

物理氣相沉積技術在表面聲波元件與氣體感測器製作上之應用

王譽程、陳俊達

E-mail: 9806448@mail.dyu.edu.tw

摘要

本文應用物理氣相沉積技術方式製作出表面聲波元件、(002)方向性氮化鋁薄膜以及微型氣體感測器等三種產品，其主要內容為1.表面聲波濾波器之製作選用ST斷面石英壓電基板，在其上利用電子束蒸鍍法沉積上鋁金屬作為交叉指狀電極材料。2.利用磁控式濺鍍法分別於玻璃基材與石英基板上沉積具有(002)方向性之氮化鋁薄膜，其檢驗方式採用X光繞射儀(XRD)判斷其晶格組成結構，此外亦採用掃描式電子顯微鏡(SEM)對氮化鋁表面微結構進行觀察。3.氣體感測器元件利用DC直流反應式濺鍍法以及RF交流射頻濺鍍法沉積三種不同之氣體感測層(二氧化錫、氧化鎳、三氧化鎢)，分別對氧氣、甲醛、苯氣體感測。本實驗製作之氣體感測器經實驗數據歸納後發現，較傳於統氣體感測器具有微小尺寸低損耗之特性，同時亦具有良好氣體感測之特性。

關鍵詞：微機電、物理氣相沉積、電子束蒸鍍法、濺鍍法、X光繞射儀、掃描式電子顯微鏡

目錄

封面內頁	
簽名頁	
授權書	iii
中文摘要	iv
英文摘要	v
誌謝	vi
目錄	vii
圖目錄	xi
表目錄	xvi
符號說明	xvii

第一章 緒論

1.1 前言	1
1.2 微機電系統概述	2
1.3 氣相沉積技術介紹	3
1.4 文獻回顧	4
1.4.1 表面聲波元件概述	4
1.4.2 氣體感測器發展概述	5
1.5 研究目的與動機	7

第二章 表面聲波元件暨微型氣體感測器原理與設計

2.1 表面聲波原理簡介	9
2.1.1 壓電材料	10
2.1.2 表面聲波元件之構造與原理	13
2.1.3 交叉指狀電極設計	17
2.2 半導體式氣體感測器之構造與原理	19
2.2.1 微型氣體感測器之構造	19
2.2.2 片電阻值計算	21
2.2.3 氣體感測原理	26
2.2.4 催化劑之作用	27

第三章 製程設備與表面聲波元件暨微型氣體感測器製程方式

3.1 製程與測試儀器	29
3.1.1 磁控式濺鍍機	29

- 3.1.2 電子束蒸鍍機 34
- 3.1.3 曝光機 41
- 3.1.4 LCR電信量測儀 43
- 3.1.5 頻譜分析儀 44
- 3.2 表面聲波元件製程簡介 46
- 3.2.1 電極材料選擇 46
- 3.2.2 壓電材料選擇 46
- 3.2.2.1 壓電塊材- ST斷面石英 46
- 3.2.2.2 壓電薄膜-AIN氮化鋁 50
- 3.2.3 製程 53
- 3.3 微型氣體感測器製程簡介 56
- 3.3.1 電極材料選擇 56
- 3.3.2 基板材料選擇 58
- 3.3.3 氣體感測層材料選擇 59

3.3.3.1 二氧化錫 59

3.3.3.2 氧化鎳 62

3.3.3.3 氧化鎢 63

3.3.4 製程 64

第四章 材料分析與性能測試

4.1 表面聲波元件 71

4.1.1 AIN薄膜之SEM分析 71

4.1.2 AIN薄膜XRD分析 73

4.1.3 表面聲波波傳頻率量測 76

4.2 微型氣體感測器 77

4.2.1 二氧化錫鍍膜材料分析 78

4.2.1.1 氣體感測層SEM分析 78

4.2.1.2 二氧化錫氣體感測層XRD分析 80

4.2.1.3 微型氧氣體感測器金電極與白金電極感測特性分析 85

4.2.1.4 微型加熱器溫度功率關係圖 86

4.2.1.5 氧氣濃度與電阻值關係圖 89

4.2.1.6 溫溼度對二氧化錫鍍層微型氣體感測器影響 96

4.2.1.7 二氧化錫鍍層對氧氣時間響應圖 99

4.2.2 氧化鎳鍍層 103

4.2.2.1 氧化鎳鍍層XRD圖 103

4.2.2.2 甲醛氣體對電阻關係圖 104

4.2.2.3 氧化鎳鍍層對甲醛時間響應 107

4.2.2.4 溫溼度對微型甲醛氣體感測器影響 108

4.2.3 氧化鎢鍍層 110

4.2.3.1 氣體感測層XRD圖 110

4.2.3.2 苯氣體濃度與電阻值關係圖 112

4.2.3.3 氧化鎢鍍層對苯時間響應 115

4.2.3.4 溫溼度對微型苯氣體感測器影響 116

第五章 結論與未來展望

5.1 結論 118

5.1.1 表面聲波元件 118

5.1.2 微型氣體感測器 119

5.2 未來展望 120

圖目錄

- 圖2.1 表面聲波傳遞示意圖 9
- 圖2.2 壓電現象示意圖 10
- 圖2.3 表面聲波元件示意圖 13
- 圖2.4 表面聲波氣體感測器架構示意圖 14
- 圖2.5 表面聲波氣體感測器之原理示意圖 16
- 圖2.6 交叉指狀電極示意圖 17
- 圖2.7 微型氣體感測器爆炸示意圖 19
- 圖2.8 微型氣體感測器組合示意圖 20
- 圖2.9 圓型導線示意圖 22
- 圖2.10 方型導線示意圖 23
- 圖2.11 長寬相等之薄型電阻 24
- 圖2.12 片電阻示意圖 25
- 圖2.13 催化劑作用示意圖 28
- 圖3.1 磁控式濺鍍機 29
- 圖3.2 磁控式濺鍍機架構示意圖 30
- 圖3.3 加速磁場示意圖 31
- 圖3.4 DC濺鍍架構示意圖 32
- 圖3.5 RF濺鍍系統架構示意圖 33
- 圖3.6 電子束蒸鍍機 34
- 圖3.7 電子束蒸鍍機架構示意圖 35
- 圖3.8 蒸鍍原理示意圖 36
- 圖3.9 冷凍幫浦結構圖 38

- 圖3.10 氣體溫度-壓力關係圖 39
- 圖3.11 冷凍陷阱低溫捕獲示意圖 39
- 圖3.12 曝光機 41
- 圖3.13 曝光機架構示意圖 42
- 圖3.14 曝光原理示意圖 42
- 圖3.15 LCR量測儀 43
- 圖3.16 頻譜分析儀 45
- 圖3.17 石英晶體32面體圖 47
- 圖3.18 石英晶體各種切角示意圖 48
- 圖3.19 氮化鋁晶格結構圖 52
- 圖3.20 表面聲波製作流程製程簡圖 53
- 圖3.21 IDT製作流程簡圖 55
- 圖3.22 白金摻雜與白金電極應用示意圖 57
- 圖3.23 玻璃基板與氧化鋁基板示意圖 58
- 圖3.24 氧化錫晶格結構 61
- 圖3.25 氧化鎳晶格結構圖 62

- 圖3.26 三氧化鎢晶格結構 63
- 圖3.27 氣體感測器結構示意圖 64
- 圖3.28 製程示意簡圖 65
- 圖3.29 電極示意 67
- 圖4.1 AlN薄膜SEM圖(002)方向 72
- 圖4.2 AlN薄膜SEM圖 72
- 圖4.3 以DC、RF濺鍍AlN之XRD比較圖 73
- 圖4.4 AlN以RF功率300瓦濺鍍時間8小時4小時之XRD比較圖 74
- 圖4.5 以RF功率300W濺鍍AlN於石英基材之XRD圖 74
- 圖4.6 以RF功率300W濺鍍AlN於玻璃基材之XRD圖 75
- 圖4.7 以DC功率300W濺鍍AlN 8小時於石英、玻璃基材上之XRD圖 75
- 圖4.8 ST cut石英基板量測圖(50 μ m) 76
- 圖4.9 微型氣體感測器量測架構示意圖 77
- 圖4.10 二氧化錫氣體感測層退火前SEM圖 78
- 圖4.11 二氧化錫鍍層退火後SEM圖 79
- 圖4.12 二氧化錫鍍層退火前後XRD分析 80
- 圖4.13 二氧化錫鍍層不同退火溫度XRD分析 81
- 圖4.14 二氧化錫鍍層不同濺鍍時間之XRD分析 82
- 圖4.15 氧化錫鍍層不同流率比之XRD分析 83
- 圖4.16 具有白金電極之微型氧氣感測器 84
- 圖4.17 金電極氧氣濃度電阻關係圖(工作溫度200) 85
- 圖4.18 金電極氧氣濃度電阻關係圖(工作溫度300) 86
- 圖4.19 白金電極氧氣濃度電阻關係圖(工作溫度200) 86
- 圖4.20 白金電極氧氣濃度電阻關係圖(工作溫度300) 87
- 圖4.21 加熱器溫度-功率關係(67 /W) 88
- 圖4.22 F型電極氧氣濃度-電阻關係圖(工作溫度200) 90
- 圖4.23 F型電極氧氣濃度-電阻關係圖(工作溫度250) 90
- 圖4.24 F型電極氧氣濃度-電阻關係圖(工作溫度300) 91
- 圖4.25 F型電極微型氧氣感測器無因次化關係圖 91
- 圖4.26 二氧化錫對氧氣濃度-電阻關係圖(工作溫度200) 92
- 圖4.27 二氧化錫對氧氣濃度-電阻關係圖(工作溫度250) 92
- 圖4.28 二氧化錫對氧氣濃度-電阻關係圖(工作溫度270) 93
- 圖4.29 氧化錫鍍層對氧氣無因次化關係圖 93
- 圖4.30 SnO₂濺鍍於Al₂O₃基板氧氣濃度-電阻關係圖(工作溫度200) 94
- 圖4.31 SnO₂濺鍍於Al₂O₃基板氧氣濃度-電阻關係圖(工作溫度250) 94
- 圖4.32 SnO₂濺鍍於Al₂O₃基板氧氣濃度-電阻關係圖(工作溫度300) 95
- 圖4.33 SnO₂濺鍍於Al₂O₃基板氧氣濃度-電阻無因次關係圖 95
- 圖4.34 F型電極常溫之下溼度-電阻值關係圖 96
- 圖4.35 F型電極300 溼度電阻值關係圖 97
- 圖4.36 指叉式電極常溫溼度電阻值關係圖 97
- 圖4.37 指叉式電極300 溼度電阻值關係圖 98
- 圖4.38 F型電極300 吸附脫離關係圖 100
- 圖4.39 指叉式電極300 附脫離時間-輸出電阻值圖 101
- 圖4.40 氧化鋁為基板之微型氧氣感測器吸附脫離時間-輸出電阻值圖 102
- 圖4.41 不同濺鍍時間之NiO薄膜XRD圖 103
- 圖4.42 甲醛氣體濃度-電阻關係圖(工作溫度200) 104
- 圖4.43 甲醛氣體濃度-電阻關係圖(工作溫度250) 105
- 圖4.44 甲醛氣體濃度-電阻關係圖(工作溫度300oC) 105
- 圖4.45 微型甲醛氣體感測器對甲醛感測之無因次化關係圖 106
- 圖4.46 氧化鎳鍍層吸附脫離關係圖(工作溫度200) 107

圖4.47 常溫之下溼度對微型甲醛氣體感測器影響	108
圖4.48 工作溫度300 之下溼度對微型甲醛氣體感測器影響	109
圖4.49 不同濺鍍時間之WO ₃ 薄膜XRD圖	110
圖4.50 退火前後WO ₃ 薄膜XRD圖	111
圖4.51 不同加熱溫度之WO ₃ 薄膜XRD圖	111
圖4.52 微型苯氣體感測器濃度-電阻關係圖(工作溫度200)	112
圖4.53 微型苯氣體感測器濃度-電阻關係圖(工作溫度250)	113
圖4.54 微型苯氣體感測器濃度-電阻關係圖(工作溫度300)	113
圖4.55 微型苯氣體感測器濃度-電阻無因次關係圖	114
圖4.56 氧化鎢鍍層對苯吸附脫離時間響應關係圖	115
圖4.57 常溫下溼度對微型苯氣體感測器影響	116
圖4.58 工作溫度300 溼度對微型苯氣體感測器影響	117

表目錄

表2.1 表面聲波材料特性表	12
表2.2 交叉指狀電極參數表	18
表3.1 高真空幫浦比較表	40
表3.2 頻譜分析儀規格表	44
表3.3 各類壓電材料特性表	48
表3.4 石英晶體特性表	49
表3.5 氮化鋁特性表	51
表3.6 氮化鋁DC濺鍍參數	54
表3.7 氮化鋁RF射頻濺鍍參數	54
表3.8 對氧氣具有感測特性之半導體薄膜	60
表3.9 旋轉塗佈參數表	66
表3.10 二氧化錫濺鍍參數	68
表3.11 氧化鎢濺鍍參數	69
表3.12 氧化鎳濺鍍參數表	70

符號說明

K₂ 機電耦合係數

V_{open} 基板表面無負載時表面聲波速度

V_{short} 基板表面具有金屬鍍膜時表面聲波速度

TCD 溫度延遲係數
V 表面聲波速度
 波長
d 指叉寬度
f 頻率
R 電阻值
 電阻率
L 導線長度
A 導線截面積
t 長方形導線厚度
W 長方形導線寬
RS 片電阻值
Ro 氣體感測器起始電阻
Ri 氣體感測器偵測電阻值

參考文獻

- [1]J.W.S Rayleigh, " On waves propagated along the plane surface of an elastic, " Proc. Lond. Math solid. Soc, Vol.17, PP.411, 1965.
- [2]R. M. White and F. W. Voltmer, " Direct piezoelectric coupling to surface elastic waves, " Applied Physics Letters, vol. 7, pp. 314-316, 1965.
- [3]G. Sauerbrey, " Verwendung von Schwingquarzen zur Microwagung, " Z. Phys, vol. 155, p. 206~222, 1959.
- [4]H. Wohltjen, R. Dessy, " Surface acoustic wave probe of chemical analysis Introduction and instrument description, " Anal. chem, pp.51, 1979
- [5]M. C. Horrillo, M. J. Fernandez, J. L. Fontecha, I. Sayago, M. Garcia, M. Alexandre, J. Gutierrez, I. Gracia, C. Cane, " Optimization of SAW sensors with a structure ZnO-SiO₂-Si to detect volatile organic compounds, " Sensors and actuators B: chemical pp:356-361
- [6]J. F. Shackelford, " Introduction on Materials Science for Engineer. 4thED., Prencite-Hall, " Inc, New Jersey, 1985.
- [7]I. Langmuir, " The Adsorption of Gases on Plane Surface of Glass Mica and Platinum, " J. Am. Chem. Soc., pp:1361-1403, 1918
- [8]E. Fujii, A. Tomozawa, S. Fujii, and H. Torii, " NaCl-type oxide films prepared by plasma-enhanced metalorganic chemical vapor deposition, " Japanese Journal of Applied Physics 32: L1448-L1450, 1993.
- [9]E. Fujii, A. Tomozawa, H. Torii, and R. Takayama, " Preferred orientations of NiO films prepared by plasma-enhanced metalorganic chemical vapor deposition, " Japanese Journal of Applied Physics 35: L328-L330, 1996.
- [10]S. Semancik, R. E. Cavicchi, M. C. Wheeler, J. E. Tiffany and G. E. Poirier, " Microhotplate platforms for chemical sensor research, " Sensors and Actuators B. 77: 579-591, 2001.
- [11]I. Hotovy, V. Rehacek, P. Sicilano, S. Capone, and L. Spiess, " Sensing characterist of NiO thin film as NO₂ gas sensor, " Thin Solid Films 418 : 9-15, 2002.
- [12]I. Hotovy J. Huran, J. Janik, and A. P. Kobzev, " Characterization of NiO thin films deposited by reactive sputtering, " Vacuum 51: 157-160, 1998.
- [13]C.Y. Lee, L.M. Fu, C.M. Chiang, P.C. Chou, and C.H. Lin, " MEMS-based Formaldehyde Gas Sensor Integrated with a Micro-hotplate, " Micro system Technologies 12 : 893-898, 2005.
- [14]L. Fadel, F. Lochon, I. Dufour, and O. Francais, " Chemical sensing: millimeter size resonant microcantilever performance, " Journal of Micromechanics and Microengineering 14: 23-30, 2004.
- [15]J. Riegel, " Analysis of Combustible Gases in Air with Calorimetric Gas Sensors Based on Semiconducting BaTiO Ceramics, " Sensor and Actuators B. 1: 54-57, 1991.
- [16]N. Yamazoe, " New approaches for improving semiconductor gas sensors, " Sensors and Actuators B. 5: 7-19, 1991.