

非制冷热释电薄膜红外探测器热绝缘 结构的研制*

李 靓 姚 煦 张良莹

(同济大学功能材料研究所, 上海 200092)

摘要: 采用由多孔 SiO_2 薄膜和过渡 SiO_2 薄膜组成的复合薄膜结构实现了非制冷热释电薄膜红外探测器的热绝缘。利用溶胶凝胶方法制备了多孔 SiO_2 薄膜以及过渡 SiO_2 薄膜, 通过优化制备工艺, 使得多孔 SiO_2 一次成膜厚度达到3070nm, 孔率达到59%; 过渡 SiO_2 一次成膜的厚度达到188nm, 孔率达到4%。AFM表明, 由过渡 SiO_2 薄膜与多孔 SiO_2 组成的复合薄膜结构的表面粗糙度远小于多孔 SiO_2 薄膜的表面粗糙度。该热绝缘结构有利于探测器后续各层功能薄膜的集成。

关键词: 热释电薄膜红外探测器; 热绝缘结构; 溶胶凝胶法; 多孔 SiO_2 薄膜; 过渡 SiO_2 薄膜

PACC: 0670D; 0762

中图分类号: TN 215

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2004)07-0847-05

1 引言

非制冷热释电薄膜红外探测器由于在室温下工作, 光谱响应宽, 成本低, 制备方法与传统的半导体工艺兼容等优点以及在入侵报警、火警监控、红外热成像等方面的应用, 日益受到人们的关注^[1]。非制冷热释电薄膜红外探测器的工作原理是利用热释电薄膜的热释电效应, 即探测器在吸收红外辐射后, 热释电薄膜的温度将发生变化, 从而引起热释电薄膜的自极化强度改变, 在探测器的电极上产生感应电荷的变化, 于是在探测器外电路中就获得与红外辐射功率成比例变化的信号。非制冷热释电薄膜探测器的关键技术为红外吸收层、热绝缘结构、读出电路的研制^[2]。探测器的热绝缘是指尽可能地降低热释电薄膜在吸收红外辐射能量后所产生的热量通过高导热的硅基底散失。通过热绝缘可以大幅度地提高探测器的响应特性。当前常用的热绝缘结构有悬空结构^[3, 4]、空气隙结构^[5, 6]、微桥结构^[7, 8]。这三种结构均

能在一定程度上阻止热流从热释电薄膜向高热导率的硅基底散失, 但存在制备工艺复杂, 成品率较低等缺点。

本文利用溶胶凝胶方法在硅基底上制备了由多孔 SiO_2 薄膜和过渡 SiO_2 薄膜组成的复合薄膜热绝缘结构。该方法使探测器热绝缘结构的制备变成了与半导体工艺兼容的平面化工艺, 可使探测器热绝缘结构的机械强度提高, 有利于探测器单元的高密度集成。并且通过优化工艺, 突破了溶胶凝胶法单次涂敷得到的薄膜的孔率较低, 厚度较小的瓶颈^[9~11], 使该热绝缘结构中的多孔 SiO_2 薄膜具有较大的孔率和厚度, 从而保证较低的热导率及较好热绝缘效果, 为进一步提高非制冷热释电薄膜红外探测器的响应特性打下了良好的基础。通过过渡 SiO_2 薄膜对多孔 SiO_2 薄膜的表面修饰, 使得该热绝缘结构有利于探测器后续各层功能薄膜的集成。

* 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2002CB613304)及上海市重点学科建设资助项目

李 靓 男, 1980年出生, 硕士研究生, 现主要从事非制冷热释电薄膜红外探测器的研制工作。

姚 煦 男, 1935年出生, 教授, 中国科学院院士, 从事固态科学与电子技术研究。

张良莹 女, 1936年出生, 教授, 博士生导师, 从事电子材料与器件研究。

2003-07-05 收到, 2003-09-08 定稿

©2004 中国电子学会

2 复合薄膜热绝缘结构的原理、制备及性能表征

2.1 复合薄膜热绝缘结构的原理

图1给出了非制冷热释电薄膜红外探测器的结构图。该探测器是通过在硅基底集成多层功能薄膜制备得到的。当探测器受到红外辐射时，假定探测器单元的热容为 C ，探测器单元的热导率（通常是支撑结构的热导率）是 G ，辐射功率幅度为 P_0 的瞬时调制红外辐射落到该探测器单元上，红外辐射的吸收率为 η ，辐射调制频率为 ω ，探测器单元的温度增加为 ΔT ，则探测器单元的热流方程是：

$$C \frac{d(\Delta T)}{dt} + G(\Delta T) = \eta P_0 \exp(j\omega t) \quad (1)$$

Kruse 等人给出了以上热流方程的准确答案^[8]：

$$\Delta T = \frac{\eta P_0 \exp(j\omega t)}{G + j\omega C} = \frac{\eta P_0}{G(1 + \omega^2 \tau^2)^{1/2}} \quad (2)$$

式中 $\tau = \frac{C}{G}$ 是热响应时间常数。

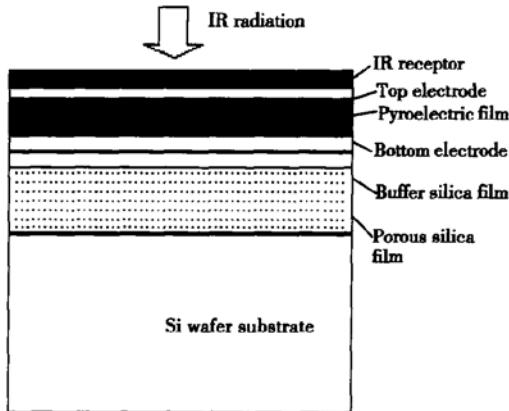


图1 非制冷热释电薄膜红外探测器的结构图

Fig. 1 Schematic diagram of uncooled pyroelectric thin film IR detector

方程(1)是红外探测器热学特性的基础。该方程叙述了以 ω 角频率正弦调制的 P_0 功率幅度辐射到探测器单元时，该探测器单元的温度增加。探测器单元的温度随入射功率的变化而变化，在 $\omega t \ll 1$ 的低频段，温度的增加为

$$\Delta T = \frac{\eta P_0}{G} \quad (3)$$

在 $\omega t \gg 1$ 的高频段，温度的增加与频率的变化

相反，

$$\Delta T = \frac{\eta P_0}{\omega C} \quad (4)$$

低、高频率区间的转换特性是热时间常数 τ 。

从(3)式可以看出，在低频段，探测器单元的温升反比于探测器的热导率，所以在设计热探测器时最重要的是把探测器单元热导率 G 减到最小。热绝缘是高性能红外探测器的关键之一。

根据上述原理，非制冷热释电薄膜红外探测器热绝缘结构的设计思想是：利用多孔 SiO_2 薄膜具有低热导率的特点，在热释电薄膜和硅基底之间加入一层多孔 SiO_2 薄膜，可以有效减小热流从热释电薄膜向硅基底的传递，降低探测器的热导率。但由于该热绝缘结构要求多孔 SiO_2 薄膜具有低的热导率，所以多孔 SiO_2 薄膜应该具有较高的孔率和较大的厚度，这样就导致了多孔 SiO_2 薄膜表面粗糙度较大并且表面存在微孔。后续的探测器制备集成实验发现：若直接在多孔 SiO_2 薄膜上集成下电极，然后再在下电极集成热释电薄膜，在多孔 SiO_2 薄膜的孔上或孔边缘的热释电薄膜容易导通击穿，难以保证良好的电性能。针对该情况，需要在多孔 SiO_2 薄膜上集成一层孔率较低、厚度较小的过渡 SiO_2 薄膜。用过渡 SiO_2 对多孔 SiO_2 薄膜进行表面修饰，而形成复合薄膜热绝缘结构。

2.2 复合薄膜热绝缘结构的制备

多孔 SiO_2 薄膜、过渡 SiO_2 薄膜均用溶胶凝胶方法制备，实验使用的起始原料为正硅酸乙酯(TEOS)， $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ， H_2O ， NH_4OH ， HCl 以及多孔形成剂，以一定比例混合搅拌均匀，形成 SiO_2 溶胶。在1000级超净的条件下，用旋转涂覆的方法在单晶硅基片甩膜，形成多孔 SiO_2 湿膜，该湿膜经过一定温度热处理形成多孔 SiO_2 薄膜，然后在多孔 SiO_2 薄膜上涂覆一层过渡 SiO_2 湿膜，再经过一定温度的热处理，从而形成复合薄膜热绝缘结构。探测器热绝缘结构的整个制备工艺流程如图2所示。

2.3 复合薄膜热绝缘结构的性能表征

采用 Filmetrics 公司的 F20 型薄膜测试系统测试多孔及过渡 SiO_2 薄膜的厚度及折射率，该系统的测量精度为 1%。采用 DI 公司的 Nano-Scope III 型 AFM (atomic force microscope) 显微镜来表征多孔 SiO_2 薄膜和复合薄膜的表面形貌，其横向分辨率为

1nm, 纵向分辨率为 0.1nm.

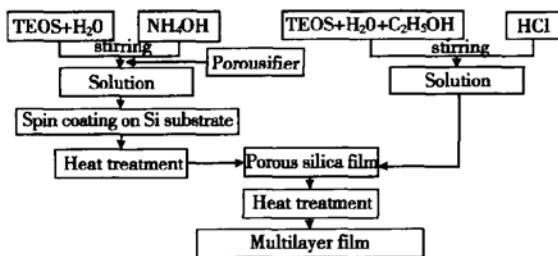


图2 制备复合薄膜热绝缘结构的流程图

Fig. 2 Flow diagram of fabrication for multilayer film of thermal insulation structure

3 结果与讨论

3.1 多孔 SiO₂ 薄膜及过渡 SiO₂ 薄膜的厚度及折射率

多孔 SiO₂ 薄膜及过渡 SiO₂ 薄膜的厚度及折射率的测试由 F20 薄膜测试系统完成, 该系统是利用反射光谱光度计法来测试薄膜的厚度和折射率, 其原理是通过多光束分光光度计测量薄膜在 450~1000nm 波长范围内的反射系数谱线, 再通过该系统的 Filmeasure 软件对测量得到的反射系数谱线和计算得到的反射系数谱线进行拟合, 从而得到薄膜的厚度和折射率数据, 以上两种谱线拟合的误差越小说明得到的薄膜厚度和折射率数据越可信^[12].

图3 和图4 是由 F20 薄膜测试系统得到的多孔 SiO₂ 薄膜和过渡 SiO₂ 薄膜的反射系数和折射率随波长的变化图. 通过 F20 薄膜测试系统的软件拟合可以得到, 多孔 SiO₂ 薄膜的厚度为 3070nm, 折射率为 1.189(测试波长为 632.8nm 时), 过渡 SiO₂ 薄膜的厚度为 188nm, 折射率为 1.443(测试波长为 632.8nm 时). 并且从图3(a) 和4(a) 可以看出, 测量和计算得到的反射系数谱线拟合得非常好, 多孔 SiO₂ 薄膜的测量和计算反射系数谱线的拟合误差为 0.008, 过渡 SiO₂ 薄膜的测量和计算反射系数谱线的拟合误差为 0.017, 以上两个曲线拟合误差值的大小均符合 F20 薄膜测试系统所要求的拟合误差.

以上两种薄膜的厚度完全符合复合薄膜热绝缘结构所要求的多孔 SiO₂ 薄膜应具有较大的厚度, 过渡 SiO₂ 薄膜应具有较小的厚度的要求.

3.2 多孔 SiO₂ 薄膜及过渡 SiO₂ 薄膜的孔率

根据 Lorentz-Lorenz 等效媒质方程, 多孔薄膜

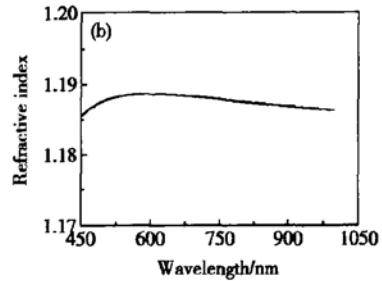
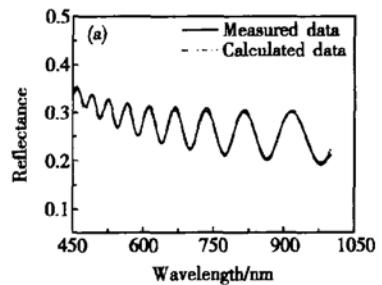


图3 多孔 SiO₂ 薄膜的反射系数(a) 和折射率(b) 随波长的变化

Fig. 3 Reflectance (a) and refractive index (b) of porous silica film versus wavelength

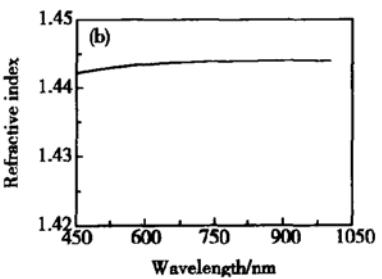
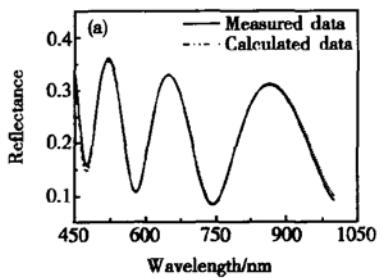


图4 过渡 SiO₂ 薄膜的反射系数(a) 和折射率(b) 随波长的变化

Fig. 4 Reflectance (a) and refractive index (b) of buffer silica film versus wavelength

材料的孔率和折射率存在以下关系^[13]:

$$P = \frac{(n_{f0}^2 - n_b^2)(n_a^2 + 2n_b^2)}{(n_{f0}^2 + 2n_b^2)(n_a^2 - n_b^2)} \quad (5)$$

其中 n_{f0} , n_b , n_a 分别为薄膜、致密薄膜和空气的折射率; P 是薄膜中的微孔所占的比例. 从(5)式可得:

折射率为 1.189(测试波长为 632.8nm 时)的多孔 SiO₂ 薄膜的孔率为 59%; 折射率为 1.443(测试波长为 632.8nm 时)的过渡 SiO₂ 薄膜的孔率为 4%。以上两种薄膜的孔率特性达到了复合薄膜热绝缘结构对多孔 SiO₂ 薄膜应具有高孔率和过渡 SiO₂ 薄膜应具有低孔率的要求。

一般认为, 薄膜的孔率越高, 其热导率越小, 薄膜厚度越大, 薄膜的绝热效果越好^[14, 15]。根据专利文献报道^[16]: 孔率为 24%, 薄膜厚度为 320nm 的多孔 SiO₂ 薄膜的热导率小于 0.02W/(m·K)。本文制备的多孔 SiO₂ 薄膜的厚度和孔率远大于专利文献所报道的相关数值, 该热绝缘结构具有良好的热绝缘效果。

3.3 多孔 SiO₂ 薄膜和复合薄膜热绝缘结构的表面形貌表征

图 5 和图 6 分别是多孔 SiO₂ 薄膜的表面和复合薄膜热绝缘结构表面的原子力显微照片。通过原子

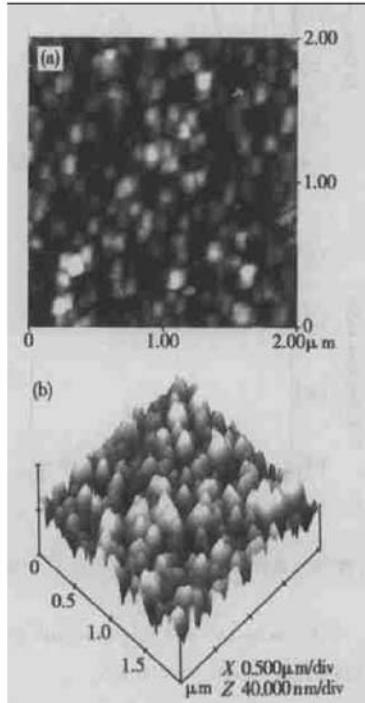


图 5 多孔 SiO₂ 薄膜表面的二维(a)和三维(b)原子力显微照片

Fig. 5 2-D (a) and 3-D (b) AFM micrographs for porous silica film

力显微镜的粗糙度分析功能可以看出: 多孔 SiO₂ 薄膜的表面粗糙度较大, 其中薄膜表面最高起伏粗糙度为 55.50nm, 表面均方根粗糙度 (RMS) 为 7.25nm。而由多孔 SiO₂ 薄膜和过渡 SiO₂ 薄膜组成的复合薄膜热绝缘结构的表面粗糙度明显减小, 复

合薄膜的表面最高起伏是 22.95nm, 表面均方根粗糙度为 2.58nm。同时从图 6 可以看出, 相对多孔 SiO₂ 薄膜而言, 复合薄膜热绝缘结构的表面微孔明显减小。由上可见, 复合薄膜热绝缘结构中的过渡 SiO₂ 薄膜对多孔 SiO₂ 薄膜进行了较好的表面修饰。

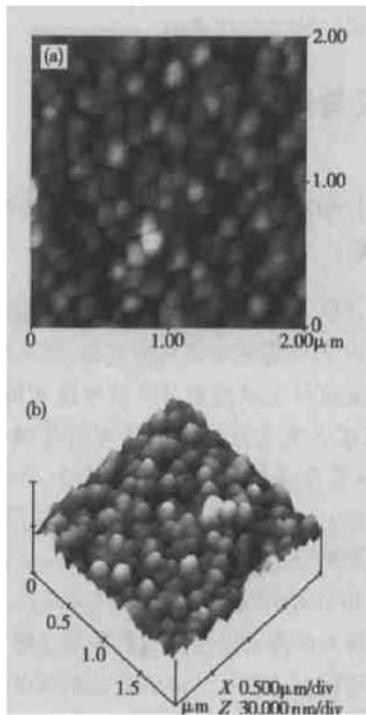


图 6 复合薄膜热绝缘结构表面的二维(a)和三维(b)原子力显微照片

Fig. 6 2-D (a) and 3-D (b) AFM micrographs for multilayer film of thermal insulation structure

4 总结

采用多孔 SiO₂ 薄膜和过渡 SiO₂ 薄膜组成的复合薄膜结构来实现非制冷热释电薄膜红外探测器的热绝缘, 利用溶胶凝胶的方法成功地制备了厚度为 3070nm, 孔率为 59% 的多孔二氧化硅薄膜和厚度为 188nm, 孔率为 4% 的过渡 SiO₂ 薄膜。以上两种薄膜的厚度和孔率均符合复合薄膜热绝缘结构的设计要求。通过过渡 SiO₂ 薄膜对多孔 SiO₂ 薄膜进行表面修饰, 使复合薄膜热绝缘结构的表面粗糙度明显降低。该热绝缘结构具有良好的热绝缘效果和表面粗糙度较小的特点, 十分有利于探测器后续各层功能薄膜的集成。

致谢 感谢西安交通大学电子材料研究所汪敏强老

师,王云鹏同学在AFM 测试方面的帮助.

参考文献

- [1] Whatmore R L. Pyroelectric devices and materials. *Rep Prog Phys*, 1986, 49: 1335
- [2] Shorrocks N M, Patel A, Walker M J, et al. Integrated thin film PZT pyroelectric detector array. *Microelectron Eng*, 1995, 29: 59
- [3] Tadashi S. Piezo-, pyro-, and ferroelectric thin films. *Proceedings of the 6th US-Japan Seminar on Dielectric and Piezoelectric Ceramics*, USA, 1993: 1
- [4] Takayama R. Pyroelectric linear array infrared sensors made of *c*-axis-oriented La-modified PbTiO₃ thin films. *J Appl Phys*, 1988, 63(12) : 5868
- [5] Chsueh C. Sol-gel derived ferroelectric thin films in silicon micro-machining. *Integrated Ferroelectrics*, 1993, 3: 21
- [6] Pham L, Tjhen W, Ye C, et al. Surface-micromachined pyroelectric infrared imaging array with vertically integrated signal processing circuitry. *IEEE Trans Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, 1994, 41(4) : 552
- [7] Marshall C, Butler N, Blackwell R, et al. Uncooled infrared sensor with digital focal plane array. *SPIE*, 1996, 2746: 23
- [8] Kruse P W, Skatrud D D. Uncooled infrared imaging arrays and systems. USA: Academic Press, 1997: 103
- [9] Hong J K, Yang H S, Jo M H, et al. Preparation and characterization of porous silica xerogel film for low dielectric application. *Thin Solid Films*, 1997, 308~ 309: 495
- [10] Lu Y F, Han L, Brinker C J, et al. Chemical sensors based on hydrophobic porous sol-gel film and ATR-FTIR spectroscopy. *Sensors and Actuators B*, 1996, 35~ 36: 517
- [11] Liu Yun, Ren Wei, Zhang Liangying, et al. New method for making porous SiO₂ thin films. *Thin Solid Films*, 1999, 353: 124
- [12] Filmetrics Inc. Operations manual for the Filmetrics F20 thin-film measurement system, 2000
- [13] Matsuda A, Matsuno Y, Tatsumisago M, et al. Changes in porosity and amounts of adsorbed water in sol-gel derived porous silica film with heat treatment. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2001, 20: 129
- [14] Evans T, Sun S, Ruffner J, et al. Aerogel isolated pyroelectric IR detector. *Proceedings of ISAF2000*, 2000: 221
- [15] Griffin A J, Brotaen R. Effect of thickness on the transverse thermal conductivity of thin dielectric film. *J Appl Phys*, 1994, 75: 3761
- [16] Yao Xi, Zhang Liangying, Ren Wei, et al. Multilayer pyroelectric film. China patent, 95102338. 1, 1997[姚熹, 张良莹, 任巍, 等. 复合热释电薄膜. 中国专利, 95102338. 1, 1997]

Fabrication of Thermal Insulation Structure for Uncooled Pyroelectric Thin Film IR Detector*

Li Liang, Yao Xi and Zhang Liangying

(Functional Material Research Laboratory, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Multilayer film that consists of porous silica layer integrated with silica buffer layer is used as thermal insulating structure for uncooled pyroelectric thin film IR detector. Porous silica film and buffer silica film are prepared by sol-gel method. By optimizing fabricating process, porous silica films with thickness of 3070nm and porosity of 59% and buffer silica film with thickness of 188nm and porosity of 4% are successfully achieved by spin coating. AFM experiment results show that the surface roughness of porous silica film decreases after being integrated with buffer silica film. The thermal insulating structure is suitable to integrate other functional films to fabricate the detector.

Key words: pyroelectric thin film IR detector; thermal isolation; sol-gel; porous silica film; buffer silica film

PACC: 0670D; 0762

Article ID: 0253-4177(2004)07-0847-05

* Project supported by State Key Development Program for Basic Research of China(No. 2002CB613304) and Key Studies Project of Shanghai Li Liang male, was born in 1980, postgraduate. His research interests focus on fabrication of uncooled pyroelectric film IR detector. Yao Xi male, was born in 1935, professor, academician of The Chinese Academy of Sciences. His major is solid state and electronic science. Zhang Liangying female, was born in 1936, professor, advisor of PhD candidates. Her major is electronic material and device.