

溶胶-凝胶法制作 PZT 微驱动器的研究

Research of Microactuator with PZT Prepared by Sol-gel

邱成军^{1,2}, 刘红梅¹, 张辉军¹, 赵全亮^{1,2},
孟丽娜¹, 曹茂盛² (1 黑龙江大学 集成电路重点实验室,
哈尔滨 150080; 2 北京理工大学 材料科学与工程学院, 北京 100081)
QIU Cheng-jun^{1,2}, LIU Hong-mei¹,
ZHANG Hui-jun¹, ZHAO Quan-liang^{1,2}, MENG Li-na¹,
CAO Mao-sheng² (1 The Key Lab of Integrated Circuit of
Heilongjiang University, Harbin 150080, China; 2 School of Material
Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

摘要: 采用溶胶-凝胶法(Sol-gel)制备了PZT压电薄膜,利用PZT的压电效应制作以PZT薄膜为驱动的V型阀微驱动器。针对微驱动器的关键结构驱动膜,探索了Si/SiO₂/Ti/Au/PZT/Cr/Au多层驱动膜结构制备方法,解决了在硅基底上制备PZT薄膜的问题,同时详细探讨了硅各向异性刻蚀微驱动器的关键部件驱动腔、单向阀的工艺,解决了集成制作的V型阀微驱动器的关键工艺问题,并通过SEM照片对V型阀和多层驱动膜进行了表征。研究表明,采用MEMS与IC技术结合的方法成功地完成了微驱动器的研制,得到的驱动腔硅杯平坦均匀。在V型阀微驱动器整体设计中需要的硅片数目少,降低了器件的复杂性,可以满足低功耗、小型化和批量生产的要求。

关键词: PZT薄膜; 溶胶-凝胶法; 各向异性刻蚀; 微驱动器; MEMS

中图分类号: TB43 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2007)08-0024-04

Abstract: The PZT piezoelectric thin film was deposited on silicon substrates by using sol-gel techniques. The PZT thin films was used to fabricate V type valve microactuator by its piezoelectric response. As the key structure of microactuator, the preparation of multi-layer driving membrane structure for the Si/SiO₂/Ti/Pt/PZT/Cr/Au solved the questions of problem of PZT deposited on silicon substrate. The problems of fabrication for the pump cavity and one-way valve fabricated by anisotropic etching are investigated and solved. The SEM photographs of V type valve and XRD analysis for the multi-layer driving membrane are given. The results show that the method integrating MEMS and IC technology to fabricating the microactuator is successfully. The pump cavity is flat and uniform. In the design of V type valve, the number of silicon slice is less and so the complexity is reduced to satisfying the desires of low power, minimizing and large number production.

Key words: PZT thin films; sol-gel; anisotropic etching; microactuator; MEMS

微驱动器是微流动系统的执行器件,它在药物微量传送、燃料微量喷射、细胞分离、集成电路冷却以及微量化学分析等领域有着重要应用^[1]。压电薄膜材料以逆压电效应为驱动力,其明显的优势就在于驱动电压不是很高时,就可以得到较大的功率输出。因此,PZT薄膜材料是制作微机械传感和执行部件的理想材料^[2-5]。溶胶-凝胶法(Sol-gel)制备PZT压电薄膜具有设备简单易操作、组分可精确控制,而且成膜面积大、成膜均匀(分子量级)、工艺过程温度低、简单等特点,在压电薄膜的种种制备方法中显示出独特的优势。

本工作主要研究以PZT压电薄膜为驱动的微驱动器的制备和工艺,探讨了PZT压电薄膜与MEMS

器件集成的工艺和技术。采用Si/SiO₂/Ti/Pt/PZT/Cr/Au多层驱动膜结构,较好的解决了硅基底上制备PZT薄膜制备的问题。同时对硅各向异性腐蚀微驱动器的关键部件驱动腔、单向阀的工艺进行了探讨。研究表明,采用的MEMS与IC技术结合较好地完成了微驱动器的研制,可以满足功耗低、小型化和批量生产的要求。

1 工作原理

微驱动器工作原理是利用PZT压电陶瓷逆压电效应所产生收缩与伸张,驱动微驱动膜的双向垂直往

复振动, 从而引起驱动腔内的体积和压力的变化, 在单向阀的配合下, 实现液体定向流动。以 PZT 压电薄膜为驱动的 V 型微驱动器原理图示意图如图 1 所示。

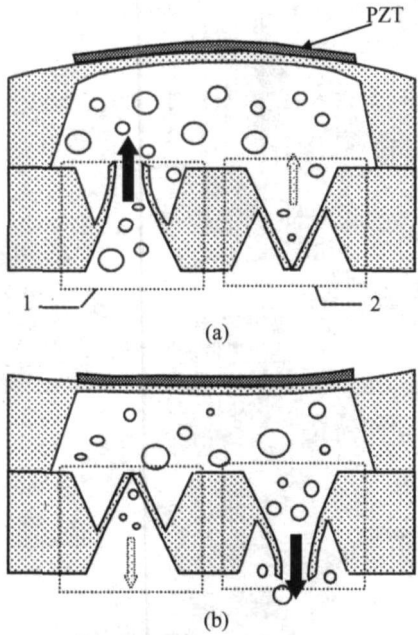


图 1 微驱动器的工作原理示意图
(a) 抽取模式; (b) 泵出模式

Fig. 1 The operation principle schematic of microactuator
(a) supply mode; (b) pump mode

在图 1 中, 对 PZT 施加正负脉冲电压驱动时, PZT 薄膜将产生弯曲变形, 当 PZT 片向上弯曲变形时, 驱动腔压力减小, 出口处 2 反向单向阀截止, 驱动腔从入口处经正向导通的单向阀吸入液体; 当驱动电压换向时, PZT 片向下弯曲变形, 驱动腔压力增大, 入口处 1 正向单向阀截止, 液体从出口处 2 经反向单向阀泵出。这样, 在正负脉冲电压的驱动下, 微驱动器重复上面的过程, 液体就被不断的吸入和泵出, 从而使得流体定向输送。

2 微驱动腔器的制备

微驱动器整体由驱动腔体和阀体组成, 驱动腔体又包括硅杯结构以及硅杯上制作的多层驱动膜。驱动腔体是制作微驱动器的关键性部件, 它与单向流动阀体配合最终实现微驱动器泵送流体的目的。

选用双面抛光 P 型 Si 片, 对清洗后的硅片采用热生长的方法进行双面氧化, 厚度为 1.6 μm ; 然后双面 CVD 淀积 0.15 μm Si_3N_4 保护; 一次光刻后, 反面腐蚀硅杯窗口, 再从反面 RIE 刻蚀 Si_3N_4 , 采用 KOH 腐蚀液对 Si 进行各向异性腐蚀, 形成 Si 膜厚度为 30 μm 硅杯, 制得的实物照片如图 2 所示。从照片中可以看到

的驱动器硅杯成膜面积大、均匀、平坦。

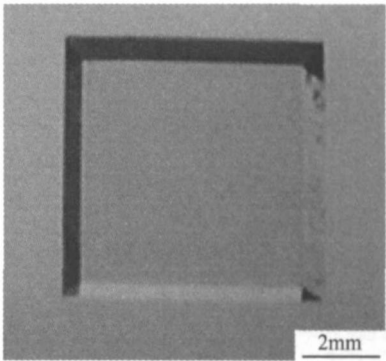


图 2 微驱动腔的实物照片
Fig. 2 SEM photograph of pump cavity

3 V 型微阀的制备

选用双面抛光 N 型 $\langle 100 \rangle$ 晶向 Si 片, 对清洗后的硅片正面氧化 1.6 μm 的 SiO_2 后, 采用 CVD 生长 0.15 μm Si_3N_4 , RIE 双面刻蚀 Si_3N_4 窗口; 采用 KOH 进行双面各向异性腐蚀, 形成 V 型阀。最后刻蚀残余 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$, 溅射 Au 薄膜, 将驱动部分与阀体键合在一起, 最终完成微驱动器的整体制作。制备工艺流程图如图 3 所示, 制得的实物照片如图 4 所示。

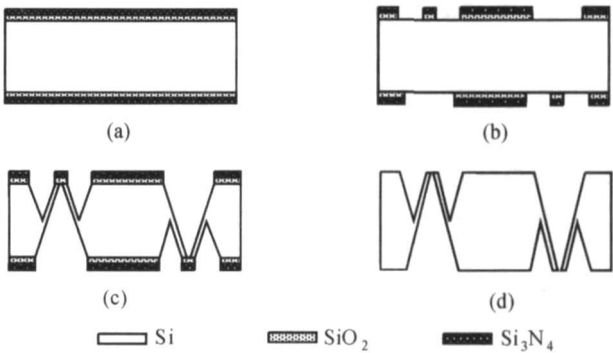


图 3 V 型阀的工艺流程 (a) 双面氧化;
(b) 双面光刻; (c) 刻蚀; (d) 去保护
Fig. 3 The fabrication processes of V type valves
(a) double oxidation; (b) double photoresist;
(c) etching; (d) remove protect

4 PZT 薄膜的制备

将醋酸铅 ($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) 溶于醋酸 (CH_3COOH) 中进行蒸馏去除水分, 同时硝酸锆 ($\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 按一定化学计量比溶于乙二醇单甲醚 $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ 直至澄清透明, 后将两者混合,

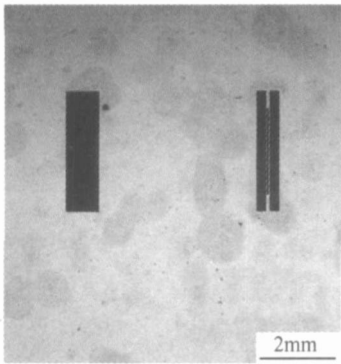


图 4 微阀的整体实物照片
Fig. 4 A photograph of microvalve

加入一定量的钛酸四丁脂($\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$)于 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 回流至澄清,形成透明淡黄色溶胶,并产生丁铎尔效应,为了使原料之间混合充分,整个反应过程都在磁力搅拌器上完成。

把制备好的 $\text{Au}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 基底的上驱动腔放在匀胶机上,将溶胶均匀地涂在驱动腔上表面,然后以 3800r/s 旋转 40s 。 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干 20s 后,为了降低 PZT 薄膜的内应力,防止薄膜产生裂纹,将含 PZT 硅片放入烧结炉中 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 退火 3h ,热处理工艺可以除去有机物、促进薄膜的结晶。经过多次重复匀胶烘干步骤,直到得到需要厚度。

5 实验结果及讨论

5.1 V型阀的刻蚀

用 KOH 溶液腐蚀 $\langle 100 \rangle$ 硅片时,当溶液的浓度较低时腐蚀速率随溶液的浓度增加而增加,但不是永远的递增关系,而是存在一个极大值,例如 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 极大腐蚀速率对应的 KOH 溶液质量比(40%)。当溶液的浓度超过这个极大值所对应的浓度时,随着浓度的增加反而导致腐蚀速率降低^[6]。在不同温度下,腐蚀速率的极大值所对应的在浓度质量比都相同,由于 KOH 溶液腐蚀 $\langle 100 \rangle$ 速率远大于其它晶向,可以不再考虑 KOH 溶液浓度对侧向速率的影响。

要想得到高质量的微阀,第一要做到硅衬底(100)晶向准确,其偏差一般不能大于 $\pm 1^\circ$;第二要实现掩膜版边与硅晶轴的对准,即掩膜版任一边平行或垂直于 $\langle 110 \rangle$ 晶向;第三微阀的制备关键在于各向异性腐蚀工艺,考虑到 $\text{R}(100)/\text{R}(111)$ 对微阀的影响,需要调整版图尺寸。

制作好的单向微阀正面、背面结构 SEM 照片如图 5 所示。腐蚀温度 $100\text{ }^\circ\text{C}$,腐蚀时间 75min ,由于存在侧蚀现象,腐蚀后的进水口/出水口 $748\mu\text{m}$,进水

缝/出水缝 $28.75\mu\text{m}$,V 型槽相距 $128.75\mu\text{m}$,V 型槽尺寸为 $220.215\mu\text{m}$,阀片厚度 $20.52\mu\text{m}$ 。在 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 下继续低温腐蚀,阀片厚度可以进一步减薄至 $10\mu\text{m}$ 左右。从图 5 可以清晰的看到阀体边缘整齐。

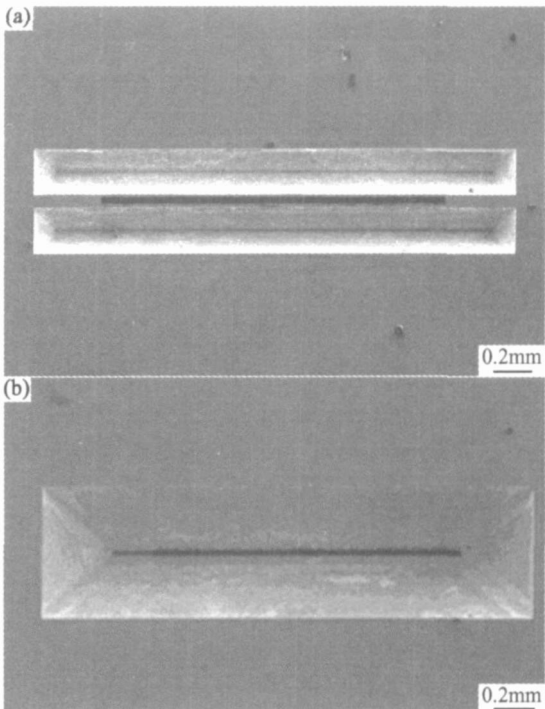


图 5 V 型阀的 SEM (a) V 型阀正面; (b) V 型阀背面
Fig. 5 The SEM photograph of V type valve
(a) the face of V type valve; (b) the back of V type valve

5.2 复合 PZT 薄膜的表征

PZT 薄膜的基本特征是铁电薄膜夹在作为上下电极的导电膜中构成的三层结构。因为铁电薄膜要淀积在下电极上,其结构直接决定铁电薄膜的结构和取向,所以电极材料的选择至为关键。在单晶硅片表面氧化形成 SiO_2 薄膜,然后采用直流磁控溅射法制备 $\text{Ti}/$ 底电极,其中的金属 Au 层热稳定性好,既是良好的电极层,又是衬底和铁电材料的扩散阻挡层,由于 Au 热处理时铂硅化物的形成,故 Au 不能直接沉积在基底材料上,需要在铂与衬底材料之间加入 Ti , Ti 膜的作用主要是增加 Au 对衬底的附着力,形成实验所使用的 $\text{Au}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 基片。顶电极为 Cr/Au ,采用蒸发的方法将 Au 淀积在 PZT 上。

图 6 为 PZT 厚膜横断面,表面的平整度较好,厚度可达 $2\mu\text{m}$ 。其中 $\text{SiO}_2/\text{Ti}/\text{Au}/\text{PZT}$ 层界面清晰。对薄膜的结晶状态粉末的 XRD 分析如图 7 所示。可以看出,粉末已经完全呈钙钛矿相,并且呈 (110) 择优取向;采用退火粉末制得的 PZT 厚膜呈 (110) 择优取向的钙钛矿相结构。

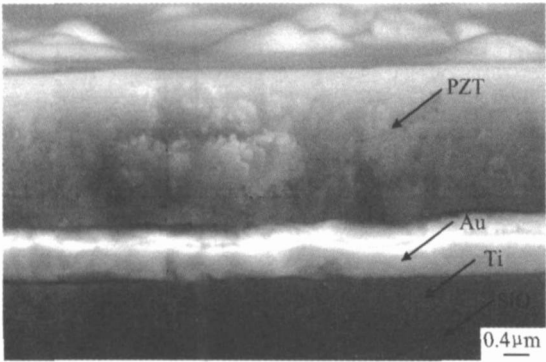


图 6 复合 PZT 厚膜的横断面

Fig. 6 The cross-section of composite PZT thick film

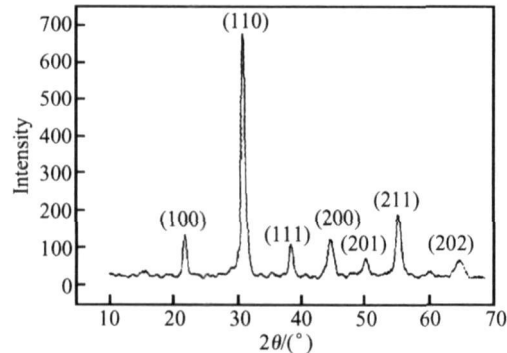


图 7 650 °C 退火的 PZT 粉末的 XRD

Fig. 7 The XRD of PZT powder for 650 °C anneal

6 结论

(1) 采用溶胶-凝胶法, 在硅基底上成功的制备出 PZT 压电薄膜。通过 Si/SiO₂/Ti/Pt/PZT/Cr/Au 多

层膜为驱动的微驱动器工艺研究, 解决了 PZT 薄膜制备中存在附着力、抗疲劳等问题。

(2) 该设计采用 V 型阀结构, 只需一片硅片, 降低了器件的复杂性, 使制备更加容易。采用溶胶-凝胶制备的 PZT 薄膜微驱动器, 功耗低、体积小, 结构及制备工艺简单, 整体工艺与 MEMS 兼容, 适于大批量生产。

参考文献

[1] 罗玉元, 张国贤. 微泵驱动方式比较研究[J]. 液压与气动, 2003, (7): 43- 46.

[2] KUEPPERS H, LEUERER T, SCHNAKENBERG U, et al. PZT thin film for piezoelectric microactuator applications [J]. Sensors and Actuators A, 2002, 97- 98: 680- 684.

[3] KHOLKIN A L, GRUVENMAN A, WU A, et al. Seeding effect on micro- and domain structure of sol-gel-derived PZT thin films [J]. Materials Letters, 2001, 50(4): 219- 224.

[4] BAOMIN X U, ERIC C L, JONATHAN J B. Ferroelectric and antiferroelectric films for microelectromechanical systems applications [J]. Thin Solid Films, 2000, 377- 378: 712- 718.

[5] KAZUYOSHI T, TOSHIKI K, EIJI N. Development of RF magnetron sputtering method to fabricate PZT thin film actuator [J]. Precision Engineering, 2003, 27(3): 258- 264.

[6] 邱成军, 孟丽娜, 刘红梅, 等. 溅射 PZT 薄膜微驱动器的工艺研究[J]. 传感器技术, 2004, 23(9): 26- 28.

基金项目: 黑龙江省青年科学技术专项资金(QC05C12); 黑龙江大学杰出青年基金(JC200504)

收稿日期: 2006-07-13; 修订日期: 2006-11-30

作者简介: 邱成军(1965-), 男, 博士, 主要从事功能材料与器件方向的研究, 联系地址: 哈尔滨市学府路 74 号黑龙江大学 130 信箱(150080)。

再生纤维素/碳纳米管复合纤维制出

碳纳米管增强聚合物基体是其走向实用化的一个重要途径, 但为此还有许多问题需要解决, 如碳纳米管的均匀分散与取向、与基体聚合物的界面结合等。

在国家自然科学基金委、科技部和中科院化学所分子科学中心的支持下, 化学所工程塑料院重点实验室的研究人员, 以离子液体为介质, 制备出了再生纤维素/碳纳米管复合纤维, 该纤维具有力学性能优异、高温模量保持率高以及热烧蚀残炭率高等特点。相关研究成果发表在今年的 Advanced Materials (2007, 19, (5): 698- 704) 上。在前期研究中, 该实验室研究人员发现一类新型离子液体对纤维素具有优异的溶解性能(Biomacromolecules 2004, (2): 266- 268, Macromolecules 2005, 38, (20): 8272- 8277)。通过流变学研究, 发现该类离子液体和碳纳米管之间具有较强的相互作用, 有利于碳纳米管在离子液体中的分散。在此基础上, 研究人员以离子液体为介质, 首先制备纤维素/碳纳米管的离子液体溶液; 再通过干喷-湿纺技术, 以水为凝固浴, 制备出再生纤维素/碳纳米管复合纤维。这种复合方法无需对碳纳米管进行先期表面改性, 其中离子液体既是纤维素的溶剂又是碳纳米管的分散剂。干喷湿纺过程有效地提高了碳纳米管在纤维素基体中的取向。和再生纤维素纤维相比, 复合纤维的力学性能得到显著提高, 同时具有良好的高温模量保持率以及较高的热烧蚀残炭率。该技术对于制备纤维素基碳纤维与功能性纤维素纤维, 具有潜在的应用前景。相关技术已申请了中国发明专利。