

Si基微绝热结构 PLZT 厚膜红外探测器阵列*

曾亦可 刘梅冬 黄焱球

(华中科技大学)

摘要 介绍了一种制备非致冷红外探测器阵列的新方法,此方法避免了使用传统的微电子机械系统(MEMS)工艺来加工微桥.研究了如何在Si基片表面形成ZnO膜层网格状结构的方法.ZnO纳米粉末和PLZT厚膜采用改进的溶胶-凝胶法制备.表征了ZnO纳米粉末的表面形貌和PLZT厚膜的相组成,测量了PLZT-8/53/47厚膜的铁电性和热释电性.结果表明,ZnO纳米粉末的粒径为40~70 nm,PLZT-8/53/47厚膜为纯钙钛矿相,其主结晶方向与底电极一致.PLZT-8/53/47厚膜具有优良的热释电性能,其热释电系数 p 为 $8.21 \times 10^{-8} \text{C}/(\text{cm}^2 \cdot \text{C})$,而矫顽场较小,25℃时 $+E_c$ 为32.0 kV/cm,40℃时 $+E_c$ 仅为27.8 kV/cm.

关键词 无机非金属材料,非致冷红外探测器阵列,溶胶-凝胶法,PLZT厚膜,热释电性

分类号 TB321, O482

文章编号 1005-3093(2004)03-0308-07

Infrared detector array with PLZT thick films on silicon-based microstructure tunnels

ZENG Yike** LIU Meidong HUANG Yanqiu

(Department of Electronics Science and Technology,
Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074)

* Supported by National Natural Science Foundation of China No.90201028 and National High Technology Research and Development Program of China No.2002AA325080. Manuscript received September 3, 2003.

** To whom correspondence should be addressed, Tel:(027)87542693,
E-mail: whgl036@public.wh.hb.cn

ABSTRACT A novel process for fabricating uncooled infrared detector array was introduced, instead of traditional technique used in the field of microelectromechanical systems (MEMS) in order to making self-support microbridge structures. The gridding method of ZnO layers prepared on Si substrate was developed. Both ZnO nanometer powders and PLZT thick films were prepared by improved sol-gel process. ZnO nanometer powders were characterized by TEM and PLZT thick films were analyzed by XRD. The ferroelectric and pyroelectric properties of PLZT-8/53/47 thick films were measured and studied. The results showed that grain size of ZnO nanometer powders ranged from 40 to 70 nm, and pure perovskite PLZT-8/53/47 was found and crystallization of PLZT-8/53/47 thick films was same as bottom electrode in direction. The thick film has high pyroelectric coefficient and low coercive field. The pyroelectric coefficient p is $8.21 \times 10^{-8} \text{C}/(\text{cm}^2 \cdot \text{C})$, and the coercive field $+E_c$ is 32.0 kV/cm and 27.8 kV/cm, at 25℃ and 40℃ respectively.

* 国家自然科学基金 90201028 和国家八六三计划新材料领域 2002AA325080 资助项目. 2003年9月3日收到初稿.
本文联系人:曾亦可,武汉市430074,华中科技大学电子科学与技术系

KEY WORDS inorganic non-metallic materials, uncooled infrared detector array, sol-gel, PLZT thick films, pyroelectric properties

长期以来,有关红外探测和红外热成像技术一直受到人们的关注.红外热成像的关键问题之一是制备出高灵敏度的多元红外探测器阵列.制备 BST 铁电陶瓷减薄型混合式结构阵列必须采用陶瓷切片、减薄、激光辅助刻蚀网格化柱状敏感元和钢柱倒装焊等工序,对设备要求高,制备工艺极其复杂,成品率很低.而制备 VO_x 薄膜型微桥式结构阵列则必须采用微细加工技术构建敏感元支撑腿,使敏感元在支撑腿的支撑下呈悬空状态,以加大热阻防止热扩散.制备复杂的敏感元微桥不仅涉及到微电子机械系统 (MEMS) 的研究,还必须保证薄膜在制备过程中不受损伤.薄膜有强烈的表面、界面效应,对薄膜敏感元制备电极使其达到良好的欧姆接触也是一个技术上有待解决的问题.高灵敏度铁电薄膜型红外探测器灵敏元的厚度一般应在 $1\ \mu\text{m}$ 以上,电阻率应达到 $10^{11}\ \Omega\cdot\text{cm}$ 以上,而制备厚 $1\ \mu\text{m}$ 以上的铁电薄膜就很难保证其致密性、大面积的均匀性,达到 $10^{11}\ \Omega\cdot\text{cm}$ 以上的电阻率也有难度,同时随着薄膜厚度的增加,薄膜极易产生裂纹,甚至脱落.

20 世纪 90 年代后期以来,厚膜材料及厚膜器件成为科学工作者研究的热点^[1~6].采用溶胶-凝胶技术,可将陶瓷纳米粉末分散于溶胶中研制出厚度 $2\sim 60\ \mu\text{m}$ 的 PZT 铁电厚膜材料^[7~11].用溶胶-凝胶技术制备铁电厚膜具有大面积无裂纹,均匀度、一致性好及电阻率极高的特点.

本文采用新的结构设计和新技术制备 Si 基微绝热结构 PLZT 厚膜红外探测器阵列.与 BST 铁电陶瓷减薄型混合式结构阵列相比,新技术避免了复杂的陶瓷切片、减薄、激光辅助刻蚀网格化柱状敏感元和钢柱倒装焊等工序;与 VO_x 薄膜型微桥式结构阵列相比,不需要采用 MEMS 加工手段制备复杂的敏感元微桥.制备 Si 基微绝热结构红外探测器阵列对设备要求不高,工艺相对简单,阵列能直接在 Si 基片上与半导体电路集成,可望组装出实用化的非致冷红外焦平面阵列.

1 实验方法

1.1 Si 基微孔阵列的制备

在目标 Si(100) 基片上用微机控制 YAG 固体激光器进行激光打孔,形成有规则的微孔阵列.根据需要预先设计出孔径的大小及分布,由微机控制激光器产生.激光加工后的微孔阵列还应进行化学修整(腐蚀)和抛光,使微孔孔壁和边缘平滑、整齐,孔形呈台柱状,化学试剂使用 TMAH(四甲基氢氧化铵)水溶液.本实验所设计的微孔直径为 $200\ \mu\text{m}$,孔心间距为 $700\ \mu\text{m}$,微孔阵列结构如图 1(a) 所示.图 1(b) 给出了微孔单元的具体形状和相关尺寸.

1.2 用溶胶-凝胶法制备填充材料

填充材料选用混有氧化锌 (ZnO) 纳米粉末的 ZnO 半流动性溶胶.含 Zn 的有机溶胶由分析纯的醋酸锌和有机溶剂乙二醇甲醚制成,醋酸锌的浓度控制在 $3\sim 5\ \text{mol/L}$.将醋酸锌与乙

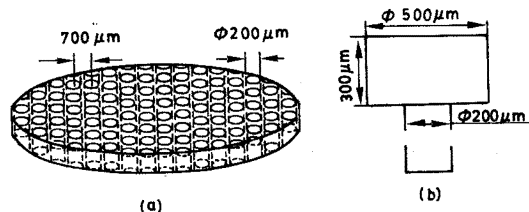


图 1 微孔阵列的结构和微孔单元的尺寸
Fig.1 Schematic diagram for microstructure tunnel array (a) and shape and dimension of single microstructure tunnel (b)

二醇甲醚混合,加入适量的催化剂冰醋酸和稳定剂乙醇胺,在60℃下充分搅拌,使其形成稳定透明的ZnO溶胶.将配制好的ZnO溶胶置于抽真空的干燥箱中,胶化温度为70℃,使ZnO溶胶中的溶剂缓慢地挥发直至形成固态凝胶(gel).继续升高温度至250℃以上,经过一段时间后凝胶碳化成黑色疏松粉末,取出后研磨成ZnO源粉.在500℃煅烧ZnO源粉以除去其中所含的碳,利用Stokes法进行分离获得符合要求的ZnO纳米粉.将ZnO纳米粉掺入它的稀溶胶中,加入分散剂进行超声搅拌,然后置于40℃的真空干燥箱中让溶剂快速挥发而获得半流动性溶胶.应快速获得半流动性溶胶,以防止混合均匀后的ZnO纳米粉发生沉淀.

1.3 Si基微绝热结构阵列制备

采用“填充-掏空”技术制备Si基微绝热结构阵列.第一步,将混有氧化锌(ZnO)纳米粉末的ZnO半流动性溶胶(填充材料)在抽真空状态下充入Si基微孔阵列(基片)中,然后对填充好的半流动性溶胶进行干燥和热处理.第二步,将半流动性溶胶涂敷于基片上并用匀胶机进行旋转匀胶,然后进行干燥和高温热处理使混有ZnO纳米粉末的溶胶在微孔中形成结晶,反复地涂敷、干燥和高温热处理,直至基片表面形成一层平整的ZnO多晶薄膜.对基片表面进行研磨、抛光,去掉表面的薄膜,在基片表面形成一种ZnO膜层网格状结构.以ZnO膜层网格状结构基片为衬底分别沉积SiO₂和Si₃N₄,然后再分别沉积Ti缓冲电极、Pt底电极和PLZT厚膜敏感元膜层并进行相应电极与膜层的图形刻蚀,完成前期制备工序.根据工艺的需要,最后使用配比为CH₃COOH:H₃PO₄:H₂O=1:1:10的溶液进行填充材料的刻蚀掏空^[12],去掉微孔中的ZnO多晶材料,完成沉积有PLZT厚膜敏感元膜层的Si基微绝热结构阵列的制备.

1.4 PLZT厚膜敏感元的制备

以Pb(CH₃COO)₂·3H₂O, Zr(NO₃)₄·5H₂O, Ti(OC₄H₉)₄和La₂O₃为原料,根据化学分子式Pb_{1-x/100}La_{x/100}(Zr_{y/100}Ti_{z/100})_{1-x/400}O₃进行配比,其中 $z=1-y$,得到PLZT-X/Y/Z溶胶(sol).本实验中选择PLZT-X/Y/Z为PLZT-8/53/47和PLZT-0/53/47(纯PZT),而由PLZT溶胶获取PLZT纳米粉工艺与上述ZnO纳米粉的制备工艺相同.

以PLZT-8/53/47和PLZT-0/53/47为组成,选择摩尔比配制PLZT溶胶,在烘箱内将PLZT溶胶适当浓缩,加入适量稀硝酸、聚乙二醇并搅拌.搅拌后,加入PLZT纳米粉并用超声波振动10min,再搅拌均匀成为制备厚膜的源溶胶.制备PLZT厚膜在流动的氧气氛下进行热处理,处理时间为30min,处理温度是700℃,膜层厚度约10μm.厚膜衬底结构为Pt/Ti/Si₃N₄/SiO₂/网格状结构Si(100)基片,Pt作为底电极.Si₃N₄和SiO₂膜层以高纯硅烷、氨气和氧气作为气源利用PECVD设备沉积;Ti膜在真空条件下蒸发而成;Pt膜采用直流溅射制备.导电性能良好的红外吸收层为Ni-Cr-金黑结构,在真空条件下二次蒸发沉积,引出电极用Au靶溅射.红外吸收层和引出电极均采用湿化学法进行刻蚀,红外吸收层是直径为0.5mm的圆点,面积大约为1.96×10⁻³cm²,引出开环状电极,其面积是红外吸收层的四分之一,呈外环结构.用Rigaku D/MAX转靶X射线衍射仪分析PLZT-8/53/47和PLZT-0/53/47厚膜的结构;用HP 4192A低频阻抗分析仪测量介电性能;使用ZT-1铁电材料参数测试仪和Keithley 6485皮安电流计组成的热释电系数测试系统测量铁电和热释电性能.测量样品的铁电和热释电性要求极为稳定的温度环境,为此使用两个温度分别为25℃和40℃的硅油恒温浴.

2 结果与讨论

2.1 ZnO 纳米颗粒粒径分布和 PLZT 厚膜的组成

在用 Sol-Gel 法合成 ZnO 纳米粉体过程中, 热处理温度过低 ZnO 的合成反应不完全, 过高的处理温度则使合成的 ZnO 粉体粒径较大, 比表面迅速降低且有烧结现象发生, 使得粉体难以分散. 根据 ZnO 固态 gel 微量样品的 TG-DTA 曲线分析结果和临界低温煅烧原理, 为获得比表面大而粒径小的 ZnO 疏松粉体, ZnO 凝胶的煅烧温度应为 480~520 °C^[13]. 由于 ZnO 合成反应温区较窄, 必须对热处理温度进行精确控制, 以确保所制得的粉体为纳米级. 由图 2 可见, ZnO 微颗粒基本上呈椭球状或球状, 个别颗粒的粒径仅为 15 nm 左右, 一般在 40~70 nm 之间, 极少数颗粒的粒径大于 100 nm. ZnO 颗粒粒径的分布不均匀可能与凝胶热分解的不均匀性有关. 由于凝胶放置于坩埚中而整个坩埚在热处理过程中各个部分的温度分布具有不均匀性, 置于坩埚中不同位置的凝胶其热分解的先后次序也不同. 先发生热分解的凝胶在其它部分发生热分解时已经成核并生长, 造成了晶粒成核生长时间上的差异, 使粉体系统粒径分布具有不均匀性.

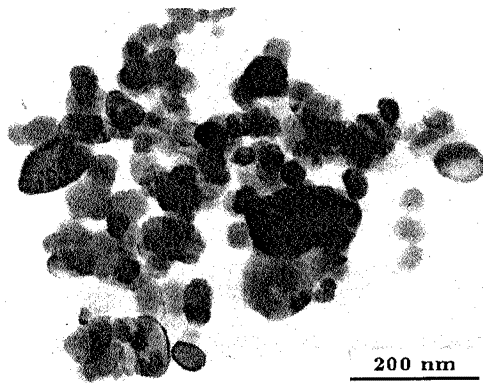


图 2 在 500 °C 制备的 ZnO 粉体的透射电镜照片

Fig.2 TEM micrograph for ZnO powders calcined at 500 °C

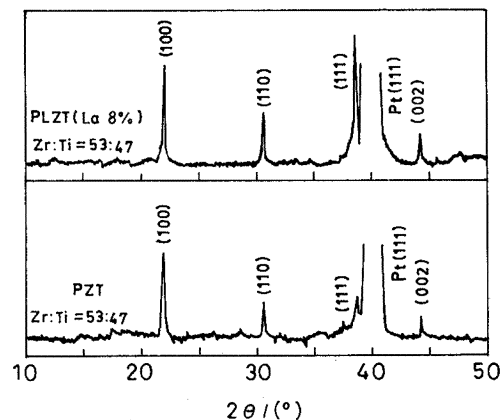


图 3 PLZT 厚膜样品的 XRD 谱

Fig.3 X-ray diffraction pattern for the PLZT thick film samples

沉积在 Pt/Ti/Si₃N₄/SiO₂/网格状结构 Si(100) 基片上的 PLZT 厚膜样品的 X 射线衍射谱如图 3 所示. 图 3 表明, 在 (100), (110), (111) 和 (002) 方向存在衍射峰, 它证明 PLZT 厚膜为钙钛矿相, 没有焦绿石相出现. 比较 PLZT-8/53/47 和 PLZT-0/53/47 的 XRD 谱, 发现 PLZT-8/53/47 的各个衍射峰均高于 PLZT-0/53/47, 尤其是 (111) 方向的衍射峰增高了许多, 这一结果证实 PLZT-8/53/47 主要结晶方向是 (111), 而 PLZT-0/53/47 的主要结晶方向是 (100). PLZT-8/53/47 的结晶方向与 Pt 的取向一致, 说明底电极对 PLZT-8/53/47 的晶粒取向有很大影响. 掺杂 PZT 的主要结晶方向与底电极有关, 在同等工艺条件下掺杂 PZT 比纯 PZT 具有更大的晶粒尺寸^[14].

2.2 PLZT 厚膜样品的电性能

表 1 给出了 PLZT-8/53/47 和 PLZT-0/53/47 厚膜样品在不同测试频率下的介电性能. 由表

1 可见,随着测试信号频率的增高电容值下降,但 2 种样品电容值下降的速率不同. PLZT-8/53/47 的电容值比 PLZT-0/53/47 下降得慢,其频率特性较好,这可能是掺杂使形成钙钛矿结构所需的热处理温度降低的缘故.由于 2 种样品的热处理温度均为 700 °C,时间为 30 min,PLZT-8/53/47

表 1 PLZT 厚膜样品的介电性能

Table 1 Dielectric characteristic for the PLZT thick film samples

f/kHz	PLZT-8/53/47		PLZT-0/53/47	
	C/nF	$\tan\delta$	C/nF	$\tan\delta$
1	0.5804	0.083	0.6875	0.081
2	0.5800	0.080	0.6529	0.078
3	0.5793	0.077	0.6453	0.075
5	0.5791	0.073	0.6320	0.061
8	0.5787	0.067	0.6194	0.052
10	0.5782	0.061	0.6142	0.045
12	0.5778	0.059	0.6096	0.039
15	0.5771	0.054	0.6052	0.033
20	0.5766	0.060	0.5994	0.022
25	0.5763	0.064	0.5949	0.011
27	0.5750	0.069	0.5938	0.007
30	0.5744	0.075	0.5922	0.002
70	0.5739	0.081	0.5904	0.017
80	0.5737	0.087	0.5871	0.022
100	0.5732	0.092	0.5846	0.026

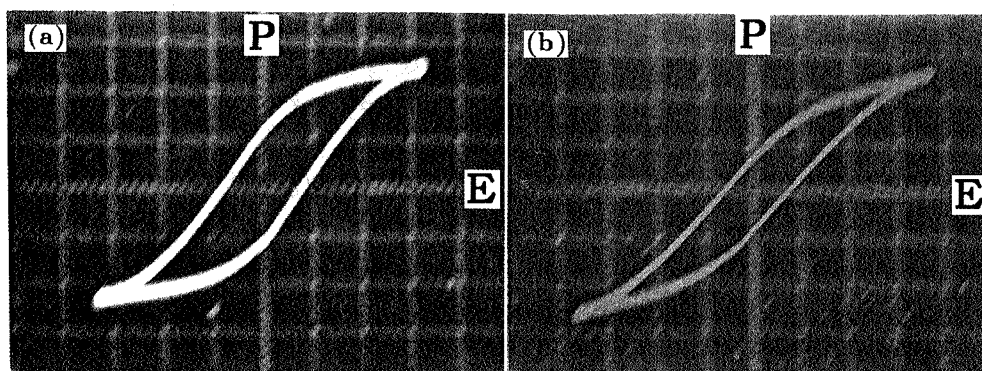


图 4 PLZT-8/53/47 厚膜样品在 25 °C (a) 和 40 °C (b) 下的电滞回线

Fig.4 Hysteresis loops of PLZT-8/53/47 thick film sample with (a) 25 °C and (b) 40 °C, $5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ and 40 kV/cm per grid respectively about P and E axis. The calculated results revealed $+P_r=5.60 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $-P_r=5.75 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $+E_c=32.0 \text{ kV}/\text{cm}$, $-E_c=31.2 \text{ kV}/\text{cm}$ at 25 °C and $+P_r=3.54 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $-P_r=4.11 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $+E_c=27.8 \text{ kV}/\text{cm}$, $-E_c=24.08 \text{ kV}/\text{cm}$ at 40 °C

的晶粒比 PLZT-0/53/47 的晶粒大些^[14]. 表 1 中 $\tan\delta$ 的数值也与测试频率有关. 2 种样品的损耗随测试频率的升高相应减小, 当达到某个最小值后开始增大, 但 2 种样品损耗为最小值所对应的频率有所不同. PLZT-8/53/47 厚膜样品损耗达最小值对应 15 kHz 而 PLZT-0/53/47 则对应 30 kHz. 表 1 中的数据还表明 PLZT-8/53/47 比 PLZT-0/53/47 厚膜的损耗大些, 这说明掺杂增大了介电损耗.

将 PLZT-8/53/47 厚膜样品置于硅油恒温浴中进行测量, 可以减小样品在测量过程中因自身发热及周围环境因素造成的影响. 图 4(a)、(b) 给出了 700 °C、30 min 热处理条件下 PLZT-8/53/47 厚膜样品分别在 25 °C 和 40 °C 恒温条件下所测到的电滞回线, 测试信号为 1kHz 的正弦波. 从图 4 可以看出, 当温度由 25 °C 突升为 40 °C 时, 样品的 P_r 和 E_c 均下降, $\pm P_r$ 绝对值之和下降到大约为原值的 2/3, 而 $\pm E_c$ 绝对值之和下降到大约为原值的 5/6. 基于热释电系数静态法和动态法测量原理^[15], 热释电系数的静态法测量可由电滞回线随温度变化其极化的改变值与温度的改变值之比 p 来确定, 即 $p = \Delta P / \Delta T$. 采用 P_r 在不同温度下的值 (25 °C 和 40 °C) 进行计算, 得到 $p = 2.47 \times 10^{-7} \text{C}/(\text{cm}^2 \cdot \text{C})$. 由热释电系数动态法测量原理可知, 热释电电流为: $i_p = Ap(dT/dt)$, 其中 A 为样品的电极面积, p 为热释电系数, dT/dt 为温度的变化率. 根据热释电电流 i_p 和温度的变化率 dT/dt 便可求出热释电系数 p .

分析图 5 中曲线发现: i_p-t 曲线在整个测量温区保持平滑增长, 但增长速度逐渐缓慢直至趋于饱和状态, i_p 最大值为 $1.44 \times 10^{-11} \text{A}$, 对应 $T-t$ 曲线上的温度为 46 °C. 在 25~40 °C 温区范围内, 由 $T-t$ 曲线的斜率可知, $dT/dt = 4.74 \text{ °C}/\text{min}$, i_p 的平均值为 $1.27 \times 10^{-11} \text{A}$, 由此计算出 $p = 8.21 \times 10^{-8} \text{C}/(\text{cm}^2 \cdot \text{C})$. PLZT-8/53/47 厚膜材料样品的铁电性与相应组份薄膜材料的铁电性相当^[16,17], 但电阻率大, 介电损耗小, 热释电性能良好. 用静态法和动态法测量的同一样品的热释电系数有所不同, 主要原因是在静态法测量中对样品施加的交变偏压导致测量误差.

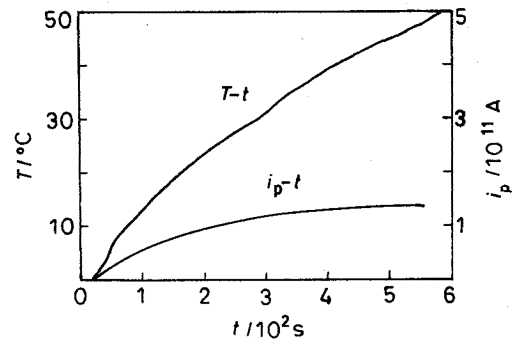


图 5 PLZT-8/53/47 厚膜样品的热释电电流和温度与时间的关系

Fig.5 Time dependence of pyroelectric current and temperature for PLZT-8/53/47 thick film sample

3 结 论

采用 Si 基微绝热结构设计红外探测器阵列具有工艺简单和便于实现的特点. 掺入有机溶剂中的 PLZT 纳米粉容易发生团聚, 加入适量的稀硝酸和聚乙二醇能够防止这种团聚. PLZT-8/53/47 厚膜具有较低的 E_c 和较高的 p 值.

参 考 文 献

- 1 N.M.White, J.D.Turner, Meas. Sci. Technol., 8(1), 1(1997)
- 2 Hirofumi Matsuda, Sachiko Ito, Takashi Iijima, Appl. Phys. Lett., 83(24), 5023(2003)
- 3 K.Ahn, B.W.Wessels, S.Sampath, J. Mater. Res., 18(5), 1227(2003)

- 4 S.Bernik, R.B.Marinenko, J.Holc, Z.Samardzija, M.cch, M.Kosec, J. Mater. Res., **18**(2), 515(2003)
- 5 G.J.Hu, S.H.Hu, X.J.Meng, G.S.Wang, Q.Zhao, J.L.Sun, J.H.Chu, N.Dai, J. Vac. Sci. Technol. A, **22**(2), 422(2004)
- 6 J.Cardin, D.Leduc, C.Boisrobert, Hartmut W. Gundel, Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng., **5122**, 371(2003)
- 7 Baomin Xu, Yaohong Ye, L. Eric Cross, J. Appl. Phys., **87**(5), 2507(2000)
- 8 Yutaka Ohya, Satoru Itoda, Takayuki Ban, Yasutaka Takahashi, Jpn. J. Appl. Phys. Part 1, **41**(1), 270(2002)
- 9 Xiyun He, Aili Ding, Pingsun Qiu, Weigen Luo, Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng., **4086**, 609(2000)
- 10 Jun Akedo, Maxim Lebedev, Jpn. J. Appl. Phys. Part 1, **41**(11B), 6980(2002)
- 11 D.L.Xia, M.D.Liu, Y.K.Zeng, C.R.Li, Materials Science and Engineering: B, **87**(2), 160(2001)
- 12 S.H.Kim, J.S.Lee, H.C.Choi, Y.H.Lee, Electron Device Letters IEEE, **20**(3), 113(1999)
- 13 LI Biaorong, *Principles of Electronic Ceramic Processing*, (Wuhan, Huazhong University of Science & Technology Press, 1986) p.11
(李标荣, 电子陶瓷工艺原理 (武汉, 华中科技大学出版社, 1986)p.11)
- 14 W.I.Lee, J.K.Lee, I.Chung, C.W.Chung, I.K.Yoo, S.B.Desu, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **361**, 421(1995)
- 15 LI Yuan, QIN Zikai, ZHOU Zhigang, *Piezoelectric and Ferroelectric Materials Measurement* (Beijing, Science Publishing Company Press, 1984) p.307
(李 远, 秦自楷, 周志刚, 压电与铁电材料的测量 (北京, 科学出版社, 1984)p.307)
- 16 Jeffrey S. Cross, Mitsushi Fujiki, Mineharu Tsukada, Katsuyoshi Matsuura, Seigen Otani, Jpn. J. Appl. Phys. Part 2, **38**(4B), L448(1999)
- 17 Ping Sun, Tong Sun, Chao-Nan Xu, Tadahiko Watanabe, Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng., **4086**, 629(2000)