜為晶片整面旋轉塗佈沉

積，無法使用標準封裝製程(standard bonding process)來完成微元件封裝。

2.3.2 鹵素燈加熱蒸發法

一般薄膜沉積方式分為化學氣相沉積法(chemical vapor deposition, CVD) 與物理氣相沉積法(physical vapor deposition, PVD)兩大類。其中化學氣相沉積方式以爐管內通入化學氣體，經反應後生成物則沉積在晶片表面；物理氣相沉積方式則可分為濺鍍法(sputtering)與蒸鍍法(evaporation)，濺鍍法則可沉積金屬或非金屬薄膜；蒸鍍一般僅提供金屬層沉積，利用熱阻絲(boat)加熱於靶材(target)，溫度達到金屬熔點時即產生分子蒸發，沉積被覆到晶片。

1997 年 Park 等人利用類似物理氣相沉積法【44-45】，其真空腔體如圖 2-11(a) 所示，以鹵素燈(halogen lamp)加熱顆粒狀聚偏二氟乙烯，達到材料熔點 171 °C 時使之蒸發。晶片基材溫度為 30 °C，靶材溫度變化為 240-360 °C，瞬間開始蒸發溫度為 300 °C，蒸鍍溫度與速率可由圖 2-11(b)看出，在溫度 360 °C 時，蒸發速率最快可達 150 Å/min，而為要求薄膜均勻度、分子間堆疊平整度與壓電性分佈作為考量，則將蒸鍍速率(evaporative rate)控制在 60 Å/min (285 °C)，可以得到較佳之壓電薄膜品質。以蒸鍍方式沉積壓電薄膜之缺點：(1) 薄膜沉積速率慢；(2) 加熱蒸發壓電材料，需使用獨立真空腔體，造成製程設備相容性不高。

2.3.3 裁剪黏貼法

2000 年 Dargahi 等人利用已經單軸拉伸極化，具有壓電特性之壓電商品化薄板，製作應用於醫療內視鏡捕抓器(endoscopic graspers)之微型觸覺感測器(tactile sensor)【46】，如圖 2-12(a)所示。其中，矽齒狀結構(teeth structure)以非等向性溼式蝕刻製作完成。被覆鋁金屬壓電薄板之上下電極，透由黃光微影製程定義蝕刻鋁之罩幕(etch mask)，以鋁之蝕刻液完成製作四個條狀之上電極與下電極形狀。25 μm 厚之薄板狀壓電薄膜，裁剪元件所需面積 (20×14 mm²) 大小，

用黏膠以貼合(glue)方式，將定義好電極形狀之薄板黏於矽齒狀結構與玻璃基材之間，四個條狀之上電極以立體顯微鏡貼合對齊於矽齒狀結構，感測方式為齒狀結構受到應力作用，直接將力量傳遞到壓電薄板，材料因正壓電效應，在受到力量作用之下，會在薄板兩邊之電極表面發生極化電荷(polarization charge)將訊號傳出，藉此可偵測到作用在齒狀結構之力量大小，達到感測之主要目的。

觸覺感測器之壓電薄板是以黏貼方式，圖 2-12(b)所示將壓電薄板利用黏膠貼於矽齒狀結構與玻璃基材之間，微元件製作之最後程序須在立體顯微鏡下做微小零件對準(alignment)與組裝(assembly)之動作，以完成壓電元件之組合，斷面如圖 2-12(c)所示；其中，黏膠固化須用烘烤箱(oven)以 50 °C 烘烤 1 小時。感測元件壓電層是以裁剪貼合於組裝元件內部，量測訊號與尺寸維度必受到限制，元件微小化不易，且在微機電領域裡不易大量批次生產。

2.3.4 電極噴霧法

1997 年 Fujitsuka 等人整合積體電路與微機電製程技術於同一晶片，應用於微型紅外線感測器(IR image sensor)，單一感測元件如圖 2-13(a)所示，陣列式紅外線感測器如 2-13(b)所示。半導體技術製作電路於矽基材內部，感測器則以非等向性溼蝕刻將薄板懸浮，粉末聚偏二氟乙烯溶解於二甲基甲醯胺溶劑後，配合針狀噴嘴，使溶液經噴嘴產生分子霧化效果而沉積在已被掏空之薄板，如圖 2-14(a)所示。霧化後分子在沉積於晶片之前，以外加強電場(8-15 kV)方式將之極化，沉積到晶片上之壓電薄膜已具備壓電特性；在溶液霧化同時，以噴霧相反方向通入氮氣(N₂)，目的是使霧化後分子內部的溶劑揮發，此方式稱電極噴霧法(electro-spray method, ESP)【6】或靜電霧化輔助蒸氣沉積法(electrostatic spray-assisted vapour deposition, ESAVD)【47】，如圖 2-14(b)所示。

雖然上述製程有利沉積具壓電特性之薄膜，但薄膜卻佈滿整片晶片，其缺點為(1) 不能局部定義壓電薄膜，後續製程造成不方便性；(2) 壓電薄膜沉積製程是在微結構掏空懸浮後，造成溶液噴霧分子沉積在微懸臂時，噴霧衝擊力量或微粒慣性容易破壞微小結構，造成薄膜沉積不易、良率降低；(3) 噴霧方式是利用針狀噴嘴將液體霧化且試片呈垂直狀態，容易造成壓電薄膜沉積厚度不均、沉積量難以控制等現象。

2.3.5 同步輻射光刻法

1999 年美國路易斯安那洲(Louisiana State)先進微結構與設備中心(center for advanced microstructure and devices, CAMD)【48-49】，Manohara 等人利用具波長短、繞射現象小、功率大、穿透力強之同步輻射光，對壓電材料進行深光刻。500 μm 厚之薄板，以黏著劑(permabond super glue)貼於鋁材，再利用 20 μm 矽薄板電鍍金(gold)吸收層之 X-ray 光罩，以同步輻射光進行垂直掃描動作，圖 2-15(a)即為光刻時產生反應物剝離示意圖，經 X-ray 直接轉移光罩圖案於壓電材料，具有局部定義圖型之優點，如圖 2-15(b)所示。X-ray 曝光時間每分鐘 20000 mA，劑量在 1.3 GeV 時為 1.3-77.5 kJ/cm^3 ，光刻薄板深度 4 μm 。雖然壓電薄膜能夠順利用同步輻射 X 光源，光刻出微結構圖案，但其缺點為(1) 同步輻射光為一龐大且昂貴的設備；(2) X-ray 光罩製作複雜且成本高；(3) 同步輻射光源資源不易取得；(4) 只能適用在單層壓電材料，製程相容性不高。

綜合以上，表 2-2 為各種聚偏二氟乙烯壓電材料製程之比較，這些方法各有成本、設備、技術難易的差別。除 X-ray 外，整面基板覆蓋壓電薄膜則為共同的特點，後續若要形成微結構圖案，則製程的複雜度相當高，亦即目前的壓電薄膜無法有局部定義圖案之特性。雖然同步輻射光刻術能夠在材料上定義局部圖形，但尚有設備取得不易、光罩製作成本高、單層結構等限制。

Table 2-2. The fabrication methods of PVDF material.

Method	Spin	PVD	Glue	Spray	X-Ray
PVDF mode	Powder	Pellet	Sheet	Powder	Sheet
Solvent	DMF	No	No	DMF	No
Poling	Corona	No	Drawn	ESP	No
Thickness	0.25-1 μm	60 $\text{\AA}/\text{min}$	25 μm	0.7 μm	500 μm
Miniature	Yes	Yes	No	Yes	Yes
Photo-sensitivity	No	No	No	No	No

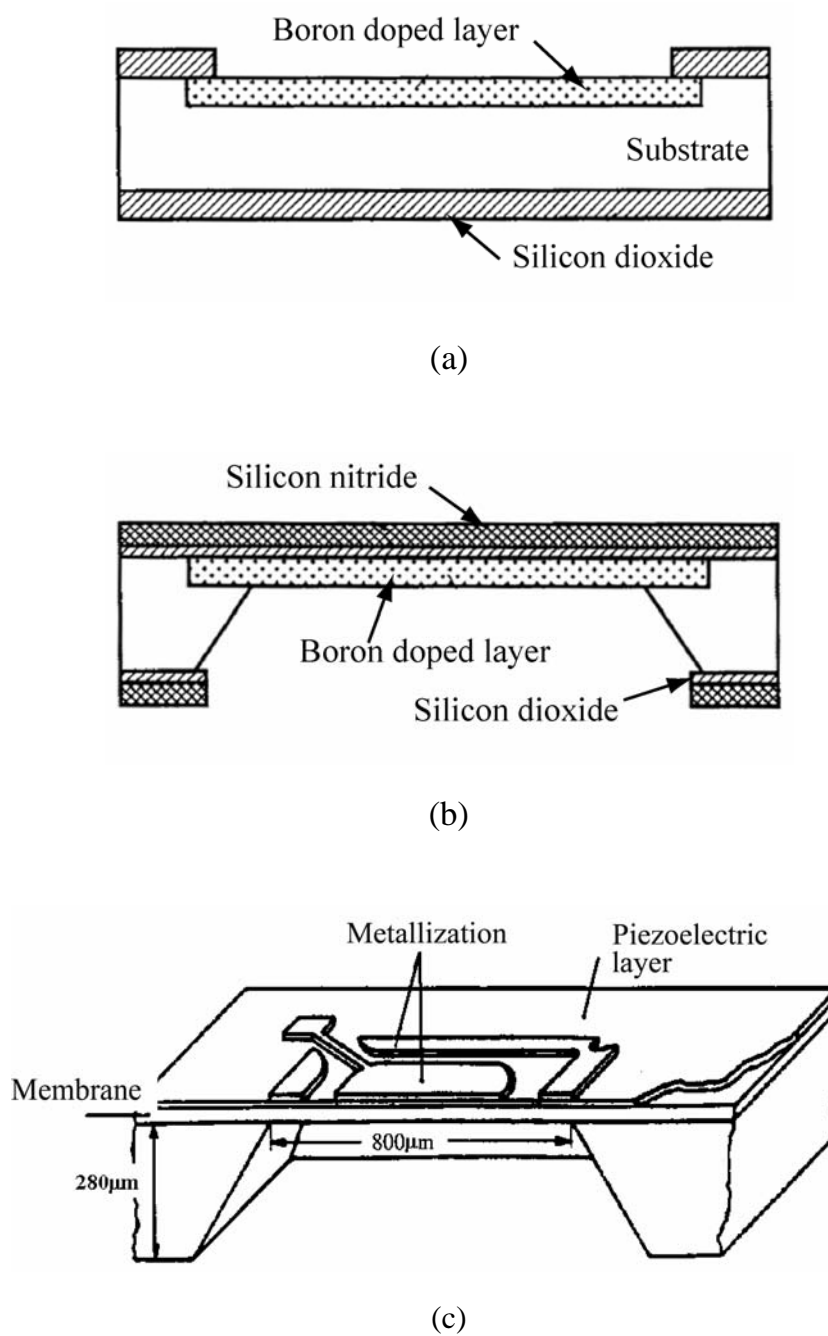
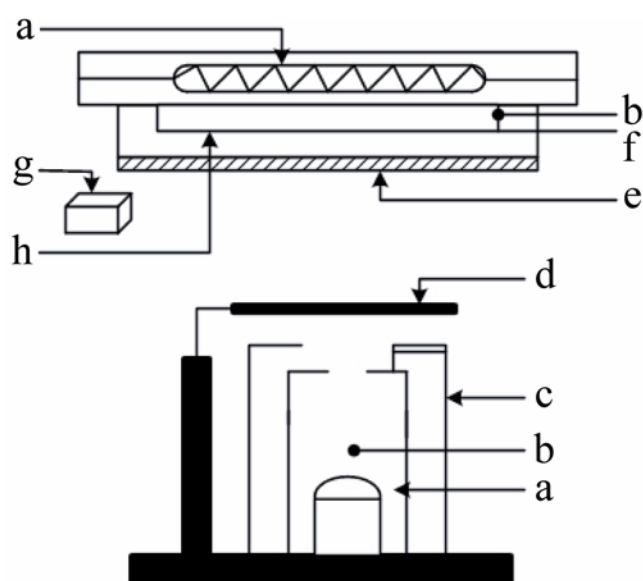
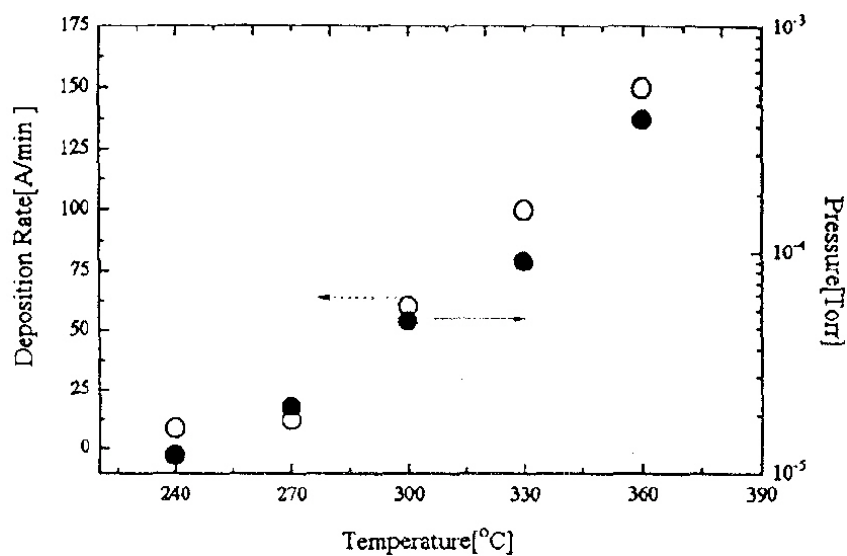


Figure 2-10. Fabrication of microphone coated PVDF film: (a) fabrication of the boron doped layer, (b) wet etching of the silicon substrate, (c) piezoelectric microphone (schematic view). 【43】

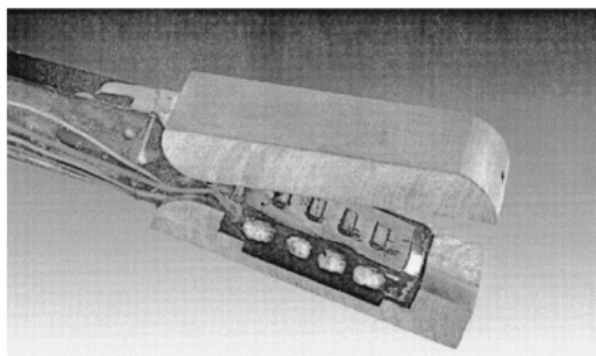


(a)

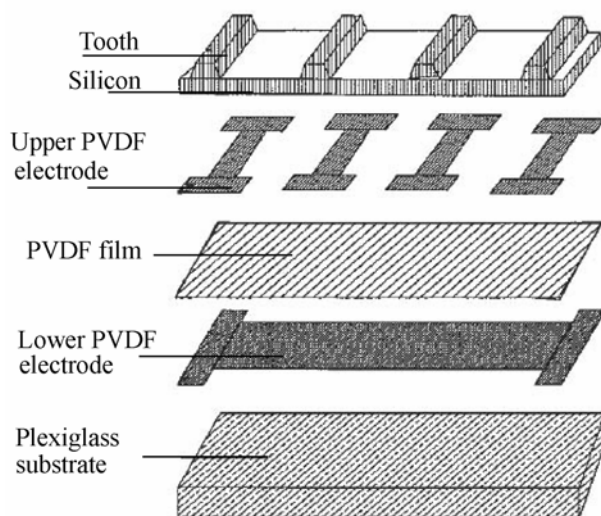


(b)

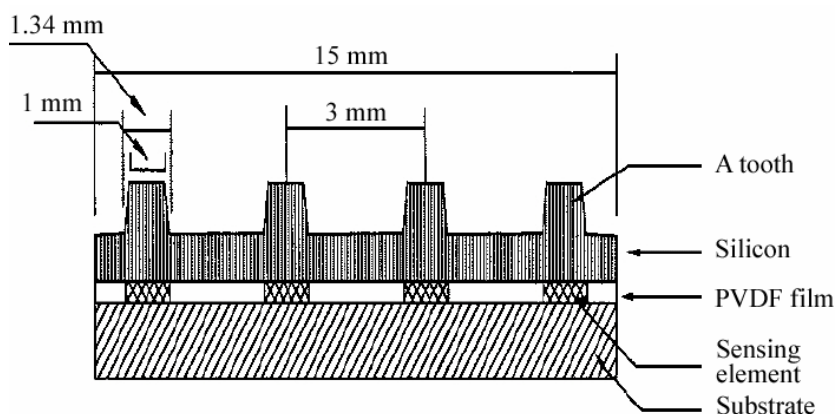
Figure 2-11. Physical vapor deposition characteristics of PVDF pellets: (a) schematic diagram of reaction chamber: a. halogen lamp, b. thermocouple, c. thermal shielding apparatus, d. K sell pot, e. mesh, f. spacer, g. thickness monitor, h. substrate, (b) deposition rate vs. temperature 【44】



(a)

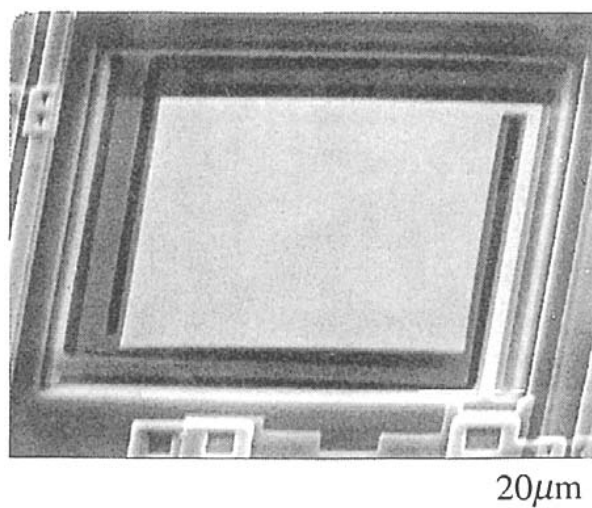


(b)

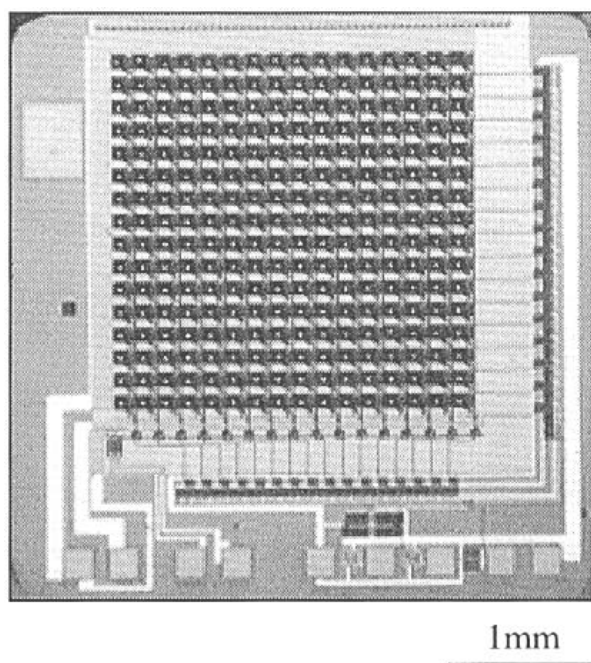


(c)

Figure 2-12. A prototype endoscopic grasper integrated with the tactile sensor: (a) grasper image, (b) expanded view of the tactile sensor unit, (c) cross section of the tactile sensor unit. 【46】

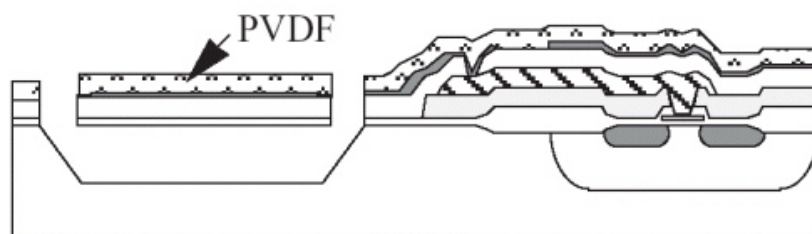


(a)

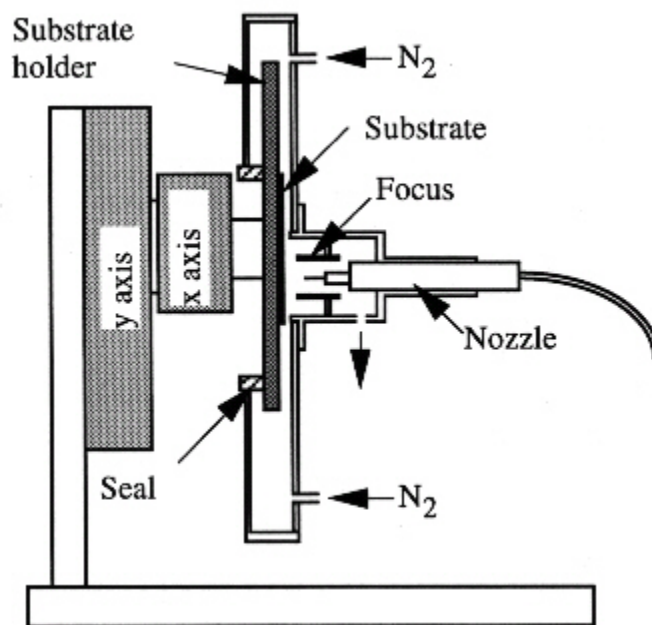


(b)

Figure 2-13. Infrared sensors integrated with CMOS and MEMS fabrications: (a) SEM photograph of a sensing element, (b) photograph of the image sensor. 【6】

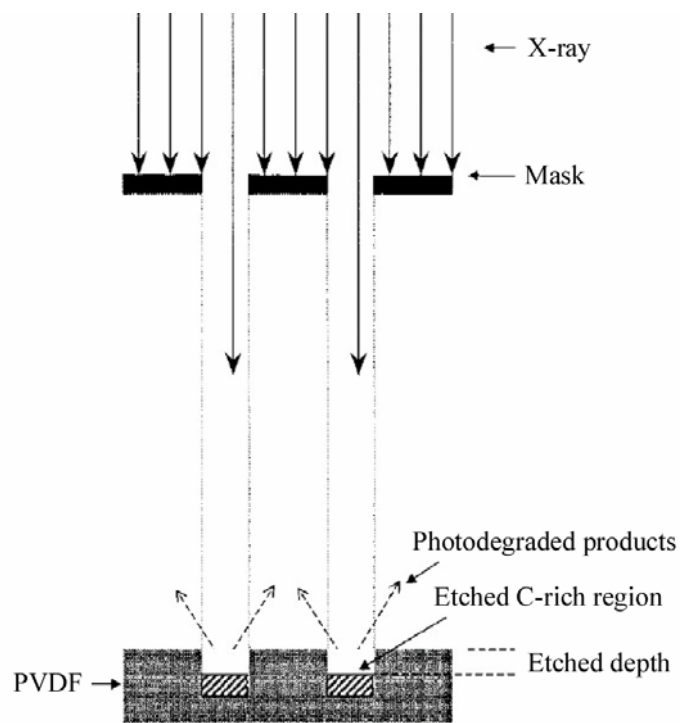


(a)

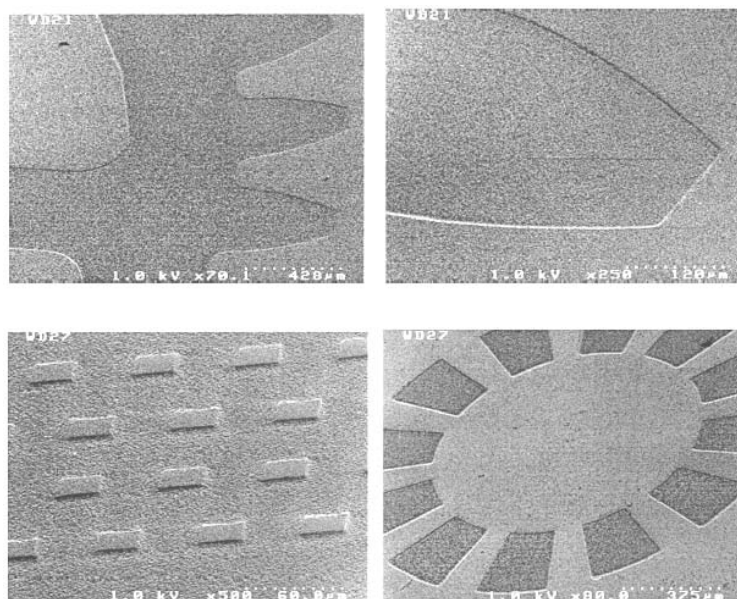


(b)

Figure 2-14. (a) PVDF film deposition after sensing element released, (b) schematic structure of an ESP deposition apparatus. 【6】



(a)



(b)

Figure 2-15. Patterns transfer by direct photo etching of PVDF using X-ray: (a) schematic image of the direct etching process of PVDF, (b) SEM micrographs of the etched patterned in PVDF. 【48】