

## 皮秒超音波技術對奈米薄膜之聲速研究

李大青\* 蒲念文\*\* 羅本喆\*\*\* 高進興\*\*

\*國防大學中正理工學院國防科學研究所

\*\*國防大學中正理工學院應用物理系

\*\*\*國防大學中正理工學院機械工程系

### 摘 要

本研究針對鑲嵌式諧振器之聲波布拉格反射器及壓電換能器所組成之奈米薄膜，使用具有高解析度之皮秒超音術進行聲速量測。量測訊號扣除光彈換能器的熱效應之後，鉬、鎢、鎳、二氧化矽、氧化鋅等奈米薄膜所量測的聲速分別為7300 m/s、6250 m/s、5190 m/s、5450 m/s及6560 m/s。另外我們亦發現在不同的分壓比下，除了氮化鉬薄膜微結構不同之外，其聲速變化亦可自4600 m/s變化至5300 m/s。

**關鍵詞：**奈米薄膜，皮秒超音波，薄膜聲速

## A Study of Acoustic Velocities on Nanofilms Using Picosecond Ultrasonic Technology

Ta-Ching Li\*, Nen-Wen Pu\*\*, Ben-Je Lwo\*\*, and Chin-Hsing Kao\*\*

*\*School of Defense Science, Chung Cheng Institute of Technology, National Defense University*

*\*\*Department of Applied Physics, Chung Cheng Institute of Technology, National Defense University*

*\*\* Department of Mechanical Engineering, Chung Cheng Institute of Technology, National Defense University*

### ABSTRACT

In this study, the velocities of the nanometer films, which are employed as the piezoelectric transducer and the Bragg reflector in a solidly mounted resonator (SMR), were measured utilizing the high-resolution picosecond ultrasonics. After subtracting the measured signal with the thermal background, the velocities of the Mo, W, Ni, SiO<sub>2</sub>, and ZnO films are 7300 m/s, 6250 m/s, 5190 m/s, 5450 m/s, and 6560 m/s, respectively. We found that the velocity of TaN<sub>x</sub> varied from 4600 m/s to 5300 m/s owing to the changes of microstructures caused by the different reactive partial pressure ratios.

**Keywords:** nanometer film, picosecond ultrasonic waves, film acoustic velocity

文稿收件日期 94.12.8; 文稿修正後接受日期 95.5.12.

Manuscript received December 8, 2005; revised May 12, 2006.

## 一、前言

第三代個人通訊系統發展過程中，射頻前端(front end)晶片的設計及製造是目前發展的趨勢之一。其中射頻前端的整合趨勢包括(1)將數個不同波段整合成多波段模組、(2)將其他功能的模組與濾波器模組整合以及(3)與射頻主動元件模組整合[1]。在微波元件中雙工器及濾波器等高頻被動選頻元件(selecting frequency device)的體積相當大，且需單獨製造完成後，再以打線完成訊號的連結，也因此造成高成本以及在高頻時容易發生寄生效應問題。目前濾波器及雙工器仍以表面聲波濾波器(surface acoustic wave filter, SAW filter)、低溫共燒陶瓷(low temperature co-fired ceramics, LTCC)技術或介電陶瓷濾波器的元件為主。雖然上述之SAW filter是相當優異的濾波器，但是在高頻應用時，決定頻率的指叉狀電極(IDT, Inter Digital Transducer)間距，因為受到製程線寬的限制而遇到瓶頸，另外尚有元件的承受功率，以及封裝等問題亟待克服；若採用鑽石薄膜增加表面波波速以解決高頻問題，則會有高成本且面積過大的問題。至於LTCC技術及介電陶瓷濾波器，則是受限於其陶瓷製程，無法與半導體製程整合，因此目前所使用的濾波器或相關技術，仍無法實現系統晶片或射頻晶片。

使用聲波共振原理所製作的諧振器，除SAW filter外，尚有薄膜體聲波諧振器(film bulk acoustic resonator, FBAR)。由於此元件的中心共振頻率由壓電薄膜厚度決定，所以可藉由控制薄膜厚度製作高頻元件；又因為其製程及使用的材料皆與半導體製程相容，如鋁、金、氮化矽、二氧化矽等，因此有製程相容性極高的優點。基於FBAR具有插入損失低、體積小、承受功率高、適用於高頻率、製程整合相容性高等優點[2]，再加上FBAR可與單晶微波積體電路(monolithic microwave integrated circuits, MMIC)設計整合，可降低阻抗匹配考量與封裝的費用成本，使其更具發展潛力，也是實現射頻晶片的關鍵技術之一。

在80年代初期首次提出利用濺鍍技術製作的FBAR濾波器，元件的共振頻率大約在200~400MHz之間[3]，在此初期的研究重點主要在於解決壓電薄膜製程問題以獲得高品質

氧化鋅(ZnO)或氮化鋁(AlN)壓電薄膜。隨著元件面臨的瓶頸以及製程的進步，FBAR目前共有三種型態：第一種型態是將壓電換能器(含上下電極層)製作在高強度支撐層薄膜(氮化矽(Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>))上，再將支撐層薄膜下方的矽基板蝕刻清除，以便將壓電換能器形成浮板結構，如圖1所示；第二種型態是使用表面微加工技術在共振器下方形成氣隙(air gap)結構，如圖2所示。此兩種型態都是上下電極與空氣相接，由於空氣的聲阻抗(acoustic impedance, Z)近乎零，聲波能量在浮板與空氣界面反射而不會損耗，因此能量可侷限在壓電換能器內，對於提升元件的品質因子(quality Factor)有極大幫助。但是薄膜沈積時的殘留應力以及浮板結構都會影響薄膜品質及製程良率；加上第一種結構由於背面蝕刻面積大小受到非等向性蝕刻(non-isotropic etching)調變參數的影響，所以元件面積尺寸過大、易碎、散熱不易以及蝕刻製程等問題導致此技術仍不易與射頻晶片整合。

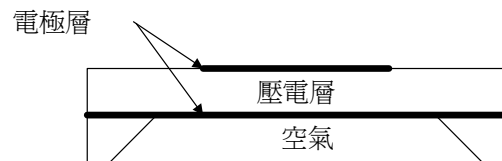


圖1. 浮板結構之薄膜體聲波諧振器。

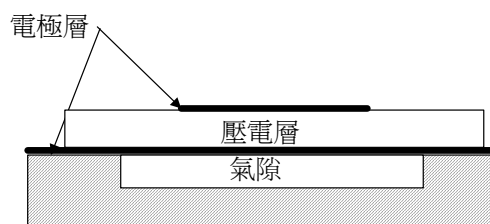


圖2. 氣隙結構之薄膜體聲波諧振器。

1965年W. E. Newell[4]提出在兩種不同聲阻抗薄膜之間，使用長度為四分之一波長( $\lambda/4$ )傳輸線的阻抗轉換概念，研究聲波的穿透及反射特性，並推論出此種 $\lambda/4$ 厚度的多組高、低聲阻抗薄膜相互堆疊所形成的反射器具有高聲波反射率，並將有助於提升Q值，這是首次將聲波應用在高反射鏡的概念。1994年L. N. Dworsky等人則依據前述理論為基礎提出了

鑲嵌式薄膜諧振器(solidly mounted resonator, SMR)的專利[5]。與前述兩種型態相比，此種新式FBAR最大的不同處，在於採用不同的聲波反射機制，以取代圖1及圖2的通道(via)或氣隙(air gap)結構，此聲波反射層稱為布拉格反射器(Bragg reflector)或布拉格鏡(Bragg mirror)。Bragg reflector是利用高、低聲阻抗薄膜相互堆疊，且每一層薄膜厚度為聲波 $\lambda/4$ 時(此 $\lambda$ 是指在薄膜內聲波傳遞的速度與共振頻率的比值， $\lambda = v/f$ )，具有最大的聲波的反射率，如圖3所示。根據文獻[5]，聲波反射層依不同的聲阻抗組合，層數越多所達到的反射率越高，因此不同的聲阻抗比例將影響反射層厚度、層數以及諧振器等相關參數。因SMR製程僅需沈積薄膜，除了元件圖形化製程外無須任何蝕刻基板或犧牲層，所以製程也簡化不少，且薄膜應力所造成元件的損害亦可降低。

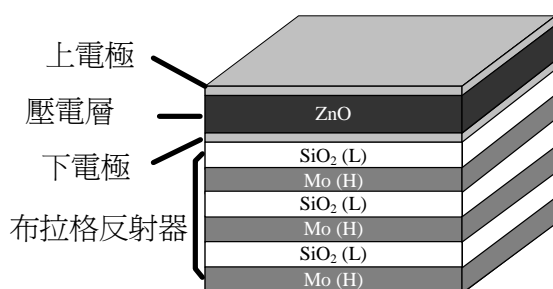


圖3. 鑲嵌式諧振器。

製作SMR各層薄膜除濺鍍技術外，於1998年M. A. Dubois[6]等人提出以脈衝直流反應式磁控濺鍍(pulsed dc reactive magnetron sputtering)製作AlN壓電薄膜。反應式磁控濺鍍技術是利用磁控濺射金屬靶材並通以活性氣體，反應形成化合物後沈積在基板上。由於控制氣體分壓比便可形成不同比例的化合物，因此比直接濺射化合物靶材更容易控制化合物成分[7-9]，應用範圍極為廣泛，如抗磨耗薄膜、抗腐蝕薄膜、光學薄膜、阻障薄膜及壓電薄膜等之製作。

本篇論文目的為研究在高頻時SMR各層薄膜的厚度達到僅數百奈米厚度，此時的聲速量測及聲學特性分析，以此精確的量測值提供設計者參考運用。研究的標的包括壓電薄膜：ZnO、高聲阻抗材料有鎢(W)、鉬(Mo)、鎳(Ni)，低聲阻抗材料為二氧化矽(SiO<sub>2</sub>)等。另

外尚有以反應式濺鍍技術沈積不同成分組成比之氮化鉬(TaN<sub>x</sub>)薄膜，透過調整氮氣分壓比可達到高電阻率，並以皮秒超音波分析其聲學及聲速變化。

## 二、研究方法及理論

### 2.1 皮秒超音波激發及傳播機制

傳統量測固體材料的縱向聲波或厚度，是在試片平行的上下兩側以黏貼薄壓電片或蒸鍍壓電層以產生及偵測超音波的方式進行聲波量測。在上方壓電層稱為激發換能器(generator transducer)，係使用射頻脈衝訊號驅動而產生機械波，頻率1~1000 MHz，持續時間(duration time)1至數微秒( $\mu s$ )，機械波產生後即在試片之間來回傳播；當機械波入射到下方的壓電層(換能接收器)時，便產生電子訊號，再經由放大及記錄，從兩次的回波時間及試片厚度即可求出聲速，此種技術稱為脈衝-回波法(pulse-echo)；由兩次的回波訊號震幅大小，便可得知聲波衰減量；因此許多的技術便以此基本原理再向更精確性方向發展。然而當量測的持續時間進入到10-100 ns範圍內，越來越難產生射頻脈衝，且換能接收器的處理頻寬需要越來越大，傳統的電子技術顯然受到限制。為避免回波有重疊現象，必須限制脈衝寬度以及試片的厚度，因此傳統的超音波技術便無法進行量測[10]奈米薄膜結構。

自1960年雷射問世以來，許多研究者成功地利用脈衝雷射照射在材料表面產生超音波，這些材料能有效率地吸收脈衝雷射的能量，並將之轉換為彈性振動—超音波。這些雷射超音波在材料特性檢測的應用上與傳統超音波具有同樣非破壞性的優點，但其頻率遠高於傳統超音波，因而具有極高的空間解析度。雷射超音波的頻率範圍是由雷射的脈衝寬度決定—愈窄的雷射脈衝可產生愈高頻的超音波，所以雷射超音波的演進過程與短脈衝雷射的發展有密切的關連。早期在1960年代的研究多以數十奈秒(nanosecond)寬的Q開關(Q-switched)雷射脈衝為光源[11]，其所激發出之超音波頻率範圍約在10 MHz—對應之波長大於100微米( $\mu m$ )，對於某些需要高空間解析度的應用這波長仍不夠短，因此需要更快的脈

衝雷射。1978年，Wickramasinghe等人[12]利用鎖模(mode-locked)摻鉍玻璃雷射在25 $\mu\text{m}$ 厚的鋁膜中產生840 MHz的超音波，首度將雷射超音波的頻率推上GHz的範圍。1988年，Maris[13]等人利用脈衝寬度為200飛秒(femtosecond)之鎖模染料雷射產生數百GHz之超音波，從此雷射超音波更上層樓，正式登上THz的範圍，由於此超音波之波長或脈衝寬度在皮秒的範圍，Maris等人特將此種技術命名為皮秒超音波術(picosecond ultrasonics)[10]。有別於傳統雷射超音波術以壓電轉能器(piezoelectric transducer)偵測超音波訊號的作法，皮秒超音波術是純光學的泵激-探測(pump-probe)瞬間反射率量測的技術[14,15]-以飛秒雷射脈衝泵激材料，產生週期極短的皮秒超音波，接著用另一較弱之“偵測”雷射脈衝來量測此超音波造成之反射率變化。

激發超音波原理是在具有吸收雷射光的薄膜（一般為金屬或半導體）表面直接照射短脈衝雷射，當薄膜表面因照射光子而吸收熱能時，電子即被激發成為熱電子，這些熱電子在0.1-1 ps間與周圍的晶格產生電子-聲子交互作用，將多餘的能量傳遞給聲子，此晶格受熱膨脹並產生局部應力場，並呈現非熱平衡態，因此產生應變脈衝（亦稱為超音波）在結構內傳播[10]，如圖4。

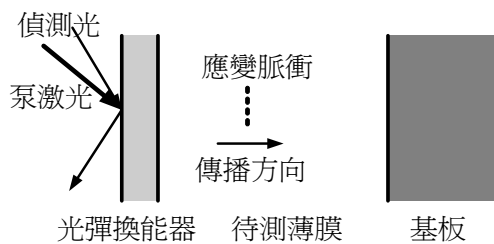


圖4. 皮秒超音波產生及偵測機制示意圖。

當此應變脈衝在不同的聲阻抗界面時，有部分能量會穿透，其餘部分能量會反射，反射係數遵循：

$$r = \frac{Z_2 - Z_1}{Z_2 + Z_1} \quad (1)$$

其中Z為聲阻抗，下標1及2分別指聲波所在介

質與下一個介質。聲阻抗是處理及描述機械波（或聲波）在介質中傳遞行為的一項物理量：使單位質量移動單位速度所需施加的力，或是介質密度與介質速度的乘積，其數學表示式為

$$Z = \sqrt{\rho c_{ii}} = \sqrt{\frac{c_{ii}}{\rho}} \rho = \nu \rho \quad (2)$$

其中 $c_{ii}$ 為材料的強度係數(stiffness constant)， $\rho$ 為材料密度， $\nu$ 為材料聲速，聲阻抗單位為 $\text{watts/m}^2/(\text{m/s})^2$ 。當聲波經過相鄰兩種聲阻抗不同的介質界面時，且界面又明顯大於波長，則部分聲波能量發生反射，部分聲波繼續穿透傳播，抵達另一個界面再產生反射及穿透，直到聲波能量耗竭。反射回來的聲波稱為回聲(echo)。聲阻抗差越大，則反射越強，如果界面比波長小，則發生散射。

## 2.2 皮秒超音波偵測機制與應用

為了偵測聲波傳遞，使用具有光彈效應(photoelastic effect)的薄膜作為光-應變換能器，以便量測回波的訊號。所謂光彈效應即是材料內部因為受到應變形變的影響而改變材料的折射係數，由於此應變脈衝是波長相當短的脈衝，因此材料的光學反射率變化 $[\Delta R(t)]$ 亦是在皮秒之間達成。光學反射率變化可由材料的靈敏函數(sensitivity function,  $f$ )與聲波應變脈衝(strain pulse,  $\eta$ )對薄膜厚度 $z$ 的卷積分(convolution)[16]求得：

$$\Delta R(t) = \int f(z) \eta(z, t) dz \quad (3)$$

所謂convolution係指 $\eta(z, t)$ 是以反射波形式以 $\nu$ 的速度返回，即 $\eta(z, t)$ 具有 $\psi(\nu t - z)$ 的形式，故與 $f(z)$ 形成卷積分。其中 $f$ 與材料的光彈係數（亦即 $dn/d\eta$  and  $dk/d\eta$ ）有關， $n$ 及 $k$ 分別代表折射係數的實部與虛部。除了應變脈衝造成折射率變化外，材料表面的熱效應亦會造成折射率變化。因此在光學反射率變化訊號圖形中，有初始階段的熱效應變化再加上應變脈衝造成的反射率變化。在後續的實驗結果討論過程中，量測訊號將會扣除熱效應所造成的反射率變化。由於此反射率之變化量只有約十萬分之一，因此必須使用高靈敏度訊號量測及放

大系統。

聲速量測是以聲波之產生-傳遞-反射-抵達四個過程所需時間與傳播路徑長度比值而得，亦即

$$v = \frac{2 \times d}{\tau} \quad (4)$$

其中 $v$ ， $d$ 及 $\tau$ 分別代表聲速、傳播距離及傳播時間。皮秒超音波除了在聲速量測外，亦可量測許多物理特性，包括：

- (1) 薄膜厚度—已知材料音速，量測回音時間。
- (2) 聲子之產生及衰減率[17,18]—回音頻譜之變化情形。
- (3) 透明材料之折射率[19]—探測光在表面之反射光與在超音波前緣之反射光所形成建設性或破壞性干涉（視光程差而定）。因此，反射信號會表現出隨時間振盪之行為，其振盪週期 $T$ 與折射率 $n$ 有關：

$$T = \lambda / 2vncos\theta \quad (5)$$

其中 $v$ 為材料之音速， $\lambda$ 為雷射光之波長， $\theta$ 為光之斜向角。

- (4) 介面粗糙度—回音之脈衝變寬程度。
- (5) 鍍膜接合面性質[20]—回音之強度變化。材料在退火過程中之相變化 (phase transformation)[21]—量測回音波形變化。

### 三、薄膜沈積製程與聲速量測系統

#### 3.1 製程條件及材料

由於FBAR的目標是與射頻前端元件整合，因此在製程時段屬於後段製程，製程溫度受限於前段製程所能接受的溫度，一般以不超過400°C為限。在此溫度下欲成長高品質的薄膜，濺鍍技術是相當好的選擇。濺鍍技術屬於物理氣相沈積(physical vapor deposition)，其原理是利用高能電漿粒子轟擊靶材，使得靶材原子轟出靶面後沈積在基板上，因沈積原子亦帶有高能量，所以沈積的薄膜品質優於蒸鍍製程。近年來因為濺鍍技術可在低溫製程下沈積高品質薄膜，加上追求降低成本的趨勢下，可避免陶瓷靶高成本、低濺鍍速率及散熱問題的

反應式濺鍍技術便成為研究的主流。反應式濺鍍技術除採用金屬靶外，另外導入反應氣體，使得沈積原子與反應氣體反應成化合物，而調整反應氣體的流量或壓力，可隨不同製程參數調整薄膜特性。

本文所研究之ZnO、SiO<sub>2</sub>、W、Mo及Ni等五種薄膜，以傳統濺鍍技術沈積；另外本研究為消除Bragg reflector寄生電容效應[22]，提出之TaN<sub>x</sub>薄膜將以反應式濺鍍技術沈積，以調整氮氣分壓達到控制電阻率的研究並進行微結構、電性以及聲速特性的量測。

所有薄膜皆以p-型矽晶圓為基板，為考量聲波有最大的反射量以便量測，因此在待測薄膜的底部沈積不同的薄膜，所以試片結構將在量測結果圖中以插圖方式表示。ZnO、SiO<sub>2</sub>、W、Mo及Ni等濺鍍壓力為7 mTorr，以射頻模式(13.56MHz)為輸入電源，功率為80-100W。TaN薄膜濺鍍功率為200W，濺鍍壓力為3 mTorr，氮氣分壓比N/(N+Ar)為0%-30%。

在分析TaN材料特性方面以電子掃描顯微鏡(SEM, Jeol, model 6340F)觀察TaN之薄膜微結構；在製作試片時使用剝離法(lift-off)所形成的階梯並以表面形貌儀 (surface profilometer, Dektak III)量測薄膜厚度。另外以四點探針量測片電阻後，再乘以薄膜厚度即求得薄膜電阻率。 (2.13)

#### 3.2 超快雷射及皮秒超音波

本文所使用之超快雷射光源為摻鈦藍寶石超短脈衝雷射(Ti:Sapphire ultrashort pulse laser)，摻鈦藍寶石晶體為非線性晶體，具有克爾效應(Kerr effect)，因此有自聚焦及自相位調變特性，另外其螢光譜線相當寬，在鎖模之後可以達到飛秒等級之脈衝雷射；另外此晶體所造成之色散(dispersion)需要由一組引入負色散之稜鏡對作色散補償。此超快雷射波長為830 nm、脈衝寬度50 fs、平均功率200 mW、重複率86 MHz，超快雷射裝置示意圖如圖5。

將超快雷射導入一組稜鏡對，作為色散補償（因為在光路行進中經過許多光學元件，導致脈衝寬度變寬）之後，再由偏極分光鏡(polarizer beam splitter)將雷射分成泵激光束及偵測光束，此兩道光束之偏振態亦相差九十度，是為了在偵測器前過濾泵激光以避免受其干擾。另外在裝置中亦引入光程延遲器，將泵

激及偵測兩道光束之脈衝時間點作週期性的光程延遲，以偵測聲波傳遞情形。此外因為偵測光的反射率變化相當弱，約 $10^{-5}$ 等級，使用鎖相放大機制，利用聲光調變器(acousto-optical modulator)將泵激雷射調變，並配合鎖相放大器將小訊號放大以便偵測。裝置示意圖如圖6所示。

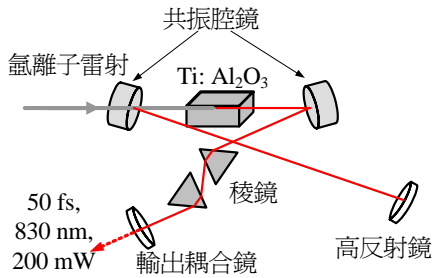


圖5. 超快雷射示意圖。

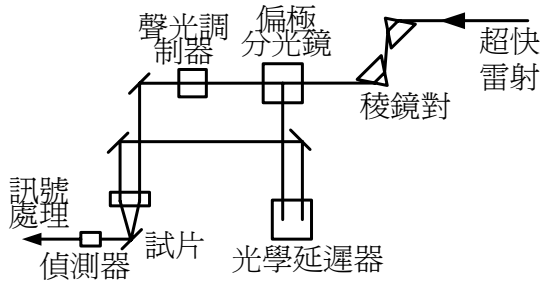


圖6. 皮秒超音波實驗裝置示意圖。

## 四、實驗結果與討論

### 4.1 鉬金屬薄膜

由於Mo對於氮化鋁壓電薄膜成長高c-軸優選方向具有極大的貢獻[23]以及高阻抗等特性，因此常應用在SMR的高聲阻抗層。在進行聲速量測時，為了得到高聲波反射率，在Mo薄膜層下方先沈積一層SiO<sub>2</sub>作為聲波反射層。由於Mo薄膜本身具有光彈特性，因此無需再另外沈積光彈薄膜。

圖7(a)為 $\Delta R(t)$ 關係圖，圖7(b)則是將訊號扣除熱背景效應後的 $\Delta R(t)$ 圖。 $\tau_1$ 及 $\tau_2$ 分別是第一次及第二次回波的時間。由圖7(b)可明顯得到幾項特性：(1)  $\tau_2$ 時間是 $\tau_1$ 的兩倍，(2)  $\tau_1$ 的反

射率變化強度稍大於 $\tau_2$ ，(3)  $\tau_1$ 的寬度 $\tau_2$ 窄。第一及第二項特性是因為聲波在Mo/SiO<sub>2</sub>界面反射，使得聲波在Mo金屬內部持續來回傳播，因此每一次的回波時間相等，且應變脈衝強度會隨著每一次的界面反射而損耗能量，導致 $\Delta R(t)$ 逐漸變弱。第三項特性是因為在Mo/SiO<sub>2</sub>界面上的粗糙度所引起，導致應變脈衝波形變寬。由薄膜厚度約為177 nm以及由圖上可得知來回一次的時間差為48.5 ps，因此Mo薄膜的聲速為 $7300 \pm 50$  m/s。

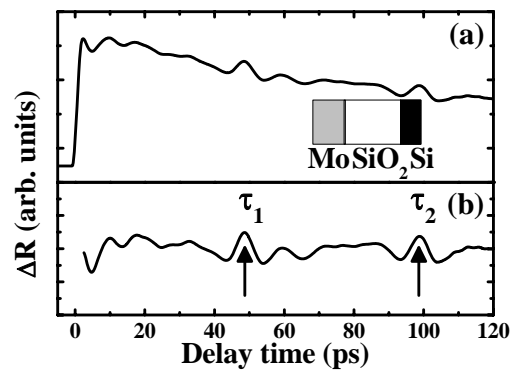


圖7. (a)光學反射率變化對時間關係圖，插圖未依實際厚度表示；(b)扣除薄膜熱背景效應後的量測圖形。 $\tau_1$ 與 $\tau_2$ 分別代表應變脈衝第一次及第二次回波的時間。

### 4.2 鎳及鎢金屬薄膜

W金屬薄膜沈積時容易因高殘留應力造成不易沈積，但因在半導體材料中具有最高的聲阻抗特性，便成為聲波元件常用之材料。由於W的光彈效應較弱，因此在W層上方再沈積一層具有極高的光彈效應Ni薄膜。圖8(a)為 $\Delta R(t)$ 圖，由圖7(a)與圖8(a)在時間 $\tau=0$ 時的瞬間反射率變化可看出Mo對於熱效應所造成的 $\Delta R(t)$ 為正值(朝上)，而Ni則是 $\Delta R(t)$ 為負值(朝下)，此現象與材料的光彈特性有關。

圖8(b)為扣除熱背景效應後的訊號圖形。在圖中，當應變脈衝在Ni薄膜表面產生後，往內傳遞，首先在Ni/W界面反射，此回波回到Ni表面後即產生 $\tau_{Ni}$ 的訊號；另外從Ni/W界面繼續穿透的應變脈衝從W/SiO<sub>2</sub>界面再反射，此回波回到Ni表面後再次產生 $\Delta R(t)$

( $\tau_W$ )。由於 $Z_{Ni} < Z_W$ 且 $Z_W < Z_{SiO_2}$ ，因此應變脈衝在Ni/W界面的反射與在W/SiO<sub>2</sub>界面的反射，其相位差為180°，亦即反相，所以在 $\tau_{Ni}$ 的最大峰值是向下，而 $\tau_W$ 則為向上。

根據圖8(b)的 $\tau_{Ni}$ (47 ps)與 $\tau_W$ (79 ps)的回波時間以及Ni與W薄膜厚度分別為122 nm與100 nm，可計算出Ni與W之聲速分別為 $5190 \pm 50$  m/s及 $6250 \pm 50$  m/s。

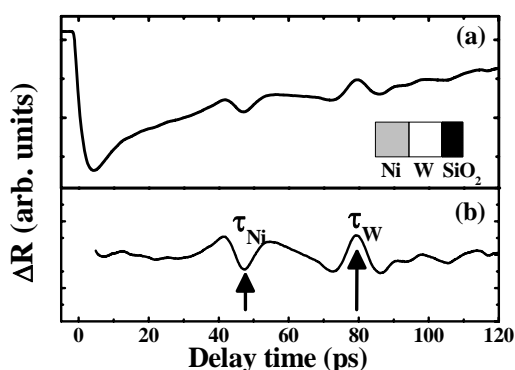


圖8. (a)光學反射率變化對時間關係圖，插圖為試片結構圖未依實際厚度表示；(b)為扣除薄膜熱效應後的量測圖形。 $\tau_{Ni}$ 與 $\tau_W$ 分別代表應變脈衝在Ni/W界面及W/SiO<sub>2</sub>界面反射回波的時間。

### 4.3 二氧化矽薄膜

由於SiO<sub>2</sub>具有低成本、容易沈積以及可補償溫度效應等特性[24]，使得此薄膜成為低聲阻抗薄膜的常用材料。由於在此篇研究中以濺鍍法沈積SiO<sub>2</sub>，其結構緻密與缺陷程度無法與熱氧化法相比，因此需要以皮秒超音波技術量測在此沈積技術下的SiO<sub>2</sub>聲速。

圖9(a)為 $\Delta R(t)$ 圖，圖9(b)為扣除熱效應後的訊號圖形。從插圖的試片結構可看出，由於SiO<sub>2</sub>為透明材料（對波長800 nm而言）無法產生超音波，因此必須在SiO<sub>2</sub>表面鍍Ni薄膜以產生及偵測應變脈衝，此薄膜厚度約26 nm。

圖9(b)的訊號結果有兩個主要的震盪訊號；第一個震盪訊號發生在 $\tau=0$ 至 $\tau=40$  ps之間，此震盪訊號主要的峰值以 $\tau_{Ni}$ 註記。此訊號是因為Ni的聲阻抗大於SiO<sub>2</sub>聲阻抗，使得應變脈衝在Ni薄膜內部來回持續傳播震盪。第二個震盪訊號發生在 $\tau=55$ 至 $\tau=100$  ps之間，此階段震盪主要是聲波在SiO<sub>2</sub>/Si界面反射後回到Ni

表面，峰值以 $\tau_{SiO_2}$ 註記，而此回波又在Ni內部來回震盪，因此 $\tau_{SiO_2}$ 之後又有持續震盪的訊號，每一個震盪峰值-峰值(Peak to Peak)約10 ps。 $\tau_{SiO_2}$ 與 $\tau_{Ni}$ 之間的時間差即為應變脈衝在SiO<sub>2</sub>傳遞的時間。由於 $Z_{Ni} \gg Z_{SiO_2}$ 及 $Z_{SiO_2} < Z_{Si}$ ，因此在 $\tau_{Ni}$ 的訊號峰值相位與 $\tau_{SiO_2}$ 的訊號峰值相位相反。

根據圖9(b)的 $\tau_{Ni}$ 與 $\tau_{SiO_2}$ 的回波時間差以及SiO<sub>2</sub>的厚度為163 nm，可計算出SiO<sub>2</sub>薄膜之聲速為 $5450 \pm 50$  m/s。

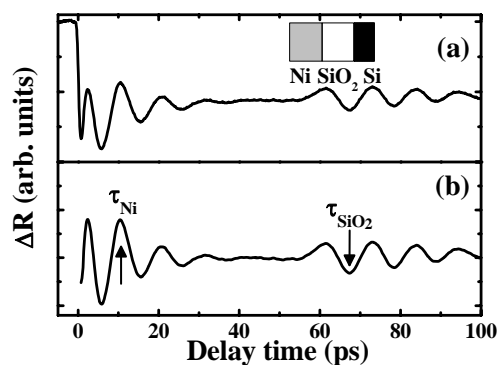


圖9. (a)光學反射率變化對時間關係圖，插圖為試片結構圖；(b)為扣除薄膜熱背景效應後的量測圖形。 $\tau_{Ni}$ 與 $\tau_{SiO_2}$ 分別代表應變脈衝在Ni/SiO<sub>2</sub>界面及SiO<sub>2</sub>/Si界面反射回波時間。

### 4.4 氧化鋅薄膜

在積體聲光元件及微波射頻聲波濾波器元件中，ZnO因為具有高折射係數、良好的聲光[25-28]效應、電光效應[29]及壓電效應，而成為應用相當廣泛的材料。在壓電領域中，ZnO薄膜c-軸優選方向的良窳及聲速分別影響諧振器的品質因子(Q值)及操作頻率。

圖10(a)為 $\Delta R(t)$ 圖，ZnO的厚度為246 nm，圖10(b)為扣除熱背景效應後的訊號圖形。從圖10(b)中可發現在Ni層內部的震盪並不明顯，表示Ni與ZnO的聲阻抗相近，使得反射的回波能量不大，此亦表示穿透至ZnO的應變脈衝能量損耗不大。另外在 $\tau=41$  ps有一個向下的反射率變化訊號以 $\tau_{e-o}$ 註記，此訊號是發生在應變脈衝抵達ZnO/Si的界面，推論應是應變脈衝透過壓電效應造成界面的局部電場擾動，進而經由電光效應[29]造成氧化鋅的折射

率變化而產生反射率變化。經由ZnO/Si界面反射回來的脈衝於82 ps到達表面( $\tau_{\text{echo}}$ )，此回波信號有向上的反射率變化，表示 $Z_{\text{ZnO}} > Z_{\text{Si}}$ 。根據圖10(b) $\tau_{\text{echo}}$ 的回波時間，扣除在Ni中的傳播時間，可計算出ZnO之聲速為 $6560 \pm 50$  m/s。

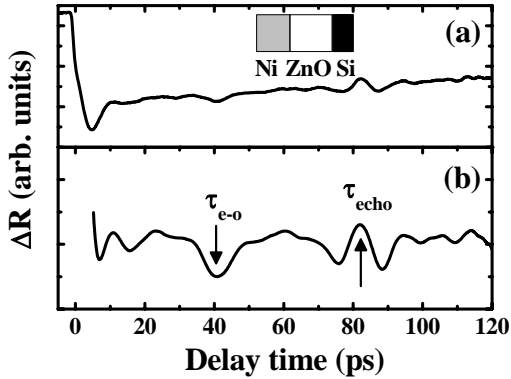


圖10. (a)光學反射率變化對時間關係圖，插圖為試片結構圖未依實際厚度表示；(b)為扣除薄膜熱背景效應後量測圖形。 $\tau_{\text{echo}}$ 分別代表應變脈衝在ZnO/Si界面反射的回波時間。

由上述各小節所計算出不同奈米薄膜之聲速與文獻值比較表，如表1。

表1. 組成薄膜之聲速量測表

材料	薄膜聲速 (m/s)	文獻聲速 (m/s)
Mo	7300	6430 [30]
Ni	5190	4970 [31]
W	6250	5230 [31]
SiO <sub>2</sub>	5450	6500 [32]
ZnO	6560	6330 [33]

#### 4.5 氮化鉭薄膜

積體電路製程中TaN是應用在電阻器(resistor)、銅製程之擴散阻絕層(diffusion buffer layer)等應用領域，應用相當廣泛，且可透過調整製程參數達到控制電阻率的特性。

圖11為TaN之薄膜微結構的SEM圖，由圖中可看出在分壓比3.3%~15%之間，薄膜與基板間有一層非晶層(amorphous)，隨著分壓比增加而有變厚的趨勢，當分壓比大於20%之後則完全成為非晶結構。由以上分壓比變化對照微

結構變化，可得到分壓比越高，越容易在薄膜初期成長階段形成非晶結構，而此非晶結構會影響薄膜的機械及電性。圖12為電阻率的變化趨勢，可發現隨著氮氣比例越高，電阻率呈指數增加，在氮氣分壓比大於20%以上，電阻率已達 $\Omega\text{-cm}$ 的數量級，呈現半導體的電阻特性。這是因為在高濺鍍功率密度下(本研究為 $9.9 \text{ W/cm}^2$ )，靶材原子被大量的電漿離子轟擊，沈積原子與氮氣反應後並無多餘的氮氣原子可供作為施子(donor)，因此電阻率比低濺鍍功率密度高；加上高氮氣分壓比時出現非晶層的結構，造成電子散射導致電阻率提高。高電阻率將有助於消除或降低Bragg reflector電容結構之寄生電容效應。

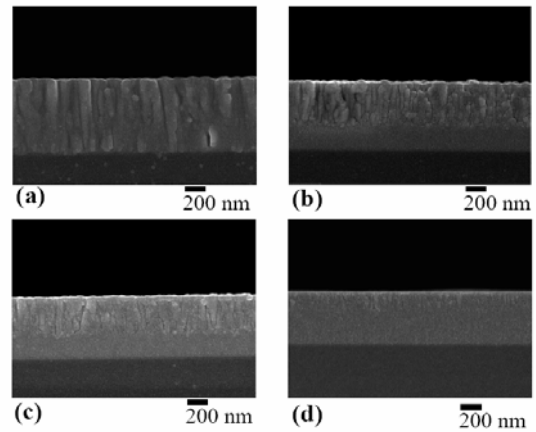


圖11. (a) 3.3%；(b) 10%；(c) 15%；(d) 20%氮氣分壓比之氮化鉭薄膜微結構圖。

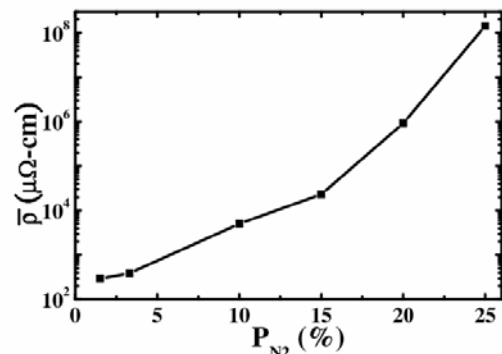


圖12. 電阻率量測圖。

為研究不同微結構對於聲速的影響以及聲阻抗的變化，選定氮氣分壓比及沈積後薄膜厚度為為0%(246 nm)、3.3%(200 nm)、8.5%(290 nm)以及25%(188 nm)的TaN薄膜，此



四種薄膜分別代表純Ta(0%)、柱狀晶結構(3.3%)、非晶與柱狀晶混成結構(8.5%)以及非晶結構(25%)。圖13分別顯示以皮秒超音波量測此四種微結構薄膜的 $\Delta R(t)$ 圖。圖中顯示(a)具有最大的回波訊號強度，且隨著分壓比越大，強度越弱。在相同的矽基板條件下表示純Ta的聲阻抗差異最大。在(c)中的虛線箭頭代表此訊號並非是聲波在TaN/Si界面反射，而是聲波在柱狀/非晶結構界面反射，因為此試片的薄膜厚度較厚；加上此訊號外型較其他圖形為寬，代表界面粗糙度大導致應變脈衝波形變寬。由於經此界面所造成的反射，使得聲波能量不足以在TaN/Si界面再形成反射，因此無法判定聲速。由圖13(a)(b)及(d)的回波時間差以及對應的薄膜厚度，其聲速分別為5000 m/s(0%)、5300 m/s(3.3%)及4600 m/s(25%)。

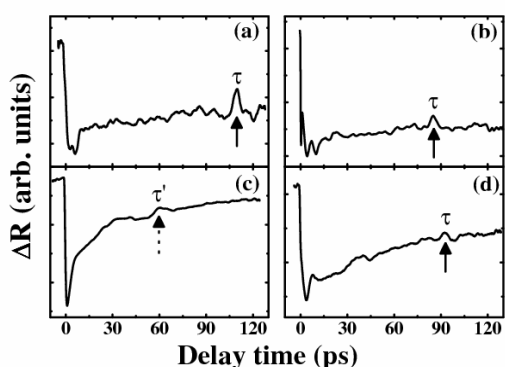


圖13. (a)0% (b)3.3% (c)8.5% and (d)25%分壓比TaN薄膜的反射率變化圖， $\tau$ 代表的是回波的時間，分別是(a)109 ps、(b)85 ps、(c)不定及(d)92 ps。在(c)中， $\tau'$ 代表的是聲波在柱狀/非晶結構的界面所反射的訊號。

## 五、結 論

本文已成功使用皮秒超音波技術量測各種應用在微波高頻聲波元件SMR的組成奈米薄膜的聲學及聲速值。不同於其它的量測聲速技術，此方法除可量測奈米薄膜的聲速外，同時可對薄膜的光彈特性、聲阻抗的差異、薄膜微結構等材料特性提供分析。

本文中我們也發現在反應式濺鍍技術中不同的反應氣體分壓比除了影響薄膜的微結構之外，對於電阻率、聲阻抗及聲波速度等都有相當大的影響。為了避免Bragg reflector的電

容效應，高分壓比的氮化鉬是一種相當好的選擇，除了高電阻率外，高聲阻抗亦是其中一項優點，而唯有透過皮秒超音波技術，才能量測氮化鉬薄膜的聲速及高聲阻抗特性，以應用在SMR中。我們相信此技術未來可廣泛應用於高頻聲波元件上，以改良元件效能。

## 誌 謝

本研究感謝國科會 No. NSC 94-2216-E-014-003補助，使實驗得以完成。

## 參考文獻

- [1] Elbrecht, L., Aigner, R., Lin, C.-I., and Timme, H.-J., "Integration of Bulk Acoustic Wave Filters: Concepts and Trends," IEEE, MTT-S Digest, pp. 395-398, 2004.
- [2] Satoh, Y., Nishihara, T., Yokoyama, T., Ueda, M., and Miyashita, T., "Development of Piezoelectric Thin Film Resonator and Its Impact on Future Wireless Communication Systems," Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 44, No. 5, pp. 2883-2894, 2005.
- [3] Grudkowski, Y. W., Black, J.F., Reeder, T. M., Cullen, D.E., and Wagner, R.A., "Fundamental Mode UHF/VHF Miniature Resonators and Filters," Appl. Phys. Lett., Vol. 39, No. 11, pp. 939-935, 1980.
- [4] Newell, W. E., "Face-Mounted Piezoelectric Resonators," Proc. IEEE, Vol. 53, No. 6, pp. 575-581, 1965.
- [5] Seabury, C. W., Kobrin, P. H., and DeNatale, J. F., "Acoustic Isolator Having a High Impedance Layer of Hafnium Oxide," U.S. Patent 5646583, Jul. 8, 1997.
- [6] Dubois, M. -A., Mural, P., Matsumoto, H.,

- and Plessky, V., "Solidly Mounted Resonator Based on Aluminum Nitride Thin Film," Proceeding of IEEE Ultrasonics Symposium, Vol. 1, pp. 909-912, 1998.
- [7] Safi, I., "Recent Aspects Concerning DC Reactive Magnetron Sputtering of Thin Films: a Review," Surface and Coating Technology, Vol. 127, No. 2, pp. 203-219, 2000.
- [8] 艾啓峰, "活化反應磁控濺射沈積技術新發展", 工業材料雜誌, 第182期, 第101至第109頁, 2002年2月。
- [9] Jonsson, L. B., Nyberg, T., Katardjiev, I, and Berg, S., "Frequency Response in Pulsed DC Reactivr Sputtering Process," Thin Solid Films, Vol. 365, No. 1, pp. 43-48, 2000.
- [10] Grahn, H. T., Maris, H. J., and Tauc, J., "Picosecond Ultrasonics," IEEE Journal of Quantum Electron., Vol. 25, No. 12, pp. 2562-2569, 1989.
- [11] White, R. M., "Generation of Elastic Waves by Transient Surface Heating," Journal of Applied Physics, Vol. 34, No. 12, pp. 3559-3567, 1963.
- [12] Wickramasinghe, H. K., Bray, R. C., Jipson, V., Quate, C. F., and Salcedo, J. R., "Photoacoustics on a Microscopic Scale," Applied Physics Letters, Vol. 33, No. 11, pp. 923-925, 1978.
- [13] Grahn, H. T., Young, D. A., Maris, H. J., Tauc, J., Hong, J. M., and Smith III, T. P., "Sound Velocity and Index of Refraction of AlAs Measured by Picosecond Ultrasonics," Applied Physics Letters, Vol. 53, No. 21, pp. 2023-2024, 1988.
- [14] Wright, O. B., Hyoguchi, T., and Kawashima, K., "Laser Picosecond Acoustics in Thin Films: Effect of Elastic Boundary Conditions on Pulse Generation," Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 30, No. 1B, pp. 131-133, 1990.
- [15] Wright, O. B., Hyoguchi, T., and Kawashima, K., "Characterization of Transparent and Opaque Thin Films Using Laser Picosecond Ultrasonics," Nondestructive Testing and Evaluation, Vol. 7, No. 1-4, pp. 149-163, 1992.
- [16] Thomsen, C., Grahn, H. T., Maris, H. J., and Tauc, J., "Surface Generation and Detection of Phonons by Picosecond Light Pulses," Physical Review B, Vol. 34, No. 6, pp. 4129-4138, 1986.
- [17] Wright, O. B. and Gusev, V. E., "Ultrafast Acoustic Phonon Generation in Gold," Physica B, Vol. 219&220, No. 1-4, pp. 770-772, 1996.
- [18] Zhu, T. C., Maris, H. J., and Tauc, J., "Attenuation of Longitudinal-Acoustic Phonons in Amorphous SiO<sub>2</sub> at Frequencies up to 440 GHz," Physical Review B, Vol. 44, No. 9, pp. 4281-4289, 1991.
- [19] Thomsen, C., Grahn, H. T., Maris, H. J., and Tauc, J., "Picosecond Interferometric Technique for Study of Phonons in the Brillouin Frequency Range," Optics Communications, Vol. 60, No. 1-2, pp. 55-58, 1986.
- [20] Tas, G., Loomis, J. J., Maris, H.J., Bailes III, A. A., and Tauc, J., "Picosecond

- Ultrasonics Study of the Modification of Interfacial Bonding by Ion Implantation,” *Applied Physics Letters*, Vol. 72, No. 18, pp. 2235-2237, 1998.
- [21] Lin, H.-N., Stoner, R. J., Maris, H. J., Harper, J. M. E., Cabral, C. Jr., Halbout, J.-M., and Rubloff, G.W., “Nondestructive Detection of Titanium Disilicide Phase Transformation by Picosecond Ultrasonics,” *Applied Physics Letters*, Vol. 61, No. 22, pp. 2700-2702, 1992.
- [22] Lakin, K. M., Kline, G. R., and McCarron, K. T., “Development of Miniature Filters for Wireless Applications,” *IEEE Trans. Microwave Theory and Technol.*, Vol. 43, No. 12, pp. 2933-2939, 1995.
- [23] Lee, S.-H., Yoon, K. H., and Lee, J.-K., “Influence of Electrode Configuration on the Quality Factor and Piezoelectric Coupling Constant of Solidly Mounted Bulk Acoustic Wave Resonators,” *Journal of Applied Physics*, Vol. 92, No. 7, pp. 4062-4069, 2002.
- [24] Ohta, S., Nakamura, K., Doi, A., and Ishida, Y., “Temperature Characteristics of Solidly Mounted Piezoelectric Thin Film Resonators,” *IEEE Ultrasonics Symposium*, Vol. 2, pp. 2011–2015, 2003.
- [25] Ashida, A., Ohta, H., Nagata, T., Nakano, Y., Fujimura, N., and Ito, T., “Optical Propagation Loss of ZnO Films Grown on Sapphire,” *Journal of Applied Physics*, Vol. 95, No. 4, pp. 1673-1676, 2004.
- [26] Almashary, B. A. and Kim, H. K., “Analysis of Stresses in GaAs Waveguides Integrated with ZnO Thin Film,” *SPIE*, Vol. 2693, pp. 512-522, 1998.
- [27] Sasaki, H., Tsubouchi, K., Chubachi, N., and Mikoshiba, N., “Photoelastic Effect in Piezoelectric Semiconductor: ZnO,” *Journal of Applied Physics*, Vol. 47, No. 5, pp. 2046-2049, 1976.
- [28] Chubachi, N., “ZnO Films for Surface Acoustooptic Devices on Nonpiezoelectric Substrates,” *Proceedings of the IEEE*, Vol. 64, No. 5, pp. 772-774, 1976.
- [29] Eknoyan, O., Taylor, H. F., Tang, Z., Swenson, V. P., and Marx, J. M., “Strain Induced Optical Waveguides in Lithium Niobate, Lithium Tantalate, and Barium Titanate,” *Applied Physics Letters*, Vol. 60, No. 4, pp. 407-409, 1992.
- [30] Mansfeld, G. D. and Alberts, H. L., “Acoustic HBAR Spectroscopy of Metal (W, Ti, Mo, Al) Thin Films,” *IEEE Ultrasonics Symposium*, Vol. 1, pp. 415-418, 2001.
- [31] Shackelford, J. F., CRC Materials Science and Engineering Handbook, Boca Raton, CRC Press, 1994.
- [32] Grahn, H. T., Maris, H. J., and Tauc, J., “Elastic Properties of Silicon Oxynitride Films Determined by Picosecond Ultrasonics,” *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 53, No. 23, pp. 2281-2283, 1988.
- [33] Krishnaswamy, S. V., Roesnbaum, J., Horwitz, S., Vale, C., and Moore, R. A., “Film Bulk Acoustic Wave Resonator Technology,” *Proceedings of the IEEE Ultrasonics symposium*, Vol. 1, pp. 529-536, December 1990.