

硅基 PZT 压电薄膜微传感器的结构设计和实验研究

娄利飞[†] 杨银堂 李跃进 张 萍

(西安电子科技大学微电子学所 宽禁带半导体材料与器件教育部重点实验室, 西安 710071)

摘要: 对硅基锆钛酸铅(PZT)压电薄膜微传感器进行了结构和版图设计. 根据 MEMS 加工工艺和标准硅基 IC 工艺的特点, 获得了硅基 PZT 压电薄膜微悬臂梁结构系统工艺流程中的关键工艺技术和典型工艺条件. 对 PZT 压电薄膜的制备和微图形化进行了较为详细的实验研究, 最后成功地制备出硅基 PZT 压电薄膜微传感器样品. 这对集成化芯片系统的进一步发展打下了良好的实验基础.

关键词: 锆钛酸铅; 压电薄膜; 微传感器; 湿法化学刻蚀

EEACC: 2575

中图分类号: TN405

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2007)05-0778-05

1 引言

集成电路技术的发展使得微电子学由电路集成进入系统集成时代, 在集成化芯片系统中, 不仅需要强大的信号处理、运算分析能力, 同时需要感知外界信号的微传感器以及将运算结果作用于外界环境的微执行器. 目前, 微传感器和微执行器技术的研究比较薄弱, 适用于芯片系统结构和工艺兼容的微传感器很少, 已成为限制芯片系统发展的瓶颈. 压电原理是实现微传感器的另一种新途径. 通过压电效应, 力、加速度等感知量可以直接在压电薄膜上输出电压, 而逆压电效应使微传感器可以通过施加外电压驱动微结构位移, 从而同时具备执行器功能. 同时压电薄膜材料制备技术的进展为微传感器提供了新的材料和新的可能性. 资料表明^[1], 利用压电薄膜材料制成的微传感器/执行器较现有的硅基材料微传感器/执行器具有无可比拟的优势, 是微传感器研究的新领域.

锆钛酸铅(PZT)材料是一种性能优良的铁电材料, 具有较好的铁电、压电、热释电、声光性能, 被广泛应用于非挥发性铁电存储器^[2]、微传感器^[3,4]、微执行器^[5]、微压电超声成像换能器^[6]等领域. 近年来, 随着微机械系统(MEMS)工艺的发展, PZT 薄膜被越来越多地应用在微传感器和微执行器中, 压电膜与硅微机械加工技术结合可以制作压电 MEMS 器件. 在硅基 PZT 压电薄膜微传感器的制作过程中, 压电薄膜的制备和微图形化技术是非常重要的环节. 目前 PZT 薄膜及其电极的图形化主要有干法刻蚀和湿法腐蚀两种, 虽然湿化学刻蚀法简

单, 操作容易, 但不易获得高保真的从掩膜到压电膜的图形转移, 并且 PZT 薄膜的底电极以及 PZT 薄膜本身的图形化需要强酸长时间腐蚀. 干法刻蚀的刻蚀速率相对化学腐蚀要低得多^[7], 采用含 F 化合物进行刻蚀, 有时会在薄膜表面生成不易挥发的 F 和 C 化合物^[8], 或者类似侧墙结构的物质, 这些都会影响刻蚀速度和最终的性能. 因此, 我们采用先图形化未结晶的 PZT 薄膜然后进行再结晶热处理的方法, 较好地解决了这一问题.

本文设计了硅基 PZT 压电薄膜微传感器的经典结构, 获得了硅基 PZT 压电薄膜微传感器/微执行器结构样品. 这些基础性研究对集成化芯片系统的发展具有重要的科学意义和潜在的应用价值.

2 硅基 PZT 压电薄膜微传感器的结构设计与制作工艺

2.1 PZT 压电薄膜微传感器结构设计

在对 PZT 压电薄膜的压电性能研究的基础上, 本文的压电薄膜微传感器/执行器采用的弹性敏感元件为微悬臂梁结构(见图 1), 微悬臂梁结构采用 4 层薄膜结构: 上层为 PZT 压电薄膜, 下层为多晶硅层, 在 PZT 薄膜的上下两面各有一层 Pt 作为电极. 整个悬臂梁结构被固定在覆盖有 Si_3N_4 层的 Si 衬底上. 在硅衬底表面刻蚀一个有一定深度的阱, 给悬臂梁的 z 方向提供空间, 在硅阱外将悬臂梁结构的上下电极引到压焊点上. 从理论上说, 这种结构已经具有了传感器和执行器的功能: 通过两个电极提供一定幅度的直流电压, 悬臂梁将会产生一定幅度的

[†] 通信作者. Email: loulifei@mail.xidian.edu.cn

2006-11-30 收到, 2007-01-05 定稿

变形;如果在电极上施加某种频率和一定幅度的交变电压,悬臂梁就会产生谐振;如果悬臂梁因受力而变形,在两个电极之间就会产生电压,而电压的幅度可以反映出受力变形的大小。

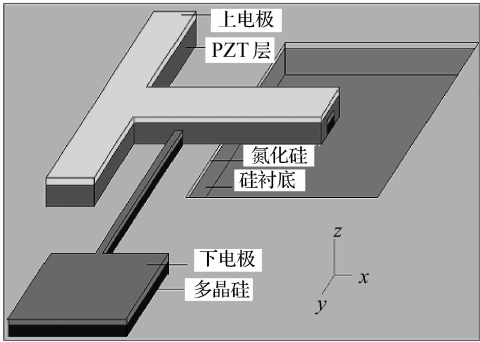


图 1 硅基 PZT 压电薄膜微传感器结构示意图
Fig. 1 Sketch map of PZT micro-sensor structure

2.2 硅基 PZT 压电薄膜微传感器的制作工艺

根据 MEMS 工艺和标准硅基 IC 工艺的特点,获得了压电薄膜微结构加工的关键工艺技术及典型工艺条件,确定了压电薄膜微传感器/微执行器结构的 13 步系统工艺流程,研制了相应的 4 块光刻版(见图 2).通过对结构和版图的改进,较好地克服了电极图形化后 PZT 结晶性能差,极化过程中边缘击穿以及牺牲层释放后梁和衬底的粘附等问题. PZT 压电薄膜微传感器的制备工艺步骤为:

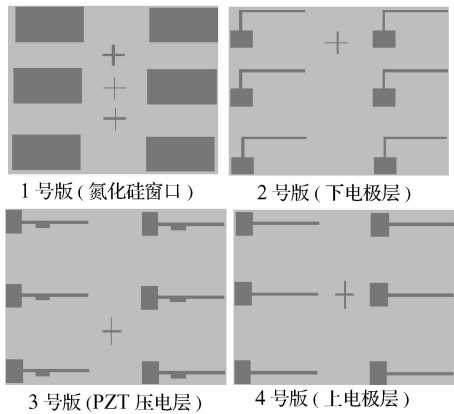


图 2 4 块光刻版示意图
Fig.2 Sketch maps of four masks

- (1)准备硅基片:要求 75mm 硅片,采用重掺杂 n 型(100)和 p 型(111)单面抛光 Si 片,并采用典型的半导体清洗工艺将 Si 基片清洗干净;
- (2)介质制备:采用 LPCVD 淀积 Si_3N_4 膜,厚度为 200nm;
- (3)用 RIE 法刻蚀 Si_3N_4 ,用 1 号光刻版,形成硅阱窗口;

- (4)牺牲层制备:采用双槽电化学腐蚀法制备多孔 Si;
- (5)结构层制备:LPCVD 淀积多晶 Si,厚度为 $1\mu\text{m}$,作为支撑层;
- (6)Ti-Pt 下电极图形化:涂剥离胶,用 2 号光刻版光刻、显影,形成下电极图形;
- (7)溅射、正胶剥离,形成 Ti-Pt 金属层,Ti 厚度为 50nm,Pt 厚度为 150nm,作为下电极;
- (8)多晶硅图形化:下电极作为掩膜,采用 RIE 干法刻蚀多晶硅层;
- (9)采用改性的 Sol-Gel 工艺在 Ti-Pt 电极上制备 PZT 薄膜,厚度为 $1\mu\text{m}$;
- (10)PZT 薄膜图形化:采用 3 号光刻版作为掩膜,采用湿法对未结晶的 PZT 薄膜层进行微图形化,然后放入热处理炉中进行再结晶处理;
- (11)Pt 上电极图形化:涂剥离胶,用 4 号光刻版光刻、显影,形成上电极图形;
- (12)溅射、正胶剥离,形成 Pt 金属层,厚度为 200nm,作为上电极;
- (13)硅阱的形成:采用 1.0% (质量百分比) KOH 溶液和无水乙醇(体积比为 4 : 1)混合溶液进行多孔硅牺牲层的释放,形成微悬臂梁结构。

3 PZT 压电薄膜的制备和湿法化学刻蚀

3.1 PZT 压电薄膜的制备

实验中以乙酸铅 $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ 、钛酸四丁酯 $[\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4]$ 、丁醇锆为原料,乙二醇乙醚为溶剂合成制备 PZT 薄膜的先体溶液,溶液的浓度为 $1.0\text{mol}/\text{dm}^3$.采用多次成膜法在 Pt/Ti/Poly-Si/ Si_3N_4 /Si 上制备 PZT 薄膜.其方法如下:在 100 级超净环境的匀胶机上采用旋涂法将先体溶液涂覆于基片表面,转速为 3000r/min,时间为 40s,然后立刻放入炉子进行干燥和热处理.为了选择性能比较优良、更适合 MEMS 器件的压电薄膜,本次实验进行了两种热处理:一般热处理和快速热处理.一般的热处理条件为 650°C ,保持时间为 60min;快速热处理条件为 700°C ,保持时间为 3min.为了获得足够的薄膜厚度,将上述旋涂和热处理进行若干次重复,本次实验重复 4 次,获得大约 $1.0\mu\text{m}$ 厚的 PZT(52/48)压电薄膜(表面形貌见图 3).

从图 3 可以看出:一般热处理和快速热处理的 PZT 薄膜表面晶粒(不是单个晶粒而是团聚颗粒)都比较均匀、平整,无明显的空洞,并且结晶良好,晶粒和晶界非常明显,但团聚晶粒的形状不一样(主要与热处理方式有关),不过快速热处理形成的 PZT

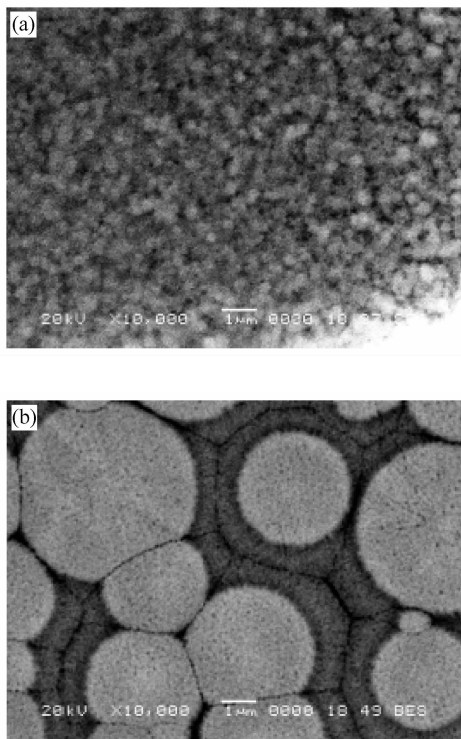


图 3 Si/Si₃N₄/Poly-Si/Ti/Pt 基片上 PZT (52/48) 薄膜的 SEM 形貌 (a) 快速热处理;(b) 一般热处理
Fig.3 SEM images of the PZT (52/48) thin films (a) Fast heat treatment;(b) Generic heat treatment

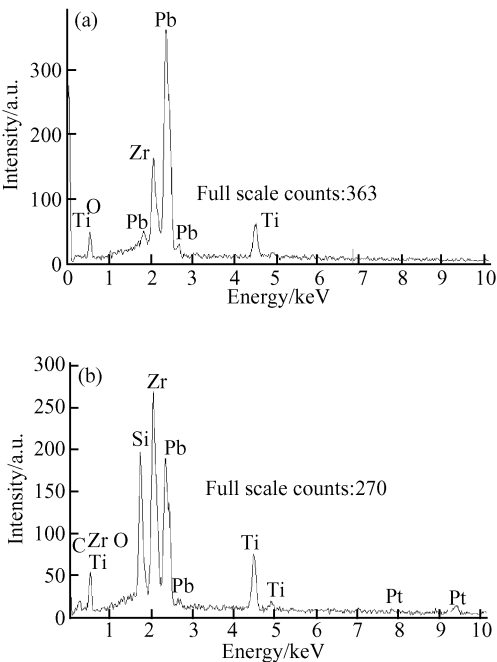


图 4 Si/Si₃N₄/Poly-Si/Ti/Pt 基片上 PZT (52/48) 薄膜的成分分析 (a) 快速热处理;(b) 一般热处理
Fig.4 Component analysis of the PZT (52/48) thin films (a) Fast heat treatment;(b) Generic heat treatment

薄膜结构更为致密、均匀.这一现象也可以从两种热处理后, Si/Si₃N₄/Poly-Si/Ti/Pt 基片上的 PZT 薄膜 X 射线特征波分析(见图 4)得到证实,一般热处理的 PZT 薄膜里,含有少量的 Pt 和 Si 成份,而快速热处理的 PZT 薄膜里没有这些成份.综上分析可见,经一般热处理(650℃, 60min)和快速热处理(700℃, 3min)烧结的 PZT 薄膜都具有了良好的结构形貌.

3.2 PZT 压电薄膜的湿法化学刻蚀

当热处理温度低于 450℃ 时, PZT 薄膜为无定形结构,随热处理温度的升高,逐渐生成钙钛矿相,当热处理温度达到 550℃ 时,则完全形成钙钛矿相. PZT 薄膜先进行 400℃ (一般热处理)和 500℃ (快速热处理)的热处理,然后图形化,最后将图形化后的 PZT 薄膜进行相应的再结晶热处理.本次实验采用湿法腐蚀,用负胶做掩膜,其工艺条件为: $T = 21^{\circ}\text{C}$, 腐蚀液为 $\text{H}_2\text{O} : \text{HCl} : \text{HF} = 280\text{ml} : 120\text{ml} : 4$ 滴.

经多组实验发现,一般热处理未结晶 PZT 薄膜(需要 25~40s)的去除要比快速热处理(需要 60~90s)快,而且图形化效果都比较好.图 5 是在室温下将样片放置于腐蚀液中 28s 后取出,用去离子水

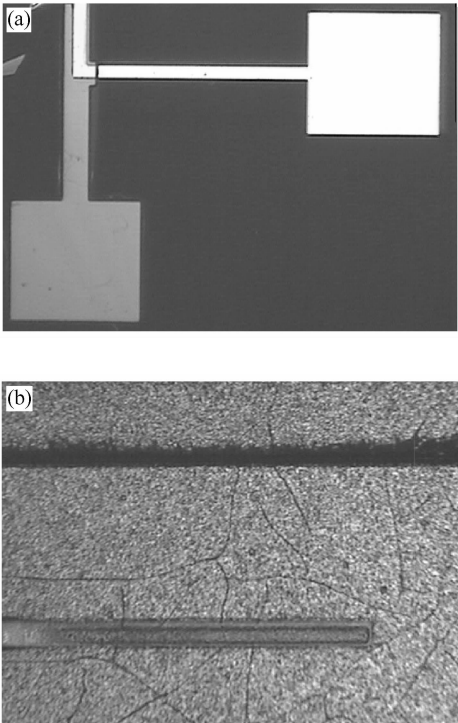


图 5 湿法腐蚀去除 PZT 薄膜后的形貌 (a) 外引压焊点部分的形貌;(b)微悬臂梁部分的形貌
Fig.5 SEM images of PZT thin films after wet etching (a) Image of external soldering point;(b) Image of micro-cantilever beam

冲洗干净,放在匀胶机内甩干,最后在紫外线灯下烘干.由于悬臂梁和外引压焊点不在同一个平面上,所以把整个微传感器单元分成两部分进行形貌显微镜分析.从图 5 可以看出, Si_3N_4 钝化膜和 Pt 下电极上的 PZT 薄膜的去除非常干净,线条也很清晰,边缘很齐整.多孔硅上的 PZT 薄膜也得到了很彻底的去除,各向异性较好.图形化后的 PZT 薄膜要进行再结晶,结晶之前采用氧等离子体去除负胶,将去好胶的样片清洗干净,放到高温炉子里进行再结晶处理,而且未结晶的 PZT 薄膜经湿法腐蚀再结晶后 Si/ Si_3N_4 /Poly-Si/Ti/Pt 基片上 PZT (52/48) 薄膜的 SEM 形貌和直接结晶后的 PZT 薄膜形貌是一致的.可见,这种先图形化后结晶的方法在制作压电薄膜微器件中是可行的,这对以后的压电薄膜微器件的样品制备和实用化奠定了至关重要的实验基础.

4 释放多孔硅牺牲层形成微传感器单元

本次实验采用 1.0% (质量百分比) KOH 溶液和无水乙醇 (体积比为 4 : 1) 混合溶液进行多孔硅牺牲层的释放,当反应进行到肉眼几乎看不到气泡溢出时,认为反应已经停止,将样片从腐蚀溶液中取出,用去离子水清洗,然后用异丙醇溶液脱水,再放入烘箱中烘干 40min,以此来防止薄膜与衬底的粘合.释放后的衬底表面 SEM 形貌如图 6 所示.由

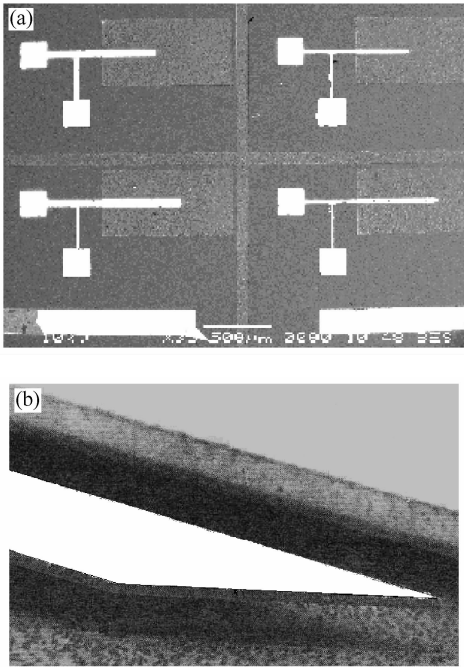


图 6 硅基 PZT 压电薄膜微传感器阵列释放牺牲层后的 SEM 形貌 (a) 整体;(b)局部
Fig.6 SEM images of the PZT thin film micro-sensor based on silicon (a) Integer;(b) Local

图可以看出,多孔 Si 已经基本释放干净,可以清楚地看到单晶硅的衬底,但在衬底表面密布着一些小丘,小丘产生在多孔硅与单晶硅衬底的交界处,小丘本身为多孔硅的孔壁部分,其底面为单晶硅衬底表面,在 KOH 溶液对多孔硅进行腐蚀的过程中,KOH 溶液进入多孔硅的孔中,从多孔硅的侧面开始对其进行腐蚀,由于多孔硅的侧壁相对较薄,因此,正面的腐蚀速度相对比较慢,所以最终会形成小丘.通常情况下,KOH 溶液对于单晶硅的 (111) 晶面腐蚀速度最慢,因此小丘最终的四个侧面停留在 (111) 晶面.密布的小丘的数量比较大,其原因是由于 KOH 溶液的浓度比较低,不能完全反应,并且到了反应后期,多孔硅已经基本被腐蚀殆尽,多孔硅表面积大的优势已经消失,反应变慢,如果要使反应更加彻底,使小丘从数量和体积上减少,可以考虑增加 KOH 溶液浓度.另一方面,可以考虑增加超声搅拌和异丙醇 (IPA) 溶液,以减少小丘的分布.

5 结论

对硅基 PZT 压电薄膜微传感器进行了结构、掩膜版图以及工艺流程的设计,对 PZT 压电薄膜的制备和微图形的刻蚀工艺进行了较为详细的实验研究.

采用溶胶-凝胶工艺制备 PZT 压电薄膜,进行了快速热处理和一般热处理.结果发现,Pt/Ti/Poly-Si/ Si_3N_4 /Si 基片上结晶的 PZT 薄膜表面晶粒都比较均匀、平整,无明显的空洞,并且结晶良好,晶粒和晶界非常明显,但团聚晶粒的形状不一样,不过快速热处理形成的 PZT 薄膜结构更为致密、均匀.

利用典型的半导体光刻工艺,采用湿法化学刻蚀法对未结晶的 PZT 压电薄膜进行了微细图形化,最后将图形化后的 PZT 压电薄膜进行再结晶热处理,结果发现这种方法可用于压电薄膜微器件的制备.

设计了硅基 PZT 压电薄膜微传感器的典型结构,解决了腐蚀和刻蚀过程和高温过程的兼容性,成功制备出硅基 PZT 压电薄膜微传感器样品.此微传感器可用于准静态力及动态微力和微压力的测量,同时也可作为微执行器来输出动作.

在本文实验研究的基础上可进行压电薄膜微传感器/微执行器实用化和集成化的进一步研究,可解决限制集成化芯片系统进一步发展的瓶颈——在同一芯片上实现传感和执行功能.

参考文献

[1] Anderson R C, Muller R S, Tobias C W. Porous polycrystal-

- line silicon; a new material for MEMS. *J Microelectromechan Syst*, 1994, 3(1): 10
- [2] De Araujo C P, McMillan L, Joshi V, et al. The future of ferroelectric memories. *Digest of Technical Papers of IEE International Solid-State Circuits Conference*, 2000; 268, 464
- [3] Zhao Hongjin, Ren Tianliang, Liu Jianshe, et al. Fabrication of high-quality PZT-based piezoelectric microphone. *Transducers*, 2003, 1: 234
- [4] Yan H, Kim E S. Corrugated diaphragm for piezoelectric microphone. *Emerging Technologies and Factory Automation*, 1996, 2: 503
- [5] Takeshi M, Minorn K, Toshiro H. An ultrasonic micromotor using a bending cylindrical transducer based on PZT thin film. *Sensor and Actuators*, 1995, A50: 75
- [6] Yang Yi, Ren Tianling, Zhu Yiping. Study of a novel PZT thin films based micromachined ultrasonic transducer for distance measurement. *Solid-State and Integrated Circuits Technology*, 2004, 3: 1788
- [7] Saito K, Choi J H, Fukuda T, et al. Reactive ion etching of sputtering $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ thin film. *Jpn J Appl Phys, Part 2*, 1992, 31(9A): 1260
- [8] Bale M, Palmer R E. Deep plasma etching of piezoelectric PZT with SF_6 . *J Vac Sci Technol B*, 2001, 19(6): 2020

Structural Design and Testing of Silicon-Based PZT Thin Film Micro-Sensors

Lou Lifei[†], Yang Yintang, Li Yuejin, and Zhang Ping

(Key Laboratory of the Ministry of Education for Wide Band-Gap Semiconductor Materials and Devices,
Institute of Microelectronics, Xidian University, Xi'an 710071, China)

Abstract: The structural and territorial design of PZT thin film micro-sensors is processed. Using MEMS processes and standard silicon-based IC, the key techniques and technical conditions are obtained for PZT thin film micro-cantilever beams based on silicon. At the same time, the preparation and micro-pattern etching techniques of PZT thin films are investigated by experiment. Finally, a PZT thin film micro-sensor is successfully etched and the experimental foundations are laid for the research and development of the system on a chip.

Key words: lead zirconate titanate; piezoelectric thin film; micro-sensor; wet chemical etching

EEACC: 2575

Article ID: 0253-4177(2007)05-0778-05

[†] Corresponding author. Email: loulifei@mail.xidian.edu.cn

Received 30 November 2006, revised manuscript received 5 January 2007