

溶膠凝膠備製鈳鈦酸鉛薄膜製程與下電極材料對微加速計性能的影響

吳雋祥、余志成*

國立高雄第一科技大學機械與自動化工程系

摘要

本文探討溶膠-凝膠法製備鈳鈦酸鉛(PZT)壓電薄膜與錳酸鋇鏷(LSMO)氧化物電極的製程與應用，分析不同退火條件對PZT與LSMO薄膜性質的影響，並探討壓電薄膜搭配金屬或氧化物電極的極化條件，最後配合微機電製程技術製作微加速感測元件作為壓電薄膜特性的評估，由微加速度計的敏感度測試，瞭解薄膜製程與電極材料對壓電薄膜特性的影響。

關鍵字：氧化物電極、鈳鈦酸鉛、極化、壓電加速計

1. 前言

近年來溶膠-凝膠法(Sol-Gel Method)已被廣泛地用來製備鈳鈦酸鉛(PZT)鐵電薄膜[1]，此種化學溶液鍍膜法相較於物理、化學氣相沉積法具有所需設備及製程手法簡單、薄膜物理及化學特性良好、成分劑量比正確、價格低廉、適合各種尺寸與形狀鍍膜等優點，也實際的被應用於感測器之上。

溶膠-凝膠法備製PZT需以高溫退火，傳統的爐熱退火(Conventional Furnace Annealing, CFA)需以較高的成相溫度，才有理想的鈳鈦礦結構，但往往因而造成元素擴散等影響鐵電特性的因素出現[2]。因此能夠降低製程溫度的退火方式成為最新的研究方向。近年來許多研究都採用快速退火(Rapid Thermal Annealing, RTA)[3]或雷射退火(Laser Annealing)[4]，不僅在製程時間上大幅縮短，在鐵電特性上也有明顯改善。另外也有藉由加上一層氧化物電極，如錳酸鋇鏷(LSMO)、鈳酸鋇鏷(LSCO)等，不僅可以當作緩衝層防止擴散及當成電極使用，也可增加壓電薄膜的鐵電特性[5]。而在過去的文獻中，大都只限於薄膜特性的量測，缺少應用於元件上的差異比較。

PZT的多晶結構的多晶結構需藉由極化來提升晶粒排列的順向性；一般而言，影響極化主要有三個因素，即極化時間、極化電場和極化溫度，一般時間愈長、電場愈高、溫度愈高則極化效果越好，但有一定的範圍限制。若加入氧化物電極，在極化的參數上，也可能有些許的影響。過去極化的研究，均顯示極化對於壓電薄膜的壓電係數有所提升[6][7]。

一般PZT薄膜特性的量測以鐵電特性為主，而多數微感測與致動器的應用則依賴其壓電特性[8]。因此本文設計一測試壓電加速度計，以薄膜支撐中央振動質塊，並在薄膜變形時的最大應變區上配置壓電薄膜位移轉換元件。藉由微型加速度感測器敏感度的量

測，用以分析溶膠凝膠法備製PZT在不同退火製程、電極材料結構與極化參數，對於PZT薄膜壓電特性的影響。

2. 製程條件對LSMO電極導電性的影響

首先以溶膠-凝膠法製備LSMO，將前置溶液過濾，均勻塗佈於基板上。接著以兩段式旋鍍法控制薄膜厚度與均勻度，再將試片放置在加熱板上，以150°C維持5分鐘進行軟烤動作，將溶劑及水蒸發，然後放入爐中以400°C作焦化熱處理，時間為30分鐘，使有機溶劑揮發，並使金屬有機化合物轉換成無機薄膜。

以兩種不同的方式來進行LSMO退火，一種為當三層LSMO皆焦化披覆後，再以650°C的溫度退火，時間為30分鐘；因此分別作三、六、九層的LSMO旋鍍。另一種為每層皆焦化退火，溫度與時間條件皆不改變。重覆薄膜披覆、烘乾、低溫焦化及高溫結晶熱處理等四步驟來製備多層薄膜，達到所須之厚度。

2.1 X-Ray 繞射儀分析

由於LSMO的電阻率，會因為LSMO的晶格擇優取向，而會有所差異。所以藉由XRD觀察，LSMO是否會因為退火的方式不同，而改變其晶格擇優取向，由圖1得知，本研究所進行的不同退火方式，並不會改變LSMO與PZT的晶格擇優取向。

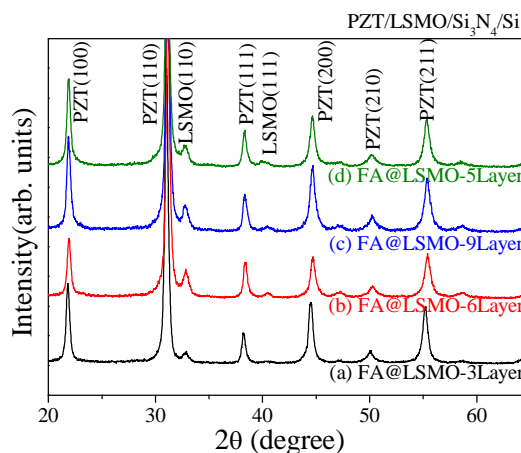


圖 1 PZT、LSMO 薄膜-650°C 爐熱退火 X-ray 繞射圖，(a)(b)(c)為每三層退火一次，(d)為每層退火

2.2 SEM 量測

由SEM(圖2、圖3)觀察可知，在每層皆退火的方式下，有助於LSMO的晶格成長，有較明顯晶粒結

構，當LSMO結構較明顯，也會有助於PZT薄膜的披覆，而PZT有較明顯的柱狀結構，另外在六層LSMO(每三層退火一次)的厚度約為600nm，而在五層LSMO(每層退火)的厚度約為650nm。因此就退火次數而言，在相同旋鍍次數下，退火次數越多，LSMO厚度也會跟著變厚，而晶粒結構也更為明顯，也有助於後續PZT薄膜的成長。

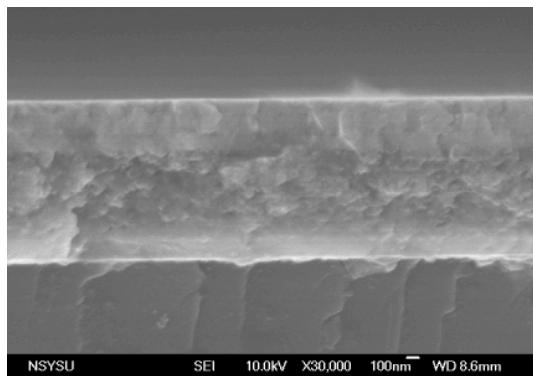


圖 2 SEM 斷面圖(每三層退火一次)-爐熱退火 (PZT/LSMO (6L)/Si₃N₄/Si)

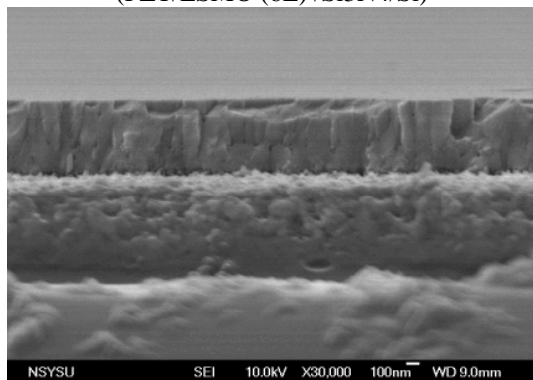


圖 3 SEM 斷面圖(每層退火)-爐熱退火 (PZT/LSMO (5L)/Si₃N₄/Si)

2.3 LSMO 厚度與導電性的關係

製作完成的LSMO試片，由SEM斷面圖量測其膜厚，並以四點探針量測其電阻率，如圖 4所示，可得知當LSMO厚度小於700nm時，在每三層退火一次時，三層退火後，厚度為約為300nm；在同為三層旋度的PZT，但以每層退火方式，可得到較厚的厚度，約為450nm，在電阻率也比同樣三層，但只有退火一次的方式時，較為低。而三層退火一次的方式下，再分別鍍上六、九層後，雖然可以降低電阻率，但與每層退火的相比，依然有差距。因此可知退火次數對電阻率有很大的影響，而電阻率與厚度呈現反比的關係。所以可知退火次數可提高LSMO晶粒結構的成長，電阻率也會下降，在每層退火的情況下，在五~八層時，電阻率下降變得並不明顯，因此在LSMO厚度大於700nm，電阻率的變化將趨於穩定。所以若要取得較低的電阻率，退火方式應以每層皆退火，而LSMO厚度需大於700nm即可。

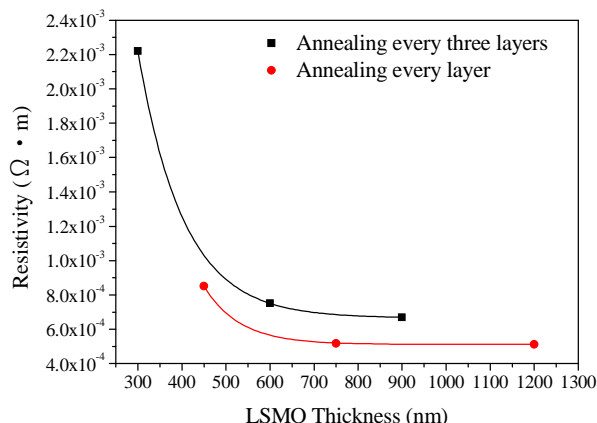


圖 4 LSMO 電阻率與薄膜厚度關係圖

3. 底電極材料對 PZT 薄膜的影響

在此以兩種不同的底電極材料，作為研究，一種為LSMO當作底電極，是以上述取得的較低電阻率的LSMO參數。另一種為Pt作底電極時，來比較兩種底電極對PZT的特性影響。並對PZT進行極化，期望極化可提升PZT的特性。

PZT鍍製方式與LSMO大致相同，只有在退火方式有所不同，在本文中，PZT退火部份，是以每層皆焦化披覆後，達到所須厚度後，再一起進行退火，退火溫度為600°C，持溫時間為30分鐘。

3.1 電滯曲線量測

量測試片為，以上電極面積0.01cm²，PZT薄膜厚度為0.8μm，來作量測電滯曲線，如圖 5 所示。當以LSMO五層為下電極時，最大驅動電壓為40V：殘留極化值為25.88μC/cm²，飽和極化值為42.18μC/cm²，矯頑電場為150 kV/cm。當以Pt為下電極時，最大驅動電壓為60V：殘留極化值為27.1μC/cm²，飽和極化值為55.4μC/cm²，矯頑電場為124.18 kV/cm。

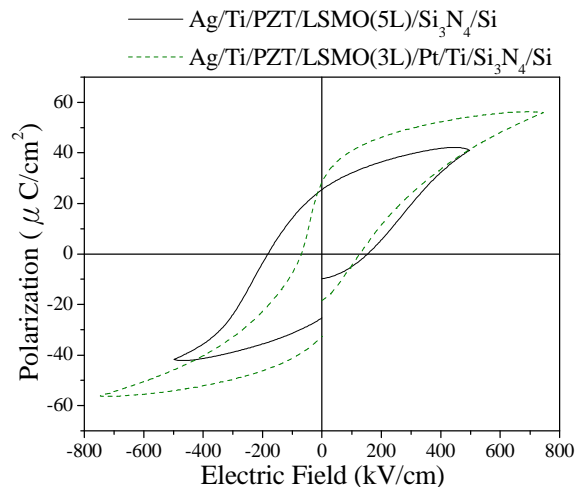


圖 5 不同底電極-電滯曲線圖

在以LSMO為底電極時，無法承受同樣的最大驅動電壓，由圖 6知，LSMO為底電極時，漏電流為 $2E-7\mu A$ ，Pt為底電極時，漏電流為 $1.3E-8\mu A$ ，LSMO為底電極時，有較大的漏電流，也因為如此，無法得到像Pt底電極的飽和電滯曲線。

但殘留極化值的下降無差異很大，此數值主要是由PZT溶液所決定，而在此曲線，也得知在以LSMO當底電極時，在極化的電壓應當小於以Pt為底電極時，若電壓太高則會擊穿PZT薄膜的可能。

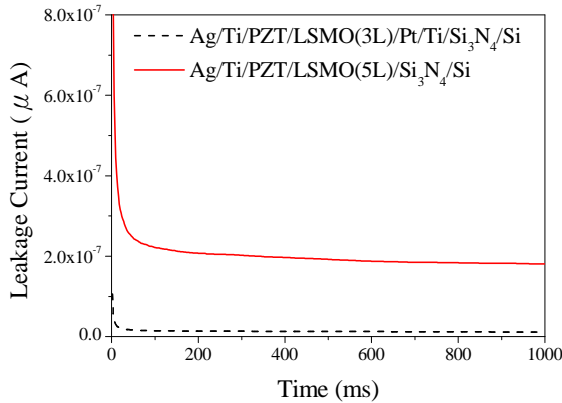


圖 6 不同底電極-漏電流圖

3.2 疲勞特性分析

在疲勞測試方面，是以相同的測試條件下進行測試，使用頻率為1kHz的Pulse訊號，電場為500kV/cm，進行電場反轉測試。測試結果，如圖 7所示，以Pt為底電極，Pr值會有明顯的疲勞下降。由表 1可知，以LSMO為底電極時，Pr值只下降1.6%，Pt底電極時，Pr值下降了58.8%。

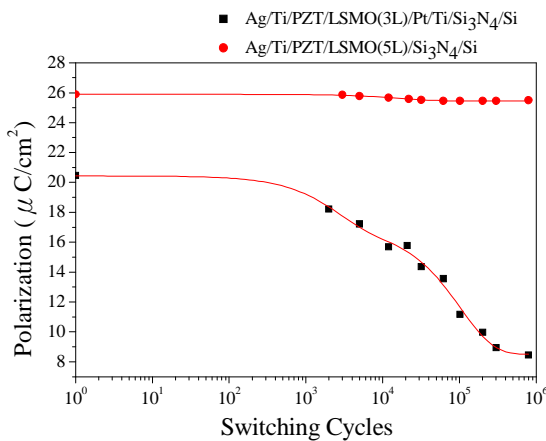


圖 7 不同底電極-疲勞測試圖

表 1 不同底電極-疲勞測試後 Pr 值減少量

Switching Cycles	1	10^6	Pr 減少量 (%)
LSMO 底電極 Pr 值($\mu C/cm^2$)	25.9	25.5	1.6
Pt 底電極 Pr 值($\mu C/cm^2$)	20.7	8.6	58.8

3.3 極化對薄膜壓電特性的影響

本研究將試片放置於矽油中進行極化，可隔絕空氣的接觸，讓極化電場可加得更大，使得PZT薄膜不會過早擊穿，此外要了解PZT薄膜可以承受的最大電場、溫度、與時間。

將極化的參數與結果以實驗計畫的方式呈現，可更容易的看出不同的參數對極化的影響，在田口方法的實驗計畫是將控制因子配置於一個全因子試驗，而本文這次所做的極化參數最佳化，目的是使極化後的薄膜電容值愈大愈好，所以是屬於望大型(Larger the Better; LTB)的研究，利用田口方法中，望大型之公式(1)，可以計算出各組之S/N。本實驗具有1個二水準與2個三水準之控制因子；在以LSMO(3L)/Pt/Ti為底電極時， E_c 值為124.18 kV/cm；以LSMO(5L)為底電極時， E_c 值為150 kV/cm)。

$$S/N = -10 \log \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{y_i^2} \right) \quad (1)$$

表 2 控制因子/水準表

	W 溫度 ($^{\circ}C$)	T 時間 (min)	E 極化電場 (kV/cm)
水準一	25	10	E_c
水準二	100	20	$2 \times E_c$
水準三		30	$2.5 \times E_c$

在以Pt為底電極時，由圖 8可知在時間上10分鐘、20分鐘之間，有非常顯著的提升效果，而且可決定出最佳水準組合應為 $W_1T_3E_3$ (S/N= -157.98 dB)，但實際上在全因子實驗中所得之最佳的參數為 $W_2T_2E_3$ (S/N= -157.94 dB)，二者結果差異不大，而造成兩者結果不同的原因為，溫度對薄膜極化的影響並不明顯，而在極化時間上，20分鐘與30分鐘在極化後的差異也不大，再加上量測時的誤差，而在兩者的S/N值差異也非常小，所以在以Pt為底電極時，極化參數設定上，主要是極化時間要大於20分鐘，而極化電場為2.5倍 E_c 值，溫度上則可以在溫室下進行即可，將可以避免因溫度過高，使薄膜容易擊穿。

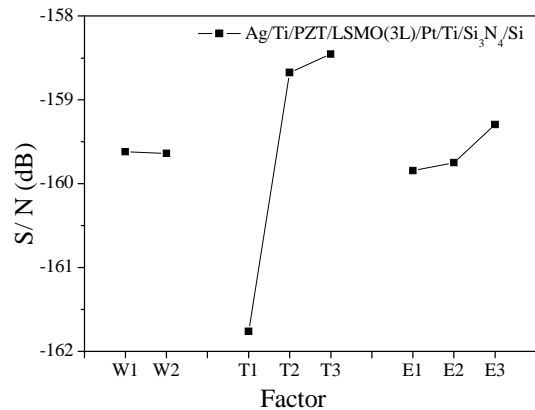


圖 8 訊噪比折線圖(底電極 LSMO/ Pt/Ti)

在以LSMO為底電極時，由圖 9可知在時間上10分鐘、20分鐘之間，也有非常顯著的提升效果，而且可決定出最佳水準組合應為 $W_1T_3E_1$ (S/N= -166.59 dB)，但實際上在全因子試驗中所得之最佳的參數為 $W_2T_3E_1$ (S/N= -165.63 dB)，兩者只有在溫度上的條件不一樣，而且S/N值的差異非常小，所以在以LSMO為底電極時，極化參數設定上，主要極化時間要大於20分鐘，而極化電場為 E_c 值，極化電場無法太高，可能是由於LSMO為底電極時，容易漏電流，且電阻高，而當電場太高，則容易使薄膜擊穿，電場太低，則極化的效果也是有限，溫度上則可以在溫室下進行，或嘗試以高溫去極化，因為在極化的電場值，需以低電場極化，所以也就可以承受較高的極化溫度。

將先前不同底電極試片，極化後最高電容值的曲線，一起比較，如圖 10、表 1所示，可發現以LSMO(5L)為電極，在電容值還是遠小於，以LSMO(3L)/Pt/Ti為底電極的試片，因此在電容值的大小，主要還是以底電極材料的影響較大，電阻低對於極化有好的效果，因此在極化方面，以Pt當底電極時，會有較明顯的提升效率。

4. 微加速度計之設計製造與量測

4.1 微加速度計之設計

本文設計之微加速度計，是以薄膜支撐中央振動質塊，並在薄膜變形時的最大應變區上配置壓電薄膜位移轉換元件的設計。當振動質塊感應到外來加速度的衝擊時，會帶動薄膜的彎曲變形，利用薄膜受力與壓電材料之正壓電效應，置於其上的壓電轉換元件也會隨著彎曲變形，將機械應力換成電壓訊號輸出，便可由輸出電壓得知加速度的大小。圖 11及

表 2分別為微加速度計之結構及各部份尺寸。

表 1 PZT 薄膜之壓電常數

底電極材料	LSMO/Pt/Ti	LSMO
Before poling C_p (nF)	10.5	4.2
After poling C_p (nF)	13.1	4.7
Improving %	24.6	13.7

表 2 薄膜型加速度計之尺寸

壓電層長度 L_E	800 μm
壓電層寬度 W_E	300 μm
壓電層厚度 H_E	1 μm
薄膜長(寬)度 L_F	3255 μm
薄膜厚度 H_F	60 μm
質塊高度 H_M	525 μm
質塊底部寬度 L_{Mb}	990 μm
質塊頂部寬度 L_{Mt}	1485 μm
壓電層與邊界間距 W_{EF}	100 μm

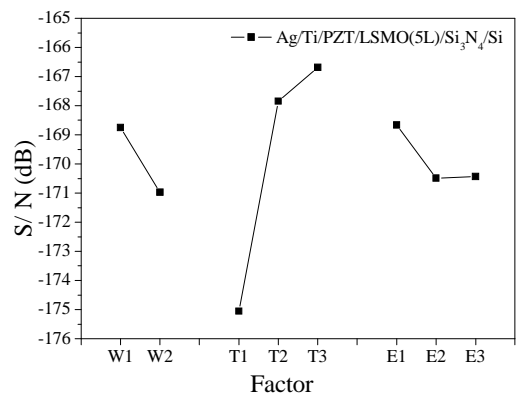


圖 9 訊噪比折線圖(底電極 LSMO)

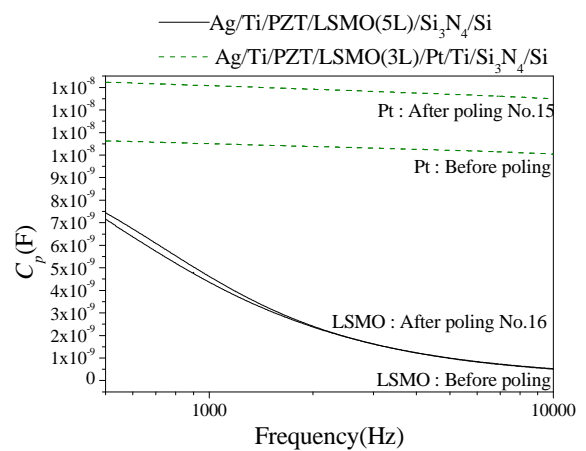


圖 10 壓電轉換元件的電容與頻率響應圖

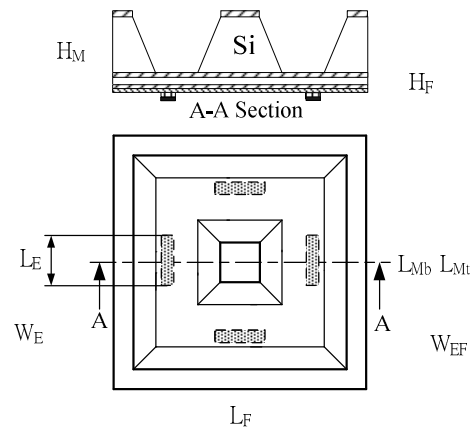


圖 11 薄膜型加速度計之結構

由ANSYS靜態分析，可知結構各部受力情況，圖 12，顯示為四分之一的對稱薄膜結構，Y軸方向之應力圖。經由模態分析，可得到第一個共振頻率為 $\omega_n=39993\text{Hz}$ ；因此加速度設計可適用於 $\omega_n/5$ 頻率以下的加速度量測。(在加速度大小為 1m/sec^2 ，頻率為 $\omega_n/5=7999\text{Hz}$ 時)之輸出電壓，如圖 12；模擬之輸出電壓不含放大電路，所得之輸出電壓值為 $0.205 \times 10^{-4}\text{V}$ ，元件之敏感度約為 $20.5\mu\text{V/g}$ 。

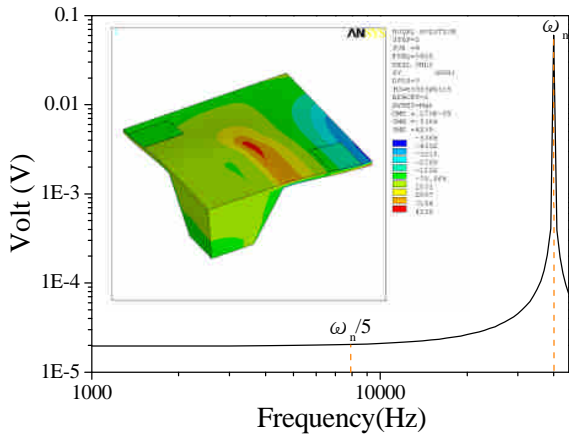


圖 12 薄膜加速度模擬圖

4.2 微加速度計之製造

本文的微加速度計的設計構想為薄膜型加速度計，詳細製作流程如圖 13所示。首先基材，本文選用(100) P-Type、雙拋的Silicon Wafer(約 $525\pm 5\mu\text{m}$)，以LPCVD在晶圓兩面沉積 $1\mu\text{m}$ 的富矽氮化矽 (Rich Nitride)，一面當作防止下電極Ti擴散到矽基材的阻絕層，另一面則可作為KOH蝕刻矽基材時的遮罩。接著作背面島塊的微影，以光阻為保護層，用RIE蝕刻背面氮化矽。接著在正面用E-Beam熱蒸鍍Pt/Ti製作下電極，再將晶片置於爐管中以 400°C 退火30分鐘，以增加金屬電極與基材之間的附著性。接著將Sol-Gel法調配的LSMO及PZT前置溶液以旋鍍方式披覆在下電極之上，經過焦化、退火等熱處理過程即可得到鈣鈦礦結構的壓電薄膜，之後進行上電極圖形微影，再熱蒸鍍Pt/Ti以lift-off方式製作上電極；上電極lift-off完成後，進行LSMO及PZT的圖形微影，以光阻為保護層，用1:2的硝酸與水及1:20的B.O.E與水的混合液分別蝕刻LSMO及PZT。完成加速度計的正面結構後，接著作背面島塊矽蝕刻，用30%wt、 80°C 的KOH，蝕刻深度至 $465\mu\text{m}$ ，到此薄膜型加速度計已全部完成。

4.3 加速度計性能量測

將欲量測的加速度計固定在振動器上，此時加速度計的壓電轉換元件即會因懸樑或薄膜的彎曲變形而有電荷輸出，再經過信號放大與信號擷取卡，將數值傳送至電腦上。

藉由參考的加速度計，來計算振動的加速度大小為 $5\text{E}-3\text{g}$ ，在以LSMO為底電極，製作出的加速度計，由電腦擷取的電壓數值約為 0.04V ，因為經過電荷轉換放大器與ICP放大器放大，因此實際電壓為 $0.04\mu\text{V}$ ，換算為敏感度約為 $8\mu\text{V/g}$ 。

模擬值與實際量測的差異，可能是由於底電極為LSMO，有較大的漏電流，而且在島塊形狀上，實際上會有底切的情況，因此兩者的質塊大小也有所不同，此外在導線連接上，因為是使用銀膠來連接導線，在接合上會有缺陷，造成接合不緊密，在訊號的

傳輸上也有所影響，而在PZT薄膜的品質控制上，因為用於元件上需要較大的面積，若薄膜有缺陷，也會造成元件的敏感度下降。

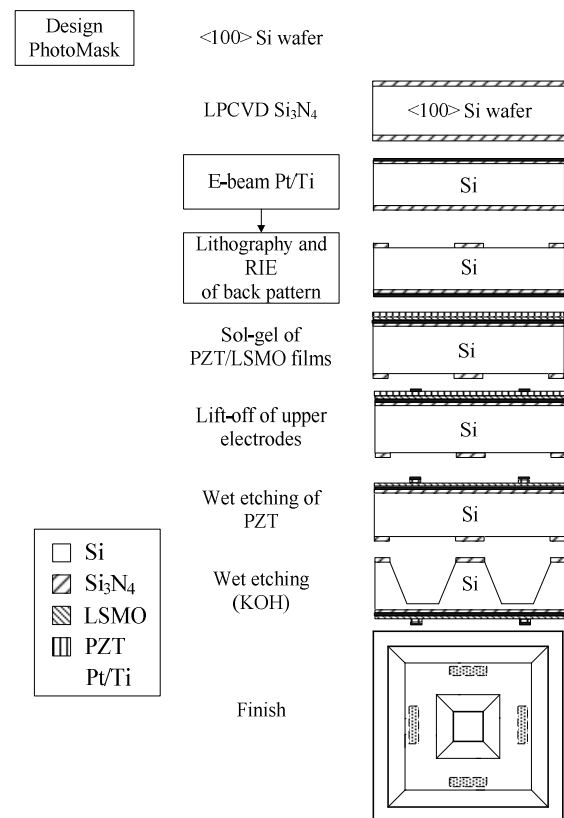


圖 13 微加速度計的製作流程圖

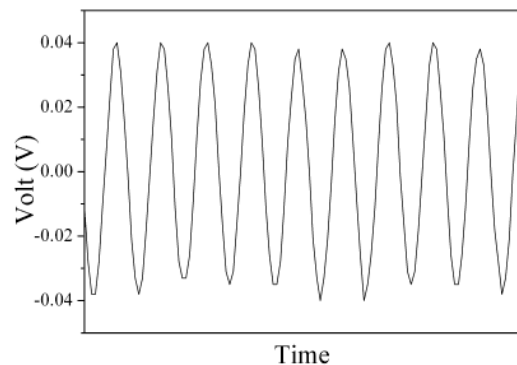


圖 14 製作加速度計元件量測電壓圖

5. 結論

在氧化物電極LSMO的研究上，可知道在每層皆退火的製程時，當厚度大於 700nm ，即會有最低的電阻率；而每層退火對於LSMO與PZT的晶格成長有一定的幫助。

在PZT特性研究上，在以Pt當下電極時，可達到飽合狀態，其殘留極化值為 $27.1\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ，飽和極化值為 $55.4\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ，矯頑電場為 $124.18\text{ kV}/\text{cm}$ ，有較佳的鐵電特性。而在以LSMO當下電極時，會有較大的漏電流，則無法達到飽合狀態，其殘留極化值為

25.88 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ，飽和極化值為42.18 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ，矯頑電場為150 kV/cm，但會有較佳的抗疲勞特性。在特定的極化條件下，兩種底電極，電容值皆有10~20%以上的電容值提升，但在Pt為底電極時，會有比較顯著的效果。

經由ANSYS分析，可得知較有效的電壓輸出位置，並了解元件的共振頻率為39993Hz、敏感度為20.5 $\mu\text{V}/\text{g}$ ，元件量測部份，量得LSMO底電極加速度計的敏感度為8 $\mu\text{V}/\text{g}$ 。

6. 參考文獻

1. S. Xiong, *et al.*, "Piezoelectric properties of PZT films prepared by the sol-gel method and their application in MEMS", *Thin Solid Films*, Vol. 516, pp.5309-5312, 2008.
2. H. Taguchi, *et al.*, "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*, Vol. 14, pp. 12-14, 1995.
3. S.W. Jiang, *et al.*, "Texture control of $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ thin films with different post-annealing processes", *Applied Surface Science*, Vol. 252, Issue 24, pp. 8756-8759, October, 2006.
4. Y. Zhu, *et al.*, "Laser-assisted low temperature processing of $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ thin film", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 77, No. 14, pp.1958-1960, 1998.
5. W. B. Wu, *et al.*, "Top-Interface-Controlled Fatigue of Epitaxial $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.58})\text{O}_3$ Ferroelectric Thin Films on $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ Electrodes", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 77(10), pp.3441-3443, 2000.
6. J. Cheng and Z. Meng, "Thickness-dependent microstructures and electrical properties of PZT films derived from sol-gel process", *Thin Solid Films*, Vol.385, pp. 5-10, April, 2001.
7. M. Deshpande, and L. Saggere, "PZT thin films for low voltage actuation: Fabrication and characterization of the transverse piezoelectric coefficient", *Sensors and Actuators*, Vol. 135, pp. 690-699, April, 2007.
8. K. Kunz, *et al.*, "Highly sensitive triaxial silicon accelerometer with integrated PZT thin film detectors", *Sensors and Actuators A: Physical*, Vol. 92, Issues 1-3, pp. 156-160, August, 2001.

Analysis of Material Processing of Sol-Gel Derived PZT and Lower Electrodes to the Performance of Microaccelerometer Applications

Jiun-Shiang Wu and Jyh-Cheng Yu

Department of Mechanical and Automation Engineering
National Kaohsiung First University of Science and
Technology

Abstract

This study investigated the influence of deposition processes and electrode structures on the thin film properties of Sol-Gel derived lead zirconate titanate (PZT). The feasibility of using lanthanum strontium manganese oxide (LSMO) as electrodes is analyzed. A parameter study of polarization conditions for different lower electrodes is presented. To assess the overall performance of the PZT films from various processing conditions, a single-axial piezoelectric accelerometer is proposed and fabricated. Thin films from different processing and annealing conditions are introduced to the fabrication of micro-accelerometer to evaluate the influence of process conditions and electrode materials on the piezoelectricity of sol-gel derived PZT thin films.

Keywords: Oxide electrodes, Lead zirconate titanate, Polarization, Piezoelectric accelerometer