

PZT 薄膜在 MEMS 器件中的研究进展

Development of PZT Films in MEMS Device

刘红梅^{1,2}, 邱成军^{1,2}, 曹茂盛^{2,3} (1 黑龙江大学电子工程学院, 哈尔滨 150080;

2 哈尔滨工程大学材料科学与工程系, 哈尔滨 150001;

3 北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081)

LIU Hong-mei^{1,2}, QIU Cheng-jun^{1,2}, CAO Mao-sheng^{2,3}

(1 College of Electronic Engineering, Heilongjiang University, Harbin 150001, China;

2 Department of Material Science and Engineering, Harbin Engineering University,

Harbin 150001, China; 3 School of Material Science and Engineering,

Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

摘要: 主要介绍在 MEMS 器件中 PZT 薄膜制备的方法、制备过程中需要解决的问题、PZT 薄膜与 MEMS 的集成以及 PZT 在 MEMS 中的应用的进展, 并展望了 PZT 薄膜的应用前景。

关键词: PZT; 薄膜; MEMS

中图分类号: TQ 174.75 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381 (2004) 06-0037-04

Abstract: The preparation of PZT films, the problems in fabrication, the PZT films integrated with MEMS device and the development of PZT films application in MEMS are presented in this paper. Their foreground of PZT films application is also prospected.

Key words: PZT; films; MEMS

近年来, 由于电子技术、信息技术和控制技术的发展, 器件的小型化和集成化, 对新材料提出了新的要求。PZT 薄膜因其优良的压电性能、热电性能、铁电性能、光电性能和介电性能以及易与半导体技术集成等特点而引起国内外学者的广泛关注, 成为国际上新颖的功能材料和器件的新热点。PZT 薄膜广泛应用于微电子学、光电子学、集成光学和微电子机械系统等领域, 可作为铁电存储器、传感器、微型压电驱动器、薄膜电容器、声表面波器件和各种精密仪器的控制部分的理想材料等。特别是 PZT 压电薄膜作为微传感及驱动器件应用时的高灵敏度和高输出应变的特点使其成为微机电系统器件 (MEMS) 最有前途的候选材料。微机电系统 (MEMS) 是指适于批量制作的集微型机构、微型传感器、微型执行器、信号处理和控制及通讯接口电路、能源等于一体的能完成特定功能的微系统。

20 世纪 80 年代以来, PZT 薄膜的制备技术得到广泛的关注。目前, 制备 PZT 薄膜化学方法主要有: MOCVD 金属有机化合物气相沉积^[1]、Sol-Gel 溶胶-凝胶法^[2,3]它包括有胚种 (seed) 和无胚种 (unseed) 两种、Cat-CVD 催化化学气相沉积^[4]、MOD 金属有机化合物热分解^[5]、PECVD 等离子增强化学气相沉积法^[6]、LSMCD (液态源雾化化学沉积)^[7], 而制备 PZT

薄膜的物理方法主要有: PLD 脉冲激光沉积法^[8]、Sputtering 溅射法其中包括反应溅射 Reactive-Sputtering^[9]、磁控溅射 Magnetron-Sputtering^[10] 射频溅射 RF-Sputtering^[11] 等。每种方法都有自己的特点, 但应用于微机电系统 (MEMS) 中的 PZT 薄膜的制备方法要求与微机电系统工艺技术相兼容, 并同时具有较高的压电性能, 以满足微传感器与微驱动器的要求。

溶胶-凝胶法 (Sol-Gel 法) 作为一种低成本的制备方法, 具有薄膜组分化学计量比容易控制、薄膜结构致密、易形成大面积的均匀薄膜并易与 IC 工艺集成等优点, 因此, 是目前 MEMS 器件中应用最为广泛的 PZT 薄膜制备方法。本工作主要介绍在 MEMS 器件中采用 Sol-Gel 制备 PZT 薄膜的方法、制备过程中急需解决的问题、PZT 与 MEMS 的集成及在 MEMS 中的应用。

1 Sol-Gel 法制备 PZT 薄膜工艺

Sol-Gel 法制备 PZT 薄膜的基本原理为: 分别制得 Pb, Zr, Ti 的溶胶前驱溶液, 在一定温度下搅拌一段时间, 经水解或醇解反应而形成溶胶; 再将三种前驱溶胶在一定温度下混合数小时, 经醇交换或缩聚反应制得稳定的具有一定粘度的无机聚合网络体系, 即制成适合镀膜用的溶胶。溶胶经匀胶、干燥 (凝胶

化)、预烧、热处理等过程而成膜,其工艺流程如图1所示。此法依溶胶浓度及所需膜厚的要求,可进行多次沉积制膜。

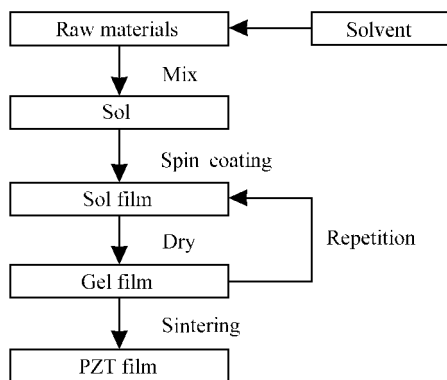


图1 Sol-Gel法制备PZT薄膜的工艺流程图

Fig. 1 Flow chart for the Sol-Gel processing of PZT thin film

2 薄膜厚度

随着MEMS技术的迅速发展,PZT薄膜作为MEMS器件所需的薄膜材料,要求薄膜厚度在 $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ ^[12],并且性能优良,以提供足够的能量。但采用Sol-Gel法制备较厚的PZT薄膜容易产生开裂,因此,提高制备薄膜的最大厚度、防止薄膜开裂是目前急需解决的问题之一。

对于Sol-Gel法制备薄膜样品,从先驱体有机物溶液到无机陶瓷薄膜这一转变是获得无孔、无裂纹薄膜的关键。因此,制备清澈、透明、稳定的先驱体溶液至关重要。

一般来说,先驱物采用Zr, Ti的醇盐及醋酸铅为反应物,乙二醇单甲醚为溶剂,经回流制成适合镀膜的部分水解溶胶。研究表明,在先驱体有机溶液中添加甲酰胺作为干燥控制化学添加剂,可以获得无裂纹薄膜;添加酸催化剂冰醋酸则可制备无孔的PZT薄膜^[13]。

1997年,Barrow^[14]等人用在前驱液中加入PZT粉末的方法,使单层膜厚度可达 $10 \mu\text{m}$ 。而1999年,Tatsuya Omori^[15]等人将PZT湿膜先刻蚀成为小图形再进行热处理,从而突破了单层最大厚度的限制。2003年,Zhaihong Wang^[12]采用PZT的Sol-Gel前驱液与PZT纳米粉混合,可获得数十微米厚的高密度、无裂纹的PZT膜。同时,H. Daniel^[16]等人用激光双光束干涉仪测量了经极化后 d_{33} 随膜厚的变化,得出 d_{33} 随膜厚的增加而增加。

3 热处理温度

Sol-Gel法制备PZT铁电薄膜,还存在热处理温

度过高等问题,难以完全满足微机电系统技术的使用要求,限制其在MEMS中的应用。因此,许多学者致力于降低溶胶-凝胶法制备PZT铁电薄膜过程中热处理温度的研究。如:1997年,Suzuki等人将 PbTiO_3 层作为种子层加入PZT各层之间,在 450°C 结晶温度下,得到了单一钙钛矿相的PZT铁电薄膜^[17],有效地降低了薄膜制备的热处理温度,但工艺相对复杂,影响了薄膜的成分和致密性,并难以同时获得高取向的PZT铁电薄膜。1999年,王西成等人在PZT与电极之间增加一层PT,其晶化温度为 600°C ,并获得高取向PZT薄膜^[18]。2000年,Fukui和Suzuki提出自播种的方法,将钙钛矿相结晶温度有效降低到 500°C ^[19]。

4 PZT薄膜与MEMS集成

MEMS的电子功能由IC工艺来实现的。PZT压电薄膜的集成必须与器件结构和电路制造兼容。在器件设计时,需要考虑一些压电材料在高温处理时对IC性能的影响^[20]。PZT薄膜作为微传感器和微驱动器应用,必须以特定的物理结构与能提供电子功能的基片集成,在MEMS中通常采用的是Si基片。为了保证最大的传感响应和驱动应力(或位移),器件的物理结构设计通常是将压电薄膜与柔性支撑结合来提高敏感度。

MEMS器件在基底材料和压电薄膜之间是底电极,其结构的设计既要保证界面的结合性能,又要防止界面的扩散效应。压电薄膜必须沉积在导电材料上,通常采用的是Pt,但由于Pt界面结合力不高及热处理时易形成铂硅化物,故Pt不能直接沉积在基底材料上。同时,硅从基底材料扩散至PZT层会导致焦绿石相的形成。为了防止反应和扩散,必须引入过渡层。在生长PZT之前预先沉积一层与PZT具有相似钙钛矿结构的PT, BT, BST等过渡层(buffer layer, seed layer)作为晶种,以降低成核自由能,从而降低晶化温度。同时PT等过渡层的引入可以改善PZT膜的微结构,有利于纯钙钛矿相PZT的生成,从而提高PZT薄膜的电性能^[21, 22]。研究表明^[23]:过渡层的存在对膜的微观形态有很大影响,而且以PLT为过渡层制得的PZT薄膜的疲劳特性明显提高,介电常数增加;而PZT/PT多层膜的热释电系数高于PZT膜,是高性能红外探测器的优良候选材料^[24];以PZ为疲劳阻挡层制得的PZ/PZT/PZ结构的薄膜在 10^9 次极化循环后,未见明显变化^[25];通过变换PZT中的Zr/Ti比例,获得不同组成含量的PZT/PZT异质层膜,也可以改善PZT膜的电性能^[26, 27]。Willems^[28]等通过对Pt/Ti/SiO₂/Si衬底体系的研究,认为来自于Ti连接

层的 TiO_2 是 PZT 的成核剂, 如果在 Pt 表面涂敷上一定浓度的 TiO_2 前体溶胶 (TiO_2 作为晶种可以在 PZT 的晶化过程中溶解于其中), 可以获得结晶性和铁电性都很好的 PZT 膜。与 PZT 的其他应用不同, 微驱动器结构中缓冲层的厚度必须尽可能小, 以免影响驱动性能。

PZT 层和电极层的图形化, 通常使用反应离子刻蚀 (Reactive Ion Etching, RIE) 以避免 PZT 的污染。在反应离子刻蚀中, 采用物理 (离子束轰击) 和化学 (刻蚀气体反应) 方法去除材料。RIE^[29] 方法是一种很好的干蚀方法, 腐蚀速度快, 潜在的缺点是来自于离子束轰击诱发的缺陷和残余物的堆积。另外, 也有采用典型的半导体光刻工艺, 利用 HCL/HF 刻蚀溶液成功地得到蚀线条分辨率达微米量级的 PZT 薄膜^[30]。

5 PZT 薄膜在 MEMS 中的应用

MEMS 技术的核心是驱动和传感功能, MEMS 技术的发展要求其材料能对外界信号做出灵敏的响应或输出较大的应力和应变。PZT 具有明显的正压电效应和逆压电效应, 在传感应用时具有高灵敏度和低电噪声的优点; 在驱动应用时, 具有很高的响应速度和较大的输出应力, 从而在 MEMS 器件中处于重要地位。

MEMS 是新兴研究领域, 它的研究领域涉及微机械学、微电子学、微光学、微流体力学、微热力学、材料学、物理学、化学、生物学以及微细加工、自动控制等多种学科和技术。本研究介绍几种 PZT 压电薄膜在 MEMS 中的应用实例:

(1) PZT 薄膜作为扫描驱动器^[31]: 利用 PZT 的逆压电性能给驱动器的两组驱动梁加不同相位的交流电压, 可以使反射镜沿垂直于镜面方向做垂直运动或分别绕两组驱动梁转动, 从而实现一维或二维的扫描。

(2) 微型压电陀螺^[32]: 压电陀螺的设计核心在于使用 PZT 薄膜作为其驱动控制和传感材料。当输入端加上交流电压, PZT 沿极化方向被加上频率为结构谐振频率的交流电压时, 基于逆压电效应, 薄膜会产生扩张型振动。

(3) 扫描应力显微镜 (SFM)^[33]: C. Lee 等人对 PZT 微悬臂梁利用正压电效应来实现力传感, 通过交流电场利用逆压电效应来振动悬臂梁, 再另由一直流电压来驱动悬臂梁产生 Z 方向位移。其工作原理是: 从频率发生器输出的交流电压使 PZT 悬臂梁在谐振频率下产生振动, PZT 的参考电流和悬臂梁的电流通过控制电路产生一电流信号, 此信号随悬臂梁的振动

幅度而变化, 反映了悬臂梁振动轨迹的中线与样品之间的距离变化, 从而记录样品表面形貌。

(4) PZT 铁电-硅集成麦克风 and 扬声器^[34]: 麦克风是一种灵敏度极高的压力传感器, 其振动膜片需要有极高的柔顺度才能满足灵敏度的要求。采用悬臂式的铁电振膜结构, 与以往的结构相比, 这一振动膜片要柔顺得多, 并且有利于消除夹持型膜片中导致换能作用减少的固有应力。此外, 当这种悬臂式结构被外加电场驱动时, 其悬臂振膜末端显著的位移就可以产生显著的声音输出而具有微扬声器的功能, 即这种悬臂式结构可直接集麦克风和扬声器功能于一体, 具有其它一般麦克风或扬声器不可比拟的优势。

这种麦克风和扬声器的性能将比现有的 ZnO 麦克风和扬声器更为优异, 可望应用于高档录 (放) 音系统、助听、窃听、多媒体的语音输入输出、移动通信系统等领域。并且, 在一个硅片上可以制作成百上千个, 价格比目前市场售价便宜很多而性能更优越的微集成麦克风和扬声器, 将有巨大的成本优势。

6 展望

MEMS 技术的发展目标在于, 通过微型化、集成化来探索新原理、新功能的元件和系统, 开辟一个新技术领域和产业。MEMS 可以完成大尺寸机电系统所不能完成的任务, 也可嵌入大尺寸系统中, 把机电系统的自动化、智能化和可靠性水平提高到一个新的水平。PZT 薄膜在 MEMS 器件中有十分广泛的用途, 用溶胶-凝胶方法制备 PZT 薄膜与 MEMS 集成有许多优势, 同时也存在一些问题, 需要广大的学者不断的探索。随着对 PZT 压电薄膜的深入研究, 将进一步推动 MEMS 技术的发展。

参考文献

- [1] NAOKI W, KAZUMASA K, YI X, et al. XPS study of the nucleation and growth behavior of an epitaxial $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3/\text{MgO}$ (100) thin films prepared by MOCVD [J]. Thin Solid Films, 2000, 372: 156–162.
- [2] WEIGOU L, SOO K J, WEIGOU Z. Preparation and properties of multilay $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3/\text{PbTiO}_3$ thin films [J]. Thin Solid Films, 2000, 371: 254–258.
- [3] MENG X J, et al. Dependence of texture development on thickness of single-annealed-layer in sol-gel derived PZT thin films [J]. Thin Solid Film, 2000, 368: 22–25.
- [4] TOAHINARU M, YASUTO Y, AKIRA H, et al. Preparation of SiN_x passivation films for PZT ferroelectric capacitors at low substrate temperature by Cat-CVD [J]. Thin Solid Films, 2001, 395: 284–287.
- [5] 张之圣, 李霄云, 陈金亭, 刘如净. 采用 MOD 工艺制备 PZT 铁电薄膜及其性能 [J]. 天津大学学报, 2000, 33 (3): 378–381.
- [6] 杨烈宇, 关文锋, 顾卓明. 材料表面薄膜技术 [M]. 北京: 人

民交通出版社, 1991. 34- 52.

- [7] MARIA H. Liquid source misted chemical deposition (LSMCD) —a critical review [J]. Integrated Ferroelectrics, 1995, 10: 35- 39.
- [8] HAMED I L H, GUILLOUX—URY M, PERRIN A, et al. Heteroepitaxial growth of PZT thin films on LiF substrate by pulsed laser deposition [J]. Thin Solid Films, 1999, 352: 66- 72.
- [9] CHO N H, KIM H G. Structure and electrical properties of Pb (Zr, Ti) O₃ thin films deposited by reactive sputtering using multi-targets [J]. Thin Solid Films, 1995, 266: 140- 144.
- [10] LI X S, TANAKA T, SUZUKI Y. Characterization of lead zirconate titanate thin films deposited at low temperature by reactive facing target sputtering [J]. Thin Solid Films, 2000, 375: 267- 270.
- [11] SANG H, HOON C IN, YONG L JEONG. Characteristics of Pt/SrTiO₃/Pb(Zr, Ti) O₃/SrTiO₃ ferroelectric gate oxide structure [J]. Thin Solid Films, 1999, 354: 251- 255.
- [12] WANG Z H, et al. Dense PZT thick films derived from sol-gel based nanocomposite process [J]. Materials Science and Engineering, 2003, B99: 56- 62.
- [13] SUZUKI, et al. Process for forming thin films of functional ceramics [P]. U S Pat : 6 190 728B1. 2001.
- [14] BARRROW D A, PETROFF T E, TANDON R P, et al. Characterization of thick lead zirconate titanate films fabricated using a new sol-gel based process [J]. J Jpn Appl phys, 1997, 81 (2): 876- 881.
- [15] TATSUYA O, HIROFUMI M, MUSTUMI T, et al. Selective area PZT—preparation by sol-gel method [A]. 1999 IEEE, Ultrasonics Symposium [C]. Nevada: 1999. 995- 998.
- [16] CHEN H D, UDAYAKUMAR K R, et al. Fabrication and electrical properties of lead zirconate titanate thick films [J]. Journal of American Ceramic Society, 1996, 79 (8): 2189- 2192.
- [17] SUZUKI H, et al. Low temperature processing of highly oriented Pb(Zr, Ti) O₃ thin film with multi-seeding layers [J]. J Appl phys, 1997, 36 (9B): 5803- 5807.
- [18] 王西成, 曹伟, 田杰, 等. 高取向度 PZT 铁电薄膜的研制 [J]. 材料工程, 1999, (2): 16- 18.
- [19] FUKUIT, SUZUKI M. Crystallization behavior of sol-gel derived films by self-seeding process [J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2000, 19 (1): 343- 347.
- [20] DENNIS L P. Processing and characterization of piezoelectric materials and integration into microelectromechanical systems [J]. Annu Rev Mater Sci, 1998, 28: 563- 597.
- [21] LEE C, KAWANO C, ITOH T, et al. Characteristics of sol-gel derived PZT thin films with lead oxide cover layers and lead titanate interlayers [J]. J Mater Sci, 1996, 31: 4559- 4568.
- [22] KIMS H, KIM C E, OH Y J. Influence of Al₂O₃ diffusion and PbTiO₃ seed layer on microstructural and ferroelectric characteristics of PZT thin films by sol-gel spin coating method [J]. Thin Solid Films, 1997, 305 : 321- 326.
- [23] OGAWA TOSHIO, TSUBIO YUKA. Growth model and electrical properties of lead zirconate titanate thin films on nickel alloy electrode prepared by thermal decomposition [J]. Key Engineering Materials, 2000, 181: 73- 76.
- [24] LIU W G, KO J S, ZHU W G. Preparation and properties of multilayer Pb (Zr, Ti) O₃/PbTiO₃ thin films for pyroelectric application [J]. Thin Solid Films, 2000, 371 (1): 254- 258.
- [25] JANG J H, YOON K H. Electric fatigue properties of sol-gel derived Pb (Zr, Ti) O₃/PbZrO₃ multilayered thin films [J]. Appl Phys Lett, 1999, 75 (1): 130- 132.
- [26] DOI H, KAGEYAMA K. Effect of metallic oxides containing composite electrodes on crystallization and ferroelectric properties of Pb (Zr_{0.52}, Ti_{0.48}) O₃ thin films deposited by the Sol-Gel method [J]. J Sol-Gel Sci and Tech, 1999, 16: 21- 27.
- [27] LEE S G, LEE Y H. Dielectric properties of Sol-Gel derived PZT (40/60)/PZT (60/40) heterolayered thin films [J]. Thin Solid Films, 1999, 353 (1): 244- 248.
- [28] WILLEMS G J, WOUTERS D J, MAES H E, et al. Nucleation and orientation of Sol-Gel PZT—films on Pt electrode [J]. Integrated Ferroelectrics, 1997, 15: 19- 28.
- [29] DENNIS L P. Processing and characterization piezoelectric materials and integration into microelectromechanical systems [J]. Annu Rev Mater Sci, 1998, 28: 563- 579.
- [30] 赵宏锦, 等. 硅基 PZT 薄膜的制备与刻蚀工艺研究 [J]. 压电与声光, 2001, 23 (4): 290- 292.
- [31] SCHROTH A, LEE C, MATSUMOTO S, et al. Application of sol-gel deposited thin PZT film for actuation of 1D and 2D scanners [J]. Sensors and Actuators, 1999, 73: 144- 152.
- [32] 马薇, 李世玮, 虞吉林. 以 PZT 薄膜为驱动和传感的微型陀螺研制 [J]. 压电与声光, 2001, 23 (1): 18- 22.
- [33] LEE C, ITOH T, SUGA T. Self-excited piezoelectric PZT microcantilevers for dynamic SFM with inherent sensing and actuating capabilities [J]. Sensors and Actuator, 1999, A72: 179- 188.
- [34] 任天令, 刘理天, 李志坚. 清华大学学报, 1999, 39 (S1): 74 - 76.

基金项目: 黑龙江省科技计划项目 (GB02A302)

收稿日期: 2003-11-04; 修订日期: 2004-01-10

作者简介: 刘红梅 (1976-), 女, 哈尔滨工程大学材料科学与工程系在职硕士研究生, 现从事薄膜技术研究, 联系地址: 哈尔滨市学府路74号黑龙江大学130信箱 (150080)。

* * * * *

(上接第36页)

- [7] GREENWOOD G W, JOHNSON R H. The deformation of metals under small stresses during phase transformation [J]. Proc R Soc Lond, 1965, A283: 403- 422.
- [8] KITAZONO K, SATO E. Internal stress superplasticity in Al-Be eutectic alloy during triangular temperature profile [J]. Acta Mater, 1997, 46 (1): 207- 213.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (59871031)

收稿日期: 2003-10-17; 修订日期: 2004-04-02

作者简介: 石志强 (1966-), 男, 副教授, 博士生, 现从事材料科学与工程方面的教学研究工作, 联系地址: 山东东营石油大学机电工程学院 (257061)。