

鋇鈦酸鉛薄膜於聲波元件之應用探討

許怡儒

國立台灣科技大學 機械工程研究所

余志成*

國立高雄第一科技大學 機械與自動化工程系

NSC 91-2215-E-327-001

關鍵字：壓電薄膜、聲波元件、表面聲波、微感測器

摘要

本文利用溶膠－凝膠法 (Sol-Gel) 製備鋇鈦酸鉛 (PZT) 壓電薄膜，並配合表面及體微細加工技術，來進行壓電薄膜聲波元件的製作。文中除了討論 PZT 薄膜製程條件對薄膜特性之影響外，並進行 PZT 薄膜應用於聲波微機械感測元件的可行性驗證。以 Sol-Gel 製備 PZT 壓電薄膜，隨著製作條件 (含鉛量、退火溫度、使用基板) 的不同，對於薄膜的物性及電性，皆有顯著的影響。在製程溫度與薄膜性質考量下，選擇以含過量鉛 10 mol%、退火溫度 650°C、增加氧化物 (LSMO) 電極層之製作條件，完成 PZT 薄膜表面聲波元件的試製。元件所使用的材料系統為 Pt/Ti/LSMO/PZT/LSMO/SiO₂/Si，此時的 PZT 薄膜厚度約為 0.60 μm，指叉電極厚度約為 2500 Å，中心頻率約為 42.6 MHz，得到聲波波速約在 4260 m/s 左右，驗證了 PZT 薄膜應用於聲波元件的可行性。

前言

微機電系統 (Micro Electro Mechanical System, MEMS) 領域的相關研究日漸突破，所開發的技術逐漸應用在各種汽車、家電、醫療、資料儲存及國防科技...等方面。其中致動器與感測器是組成微機電系統的主要元件。壓電薄膜因為具有機械能與電能互換的特性，且具有反應速度快、靈敏度高、雜訊低、輸出力大等優點，近年來廣泛的被運用在微機電系統中，並搭配半導體製造技術，使得利用壓電效應的相關元件陸續問世^[1]。

對這些元件而言，壓電薄膜的性質良窳，便是主導其功能的重要關鍵。一般較常用的壓電薄膜有 ZnO、AlN 及 PZT 等。由於 PZT 薄膜獨特的鈣鈦礦結構之強鐵電材料，相較於 AlN、ZnO...等材料有，具有更佳的壓電性，再加上可

以利用添加物來改善其壓電性^[2]，使得 PZT 壓電陶瓷之生產與應用更具有彈性。因此受到研究發展的重視，例如壓電致動器^[3]、化學感測器元件^[4]、加速度計^[5]、微馬達^[6]及表面聲波元件^[7]...等。

在聲波感測元件方面，大多是採用指叉電極配合延遲線的設計，當感測區受到待測物理量的影響，如質量、應變、阻尼等，改變聲波傳遞介質的性質，使得波速改變，而量得所需要的物理量^[8]。若以中心頻率的改變作為量測參數，因目前的儀器皆可解讀至 1Hz 的頻率變化，所以聲波感測元件具相當高的靈敏度^[9]，在機械、生化感測上具有相當大的應用潛力。

本文將使用溶膠－凝膠法製作 Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ 薄膜，討論製程條件與材料系統對薄膜特性的影響，並應用於聲波元件的製作，探討 PZT 壓電薄膜於聲波元件應用的可行性。

壓電薄膜製程

由於 Sol-Gel 在相對低成本下提供優良的成分控制、低溫處理、較短的製備時間，且不需要昂貴的設備。在一般商業上用的鍍膜方法，如浸鍍 (Dipping)、噴塗 (Spraying)、旋鍍 (Spinning) 等，其他尚有電泳、熱泳、沉降及混成法等，皆可以用在 Sol-Gel 上，其中旋鍍法因為其控制因素較少，因此普遍被採用。至於 Sol-Gel 是指將膠體顆粒加以交鏈化或金屬前驅物經水解 (Hydrolysis)、聚合 (Condensation) 而得到網狀結構體。

* 聯絡作者: jcyu@ccms.nkfust.edu.tw

以溶膠-凝膠法 (Sol-Gel) 製備 PZT

以 Sol-Gel 製備 PZT，將製好 PZT 預備溶液經旋鍍、去水、400°C/30 min 焦化 (Pyrolysis) 將有機薄膜轉為無機薄膜，再經由退火 (Annealing) 550~700°C/30 min 使 PZT 薄膜結晶成鈣鈦礦 (Perovskite) 結構，若要得到較厚之薄膜，需多層披覆重覆旋鍍、焦化等步驟進行，最後再作退火處理。經由上述步驟所製成 PZT 的膜厚，八層約為 600 nm，如圖 1 所示。而圖 2 為 PZT 的結晶性，晶粒大小約為 20 nm。

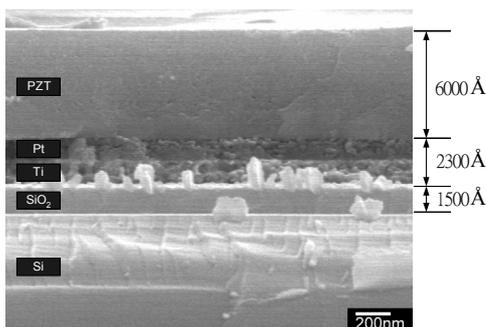


圖 1 PZT (八層) 的膜厚斷面圖

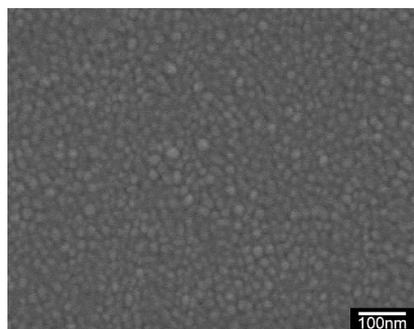


圖 2 650°C 退火溫度下 PZT 之結晶性 (PZT/Pt/Ti/SiO₂/Si)

薄膜特性

為確定薄膜品質，本研究以 X-ray 繞射分析儀確認 PZT 晶格結構的種類，再以 Precision Workstation 量測電滯曲線，並進行疲勞測試。

X-ray 繞射分析

PZT 鉛前置溶液利用旋鍍方式經去水、焦化等過程重複四次，再將試片直接放入爐管內，其爐管退火溫度分別用 550°C、600°C、650°C 及 700°C，時間 30 分鐘，其中由於鉛會在製程中揮發，而影響到成分比^[10]，所以使用了兩種不同含鉛量之 PZT 前置溶液來鍍製薄膜。同時文獻研究

指出在 PZT 薄膜與金屬電極間加上錳酸鋇鎳 (LSMO)，不僅可當成一緩衝層外，更可增加其晶粒的成長^[11]，因此本研究亦將薄膜分別鍍製於 Pt/Ti/SiO₂/Si 與 LSMO/Pt/Ti/SiO₂/Si 基板上進行驗證。

圖 3、圖 4、圖 5 為不同含鉛量前置溶液於不同退火溫度及基板材質下的所製備的 PZT 薄膜之 X 光繞射圖，圖 6 與圖 7 則為其繞射峰值的比較圖。從 X 光繞射圖中可看出除了在 Pt/Ti/SiO₂/Si 基板的無過量鉛 PZT 薄膜外，其餘皆可在 550°C 就形成鈣鈦礦結構。另外各峰值皆隨退火溫度的增加而有所增高，代表晶體結構愈佳。整體而言，在含有 LSMO 層的基板，以及含有 10 mol% 過量鉛所鍍製的 PZT 薄膜之晶體結構較無 LSMO 層的基板，以及無過量鉛所鍍製的 PZT 薄膜之晶體結構來得好。

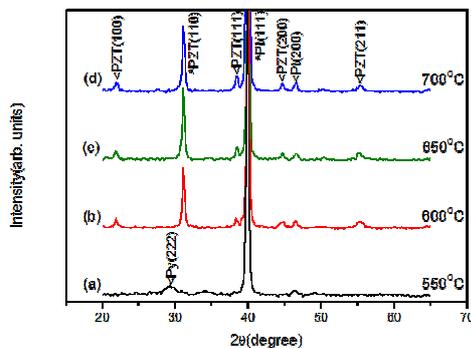


圖 3 無過量鉛 PZT 薄膜在不同退火溫度下的 X-ray 繞射圖 (PZT (4L) /Pt/Ti/SiO₂/Si)

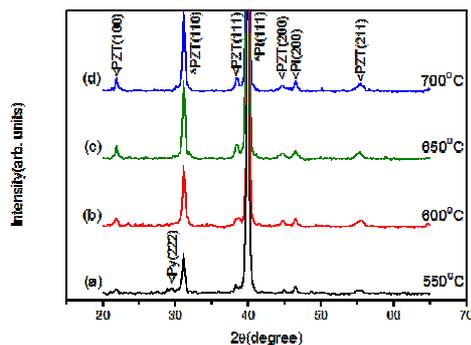


圖 4 含 10 mol% 過量鉛的 PZT 薄膜在不同退火溫度下的 X-ray 繞射圖 (PZT (4L) /Pt/Ti/SiO₂/Si)

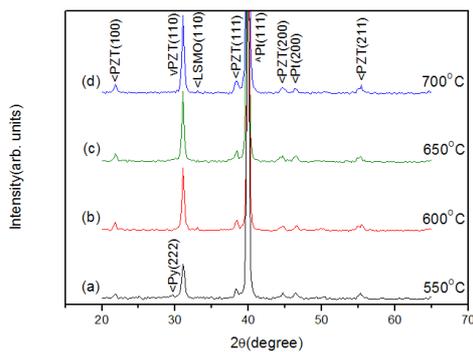


圖 5 含 10 mol% 過量鉛 PZT 薄膜在不同退火溫度下的 X-ray 繞射圖 (PZT (4L) /LSMO/Pt/Ti/SiO₂/Si)

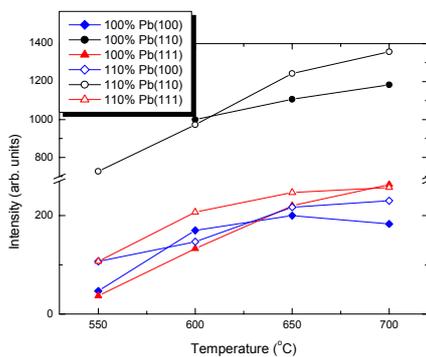


圖 6 PZT 薄膜各個 X-ray 繞射峰值隨退火溫度及鉛量不同之變化關係圖

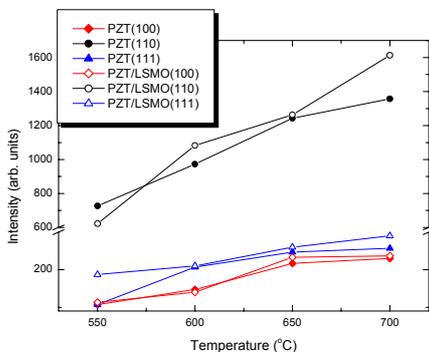


圖 7 PZT 薄膜各個 X-ray 繞射峰值隨退火溫度及基板不同之變化關係圖

電滯曲線 (Hysteresis loop) 和疲勞特性分析

電滯特性為 PZT 薄膜的重要特性指標^[12]，因此本研究使用 1 kHz 的單一週期(single)、電場大小約為 450 kV/cm 來量測其殘留極化值 (Remanent Polarization, Pr)、矯頑電場 (Coercive Electric Field, Ec) 等。圖 8、圖 9、圖 10 為在不同條件下所製備的 PZT 薄膜，所量測到的電滯曲線。由圖 12 所整理的 Pr 與 Ec 值比較，可清楚看出較高的退火溫度所製成的薄膜

電滯特性較佳，但在 650°C 之後的薄膜電滯特性改善趨勢有趨緩的現象。另外由於晶體結構的關係，使得薄膜在電滯特性表現上也有著相同的結果，那就是在含有 LSMO 層的基板與含有 10 mol % 過量鉛所鍍製的 PZT 薄膜之電滯特性，較無 LSMO 層的基板或無過量鉛所鍍製的 PZT 薄膜，具有較佳的電滯特性。

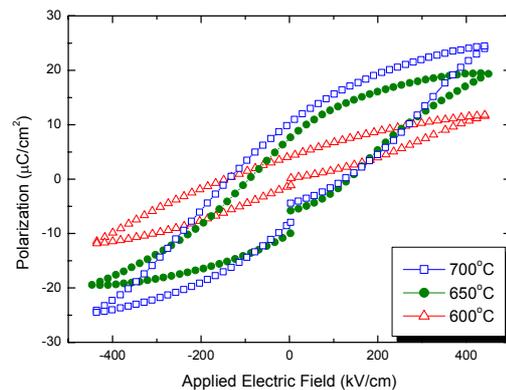


圖 8 不同退火溫度 PZT (無過量鉛) 薄膜之電滯曲線 (Au/PZT/Pt/Ti/SiO₂/Si)

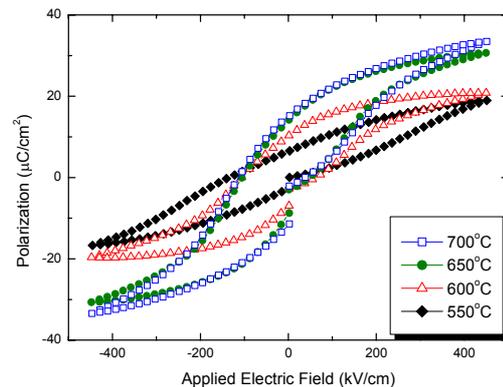


圖 9 不同退火溫度 PZT (10 mol% 過量鉛) 薄膜之電滯曲線 (Au/PZT/Pt/Ti/SiO₂/Si)

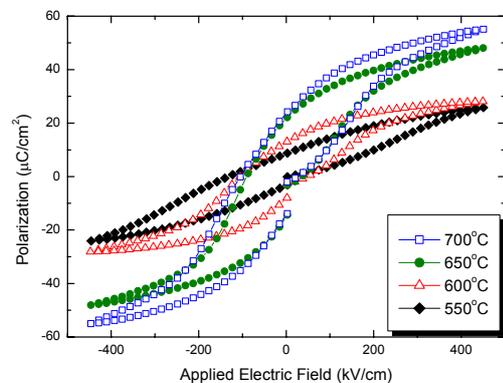


圖 10 不同退火溫度 PZT (10 mol% 過量鉛) 薄膜之電滯曲線 (Au/PZT/LSMO/Pt/Ti/SiO₂/Si)

圖 12及圖 13為其疲勞特性分析 (1×10^8 循環，電場大小約為 450 kV/cm)，從圖中可觀察到 LSMO 除可當緩衝層及電極外，更可增加 PZT 薄膜之疲勞特性，提升元件的可靠度。因此基於溫度以及薄膜特性的考量下，在以下聲波元件的製作，將以 650°C 之退火溫度與含有 10 mol% 過量鉛溶液所製成的 PZT 薄膜，配合 Pt/Ti/LSMO/PZT/LSMO/SiO₂/Si 的材料系統。

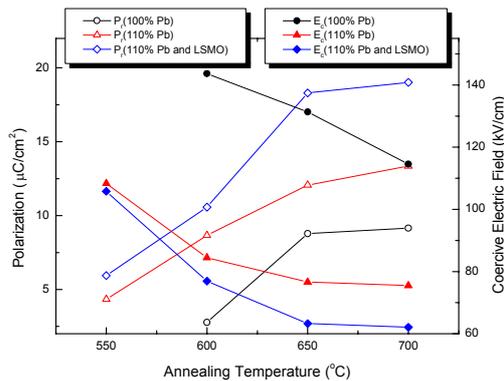


圖 11 不同條件下所鍍製的 PZT 薄膜之 Pr 和 Ec 值 v.s 退火溫度之變化關係圖

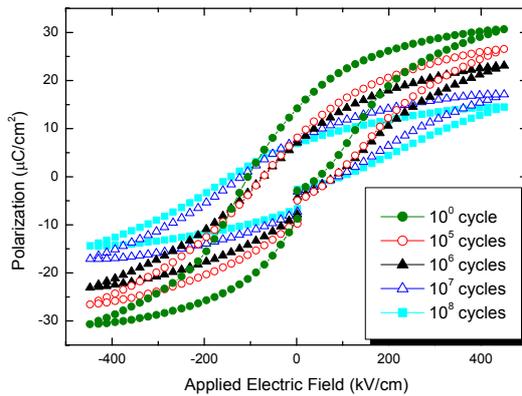


圖 12 PZT 退火溫度 650°C 之疲勞特性 (Au/PZT/Pt/Ti/SiO₂/Si)

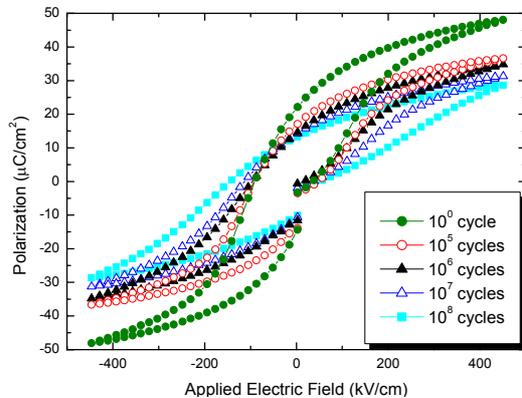


圖 13 PZT 退火溫度 650°C 之疲勞特性 (Au/PZT/LSMO/Pt/Ti/SiO₂/Si)

聲波元件的製作

聲波作用原理

1965 年 White 與 Voltmer 在壓電晶體上製作指叉電極 (IDT)，並施以電壓，成功的激發出表面聲波 (SAW) [13]，使得至今許多聲波元件皆是利用指叉電極來達到傳遞聲波的功效。圖 14 為聲波元件的基本架構圖，將兩組 IDT 製作於壓電材料上，其中一組做為致動器，將所接受到的電訊號以逆壓電效應來轉變稱聲波訊號，聲波通過兩組 IDT 間的延遲線 (delay line)，並到達作為感測輸出的另一組 IDT，透過正壓電效應，將所接收的聲波訊號轉成電訊號輸出。



圖 14 聲波元件之基本架構

指叉電極設計

聲波元件之中心頻率是由指叉電極彼此之間的距離、形狀、電極對數、基板波速等所決定，為了不使指叉製造限制影響量測結果，因此將聲波波長訂為 100 μm，輸入與輸出電極的指叉設計成一樣的對數與尺寸，如圖 15 所示，共有 12 對指叉電極，其詳細規格如表 1 所示。

表 1 聲波元件指叉電極規格表

聲波波長： λ (μm)	100
電極寬度： d (μm)	25
IDT 電極重疊長度： W (μm)	3000
IDT 電極長度：(μm)	3500
IDT 對數： N (對)	12
傳播路徑長度： D (μm)	3000
Pad Size：(μm ²)	1.265625×10^6

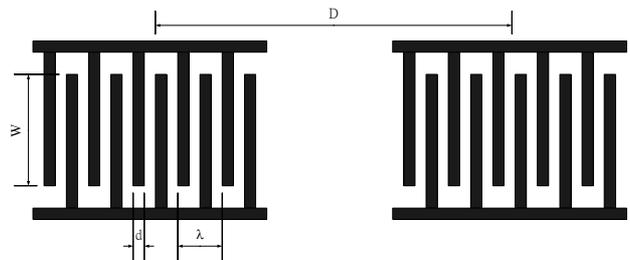


圖 15 指叉電極光罩圖代號示意圖

元件製作流程

圖 16為元件的製作流程，首先委託半導體中心在 Silicon 上沉積氮化矽、鈦與鉑，經 400 °C 退火處理後，接著將其清洗乾淨，再鍍上一層氧化物電極 (LSMO) 以增加介面特性，再以 Sol-Gel 法製作 PZT 薄膜，之後再將錳酸鋇鍍以旋鍍法鍍上，並以微影技術完成光阻電極圖形後，利用濺鍍法 (Sputtering) 將 Ti/Pt 鍍上，並用掀去法製作出所設計的電極圖形，然後以 Ti/Pt 當阻擋層，使用硝酸 (HNO₃) 與水 (H₂O) (1:2) 來蝕刻出錳酸鋇電極圖形，而旋鍍上 LSMO 的厚度約 0.1 μm，即完成 IDT 電極，如圖 17。其中電極寬度與相鄰兩電極間的距離都為 1/4 波長，由於指叉電極的幾何形狀直接影響聲波元件的頻率響應，因此電極製作的品質對元件的性能良劣與否有著決定性的影響。在製作過程中若有指叉斷裂或形狀不佳或是短路的情形產生，將使元件的插入損失質變大，甚至無法有效的產生聲波，導致元件無法操作。

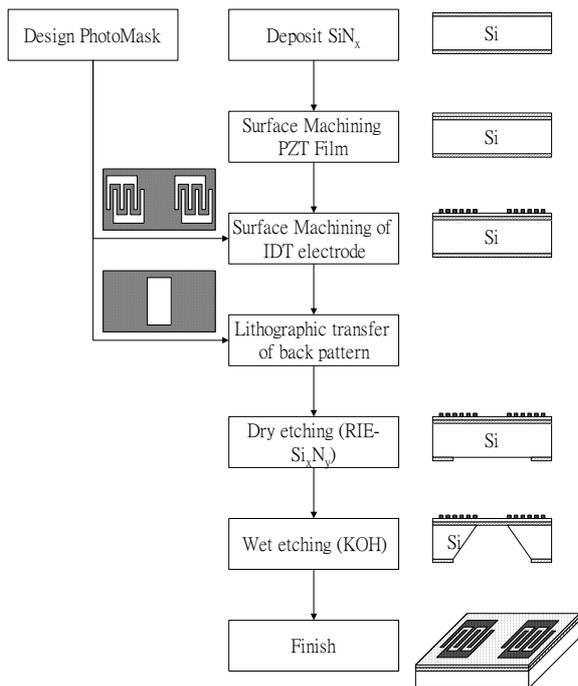


圖 16 聲波元件的製作流程

此時完成的元件即可成為表面聲波元件，而與表面聲波元件結構類似的板波 (蘭姆波) 元件，兩者最大的差異就是前者利用表面聲波 (瑞利波) 在壓電薄膜或壓電基板表面一個波長縱深傳遞；而後者則是利用板波在薄膜上的傳遞來作應用，此時薄膜厚度必須在一個波長以內，可在

背面氮化矽上，塗佈光阻，經微影製程使光罩圖形轉移，接著運用 RIE 將未受光阻保護的氮化矽去除，使矽露出，最後將正面圖形保護，並以 KOH (濃度 30 wt%、溫度 80°C) 進行背面矩形孔的蝕刻，來達到所須膜厚，就形成一板波 (蘭姆波) 元件。

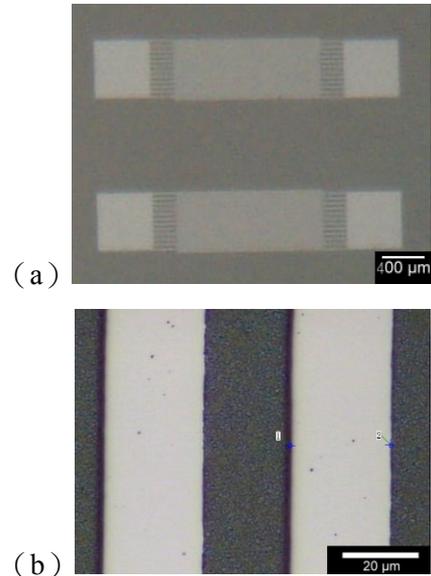


圖 17 指叉電極圖形

聲波訊號量測

由網路分析儀量測中心頻率，再經由換算即可得到波速。圖 19所示為經由向量網路分析儀 (HP8753ET) 量測之 S₂₁ 頻率響應圖，hK 值為 0.028 (其中 h: 膜厚, K: Wave Number, $K=2\pi/\lambda$)，指叉電極厚度為 1500 Å，從圖中可以看到一共振波峰，其中心頻率約為 37.85 MHz，經由換算求得：

$$\begin{aligned} v &= f \times \lambda = 37.85 \text{ (MHz)} \times 100 \text{ (}\mu\text{m)} \\ &= 3785 \text{ m/s} \end{aligned}$$

傳播波速約為 3785 m/s，中心頻率的插入損失約為 -24.17 dB，顯示能量在傳遞過程中有相當大能量的損失。因此元件並未設置反射柵，感測端理論上僅會接收到一半的能量，而造成額外能量損失的原因，可能由材料本身的缺陷所造成，鍍膜時殘留的微粒、空洞、表面不平整等，引起傳播的過程發生損耗。

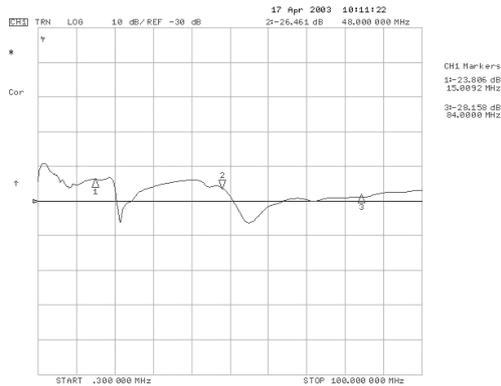


圖 19 S_{21} 穿透訊號頻率響應圖 ($hK=0.028$, 指叉電極厚度為 1500 \AA) (Pt/Ti/LSMO (1L) /PZT (6L) /LSMO (1L) /Pt/Ti/SiO₂/Si)

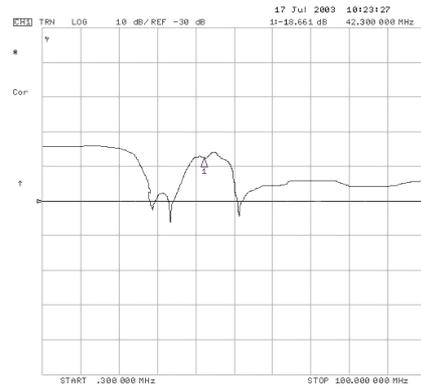


圖 20 S_{21} 穿透訊號頻率響應圖 ($hK=0.037$, 指叉電極厚度為 1500 \AA) (Pt/Ti/LSMO (1L) /PZT (8L) /LSMO (1L) /Pt/Ti/SiO₂/Si)

圖 20 為另一組元件 hK 值為 0.037 , 指叉電極厚度為 1500 \AA 時, 所量測的 S_{21} 穿透訊號頻率響應圖, 此時之中心頻率大小約為 42.3 MHz , 插入損失值約為 -18.661 dB , 經換算後得到聲波波速為 4230 m/s 。圖 21 則為 hK 值為 0.037 , 指叉電極厚度為 2500 \AA 時, 所量測的 S_{21} 穿透訊號頻率響應圖, 其中心頻率大小約為 42.6 MHz , 插入損失值約為 -15.349 dB , 同樣地, 經換算後得到聲波波速為 4260 m/s 。

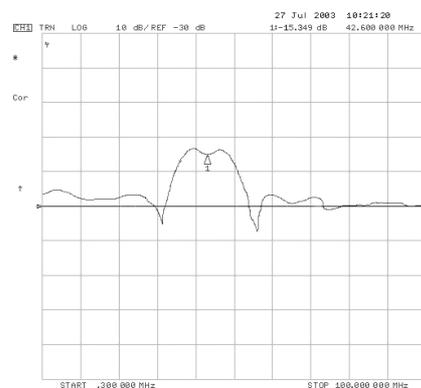


圖 21 S_{21} 穿透訊號頻率響應圖 ($hK=0.037$, 指叉電極厚度為 2500 \AA) (Pt/Ti/LSMO (1L) /PZT (8L) /LSMO (1L) /Pt/Ti/SiO₂/Si)

從以上結果顯示, 不論是壓電薄膜厚度或是指叉電極厚度, 皆會影響聲波元件所表現出的特性, 包括聲波波速以及插入損失值。至於之間的變化關係, 由於聲波元件的高敏感度, 容易受外界環境所影響, 所以需要更多的數據才能正確判定。而由目前所得的結果顯示, 較厚的 PZT 薄膜與指叉電及厚度皆有降低插入損失值的現象, 這顯示出要有良好的特性時, 壓電薄膜的厚度還需要再增加, 而目前使用 Sol-Gel 法較難製作出較厚的薄膜, 勢必要藉由其他鍍膜技術或是調整製程來獲得較厚的薄膜。至於指叉電極的厚度, 電極厚度 2500 \AA 的聲波元件較電極厚度 1500 \AA 的元件具有較低的插入損失, 但因為有質量效應的影響, 在厚度上會有所限制。整體而言, 研究結果證明了 PZT 壓電薄膜結合 Si 製程運用於聲波元件的可行性。另外根據文獻^[14], 當 PZT 薄膜鍍製於 MgO/Si ($hK=0.3$) 基板上時, 所得到的聲波波速為 4138.65 m/s , 也與研究所得的結果相近。

結論

比較無過量鉛及含 $10 \text{ mol}\%$ 過量鉛之 PZT 薄膜結晶行為與電性表現, 可以發現含 $10 \text{ mol}\%$ 過量鉛所製備的 PZT 壓電薄膜有較佳的特性。這因為在退火過程中, 鉛的揮發而影響薄膜的性質, 增加鉛含量可以補償表面鉛的揮發。另外增加錳酸鋇不僅可以當做緩衝層及電極外, 在 PZT 薄膜的電性以及疲勞特性上皆會有較佳的表現, 應用在元件上將可以使可靠度更為提升。在聲波元件應用方面, 利用所設計的指叉電極成功的鍍製在 PZT 壓電薄膜上, 並量測到其頻率響應, 在 hK 值為 0.037 , 指叉電極厚度為 2500 \AA 時, 得到聲波波速為 4260 m/s , 插入損失約為 -15.34 dB 。此外當 PZT 薄膜厚度與電極厚度增加時, 可改善插入損失值。此研究結果顯示 PZT 薄膜與 Si 製程結合運用於聲波元件之可行性。對於所量測到的薄膜特性 (聲波波速、殘留極化值等) 資料, 可作為未來元件設計時之設計參考。

誌 謝

本研究承蒙國科會支持，計劃編號 NSC 91-2215-E-327-001。以及台灣嘉碩科技股份有限公司邱文斗工程師協助聲波訊號量測，特誌謝意。

參 考 文 獻

- [1] 汪健民，「強介電陶瓷薄膜專題緒論」，「工業材料」，第 107 期，第 44~48 頁 (1995)
- [2] 吳朗，「電子陶瓷—壓電」，全欣科技圖書，(1994)
- [3] Luginbuhl, P., Collins, S. D., Racine, G. A., Grétilat, M. A., De Rooij, N. F., Brooks, K. G. et. al., "Ultrasonic Flexural Lamb-wave Actuators Based on PZT Thin Film", *Sensors and Actuators A: Physical*, Vol. 64, Issue: 1, January 1, pp. 41-49 (1998)
- [4] Deng, J., Zhu, W., Tan, O. K., Yao, X., "Amorphous $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ Thin Film Hydrogen Gas Sensor", *Sensors and Actuators B: Chemical* Vol. 77, Issue: 1-2, June 15, pp. 416-420 (2001)
- [5] Yu, J. C., Lan, C. B., "System Modeling of Microaccelerometer Using Piezoelectric Thin Films", *Sensors and Actuators A: Physical*, pp. 178-186 (2001)
- [6] Dubois, M. A., Muralt, P., "PZT Thin Film Actuated Elastic Fin Micromotor", *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control*, Vol. 45 Issue: 5, pp. 1169-1177 (1998)
- [7] Sze, S. M., *Semiconductor Sensors*, Wiley Interscience, New York (1994)
- [8] Gianchandani, Y. B. and Crary, S. B., "Parametric Modeling of a Microaccelerometer: Comparing I- and D-Optimal Design of Experiments for Finite-Element Analysis", *Journal of Microelectromechanical Systems*, Vol. 7, No. 2, pp. 274-282. (1998)
- [9] Vellekoop, M. J., "Acoustic Wave Sensors and Their Technology", *Ultrasonic*, 36, pp. 7~14 (1998)
- [10] Wang, Z. J., Maeda, R. and Kikuchi, K., "Effect of Pb Content on Electric Properties of Sol-Gel Derived Lead Zirconate Titanate Thin Films Prepared by Tree-Step Heat Treatment Process", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 38, pp 5342-5345 (1999)
- [11] Taguchi, H., Matsuda, D., Nagao, M., "Surface Characterization of $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MnO}_3$ Synthesized Using a Sol-Gel Process and Solid-State Reaction", *Journal of Materials Science Letters*, 14, pp12-14. (1995)
- [12] Xu, Y., *Ferroelectric Materials and Their Applications*, North-Holland, New York, pp 10., (1991)
- [13] White, R. M. and Voltmer, F. W., "Direct Piezoelectric Coupling to Surface Elastic Waves", *Appl. Phys. Lett.*, 7, 314-16 (1965)

- [14] 施文欽，「壓電與鐵電薄膜的製作在表面聲波上的應用」，博士論文，大同工學院，台北 (1997)

STUDIES ON ACOUSTIC WAVE DEVICES USING LEAD ZIRCONIUM TITANATE THIN FILMS

Yi-Ru Hsu

Department of Mechanical Engineering
National Taiwan University of Science and Technology
Taipei, Taiwan 106, R.O.C.

Jyh-Cheng Yu

Mechanical and Automation Engineering
National Kaohsiung First University of Science and Technology
Kaohsiung, Taiwan 811, R.O.C.

ABSTRACT

This research adopts the Sol-Gel method to prepare piezoelectric lead zirconate titanates (PZT) thin films. Surface and bulk micromachining technologies are used to fabricate the surface acoustic wave (SAW) devices. This thesis investigates the effects of the process conditions of Sol-Gel and the material system of electrodes on the piezoelectric properties of PZT thin films. A SAW device using delay line is fabricated to demonstrate the application feasibility. The test results show that the Pb contents of the precursor, annealing temperature, and the buffer layer of electrodes do have impacts on the physical and electrical properties of the Sol-Gel PZT thin films. The process conditions using 110 mol% Pb, 650°C annealing temperature, and the addition of the LSMO electrode thin films were used to fabricate a SAW device. An interdigital transducer (IDT) was fabricated successfully on PZT thin films to produce surface acoustic wave (SAW) devices. The material system of the device is Pt/Ti/LSMO/PZT/LSMO/Pt/Ti/SiO₂/Si. The thickness of the PZT thin film is about 0.60 μm and the thickness of IDT electrodes is about 2500 Å. The center frequency of the transducers, 42.6 MHz, is determined using a network analyzer. The corresponding acoustic velocity is 4260 m/s. The test result clearly demonstrates the application potential of the acoustic sensors using PZT thin films.

Keywords : Acoustic wave, SAW, PZT, Sol-Gel, Microsensor