

多層薄膜氧化鋅焦電感測器之特性分析

Characteristic Analysis for Multilayer ZnO Pyroelectric Sensors

蕭俊卿、胡毓忠、張瑞慶、趙振綱

Chun-Ching Hsiao, Yuh-Chung Hu, Rwei-Ching Chang, Ching-Kong Chao

氧化鋅焦電薄膜感測器利用焦電效應，將溫度變化轉為焦電訊號。氧化鋅焦電薄膜感測器之訊號響應為感測器優劣之重要指標，影響訊號響應主要因素為焦電薄膜品質及感測器結構設計。利用薄膜機械性質檢測、雙階段濺鍍技術、多層薄膜應力分析及感測器結構設計，優化氧化鋅焦電感測器之整體性能。

Thin-film ZnO pyroelectric sensors use the pyroelectric effect to convert temperature variation to corresponding electrical signal. The quality of ZnO films and the structural design of pyroelectric sensors are key factors to determine the responsivity of ZnO pyroelectric sensors. The mechanical properties testing of thin films, the two-step sputtering process, the stress analysis of multilayer, and the structural design of pyroelectric sensors are used to optimize thin-film ZnO pyroelectric sensors.

一、前言

鐵電陶瓷材料之研究約於 1970—1980 年興起，但直至 1985 年積體電路技術興起，而以薄膜方式廣泛地應用於感測器上，近年來半導體科技發展快速，且趨向微小化，其目的為於有效的空間中置入更高密度的元件數與提高產品效益。目前於電子元件方面的應用包含：表面聲波元件 (surface acoustic wave devices, SAW)、非揮發性記憶元件 (nonvolatile memory devices, NVRAM)、焦電紅外線感測器 (pyroelectric infrared detectors) 及壓電致動器 (piezoelectric actuators) 等鐵電性 (ferroelectricity)

陶瓷薄膜的材料。其中焦電性材料製作焦電型紅外線感測器之研究，因遙測控制、熱影像處理、工廠火警偵測之應用逐漸廣泛，使得紅外線感測器之需求逐年上升，且也慢慢地轉向微型溫度感測器方面發展。

微型溫度感測器的應用範圍甚為廣泛，各行業中幾乎都能瞥見紅外線相關或微型感測器的應用，其中包括：

- (1) 高溫作業環境，例如金屬加工業、塑膠加工、航太工業及造船業，至日常生活環境中人們每日接觸的馬桶，沖水偵測裝置所需的微型溫度感測器。

- (2) 生醫應用方面，由於異常的細胞，例如癌症細胞，自身的溫度相較於正常的細胞組織來得高，故微型溫度感測器可用來監測是否有細胞的異變產生，若配合微細晶片植入，則可找出異常細胞之位置，使醫療單位便於早期發現，即時為病患做治療。
- (3) 製造業方面，高精度自動化工業需要高精度的溫度量測及控制。
- (4) 服飾業方面，服裝除了有普通服飾的遮體、禦寒與美化作用外，在消費者求新求變與現代科技的激勵下，多功能或稱為智慧型服飾具有防汗臭、自動變色和傳送資訊等多種功能已被開發出來，將現代科技與服裝作結合。由於智慧服裝的市場潛力巨大，化學公司、製衣廠和電子設備製造商已紛紛投入開發。而人體體溫為許多人類特徵如舒適度、健康等的基礎，溫度感測器實為智慧型服飾的重要元件之一。

溫度感測器元件非但能單一使用於上述應用上，更有溫度感測器以陣列的方式來偵測溫度，並透過軟體，將陣列元件所量測之熱訊號，經由運算來成像出人體或生物的樣貌，除了具溫度感測的作用，更兼具紅外線顯像之功能。人類體溫的偵測方式可分為接觸式與非接觸式，其中紅外線溫度感測器大部分以非接觸式量測為主，紅外線溫度感測器之設計除了偵測溫度之方式，更考慮其微小化的可行性。藉由半導體製程技術，使溫度感測器微型化得以實現。因此溫度感測器之優化設計，以材料選擇、感測器結構設計及薄膜沉積技術與應力為重要環節。薄膜材料的沉積製程技術之提升，將有效改善紅外線感測器之電流或電壓響應。感測器的結構設計，主要設計因素為熱吸收層、裸露電極、電極形狀設計、基材材料與整體結構設計及縮小迴路設計面積，增加其濾波的功能性，使溫度感測器趨於一完整的量測系統。

由於人體體溫有固定範圍，故人體紅外線輻射的頻譜反應響應速度、頻譜響應、穩定性及辨識度，為非接觸式紅外線溫度感測器優化之指標。薄膜應力將因薄膜沉積製程方式、材料種類及基材選擇而誘生應力，應力存在於薄膜內，將影響產品之壽命、穩定性及可靠度。

近年來半導體製程技術躍進及機械人產業迅速發展，加速規、陀螺儀、壓力及溫度等感測器之應用相對提高。薄膜製鍍技術之應用更為廣泛，除了應用於感測器之結構設計外，從傳統的抗紫外線太陽眼鏡、新興玻璃藝術的應用，至熱門的 CMOS 鏡頭、窄帶光通訊與太陽能電池，無不利用薄膜製程。而薄膜製鍍過程中，因殘留應力的產生，造成薄膜變形彎曲、缺陷、剝離及破裂，影響薄膜品質，間接造成元件之生命週期、穩定度與可靠度降低。薄膜殘留應力之主要來源有外應力 (external stress)、熱應力 (thermal stress) 及內應力 (intrinsic stress)，其中外應力是由外力作用施加於薄膜所引起的；熱應力主要是因基板與薄膜的熱膨脹係數差異所引起；內應力則是薄膜本身與基板材料的特性，主要取決於薄膜之微觀結構與分子沉積缺陷等因素，因此薄膜層間之界面、薄膜與基板邊界之相互作用就相當重要，而薄膜製鍍之技術方式與參數控制為應力形成之主要成因。

以微機電製程所製作的氧化鋅焦電薄膜感測器，不但結合積體電路，能簡化訊號，且散熱快速及操作簡易等優點。本文針對影響焦電薄膜溫度感測器之因素作通盤的介紹，包括：氧化鋅薄膜層之濺鍍技術與參數控制、氧化鋅薄膜品質分析、整體結構設計及感測器多層薄膜應力分析，深入瞭解其影響因素，試圖優化氧化鋅焦電感測器之整體性能。

二、原理

1. 焦電特性分析

焦電型感測器是利用熱輻射照射焦電元件，使焦電元件表面產生溫度變化，而使其產生自發極化，讓焦電層表面之電荷密度平衡發生變化，進而使焦電層兩端的電極產生相對應之電訊號，上述之現象即為焦電效應。焦電效應可分為第一與第二焦電效應，第一焦電效應主要係體積不變時，由溫度改變所產生的焦電訊號，而第二焦電效應為焦電材料受一自由應力或固定應力，而導致焦電材料因應變所產生之焦電訊號。焦電材料具有非對稱中心結構，並有一特定極化軸平行於自發極化之方向，例

如 PZT ($\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$)、 PbTiO_3 、聚合物薄膜 PVDF (polyvinylidene fluoride)、VDF/TrFE (vinylidene fluoride trifluoroethylene)，及有 perovskite 結構之鐵電材料 (ferroelectric) 或非鐵電材 (unferroelectrics) 之氧化鋅 (zinc oxide) 材料等，當溫度改變時，上述材料均因自發極化而造成表面電荷分布改變，因此廣泛應用於焦電薄膜溫度感測器上^(1,2,3)。

焦電感測器主要偵測源為熱能，若熱能完全被感測器吸收，則響應率就能夠增加，因此一般焦電感測器主要有熱沉 (heat sink) 及熱孤立區域 (thermally isolated region) 之構造，所謂熱孤立區域就是感測的區域，如能減少對外熱量之散失，或降低熱傳導量，即能提高偵測及響應率，因此焦電感測器主要以微機電 (MEMS) 製程技術製作成薄膜形式 (membrane) 或微懸臂樑式 (cantilever beam)⁽⁴⁾。

焦電材料受溫度改變時，而產生自發極化現象，進而產生焦電電流 (pyroelectric current)，透過放大電路將電流放大，並顯現量測結果。此特性應用於多數偵測器上，如溫度控制、熱顯像及警報系統等。當焦電層經歷溫度變化時，因溫度變化使焦電層產生自發極化 (spontaneous polarization)，而產生表面電荷 (surface charge)。焦電材料之焦電係數 p' (pyroelectric coefficient) 可定義如下⁽⁵⁾

$$p' = \frac{dP_s}{dT} \quad (1)$$

其中 p' 為焦電係數 ($\text{C}/\text{m}^2 \cdot \text{K}$)、 dP_s 為自發極化之變化量、 dT 為溫度的變化量。焦電層受溫度變化時，因自發極化現象，使焦電層表面產生電荷 Q ，進而產生焦電電流 i_p 可表示如下

$$i_p = \frac{dQ}{dt} = \frac{A \cdot dP_s}{dt} = \frac{A \cdot p' \cdot dT}{dt} \quad (2)$$

其中 A 為焦電層之電極面積， dt 為時間變化量。因此焦電電流與焦電層之電極面積、焦電材料之焦電係數及時變溫度量 (dT/dt) 息息相關。其中焦電係數主要為材料問題，與材料種類、製程技術方法、製程參數及後製程條件有關，且時變溫度量又與熱吸收層材料與結構設計有關，而電極之面積大

小、材料與形狀又將影響焦電層之時變溫度量，以設計考量，則時變溫度量與電極面積需要進行最佳化，才可達盡善盡美之效能。

2. 薄膜品質分析 (奈米壓痕法)

隨著感測元件之微小化，而材料機械性質由於微小化的結果，無法再使用傳統的測量方式，肇因於荷重過重及壓痕過深，無法適用於奈米尺度材料之機械性質研究。壓痕試驗其基本作法為以堅硬的探針以一定的力量壓入試片表面，當力量釋放及探針移去後，於試片表面形成壓痕，量測壓痕的面積，將壓痕力量除以壓痕面積即所定義的硬度。奈米壓痕量測時，以鑽石壓痕 Berkovich 探頭壓入試片，藉由偵測連續的負載以及位移曲線，依此資料分析材料的機械性質，並以已知探針的形狀，由探針壓入試片表面的深度，即可換算成壓痕面積。此奈米壓痕法可控制極小荷重和選擇壓痕作用的範圍，適合量測材料在奈米尺度下的機械性質。

氧化鋅薄膜將因濺鍍機之不同技術及製程參數而影響薄膜品質，氧化鋅薄膜之機械性質為衡量薄膜品質的一種方法，且亦將影響焦電感測器之電訊號輸出響應。奈米壓痕法其原理是以鑽石壓痕器壓入試片後，藉由偵測連續的荷重及位移曲線 (load-displacement curve)，如圖 1 及 2 所示，再由儀器所回饋荷重及位移來推算硬度 (H) 及彈性係數 (E)。卸載曲線適合用冪級數定律來描述，實際關係可表示成⁽⁶⁾

$$P = \alpha(h - h_f)^m \quad (3)$$

其中 α 、 m 為常數。 α 包含了探針的幾何參數、試片及探針的材料係數， m 與探針外形之幾何形狀有關， h_f 為完全卸載後之壓痕深度， h 為壓痕深度， h_s 為接觸表面積之位移，亦為彈性變形之深度， h_c 為鑽石探針與試片接觸時之垂直深度，可由負載一位移曲線中得到，其關係式為

$$h_c = h_{\max} - \varepsilon \cdot \frac{P_{\max}}{S} \quad (4)$$

其中 P_{\max} 為最大荷重、 S 為卸載剛性 (unload stiffness)， ε 為探針的幾何常數， h_{\max} 為最大壓痕

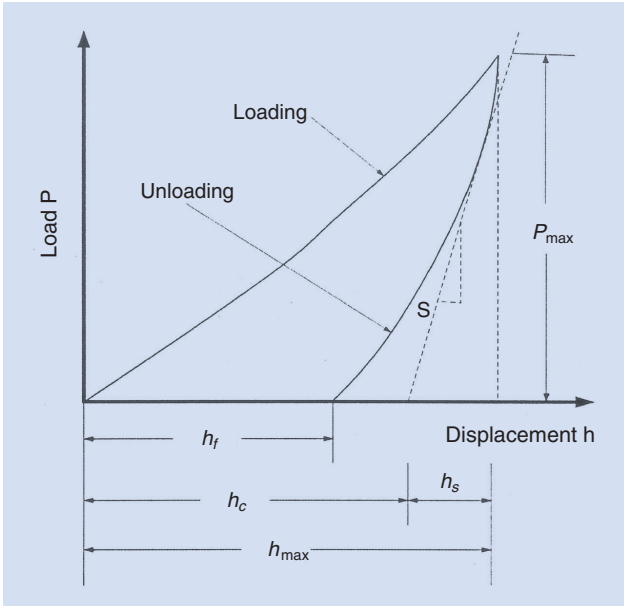


圖 1. 典型之奈米壓痕負載與深度之關係圖。

深度，以 Berkovich 探頭而言， ε 為 0.75。此外，壓痕器的投影接觸面積 A (projected contact area) 對於決定簡化模數 (reduced modulus) 和硬度 H (hardness) 為一重要因素。投影接觸面積與壓痕器形狀的函數和接觸深度有關，對於理想幾何形狀的 Berkovich 探頭而言，投影接觸面積 (A) 可表示成 $A = 24.56 d^2$ ，其中 d 為投影接觸面積到探頭頂端之距離。然而對真實 Berkovich 探頭而言，探頭的頂端為圓錐形狀，存在一半徑，若欲精準地量測獲得較小深度值，需分析此半徑值。因此需以標準石英來作連續校正，量測得到多組的 A 及 h_c ，並繪製成圖，再經由曲線擬合，即可得到探針之壓痕面積函數 $A(h_c)$ ：

$$A(h_c) = 24.56h_c^2 + C_1h_c + C_2h_c^{1/2} + C_3h_c^{1/4} + L + C_8h_c^{1/128} \quad (5)$$

其中 $C_1 - C_8$ 為常數。第一項為理想 Berkovich 探頭之壓痕面積函數，其他項為描述探頭鈍化之幾何形狀誤差，若壓痕器之投影接觸面積可從負載中得到，即可獲得薄膜之硬度與彈性係數。硬度之定義為奈米壓痕器在接觸面積 (A) 下材料所承受最大荷重 (P_{max}) 的能力，可表示成

(6)

$$H = \frac{P_{max}}{A}$$

卸載剛性 S (unload stiffness) 定義為

$$S = \frac{dP}{dh} \quad (7)$$

有效模數 E_{eff} (effective modulus) 與壓痕器之幾何形狀和卸載剛性有關，其關係式可表示如下：

$$E_{eff} = \frac{S}{2\beta} \sqrt{\frac{\pi}{A}} \quad (8)$$

其中針對 Berkovich 探頭而言， β 為 1.034。且壓痕器在負載中並非剛體，所以無法直接得到薄膜材料之彈性係數，因此有效模數將包含試片之彈性係數與壓痕器之彈性係數，其相互關係可表示如下：

$$\frac{1}{E_{eff}} = \frac{1 - \nu^2}{E} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \quad (9)$$

E 與 ν 為試片之彈性係數和浦松比，而 $E_i = 1140$ GPa 和 $\nu_i = 0.07$ 分別為壓痕器之彈性係數和浦松比。因此透過奈米壓痕器所得之有效模數，並配合試片之浦松比，即可獲得試片之彈性係數。

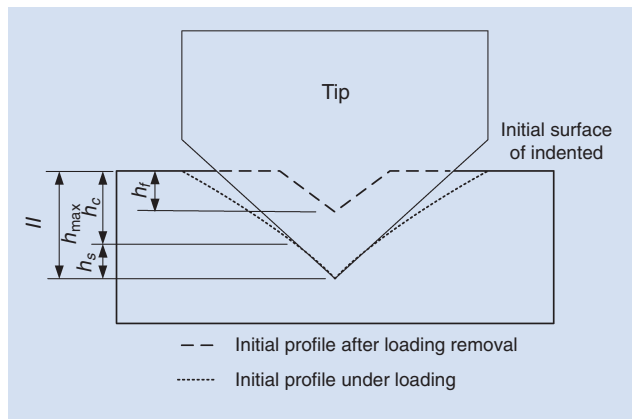


圖 2. 奈米壓痕儀探針壓入試片之示意圖。 h_{max} 為探針之最大深度， h_s 為彈性變形之深度， h_c 為探針與試片接觸之垂直深度， h_f 為荷重卸載後之壓痕殘留深度。

3. 多層薄膜殘留應力的數學模型

氧化鋅焦電感測器係以微機電製程技術製作，並由多層薄膜結構所組成之感測元件，由於薄膜層與層之間因不同材料結合及不同薄膜沉積技術，並因材料之熱膨脹係數 (thermal expansion coefficient)、材料性質、楊氏模數與薄膜堆積機制，於薄膜層與層之結合過程將產生殘留應力 (residual stress)。對於薄膜內等效應力 σ (resultant stress) 之存在，可歸諸於下列幾項因素：

$$\sigma = \sigma_{\text{ext}} + \sigma_{\text{th}} + \sigma_{\text{in}} \quad (10)$$

其中 σ_{ext} 為外在作用力所造成薄膜之外部應力 (external stress)， σ_{th} 為基材與薄膜之間或薄膜與薄膜之間，因材料不同熱膨脹係數而產生的熱應力 (thermal stress)， σ_{th} 可表示如下所示：

$$\sigma_{\text{th}} = E_f(\alpha_0 - \alpha_f)(T - T_0) \quad (11)$$

其中 α_0 和 α_f 分別為基材和薄膜之熱膨脹係數， T 為溫度， T_0 為薄膜未受應力之溫度， E_f 為薄膜之楊氏模數。而 σ_{in} 為薄膜之本質應力 (intrinsic stress)，薄膜之等效應力 (σ) 大多由本質應力 (σ_{in}) 所貢獻，而本質應力產生原因可分類為下列七項：

(1) 殘留氣體中的混合原子，(2) 單晶基材和薄膜間之不同晶格常數，(3) 原子與原子之間排列和晶粒大小的變化，(4) 再結晶過程，(5) 微觀下的孔洞和雜質，特別是差排的排列方式與種類，(6) 相變態，(7) 沉積過程中高能量原子撞擊。

殘留應力存在於薄膜內將導致幾何之微小變化，例如扭轉和彎曲。在薄膜沉積過程將影響薄膜

品質，過度的拉應力會導致薄膜剝離，過度壓應力將使薄膜扭曲變形，應力亦影響薄膜之材料性質、導電性、磁性、熱性、光學與機械性質等，以及感測元件之整體性能。因此薄膜應力分析將能有效改善薄膜品質，進而優化製程參數及技術，並改善氧化鋅焦電薄膜感測器之整體性能，繼而增加其壽命。

薄膜殘留應力之求得，最常見方法是以表面輪廓儀使用量測試片表面曲率變化，藉由已知材料之楊氏模數及浦松比、基材及薄膜層之厚度，與基材上鍍膜前後之曲率變化，並使用 Stoney's equation 求得殘留應力 (σ)，其關係式可表示為⁽⁷⁾

$$\sigma = \frac{E}{1-\nu} \cdot \frac{t_0^2}{6t_f} \left(\frac{1}{R_2} - \frac{1}{R_1} \right) \quad (12)$$

其中 E 、 ν 和 t_0 分別為矽基材之楊氏模數、浦松比及厚度， t_f 為薄膜層之厚度， R_1 為基材表面起始曲率半徑， R_2 為薄膜沉積於基材上之曲率半徑。Stoney's equation 已廣泛用於計算薄膜之殘留應力，但其僅適合基材上沉積單層薄膜之應力計算，且受限於薄膜與基材厚度差異需甚大之條件，因而無法再使用 Stoney's equation 輕易獲得多層薄膜之殘留應力，故採用多層薄膜結構之殘留應力數學模型，藉由奈米壓痕儀 (Hysitron, Minneapolis, USA) 與 3D 表面輪廓儀 (ET-4000, Kosaka Laboratory Ltd., Japan)，得知薄膜層及基材之楊氏模數與表面之曲率變化，進一步分析氧化鋅焦電薄膜感測器內各薄膜層之殘留應力。多層薄膜結構之數學模型的推導過程，乃基於平面應力假設，如圖 3 所示，探討薄

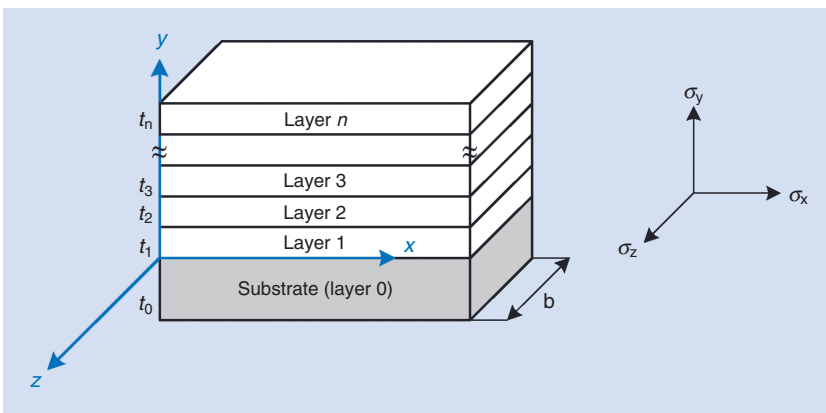


圖 3. 多層薄膜結構圖。

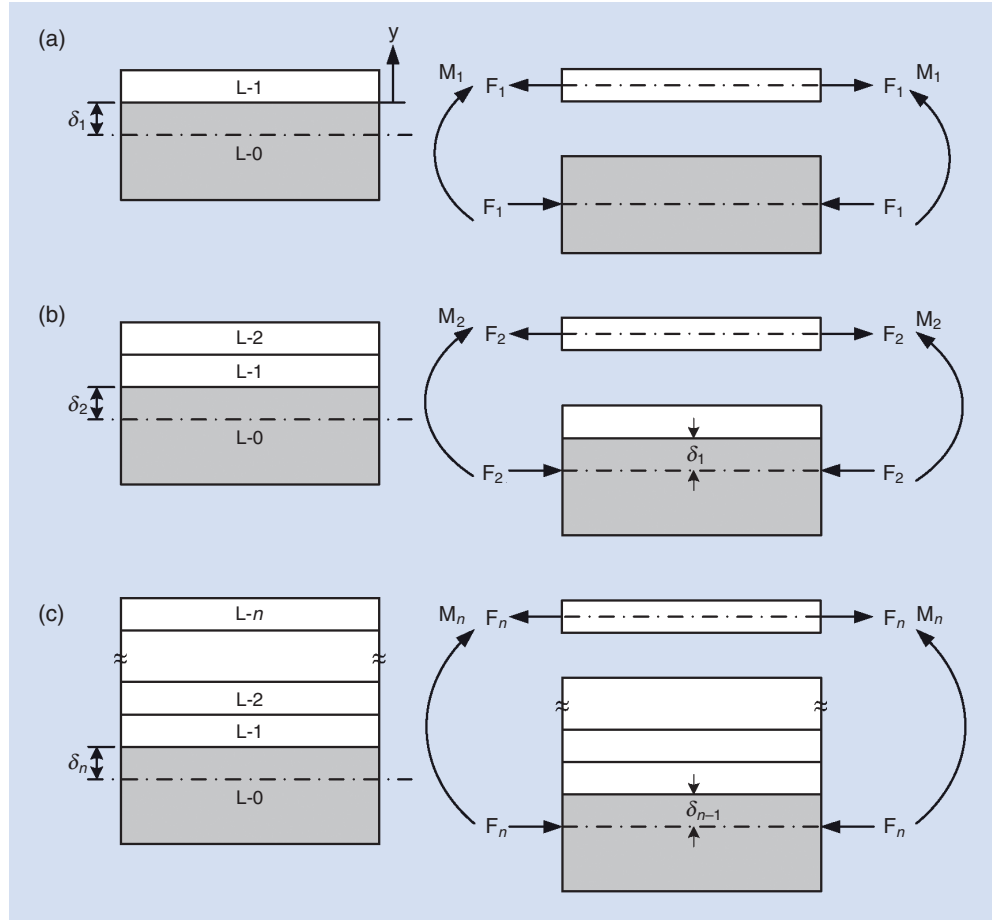


圖 4. 多層膜堆疊之自由體圖。(a) 單層薄膜堆疊於基材上，(b) 雙層薄膜堆疊於基材上，(c) 多層薄膜堆疊於基材上。

膜層於沉積過程所產生之殘留應力⁽⁸⁾。薄膜在沉積過程中為單方向堆積，因此兩軸向應力相等 ($\sigma_x = \sigma_z$)。在 x 方向之應力，其關係式為

$$\varepsilon_x E = \sigma_x (1 - \nu) \quad (13)$$

因此在 x 方向應力與應變之間的關係，可表示如下

$$\frac{\sigma_x}{\varepsilon_x} = \frac{E}{(1 - \nu)} = \hat{E} \quad (14)$$

其中 \hat{E} 為有效楊氏模數 (effective Young's modulus)，包含材料之楊氏模數與浦松比，且將此有效楊氏模數使用於以下多層薄膜之分析，以考慮各薄膜層之平面應力問題。

首先考慮單一薄膜沉積於基材上之問題，單層薄膜於沉積過程所產生的殘留應力可經由參差應變 (misfit strain) 等效成一對相反的作用力 (F_1) 作用於基材與薄膜上，如圖 4 所示。首先將張力作用於薄

膜、壓力作用於基材上，而產生彎曲力矩 (M_1)，可表示為

$$M_1 = F_1 \left(\frac{t_0 + t_1}{2} \right) \quad (15)$$

因薄膜沉積於基材上，所造成混合結構中性軸之位置 (δ_1)，可表示為

$$\delta_1 = \frac{t_1^2 \hat{E}_1 - t_0^2 \hat{E}_0}{2(t_1 \hat{E}_1 + t_0 \hat{E}_0)} \quad (16)$$

且此混合結構之剛性 (D_1)，可表示為

$$D_1 = b \left(\int_{-t_0 - \delta_1}^{-\delta_1} \hat{E}_0 y^2 dy + \int_{-\delta_1}^{-\delta_1 + t_1} \hat{E}_1 y^2 dy \right) \quad (17)$$

$$= \frac{1}{3} b \left[\hat{E}_0 t_0 (t_0^2 + 3t_0 \delta_1 + 3\delta_1^2) + \hat{E}_1 ((t_1 - \delta_1)^3 + \delta_1^3) \right]$$

其中 \hat{E}_0 和 \hat{E}_1 分別為基材及薄膜之楊氏模數， t_0 和 t_1 分別為基材及薄膜之厚度， b 為試片之寬度。平衡力矩 (M_1) 所導致之曲率半徑的改變量，可表示為

$$\left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_0}\right) = \frac{M}{D_1} = \frac{(t_0 - t_1)F_1}{2D_1} \quad (18)$$

R_0 為基材表面的初始曲率半徑， R_1 為基材上沉積單一薄膜後之曲率半徑，且初始定義曲率當薄膜置於凹面時，薄膜受拉應力，而基材受壓應力。薄膜層之應力可表示為

$$\sigma_1(y) = \frac{D_1}{bt_1(t_0 + t_1)/2} \left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_0}\right) - \hat{E}_1 \left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_0}\right)(y - \delta_1) \quad (19)$$

上式等號右邊第一式為薄膜應力，第二式為彎曲應力，且當基材厚度和剛性遠比薄膜層大時，彎曲應力可以忽略不計，因此第一項之薄膜應力與 Stoney's equation 完全相符。

接著考慮雙層薄膜沉積於基材上之問題，且第二層薄膜是沉積於複合結構上 (包括第一層薄膜加上基材)。同樣地，藉由參差應變之運用，一對相反之作用力 (F_2) 分別作用於第二層薄膜及複合結構上。首先將張力作用於薄膜、壓力作用於複合結構上，而所產生之彎曲力矩 (M_2)、混合結構之剛性 (D_2)、混合結構中性軸之位置 (δ_2) 即可計算求得，因此第一層薄膜之應力可表示為

$$\sigma_1(y) = \frac{D_1}{bt_1(t_0 + t_1)/2} \left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_0}\right) - \frac{D_2 \hat{E}_1}{b(\hat{E}_0 t_0 + \hat{E}_1 t_1)(t_1 + t_2/2 - \delta_1)} \left(\frac{1}{R_2} - \frac{1}{R_1}\right) - \hat{E}_1 \left[\left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_0}\right)(y - \delta_1) + \left(\frac{1}{R_2} - \frac{1}{R_1}\right)(y - \delta_2) \right] \quad (20)$$

而第二層薄膜之應力可表示為

$$\sigma_2(y) = \frac{D_2}{bt_2(t_1 + t_2/2 - \delta_1)} \left(\frac{1}{R_2} - \frac{1}{R_1}\right) - \hat{E}_2 \left(\frac{1}{R_2} - \frac{1}{R_1}\right)(y - \delta_2) \quad (21)$$

最後經由以上之推導，並推展至具有 n 層薄膜結構之殘留應力數學模型。作用力 (F_n)、混合結構的剛性 (D_n) 和混合結構中性軸之位置 (δ_n) 可分別計算求得，因此當於基材上沉積 n 層薄膜後，第一層薄膜所受之應力可表示為

$$\sigma_1(y) = \frac{D_1(1/R_1 - 1/R_0)}{bt_1(t_0 + t_1)/2} - \hat{E}_1 \sum_{j=1}^n \left[\left(\frac{1}{R_j} - \frac{1}{R_{j-1}}\right)(y - \delta_j) \right] - \hat{E}_1 \sum_{j=2}^n \frac{D_j(1/R_j - 1/R_{j-1})}{b \left(\hat{E}_0 t_0 + \sum_{k=1}^{j-1} \hat{E}_k t_k \right) \left(\sum_{i=1}^{j-1} t_i + t_j/2 - \delta_{j-1} \right)} \quad (22)$$

而第二層至 n 層之薄膜應力 ($i \geq 2$ 及 $n \geq 3$) 可表示為

$$\sigma_i(y) = \frac{D_i(1/R_i - 1/R_{i-1})}{bt_i \left(\sum_{k=1}^{i-1} t_k + t_i/2 - \delta_{i-1} \right)} - \hat{E}_i \sum_{j=i+1}^n \frac{D_j(1/R_j - 1/R_{j-1})}{b \left(\hat{E}_0 t_0 + \sum_{k=1}^{j-1} \hat{E}_k t_k \right) \left(\sum_{k=1}^{j-1} t_k + t_j/2 - \delta_{j-1} \right)} - \hat{E}_i \sum_{j=i}^n \left[(1/R_j - 1/R_{j-1})(y - \delta_j) \right] \quad (23)$$

由各薄膜層表面之曲率半徑變化資料、薄膜尺寸、楊氏模數及浦松比，各薄膜層之殘留應力即可藉由 (22) 式至 (23) 式求得。

三、元件特性分析

1. 元件製作

氧化鋅焦電感測器為一三明治結構，包括上下兩金屬電極，中間為氧化鋅焦電薄膜層，基材為裸露之結構並包含一熱阻隔層，如圖 5 所示，以裸露式上電極為概念，並設計不同形狀，包括靶狀型、十字型、網狀型及全覆蓋型電極。其製作程序如下：

步驟 1：將晶圓以 RCA 方法進行清潔程序，並以低壓化學氣相沉積法 (LPCVD) 於晶圓表面進行熱阻隔層之氮化矽薄膜沉積製程，

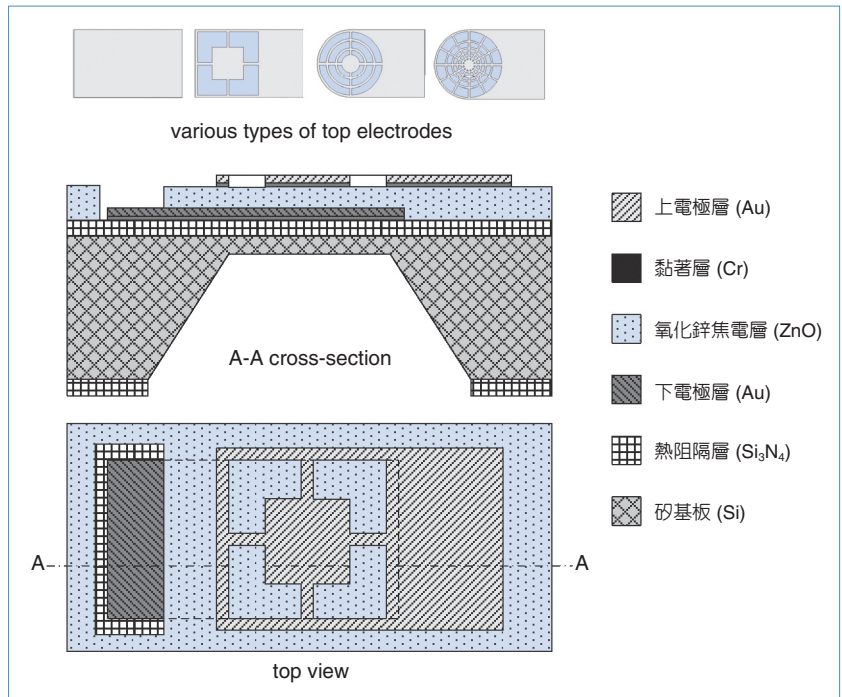


圖 5. 氧化鋅薄膜焦電感測器之結構圖。

厚度約一微米。

步驟 2：以背向蝕刻技術製作背向槽，以減少熱損失，於晶圓背向定義圖形後，以反應離子蝕刻機進行氮化矽乾蝕刻，再利用 KOH 濕蝕刻方法蝕刻矽基材。

步驟 3：以電子束蒸鍍機蒸鍍製作下電極，其包括鉻厚度約 10 nm 及金厚度約 150 nm，以鉻薄膜強化金薄膜與矽基材的附著力，並以金及鉻蝕刻液定義下電極形狀。

步驟 4：使用濺鍍機沉積氧化鋅薄膜。

步驟 5：使用掀舉法 (lift-off) 利用光阻先定義上電極之形狀，再使用電子束蒸鍍機蒸鍍上電極，包括鉻厚度約 10 nm 及金厚度約 150 nm。

步驟 6：定義圖形並蝕刻氧化鋅薄膜，使下電極裸露，以利打線及量測。

2. 元件量測

量測架構如圖 6 所示，以 He-Ne 雷射作為熱源，雷射功率為 1 mW，雷射源與焦電感測元件相距 10 cm，雷射源透過機械式斷波器調頻後，並經過二分之一分光鏡，將輸入光源分出二道具相同能

量之雷射源分別照射至光二極體及焦電感測器上，且焦電感測器輸出端並連接一低雜訊電壓放大器，經由示波器即可觀察焦電感測器之電壓響應，以光二極體訊號為參考值，即可觀察與焦電感測器輸出相位之差異。

3. 氧化鋅薄膜之機械性質分析

氧化鋅薄膜之機械性質亦為影響焦電感測器因素之一，藉由奈米壓痕法，並使用奈米壓痕儀 (Hysitron, Minneapolis, USA)，如圖 7 所示，探討氧化鋅薄膜之硬度與彈性係數。壓痕負載時，氧化鋅薄膜同時產生彈性變形與塑性變形，以 Berkovich 探頭 (如圖 8 所示) 初始卸載決定氧化鋅薄膜的彈性係數，並使用壓痕之投影面積及負載求得氧化鋅薄膜之硬度。當壓痕超過一定深度時，薄膜之硬度和彈性係數將受到基材效應的影響，因此使用常用規則 (rule of thumb)，取薄膜厚度 20% 以下之壓痕深度的硬度和彈性係數為所量測之氧化鋅薄膜的機械性質⁽⁹⁾。

首先，探討氧化鋅濺鍍功率對薄膜品質及焦電感測器響應之影響，其氧化鋅薄膜厚度均控制在 450 nm，使用氬氣流量為 75 sccm，氧氣流量為 45

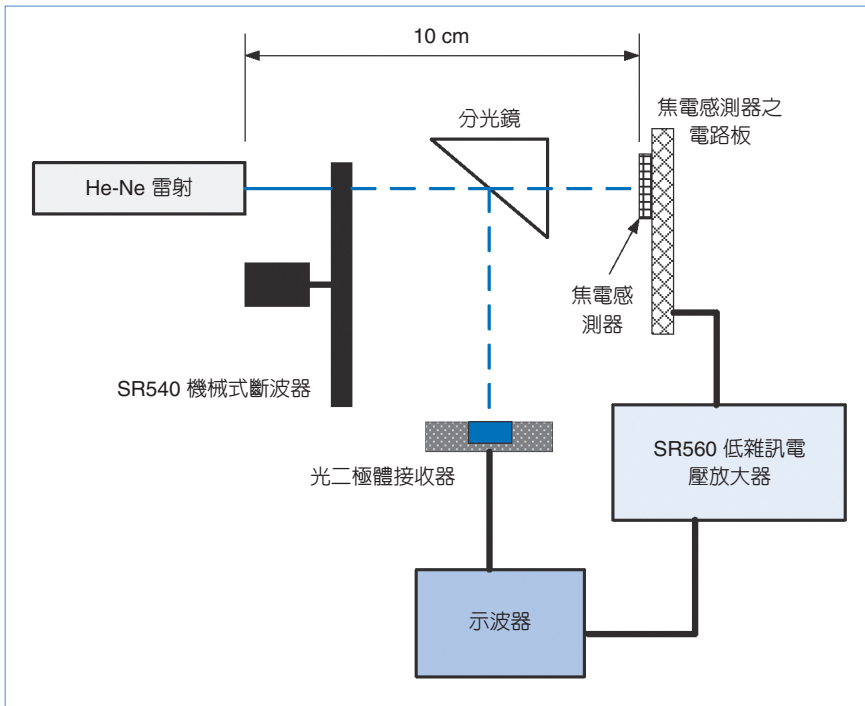


圖 6. 焦電感測器之響應量測架構圖。

sccm，製程溫度為 200 °C，製程壓力 2.3 mTorr，功率分別為 90、120、150 W。由圖 9 得知，氧化鋅焦電感測器之電壓響應 (R_v) 隨頻率增加而增加，並於某一頻率後飽和，且使用濺鍍功率 120 W 所製作之氧化鋅焦電感測器，其訊號響應均優於使用 90 W 及 150 W。並由電子顯微鏡得知，如圖 10 所示，從三種不同濺鍍功率所製作之氧化鋅薄膜，表面狀態以濺鍍功率 120 W 較佳，晶粒形狀明顯，呈現圓形狀，均勻性佳。且由圖 11 及 12 得知，使用 120 W 濺鍍氧化鋅薄膜，所得到之楊氏模數 (E) 及硬度值 (H) 均較使用 90 W 及 150 W 高。因此以 120 W 濺鍍氧化鋅薄膜所製作之氧化鋅焦電感測器有較優之訊號響應，與氧化鋅薄膜結構及機械性質息息相關。如表 1 所示，薄膜厚度 20% 以下之壓

痕深度之硬度和彈性係數為所量測的薄膜機械性質，並列出使用奈米壓痕儀所測得之氧化鋅薄膜、氮化矽薄膜、鉻及金薄膜和矽基材之機械性質、厚度及所使用浦松比，以上資料將用於計算多層薄膜之氧化鋅感測器內薄膜的應力分布狀態。

4. 氧化鋅焦電薄膜感測器之殘留應力分析

由前一節所推導之多層薄膜結構的應力分析數學模型，由各薄膜層表面之曲率半徑變化資料、薄膜尺寸、楊氏模數及浦松比，則各薄膜層之殘留應力，即可藉由 (29) 式至 (33) 式求得。

由表面輪廓儀 (ET-4000, Kosaka Laboratory Ltd., Japan)，如圖 13 所示，可量得各薄膜層之曲率變化及厚度，且掃描長度為 60 mm。由氧化鋅焦電

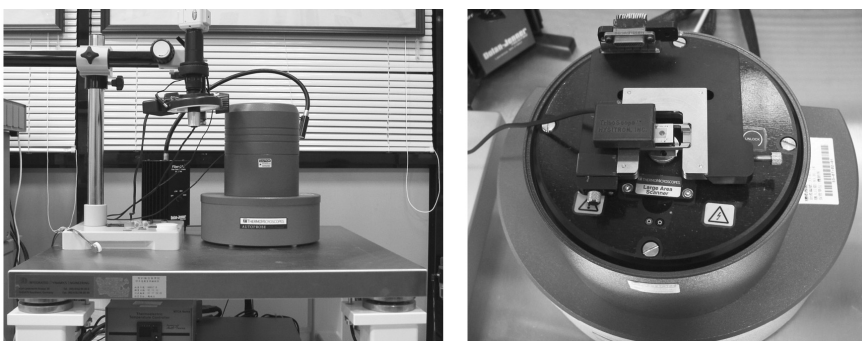


圖 7. 奈米壓痕儀 (Hysitron, Minneapolis, USA)。

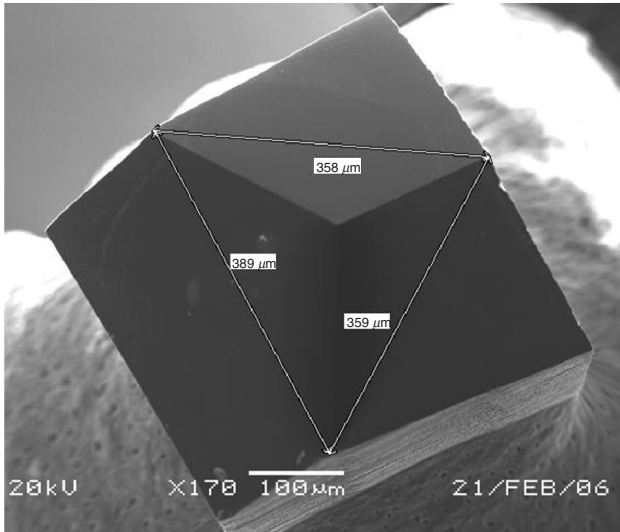


圖 8. 鑽石壓痕之 Berkovich 探頭。

感測器內各薄膜層之殘留應力分析得知，氧化鋅薄膜層之殘留應力為各薄膜層中最高，為壓應力，且濺鍍功率越高時，氧化鋅薄膜之殘留壓應力就越大，如圖 14 所示。熱阻隔層為氮化矽，是採用低壓化學氣相沉積系統 (LPCVD) 所成長之低應力氮化矽薄膜，此薄膜厚度約 $1 \mu\text{m}$ ，殘留應力約為 $5 - 20 \text{ MPa}$ 。上電極層使用電子束蒸鍍機進行沉積，薄膜具殘留拉伸應力，約為 $90 - 110 \text{ MPa}$ 。由前一節所推導之多層薄膜應力分析數學模型得知，於多層薄膜結構中，底層薄膜之應力並非固定不變，將深受頂層薄膜之影響而再次產生變化，因此下電極層產生之應力均為拉應力，且變化性較大，約為 $100 - 250 \text{ MPa}$ ，此層應力深受氧化鋅薄膜及上電極影響而再次產生改變。由前述之薄膜機械性質分析得知，以 120 W 濺鍍氧化鋅薄膜所製作之氧化鋅焦電感測器有較優之訊號響應，且有較佳之氧化鋅表面結構及機械性質，其殘留壓應力有助於

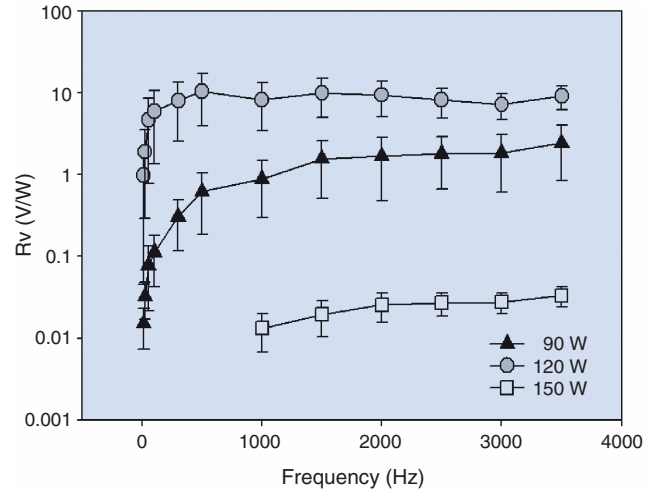


圖 9. 使用不同濺鍍功率 90、120 及 150 W 沈積氧化鋅薄膜之硬度與壓痕深度之關係圖，其中 h_i 為薄膜厚度， h_{max} 為最大壓痕深度。

氧化鋅薄膜之晶粒排列緻密且規則、均勻及細化結構，因此優化製程參數，將直接影響薄膜品質，進而將影響感測器之性能。

5. 感測器結構設計及改善

由 (2) 式可得知，當覆蓋於氧化鋅薄膜之電極面積越大則焦電響應越佳，但過大之電極面積將引起氧化鋅薄膜層熱吸收率下降，反使焦電響應無法提升，此結果已由 C. S. Wei 等人提出裸露式上電極設計加以證實⁽¹⁰⁾。但熱傳遞是三維問題，因此上電極形狀勢必將影響氧化鋅薄膜之溫度場，初始設計理念主要來自於當熱源照射於焦電感測器上時，如何讓電極面積最大，則可增加電荷量。同時氧化鋅薄膜擁有較大之時變溫度場，因此希望熱的傳遞並非只由上而下，更希望能增加水平方向熱傳遞，可增加氧化鋅薄膜之時變溫度場，則電極形狀

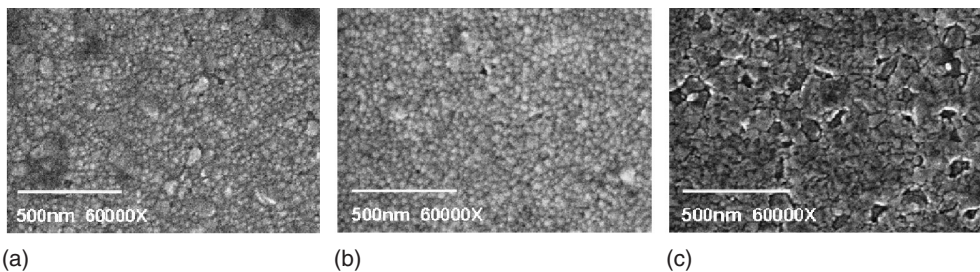


圖 10. 使用不同濺鍍功率 (a) 90、(b) 120 及 (c) 150 W 沉積氧化鋅薄膜之表面形貌圖。

薄膜材料	彈性係數 (GPa)	硬度 (GPa)	厚度 (nm)	浦松比
ZnO (90 W)	114.97	7.17	450	0.3
ZnO (120 W)	139.17	9.46	450	0.3
ZnO (150 W)	112.95	6.93	450	0.3
Si ₃ N ₄	220	N/A	1000	0.27
Cr	164	N/A	10	0.3
Au	108	N/A	100	0.3
Si	130	N/A	525 (μm)	0.23

表 1.

使用奈米壓痕儀量測多層膜氧化鋅焦電感測器內各薄膜之機械性質。

設計將影響水平方向熱傳遞。因而一簡單構想是細化電極分布，且裸露區域將隨著面積增加而增加，意謂裸露面積是漸變分布，因而提出三種不同樣式之裸露上電極設計，包括十字型、靶狀型及網狀型，此三種上電極設計之面積均相同 (約為 9.135 mm²)，並與傳統之全覆蓋型進行比較。利用不同形狀上電極所製作之氧化鋅薄膜焦電感測器，如圖 15 所示。

在相同氧化鋅薄膜之濺鍍條件及相同電極面積的考量下，以不同上電極形狀製作氧化鋅薄膜焦電感測器進行訊號響應比較。結果如圖 16 所示，全覆蓋型設計具最差電壓響應，網狀型設計具最佳電壓響應，主要因網狀型上電極藉由內向外漸增氧化鋅薄膜裸露面積，當熱源照射於感測器上，能迅速將熱能帶入覆蓋於電極下方之氧化鋅層，而外圍區域

利用較大之氧化鋅裸露面積，增加熱吸收，並利用網狀密集上電極有效增加電壓響應。然而十字型與靶狀型之上電極設計則因氧化鋅裸露面積過大，造成氧化鋅層吸收熱能後，無法有效將熱能傳遞至電極下方之氧化鋅層來增加時變溫度場，造成焦電響應較差，因此勢必要提升電極下方氧化鋅薄膜之時變溫度場，才能增加焦電感測器之響應。

6. 製程技術之優化

影響氧化鋅薄膜焦電感測器之訊號響應，無非為氧化鋅焦電層本身。濺鍍氧化鋅薄膜的製程參數包括：濺鍍功率、製程壓力、電極面積大小、氣體種類與濃度、靶材、溫度，以及靶材與晶圓的距離，其中濺鍍功率與沉積速度具有直接關係，功率越大則沉積速率越快，且以三個製程參數為最主要

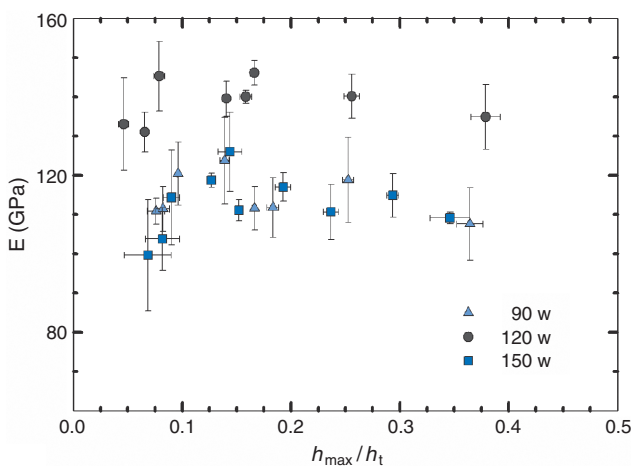


圖 11. 使用不同濺鍍功率 (90、120 及 150 W) 沉積氧化鋅薄膜之楊氏模數與壓痕深度之關係圖，其中 h_t 為薄膜厚度， h_{max} 為最大壓痕深度。

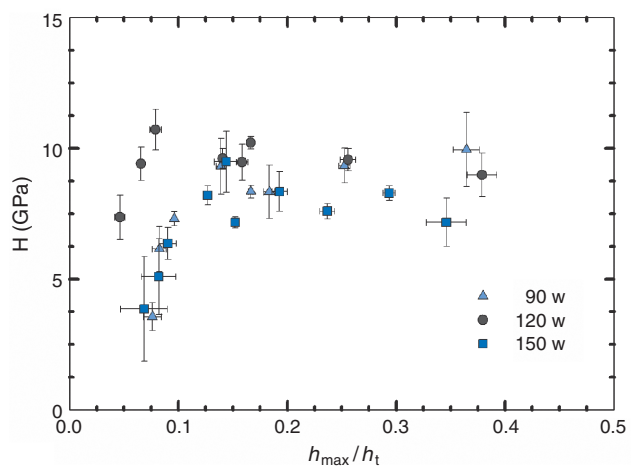


圖 12. 使用不同濺鍍功率 (90、120 及 150 W) 沉積氧化鋅薄膜之硬度與壓痕深度之關係圖，其中 h_t 為薄膜厚度， h_{max} 為最大壓痕深度。



圖 13. 表面輪廓儀 (ET-4000, Kosaka Laboratory Ltd., Japan)。

之影響因子：(1) 濺鍍功率，(2) 沉積壓力，(3) 氣體濃度及種類。S. H. Park 等人利用射頻濺鍍機 (RF sputter) 沉積氧化鋅薄膜製作薄膜體聲波諧振器 (film bulk acoustic resonator, FBAR)，並提出除主要三種參數外，以雙階段不同功率濺鍍氧化鋅薄膜，將使表面粗糙度降低，晶粒細緻，且雙階段濺鍍技術在 c-axis 方向上的結晶構造較單階段濺鍍技術整齊一致，進而提昇於薄膜體聲波諧振器之應用^(11, 12)。因此為了提升焦電薄膜之薄膜品質，使用不同濺鍍功率所影響薄膜品質差異極大，故以不同濺鍍功率堆疊出不同組合之雙階段濺鍍技術製作氧化鋅焦電

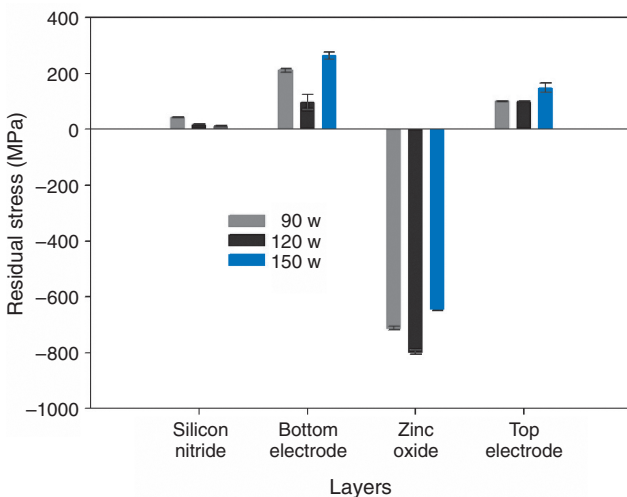


圖 14. 以不同濺鍍功率 (90、120 及 150 W) 沉積氧化鋅薄膜製作焦電感測器，其內各層薄膜之殘留應力度分佈狀況。

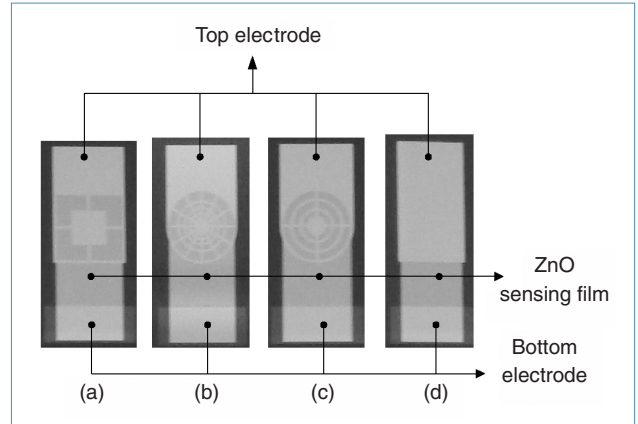


圖 15. 利用不同形狀上電極所製作出之氧化鋅薄膜焦電感測器，(a) 十字型；(b) 網狀型；(c) 靶狀型；(d) 全覆蓋型。

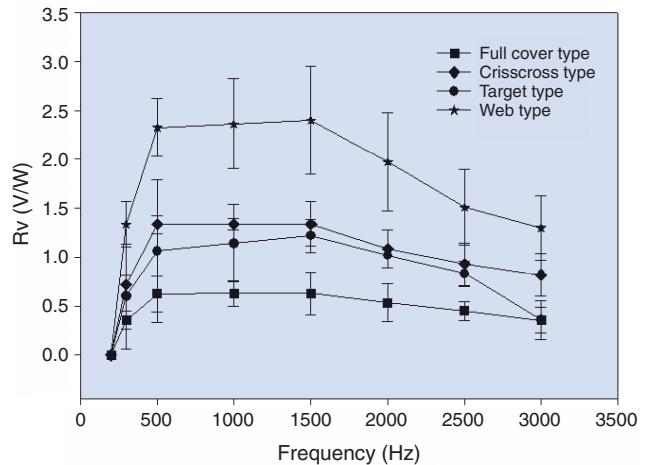


圖 16. 氧化鋅薄膜焦電感測器於不同上電極形狀之電壓響應與頻率關係圖。

薄膜層，探討雙階段濺鍍技術對於氧化鋅焦電薄膜感測器之訊號響應的影響。

如表 2 所示，規劃六種不同濺鍍功率組合之雙階段濺鍍技術 (樣品 1-6) 及三種單功率 (樣品 7-9)，濺鍍氧化鋅薄膜進行比較。由結果得知，如圖 17 所示，以單功率濺鍍氧化鋅薄膜所製作之焦電感測器仍以 120 W 有優異之表現，而使用雙階段濺鍍技術沉積氧化鋅薄膜所製作之焦電感測器以 120 W 及 150 W 之組合最佳，並遠大於單功率 120 W 之表現。因此以雙階段濺鍍技術沉積氧化鋅薄膜，需以能製作較佳薄膜品質之沉積功率為先，再使用

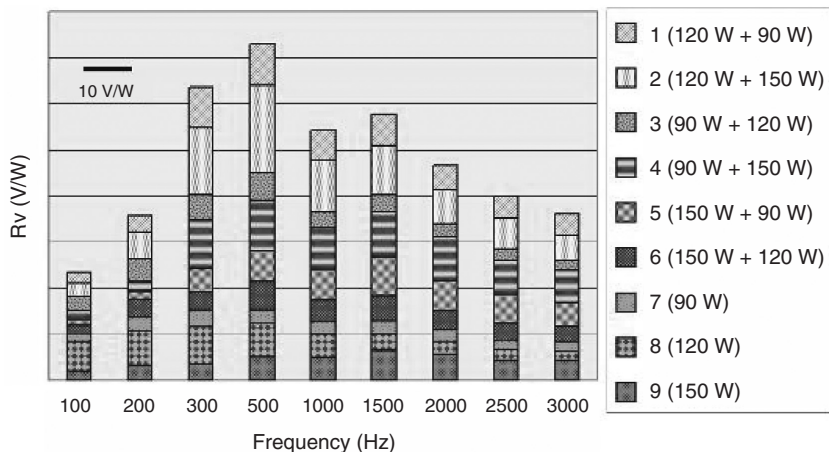


圖 17.

雙階段濺鍍技術與單功率濺鍍氧化鋅薄膜製作焦電感測器之電壓響應與頻率關係圖。

表 2. 雙階段濺鍍技術之不同濺鍍功率組合。

樣品	RF power (W)	
	Step 1	Step 2
1	120	90
2	120	150
3	90	120
4	90	150
5	150	90
6	150	120
	Single step	
7	90	
8	120	
9	150	

高功率進行沉積，此方法不僅製作高品質薄膜，且又縮短製程時間，為一舉數得之好方法。

四、結論

以微機電製程技術所製作之氧化鋅焦電薄膜感測器，其影響感測器之性能因素甚多，焦電薄膜層為一關鍵處，從薄膜機械性質檢測到雙階段濺鍍技術運用，無不是優化薄膜品質。感測器結構設計亦扮演決定性因素，網狀型電極設計為焦電感測器進行最佳化。而針對焦電感測器之多層薄膜進行應力分析，期能改善氧化鋅薄膜層之濺鍍技術與參數控制，優化氧化鋅焦電感測器之整體性能，以增加其壽命。

參考文獻

1. R. Takayama, Y. Tomita, K. Iijima, and I. Ueda, *Ferroelectrics*, **118**, 325 (1991).
2. C. C. Chang and C. S. Tang, *Sensors and Actuators A*, **65**, 171 (1998).
3. C. P. Ye, T. Tamagawa, and D. L. Polla, *Journal of Applied Physics*, **70**, 5538 (1991).
4. J. J. Ho, Y. K. Fang, W. J. Lee, F. Y. Chen, W. T. Hsieh, S. F. Ting, K. H. Lee, M. C. Hsieh, C. P. Chang, and K. H. Wu, *Microscale Thermophysical Engineering*, **3**, 263 (1999).
5. R. W. Whatmore, *Reports on Progress in Physics*, **49**, 1335 (1986).
6. G. M. Pharr, *Materials Science & Engineering A*, **253**, 151 (1998).
7. Y. Kim and S. H. Choo, *Thin Solid Films*, **394**, 284 (2001).
8. Y. C. Tsui and T. W. Clyne, *Thin Solid Films*, **306**, 23 (1997).
9. A. C. Fischer-Cripps, *Vacuum*, **58**, 569 (2000).
10. C. S. Wei, Y. Y. Lin, Y. C. Hu, C. W. Wu, C. K. Shih, C. T. Huang, and S. H. Chang, *Sensors and Actuators A*, **128**, 18 (2006).
11. S. H. Park, B. C. Seo, H. D. Park, G. Yoon, *The Japan Society of Applied Physics*, **39**, 4115 (2000).
12. C. C. Hsiao, K. Y. Huang, and Y. C. Hu, *Sensors*, **8**, 185 (2008).

- 蕭俊卿先生為國立台灣科技大學機械工程博士，現任虎尾科技大學機械設計工程系助理教授。
- 胡毓忠先生為國立台灣科技大學機械工程博士，現任國立宜蘭大學機械與機電工程學系副教授。
- 張瑞慶先生為國立台灣科技大學機械工程博士，現任聖約翰科技大學機械與電腦輔助工程系教授。

- 趙振綱先生為美國李海大學機械工程博士，現任國立台灣科技大學機械工程系所教授。
- Chun-Ching Hsiao received his Ph.D. in mechanical engineering from National Taiwan University of Science and Technology. He is currently an assistant professor in the Department of Mechanical Design Engineering at National Formosa University.
- Yuh-Chung Hu received his Ph.D. in mechanical engineering from National Taiwan University of Science and Technology. He is currently an associate professor in

the Department of Mechanical and Electro-Mechanical Engineering at National Ilan University.

- Rwei-Ching Chang received his Ph.D. in mechanical engineering from National Taiwan University of Science and Technology. He is currently a professor in the Department of Mechanical and Computer-Aided Engineering at St. John's University.
- Ching-Kong Chao received his Ph.D. in mechanical engineering from Lehigh University, USA. He is currently a professor in the Department of Mechanical Engineering at National Taiwan University of Science and Technology.